CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La industria minera presenta una posición significativa en relación a otros sectores de la economía mexicana, no sólo como un exportador nato sino también como un participante activo en nuevos proyectos de inversión, ayudando a solucionar los problemas de una economía deprimida.

Como objetivos económicos, esta actividad ayuda a la creación de fuentes de trabajo, especialmente en áreas donde no existen o son escasas otras alternativas; permite un aporte adecuado de materias primas a otras industrias, contribuye de manera importante a la generación de moneda extranjera y sostiene activa a la industria extractiva y de refinación de metales.

Los datos de producción para 1997 indican que México continúa siendo uno de los líderes mundiales en la producción de plata y celestita (sulfato de estroncio), y el país está dentro de los diez principales productores mundiales en otros 17 productos minerales metálicos y no-metálicos.

El gobierno mexicano reconoce la importancia de esta industria, y tiene, por lo tanto, estrategias y programas desarrollados para promover y consolidar la actividad minera.

El territorio mexicano sólo se ha explorado suficientemente en un 20% de su superficie, por lo que el potencial de nuevos e importantes descubrimientos es enorme. Las políticas de exploración se están dirigiendo hacia la generación adecuada de información regional y conocimiento de las áreas con mayores posibilidades de contener depósitos minerales en México; esta información, cuando dirigida pronta y apropiadamente al sector privado, permitirá el diseño y ejecución de programas de exploración racionales y efectivos que, sin duda alguna, resultarán en nuevos descubrimientos y desarrollos, ayudando a mantener el crecimiento sustentable de esta industria.

De materializarse, como es nuestro deseo, todos los planes y programas que se vienen emprendiendo en el subsector minero-metalúrgico, se estarían dando pasos seguros para la reactivación de nuestro país, dada la trascendencia de este renglón en nuestra economía. Sin embargo, todo lo anterior representa una intensa actividad, primero en exploración, luego en construcción, puesta en marcha y operación de las nuevas unidades que las compañías mineras nacionales y extranjeras han decidido instalar. Dadas estas características de la industria minera, así como teniendo en cuenta los complejos y variados depósitos minerales que posee México, aparte de otros factores condicionantes, podría originarse una situación crítica respecto a generación descontrolada e inevitable de drenajes ácidos en los emplazamientos mineros.

En este sentido, aprovechando las experiencias alcanzadas por otros países de particularidades mineras similares a México, las empresas deben tomar las acciones

preventivas y correctivas correspondientes para evitar o reducir el impacto que las soluciones ácidas pueden causar al medio ambiente en nuestro territorio.

El drenaje ácido de mina es uno de los más serios y costosos problemas ambientales de la industria minera en el presente.

Desde un punto de vista técnico, la tendencia para que nuestros emplazamientos mineros puedan convertirse en focos potenciales de aguas ácidas se sustenta en los siguientes factores específicos:

- Yacimientos tipo vetas, generalmente de una geología y mineralogía muy complejas.
- Presencia de pirita como principal mineral de ganga.
- Íntima asociación entre sulfuros comunes de metales base que conduce a moliendas finas, dando lugar a la constitución de relaves muy reactivos.
- Otros: Climas con niveles variables de precipitaciones pluviales, suelos con significativa infiltración, zonas con temperaturas moderadas a altas y también aquellas cercanas a 0^0C.
- Antigüedad de las operaciones minero-metalúrgicas específicas e intensidad con que determinadas áreas han soportado la actividad minera.

En concordancia con lo expresado previamente, el presente trabajo, incide básicamente en presentar de una manera fundamental la ocurrencia de drenaje ácido en las minas, pasando luego a plantear, en forma general, los distintos tipos de controles requeridos, dependiendo éstos de la etapa en que se encuentra la generación de drenaje y de factores específicos del lugar o emplazamiento minero, hasta llegar a proponer el

diseño de una planta de tratamiento de drenaje ácido de mina, para el cual se hicieron pruebas experimentales previas.

Finalmente se plantean conclusiones, enfatizando las medidas preventivas que se pueden tomar y la selección de efectivas tecnologías de control terciario.

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES DE LA UNIDAD

2.1 Generalidades

2.1.1. Localización

La unidad minera " La Guitarra " se localiza en la porción suroeste del Estado de México, a 6 km de la población de Temascaltepec.

Las coordenadas geográficas son: 19^0 02' 14" de latitud norte y 100^0 02' 47" longitud oeste; y se halla a 2200 metros sobre el nivel del mar.

Limita al norte con Valle de Bravo, Amanalco de Becerra y Zinacantepec; al sur con San Simón de Guerrero, Tejupilco y Texcaltitlán; al oriente con Zinacantepec y Coatepec Harinas y al poniente con Zacazonapan.

2.1.2. Acceso

El poblado de Temascaltepec está comunicado por la carretera federal No. 134 México, D.F. - Zihuatanejo, Gro. En el kilómetro 70 existe una desviación en donde entronca con la carretera 086 que conduce a Valle de Bravo. En el kilómetro 12 está el camino de terracería que lleva hasta la ranchería " La Albarrada ", lugar donde se encuentran ubicadas las instalaciones de la mina.

2.1.3. Hidrografía

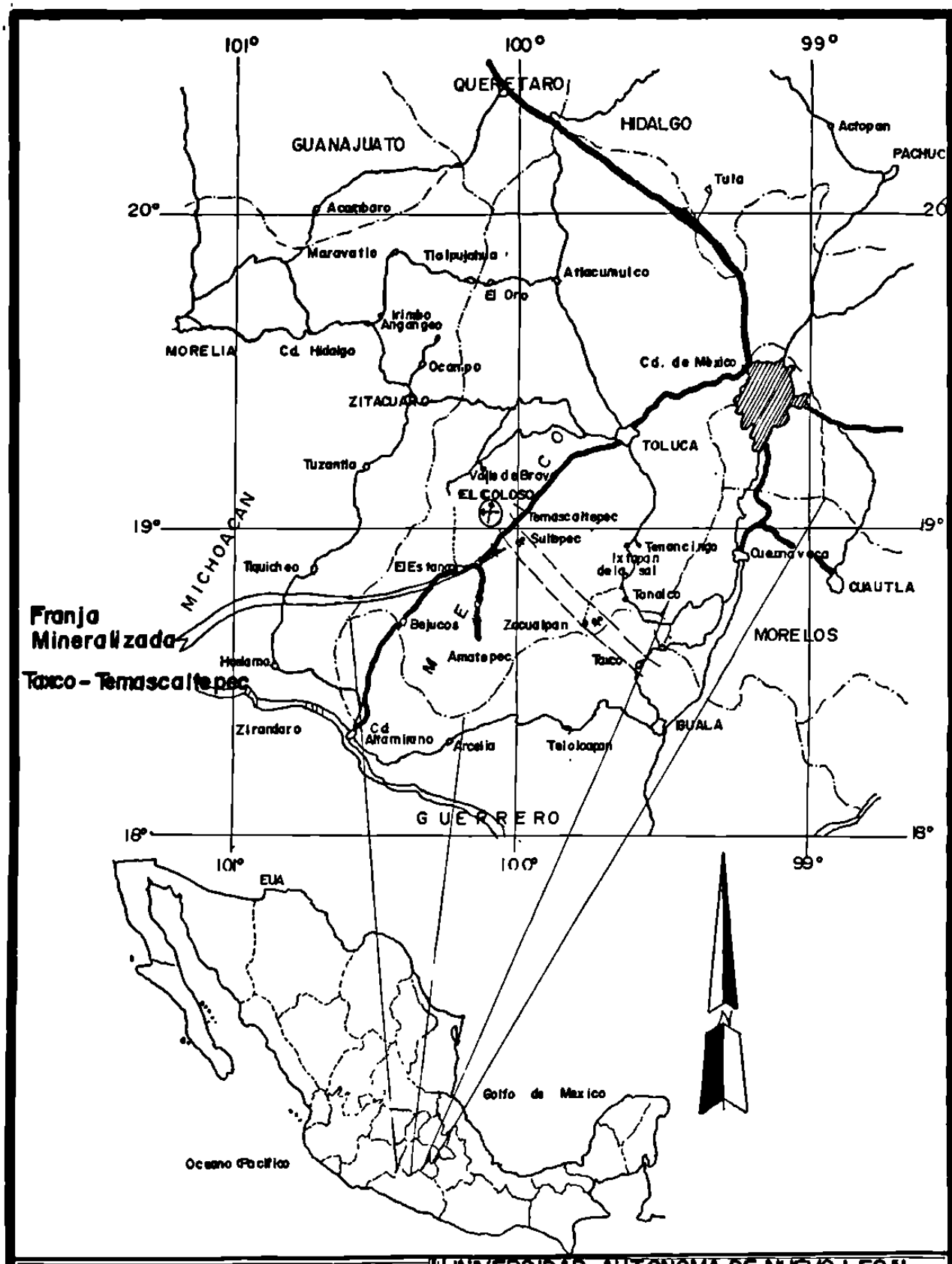
Los ríos corresponden a la cuenca hidrológica del Río Balsas y a la Vertiente del Pacífico y son tres: Río Verde o Río de la Presa, Río del Vado y Río Temascaltepec. A este último se unen los otros que haciendo uno sólo se convierte en afluente del Río Balsas.

2.1.4. Clima

Por las diferentes alturas existe diversidad de climas, desde el templado húmedo, al norte; semicálido húmedo al oeste y al sur, y al este predomina el templado subhúmedo. La precipitación media anual oscila entre los 800 y 1500 mm. La temperatura media anual oscila entre los 18^0C y 22^0C.

2.1.5. Orografía

El terreno es montañoso, abrupto, con profundas barrancas y hermosas cañadas, con abundante vegetación, siendo sus cerros más importantes: El Temeroso, la Soledad, el Peñón, los Tres Reyes, Juan Luis y la Sierra de Temascaltepec, la más importante.



EXPLICACION

Limite ESTATAL —·—·— Ciudad O Poblado

Carretera Pavimentada — Area de Estudio

Camino de Terracería - - - - - - - - - -

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL

ESCUELA DE GRADUADOS

LOCALIZACION
PROSPECTO EL COLOSO
Mpio Temascaltepec, Estado de Mexico

MIGUEL ANGEL ESPINOSA RODRIGUEZ

MONTERREY, N. L.	ESCALA	FIG Nº 2.1

2.2 Geología Regional

2.2.1. Fisiografía y Geomorfología

Fisiográficamente el área se encuentra ubicada en los límites de la provincia metalogénica, denominada Cinturón Volcánico Mexicano y la Subprovincia de la cuenca del Balsas-Mezcala, que pertenece a la provincia geológica de la Sierra Madre del Sur.

La región se caracteriza por una topografía abrupta, en etapa de madurez, surcada por barrancos profundos en la que se destacan algunos conos volcánicos y mesetas de basaltos recientes.

Geomorfológicamente los rasgos más característicos de esta región lo constituyen el Cerro del Peñón y la mesa riolítica de El Coloso que llegan a tener elevaciones hasta de 2620 m.s.n.m.

El sistema de drenaje principal es de tipo dendrítico, que consiste en una gran cantidad de pequeños arroyos intermitentes, algunos de los cuales tienen fuertes pendientes que en época de lluvia se vuelven torrenciales.

2.2.2. Geología del Distrito Minero de Temascaltepec

El marco geológico regional está formado por rocas ígneas (volcánicas y plutónicas) y rocas metamórficas de bajo grado.

Las rocas más antiguas son filitas grafitas medianamente compactas Macroscópicamente las filitas muestran una textura esquistosa en donde se pueden reconocer varios minerales, como son, grafito, cuarzo, muscovita, etc. Se consideran de una Edad Jurásica Superior.

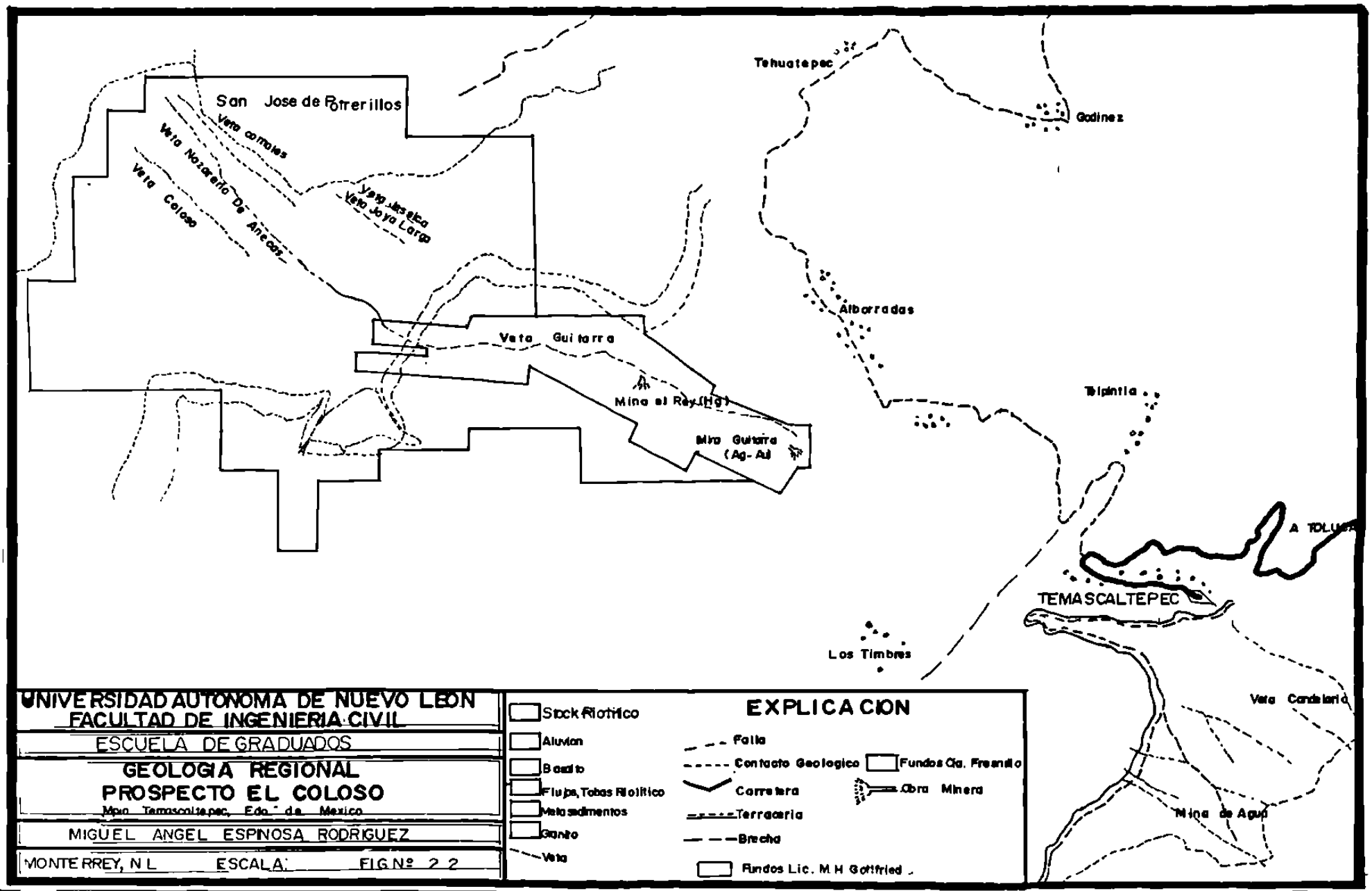
En contacto con las filitas se encuentran rocas de un batolito de composición granítica. Macroscópicamente el granito presenta una textura fanerítica con cuarzo, feldespatos y biotita. Se les asigna una probable Edad Pre-Oligoceno.

El batolito se encuentra ilustrado por un tronco de composición riolítica que aflora en la parte poniente del área, formando el Cerro del Peñón. Macroscópicamente presenta una textura porfirítica con fenocristales de cuarzo y feldespatos en una matriz. Su edad probable es Oligoceno-Mioceno.

Datos geocronológicos de algunos intrusivos de la región, entre los Estados de México, Guerrero y Morelos, proporcionan edades que varían del Eoceno temprano al Oligoceno tardío.

Cubriendo parcialmente el batolito, se tienen derrames andesíticos con zonas de brecha y derrames basálticos. Se les asigna una Edad Plío-Cuaternaria.

Cubriendo a todas las rocas mencionadas se encuentra una cubierta de material aluvión.



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL

ESCUELA DE GRADUADOS

GEOLOGIA REGIONAL
PROSPECTO EL COLOSO
Mpio. Temascaltepec, Edo. de Mexico

MIGUEL ANGEL ESPINOSA RODRIGUEZ

MONTERREY, N.L. ESCALA: FIG. Nº 2 2

2.3. Geología Local

2.3.1. Estratigrafía y Estructuras

En la mina " La Guitarra " afloran un granito rico en biotita, diques micrograníticos y doleríticos que intrusionan al granito, y derrames de lavas basálticas.

El granito de biotita constituye la roca más abundante en el área. Es la roca que encajona a las estructuras mineralizadas, principalmente en la porción NW del proyecto. Ésta a su vez se encuentra intrusionada por diques micrograníticos que afloran en el extremo SE de la mina.

Existen diques doleríticos que son posteriores a las estructuras mineralizadas y se localizan en la porción SE de la mina. Los derrames basálticos son las rocas más recientes y afloran en el extremo Oriente de la mina.

Las estructuras existentes en el área son de forma tabular (vetas) con rumbo NW y echado hacia el SW y NW. Estas estructuras se formaron antes de las doleritas y basaltos y se produjeron por los esfuerzos de tensión que dieron lugar a fracturas y fallas normales, con echados casi verticales, favorables al acceso de las soluciones hidrotermales que dieron forma a las estructuras mineralizadas. Existen afloramientos de importancia siendo " La Guitarra " la veta principal, la cual aflora a lo largo de 5 km y sus espesores varían de 2 a 15 m.

La veta " La Guitarra " tiene un rumbo general de 70^0 NW y echado de 70^0-80^0 SW, y es la que aloja los principales cuerpos mineralizados en la mina.

En la porción NW del área aflora la veta " Jesús Nazareno ", que aparentemente es la continuación de la veta " La Guitarra ", en la que existen varias obras mineras.

La veta " Doncellas " corresponde a un ramal situado por encima de la veta "La Guitarra", teniendo un rumbo y echado similar a la anterior.

La veta " El Salvador " corresponde a un ramal situado abajo de la veta "La Guitarra", tiene un rumbo similar al anterior pero su buzamiento es hacia el NE.

Así mismo, por encima de la veta " La Guitarra " como a 600 m, se encuentra la veta " La Concepción ", la cual tiene una longitud de 1.5 km con rumbo al NW y echado hacia el SW. Esta estructura ha sido explorada muy poco, ya que a simple vista se aprecia estéril.

2.3.2. Tipo de Depósito

El área de la mina " La Guitarra ", se encuentra dentro de la franja mineralizada con rumbo 50^0 NW, que va desde Taxco, Gro. hasta Tlalpujahua, Mich., tiene una longitud aproximada de 120 km y un ancho de 10 km.

Con mineralización de Oro, Plata, Plomo, Zinc y Cobre, el yacimiento de " La Guitarra " se considera de origen epigético del tipo Epitermal (Bonanza o Veta), habiéndose formado la veta principalmente por relleno de cavidades con ligero reemplazamiento.

2.3.3. Forma de los Cuerpos

Los cuerpos mineralizados de la mina " La Guitarra ", se presentan en forma de clavos irregulares a lo largo de vetas de cuarzo. Sus dimensiones varían entre 11 m y 76 m longitudinalmente y hasta 140 m verticalmente. Longitudinalmente muestran una tendencia hacia el NW inclinándose 75^0.

2.4 Descripción General de Operación de la Unidad " La Guitarra "

En la unidad " La Guitarra " se explota un sistema hidrotermal de vetas, siendo la principal veta " La Guitarra ". Esta veta tiene un ancho promedio de 10 m. Con matriz de cuarzo y una franja mineralizada con sulfuros de Oro y Plata, tiene un ancho promedio de 1.5 m, y se mueve del alto al bajo y viceversa dentro de la veta.

Actualmente, se está minando en cuatro niveles que son:

NIVEL SAN RAFAEL: Es el nivel inferior de la mina, en el cual se tiene un rebaje de tumbe sobre carga, una rampa de explotación descendente y es el nivel principal de acarreo.

NIVEL AMELIA: Se encuentra a 60 m sobre el nivel San Rafael y se están minando dos rebajes, uno de corte y relleno y otro de tumbe sobre carga.

NIVEL SAN FRANCISCO: Se encuentra a 80 m sobre el nivel Amelia y se explota un rebaje con corte y relleno.

NIVEL LA CRUZ: Se encuentra a 85 m sobre el nivel San Francisco y se tiene un rebaje de tumbe sobre carga.

El mineral en todos los niveles se extrae con scoop de 2 yardas a los patios y se manda a la planta en camiones de volteo.

2.5 Descripción del Proceso de Concentración por Flotación

El proceso de concentración por flotación comprende cinco etapas principales:

TRITURACIÓN: El mineral extraído de mina es depositado en la tolva de gruesos que cuenta con una parrilla de 20 cm (8 pulgadas) para asegurar que todo el mineral que vaya ha ser procesado se encuentre por debajo de dicho tamaño; el producto que se encuentra a mayor tamaño es quebrado sobre los rieles con marro.

El mineral se descarga a una quebradora de quijada, donde recibe su primera reducción de tamaño de 20 a 5 cm (8 a 2 pulgadas), luego se envía por transportadores de banda a una criba vibratoria de doble cama con aberturas de 2 cm (3/4 pulgadas) para la primera y de 1 cm (3/8 pulgadas) para la inferior. El producto rechazado por la criba pasa a una quebradora de cono donde se reduce el tamaño del mineral hasta 1 cm (3/8 pulgadas), este producto se junta con la descarga de la quebradora primaria para alimentarse nuevamente a la criba vibratoria, formándose así un circuito cerrado de trituración.

MOLIENDA: El mineral triturado a menos de 1 cm (3/8 pulgadas) es alimentado a molinos de capacidad 1.5 x 2.7 m (5 x 9 pies) (Allis Chalmers) y 2.4 x 1.8 m (8 x 6 pies)

(Marcy). La descarga de los molinos es bombeada a un hidrociclón para que se lleve a cabo la clasificación de los tamaños teniendo un requerimiento en la flotación de 60% a menos 74 micras; las arenas de los ciclones retornan al molino creándose así un circuito cerrado de molienda.

Aquí se inicia también el proceso físicoquímico, al adicionar los reactivos químicos que reaccionan únicamente con los sulfuros de oro y de plata que se van liberando dentro de los molinos.

FLOTACIÓN: Los minerales molidos y liberados de oro y de plata que vienen ya activados por los reactivos adicionados, son colectados con la adición de colectores y espumantes, formando una espuma ricamente cargada de partículas liberadas de sulfuros y desalojados del equipo de flotación. Esta separación se logra por que se forma en la superficie sulfuros de compuestos organometálicos de propiedades hidrofóbicas.

ESPESAMIENTO: El concentrado es pasado a un espesador con la finalidad de separar el sólido del agua, ayudándose para ello de un polímero que actúa como floculante.

FILTRADO: El concentrado espesado se pasa a través de una bomba de diafragma a un filtro de discos. De aquí la torta de concentrado desprendida pasa a un secador rotatorio.

El concentrado seco se transporta en camiones hasta la fundición de Peñoles en Torreón, Coahuila.

Las colas del proceso consisten básicamente en arena sílica molida que se almacena en piletas. El agua decantada es mandada de nuevo al proceso.

CAPÍTULO 3

DRENAJE ÁCIDO DE ROCA

3.1 Introducción

El drenaje ácido de roca (Acid Rock Drainage, ARD), también referido como drenaje ácido de mina (Acid Mine Drainage, AMD), tiene su origen en el proceso mediante el cual los minerales sulfurados se oxidan por intemperización formando ácido sulfúrico. Otros procesos se presentan con la generación de ácido o simultáneamente con éste, los cuales son considerados parte del proceso ARD. Estos procesos pueden incrementar la solubilidad o disolución de los minerales y la movilidad de los metales.

La pirita (FeS_2) es el mineral sulfurado comúnmente generador del ácido sulfúrico. Con el ácido sulfúrico la movilidad de muchos metales se incrementa.

El proceso ARD ocurre en forma natural, el cual es conocido por geólogos desde hace tiempo como un proceso supergénico formado por aguas descendentes o por enriquecimiento descendente como se muestra en la Figura 3.1. En la superficie, trazas de ARD pueden ser percibidas por las manchas rojas de óxido férrico / hidróxido o de ocre (mezcla de arcilla con óxido férrico hidratado) a bajos valores de pH (Glader et al., 1996).

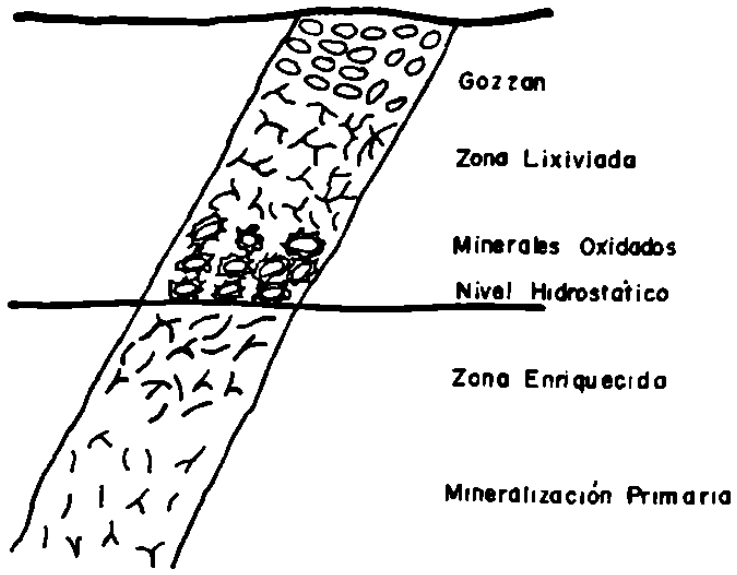


Figura 3.1. Proceso de Enriquecimiento Supergénico.

Como se indica en la figura 3.1. el enriquecimiento supergénico se da cuando el hierro es liberado de los sulfuros previamente ocupando la zona lixiviada. El hierro es transportado hacia arriba y precipitado en el gozzan (depósito ferruginoso de relleno de las partes superiores de las vetas o de cubierta superficial sobre masas de pirita, generalmente de óxido de hierro). Otros metales son transportados hacia abajo del nivel freático, en la zona enriquecida.

La exposición de los sulfuros se incrementa debido a los residuos de mina que se generan por las actividades normales de mina. La siguiente es una lista de los principales puntos generadores del ARD:

- Drenaje debido a obras subterráneas.
- Escurrimiento superficial por explotación a cielo abierto.

- Residuos de mineral depositados en terreros.
- Residuos debidos a la explotación de minas de carbón (alto contenido de azufre).
- Presas de jales.
- Lixiviados de desmontes de minas (terreros. depósitos, etc.)
- Exposición natural de las rocas conteniendo sulfuros.

3.2 Oxidación de la Pirita

El disulfuro de hierro se presenta en dos formas. pirita y marcasita (FeS_2). La pirita es cristalográficamente isométrica, mientras que la marcasita es ortorrómbica. La marcasita es conocida a la intemperie más fácilmente que la pirita (Mason y Barry, 1968). Bajo condiciones de intemperismo la pirita se oxida para formar ácido sulfúrico, liberándose el ion ferroso:

$$2FeS_{2(S)} + 2H_2O + 7O_2 = 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} \qquad (3.1)$$

El ion ferroso puede aún oxidarse para formar el ion férrico y precipitar como hidróxido férrico (o guetita, jarosita) siguiendo estas reacciones:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (3.2)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_{3(S)} + 3H^+ \qquad (3.3)$$

La reacción de oxidación total de la pirita puede ser escrita como sigue:

$$FeS_{2(S)} + 15/4\ O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(S)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \qquad (3.4)$$

Proceso:

Singer y Stumm (1970) propusieron el desarrollo de la reacción de oxidación total como se ve en la Figura 3.2, la cual puede ser descrita en las etapas, a, b, c y d:

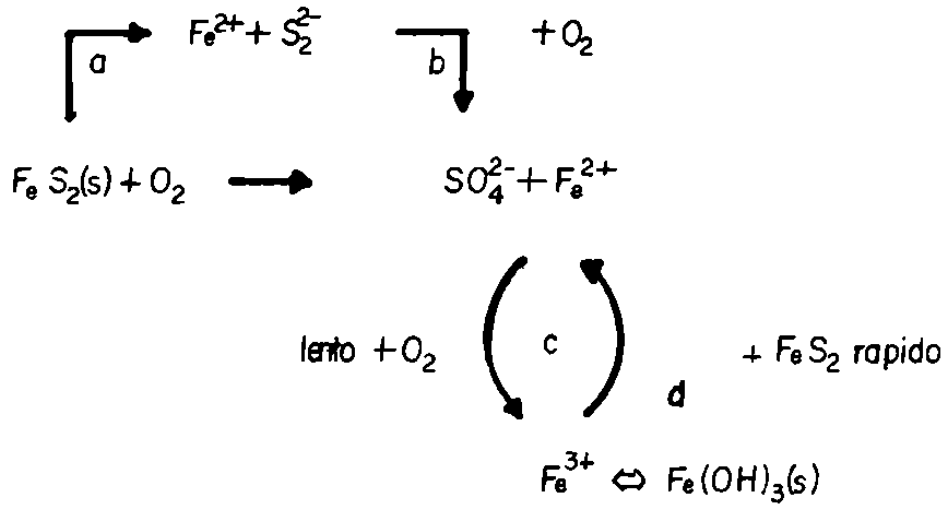


Figura 3.2. Oxidación de la Pirita.

<u>**Etapa a**</u>

La primera parte de la reacción puede ser vista como una reacción de disolución de la pirita formando el ion ferroso y el ion sulfuro. La pirita es estable bajo condiciones de reducción, mientras que el sulfuro de hidrógeno es estable bajo condiciones neutras y ciertas condiciones de alcalinidad, como lo señala la Figura 3.3. La reacción de disolución de la pirita no es bien entendida. Ésta es particularmente dependiente de las concentraciones de los iones hidrógeno y oxígeno. La presencia de cobalto es importante ya que actúa como un catalizador y puede incrementar la rapidez de reacción hasta cien mil veces (Stumm y Morgan, 1981).

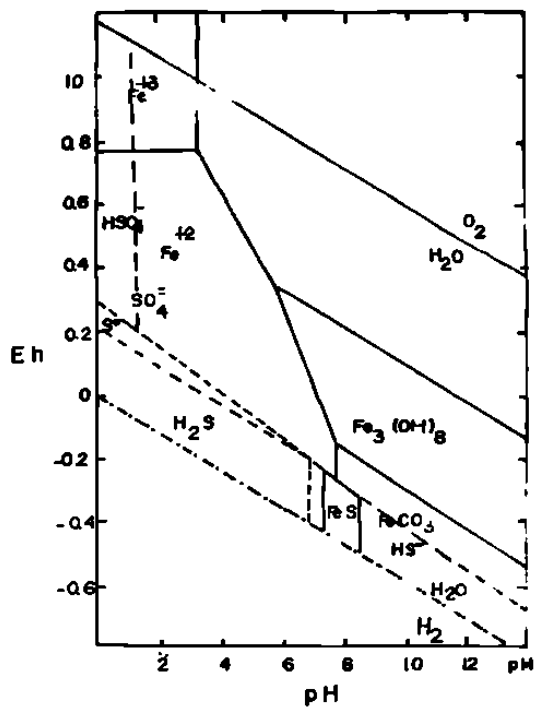


Figura 3.3. Diagrama Eh-pH del Sistema Fe-S-CO_3: S=10^{-6}, Fe=10^{-6} y P_{CO2}.

<u>Etapa b</u>

La segunda parte de la reacción implica la oxidación del ion sulfuro. Hay diferentes formas de azufre. El sulfuro es la forma más reducida, representada por S_2^{2-}. En forma natural se encuentra como H_2S bajo condiciones de neutro a ácido y como HS^- en condiciones básicas. Si el bisulfuro de hidrógeno es sujeto a oxidación, se forma el ion sulfato (SO_4^{2-}). Hay, no obstante, pasos intermedios antes de la formación del sulfato: S_8, S_2, S_2O_3, SO_3^{2-}, $S_4O_6^{2-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-} (Stumm y Morgan, 1981; Goldhaber, 1983; Luther, 1987; Moses et al., 1987). Todas estas formas, excepto el azufre natural, se presentan en condiciones metastables es decir, aparentemente estables. El azufre natural puede volverse estable bajo condiciones ácidas débiles a fuertes en reacciones de oxidación intermedias.

Etapa c

El ion ferroso se oxida a ion férrico en condiciones aeróbicas como se indica en la Figura 3.3. La rapidez de oxidación del ion ferroso se incrementa con el aumento del pH (Singer y Stumm, 1970; Millero e Izaguirre, 1989). La estabilidad del hidróxido férrico se incrementa con el aumento del pH, resultando en una baja disponibilidad del ion férrico por la oxidación de la pirita a altos pH. La presencia de complejos orgánicos solubles con Fe^{3+} incrementa la disponibilidad del ion férrico (Luther et al., 1992).

La concentración del ion férrico es considerable a bajos valores de pH, debido a la baja estabilidad del hidróxido férrico y guetita. El ion férrico también puede ser usado como oxidante reemplazando al oxígeno. A pH<2.5, un ciclo de estado estable del hierro puede darse vía oxidación a Fe^{3+} del sulfuro primario. La oxidación del ion ferroso a férrico es debida a la acción bacteriológica (Kleinman et al., 1981). La oxidación de la pirita con el ion férrico como oxidante puede ser descrita como sigue:

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad (3.5)$$

Etapa d

El hidróxido férrico precipita a pH<2.5, como se indica en la Figura 3.3. El hidróxido férrico puede deshidratarse formando la guetita y ésta a su vez deshidratarse para formar la hematita. La rapidez de la deshidratación se incrementa con el aumento de la temperatura.

$$Fe(OH)_3 = FeO(OH) + H_2O \quad (3.6)$$

$$FeO(OH) = Fe_2O_3 + H_2O \quad (3.7)$$

La hematita no precipita a bajas temperaturas (Langmuir, 1969 y 1971). La magnetita se conoce de forma directa en soluciones a baja temperatura como resultado de la actividad bacterial (Towe y Moench, 1981). Se ha reportado que el óxido de hierro hematítico tiende a ser el mineral dominante después de la oxidación de la calcocita (sulfuro de cobre, Cu_2S, que contiene 79.8% de Cu). La guetita y la jarosita dominan después de la oxidación del mineral con alto contenido de pirita/calcocita (Loghry, 1972; Alpers y Brimhall, 1989).

3.3 Rapidez de Oxidación de la Pirita

Como se vio en la Figura 3.2 , hay dos agentes disponibles conocidos en forma natural para la oxidación de la pirita: ion férrico y oxígeno. Si el pH es menor que 3.5, cantidades significantes de ion férrico (Fe^{3+}) pueden existir en solución. A pH más altos, el precipitado de hidróxido férrico se remueve de la solución. Si la concentración de sulfatos es suficientemente alta, el ion férrico puede también ser removido de la solución ácida por precipitación de minerales de hierro sulfatados como jarosita (sulfato hidratado de hierro y potasio), y coquimbita (sulfato férrico hidratado). Sin embargo, estos minerales sulfatados tienen altas solubilidades.

Hay varios factores que afectan la rapidez de oxidación de la pirita y por tanto el control de la generación ácida:

- Área superficial de exposición
- pH y concentración de oxígeno (en agua y fase gas)
- Concentración del ion férrico
- Temperatura y energía de activación química (requerida para iniciar la generación ácida)
- Actividad bacteriológica

Área Superficial de Exposición

El área superficial de exposición de la pirita es una de las variables más importantes que controlan la rapidez de oxidación (Nicholson, 1994). Al disminuir el tamaño de partícula por unidad de peso se incrementa la velocidad de reacción. Hay una relación lineal entre el tamaño de partícula y la velocidad de reacción como se ve en la Figura 3.4. Es importante por ello conocer el tamaño de partícula investigando en la bibliografía la velocidad de reacción de la pirita o estableciendo a través de pruebas la cinética del material de mina. El mineral usado para pruebas cinéticas debe ser de pequeño tamaño de partícula (triturados), que es el material normalmente de desperdicio de minas.

La velocidad de reacción (moles producidos por tiempo y por unidad de volumen) se incrementa con la disminución del tamaño del grano. Sin embargo,en forma natural los productos de reacción del ion férrico e hidróxido férrico no pueden ser transportados realmente lejos. Esto resulta si la superficie de la pirita es revestida y entonces la difusión de oxígeno es nula, disminuyendo así la velocidad de reacción. Una serie de experimentos con pirrotita, pirita magnética (Elberling et al., 1993), deja de manifiesto

lo anteriormente expuesto, ya que se tomaron como muestra cilindros de roca producidos mediante perforadora de diamante (núcleos consolidados).

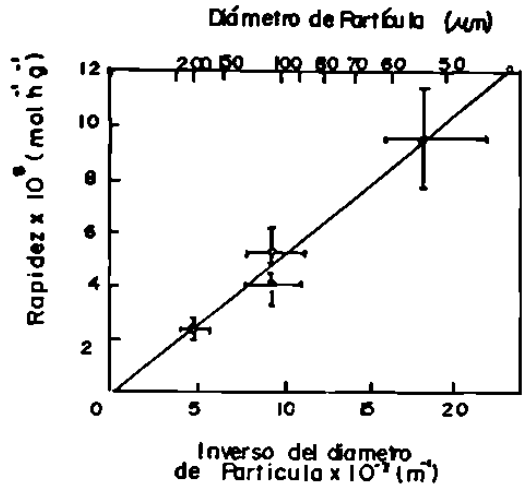


Figura 3.4. Gráfica de la Rapidez de la Oxidación de Pirita en Función del Inverso del Diámetro de Partícula.

En la Figura 3.4 puede verse que entre más pequeña sea la partícula, la velocidad aumenta. La gráfica está basada en tamaños variables del grano en diferentes muestras. Por ejemplo, a medida que un apilamiento de residuos conteniendo sulfuros se oxida, la producción de ácido se irá desacelerando a medida que el tamaño del grano disminuye, como se ilustra en la Figura 3.5.

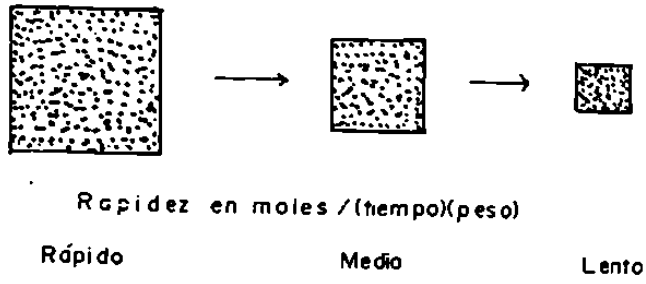


Figura 3.5. Rapidez de Producción de Ácido en una Pila de Desechos que Contienen Sulfuros.

pH y Concentración de Oxígeno

La concentración de oxígeno afecta la oxidación de la pirita. Williamson y Rimstidt (1992) sugirieron la siguiente relación empírica para la velocidad de oxidación de la pirita:

$$\text{Velocidad} = 10^{-8.19} [O_2]^{0.5} / [H^+]^{0.11} \qquad (3.8)$$

donde $[O_2]$ y $[H^+]$ son las concentraciones de los iones oxígeno e hidrógeno en la solución. La velocidad está dada en moles por área y por segundo. El efecto de el oxígeno en la velocidad de oxidación de la pirita se aprecia en la Figura 3.6.

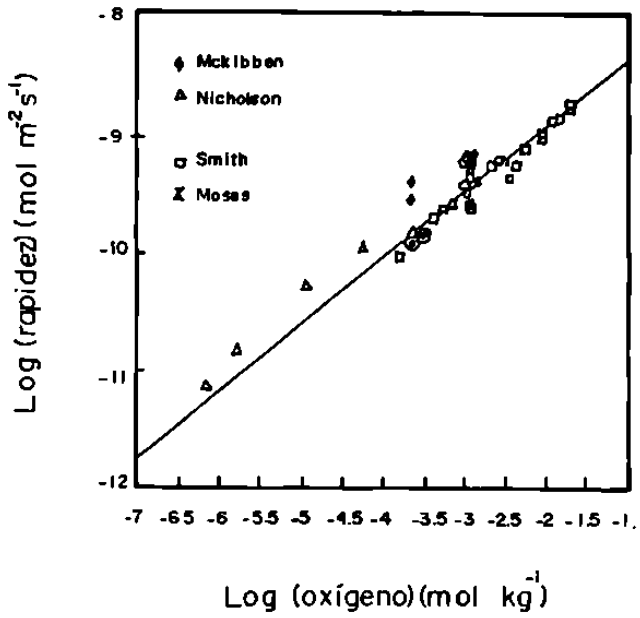


Figura 3.6. Efecto de la Concentración de Oxígeno Sobre la Rapidez de Oxidación de la Pirita.

Concentración del Ión Férrico

La velocidad de oxidación de la pirita por Fe^{3+} depende de la presencia de oxígeno en la solución. Con una alta relación Fe^{3+} / Fe^{2+} y en presencia de oxígeno la velocidad de

oxidación se incrementa (Williamson y Rimstidt. 1992). Sin embargo, con bajas concentraciones de Fe^{3+}/Fe^{2+} las velocidades son más rápidas siempre y cuando las concentraciones de oxígeno sean más bajas que las alcanzadas cuando la concentración de Fe^{3+} / Fe^{2+} es alta. El ion férrico es más efectivo en la oxidación de la pirita que el oxígeno según indica la Figura 3.7. Esto puede ser debido a que el ion férrico puede unirse directamente a la superficie de la pirita realizándose más fácilmente la transferencia de electrones (Luther. 1987). Además, las especies intermedias oxidantes del azufre, ion sulfoxilo ($S_2O_3^{2-}$) es más fácilmente oxidado por el ion férrico que por el oxígeno (Luther, 1987).

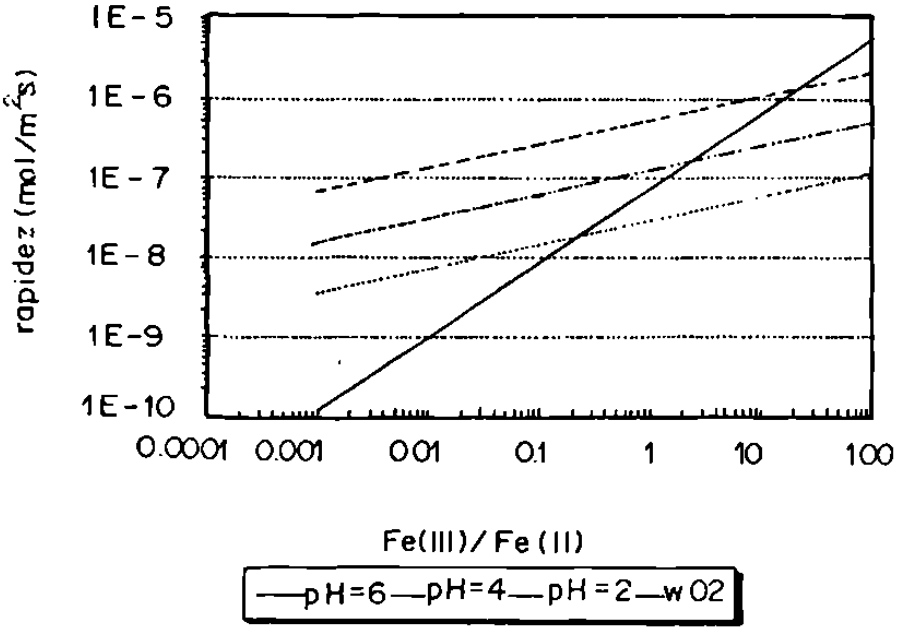


Figura 3.7. Rapidez de Oxidación y su Dependencia con la Relación Fe^{3+}/Fe^{2+}: Las Líneas Corresponden a Diferentes Valores de pH, Tres de Ellos sin Oxígeno Presente y una Donde Existe Oxígeno pero es Independiente del pH.

Temperatura y Energía de Activación Química

La constante de velocidad de reacción (k) está relacionada exponencialmente con la temperatura como sigue:

$$k = A \exp[-Ea / RT] \qquad (3.9)$$

donde Ea es la energía de activación, A es el factor de Arrhenius (unidades de k), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en Kelvin. La relación de la constante de velocidad en función de la temperatura, se ilustra en la Figura 3.8. La energía de activación para la oxidación de la pirita con oxígeno es entre 60-80 kJ / mol. Es importante recordar que la oxidación de la pirita produce una fuerte reacción exotérmica.

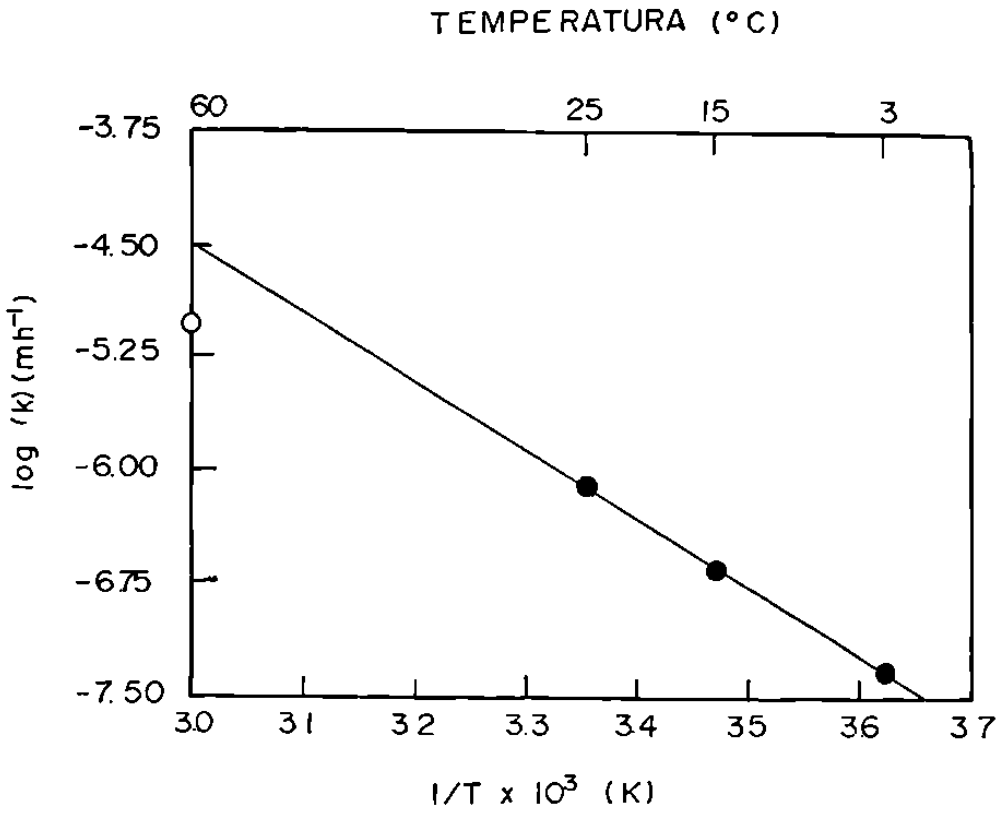


Figura 3.8. Constante de Rapidez k en Función de la Temperatura.

Actividad Bacteriológica

Las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* y *Ferrobacillus ferrooxidans* utilizan la energía de la oxidación de sulfuro a sulfato y del ion ferroso a ion férrico para su

metabolismo. La oxidación del sulfuro y el ion ferroso incrementa la velocidad de oxidación de la pirita considerablemente, como se muestra en la Figura 3.9.

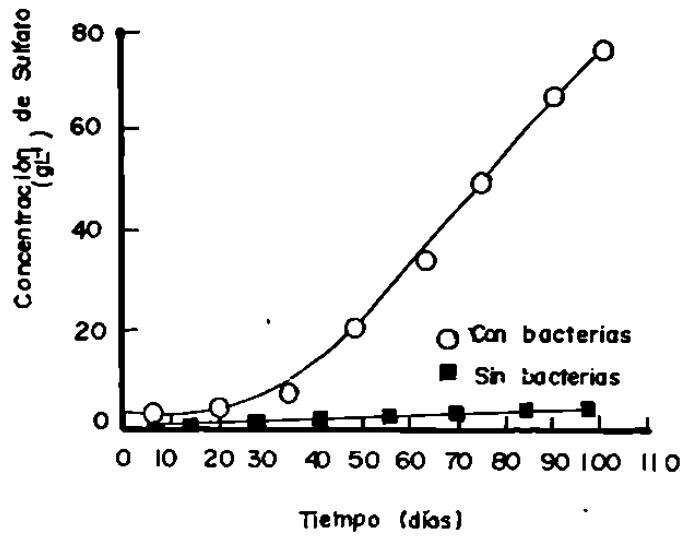


Figura 3.9. Rapidez de Oxidación de Pirita: Producción de Sulfato Contra el Tiempo Para un Desecho de Mina con Sulfuros a 21^{0}C y pH = 3 en Presencia y Ausencia de Bacterias.

De acuerdo con Stumm y Morgan (1981), las bacterias no oxidan la pirita directamente, pero remueven las especies reducidas de sulfuros y al ion ferroso para la oxidación. La reacción de oxidación del sulfuro, bacteriológicamente, ha sido representada como sigue (Torma, 1988; Silver, 1978):

$$S_2^{2-} + 4O_2 = 2SO_4^{2-} \qquad (3.10)$$

La velocidad de oxidación del ion ferroso es directamente proporcional a la concentración de bacterias, (C_{bact}), Fe^{2+}, O_2 (P_{O2}) y H^+ a un pH = 2.2, como se ve a continuación (Pesci et al., 1989):

$$-d[Fe^{2+}]/dt = 1.62 \times 10^{11} [C_{bact}][H^+][Fe^{2+}] P_{O2} e^{-(58.77/RT)} \qquad (3.11)$$

Bajo condiciones de pH>2.2. la oxidación sigue el mismo tipo de expresión, pero sin la concentración del ion hidrógeno (independiente de la concentración del ion hidrógeno). Recientes estudios (Mustin et al., 1992; Konishi et al., 1990) indican que las bacterias pueden oxidar la pirita directamente y no solamente a las especies en disolución.

Jaynes et al., (1984) encontró que el *Thiobacillus ferrooxidans* alcanza su máxima actividad alrededor de los 30°C (90°F). Algunas pueden permanecer activas hasta los 65°C (Cathles, 1994). Jaynes et al. (1984) también mostró que el *Thiobacillus ferrooxidans* tiene su máxima actividad alrededor de un pH = 3 y con actividades mínimas a valores de pH de 1.5 y 5 aproximadamente, como se vé en la Figura 3.10. Otras bacterias que oxidan el sulfuro a sulfato pueden operar en ambientes de neutro a básico.

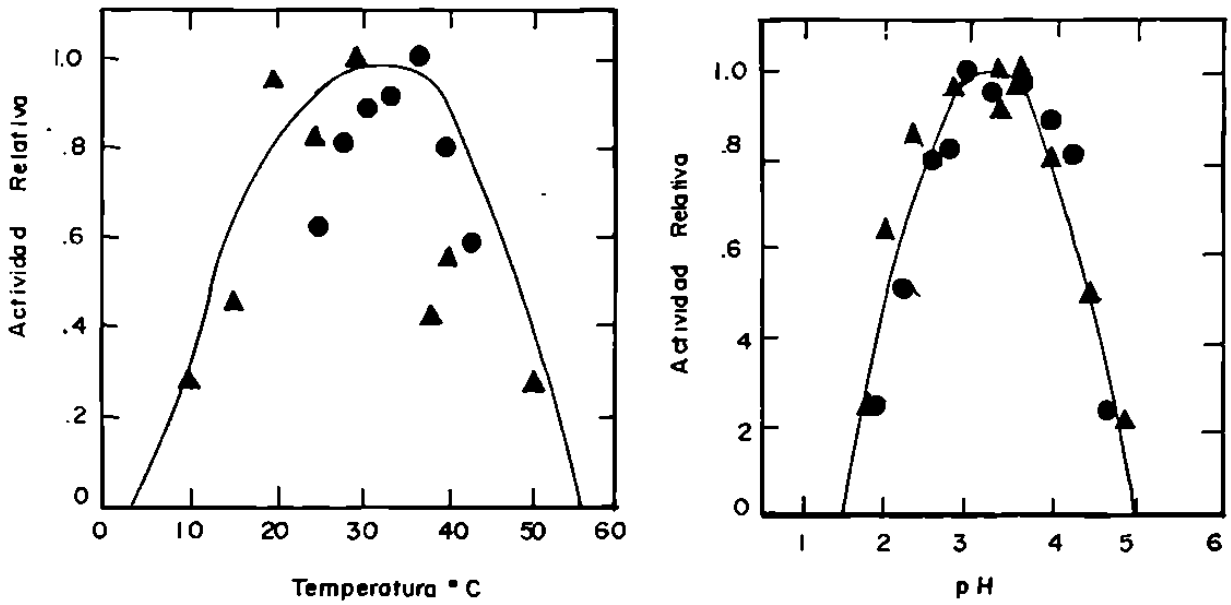


Figura 3.10. Influencia de la Temperatura y pH sobre la Actividad Bacteriológica.

El *Thiobacillus ferrooxidans* requiere de oxígeno. Esta bacteria acelera la oxidación de los sulfuros de antimonio, galio, molibdeno, arsénico, cobre, cobalto, nikel y zinc. La bacteria puede también reducir los sulfatos a sulfuros, minimizando la generación de ácido. La población bacterial depende de la concentración de nutrientes como fosfatos y nitratos, dióxido de carbono y también de diversos contaminantes (como metales pesados).

3.4 Otros Minerales Sulfurados que Producen Ácido

Los minerales sulfurados expuestos a condiciones superficiales son termodinámicamente inestables y pueden con el tiempo disolverse y oxidarse. Las velocidades de oxidación varía de mineral a mineral. Plumlee, G., sugirió la siguiente tabla de resistencia de oxidación relativa para minerales sulfurado

Mineral	Tamaño de grano	Textura*	Trazas del elemento	
Pirrotita ($Fe_{(1-x)}S$)	**Fino**	**framboidal**		
Calcocita (Cu_2S)		**concoidal****	**Alto**	**Resistencia a la Oxidación**
Galena (PbS)				
Esfalerita (ZnS)				
Pirita (FeS_2)	**Medio**			
Enargita (Cu_3AsS_4)				
Marcasita (FeS_2)				
Calcopirita ($CuFeS_2$)				
Molibdenita (MoS_2)	**Grueso**	**Euhedral*****	**Bajo**	

***Textura:** Término que se aplica a las características de una roca cuando se estudia detalladamente. Se refiere a la composición de los ejemplares más que a las masas grandes.

****Concoidal:** Masas compactas, masivo, granular.

*****Euhedral:** Limitado por sus propias caras de cristal: automórfico.

Con la pirita están otros minerales sulfurados que tienen potencial para producir ácido sulfúrico debido a la oxidación. Sin embargo, no todos los minerales sulfurados tienen potencial para producir ácido sulfúrico. La cantidad de ácido producido depende del metal sulfurado, relación de azufre, tipo de oxidante y minerales precipitantes (Plumlee, G.). La siguiente es una lista de algunos minerales sulfurados que producen ácido sulfúrico:

- Pirita, marcasita FeS_2
- Pirrotita, troilita $Fe_{(1-x)}S$, FeS
- Calcopirita $CuFeS_2$
- Arsenopirita FeAsS
- Enargita Cu_3AsS_4
- Tenantita $Cu_{12}As_4S_{13}$

La cantidad de acidez que teóricamente puede ser originada por la oxidación de los minerales sulfurados es calculada a partir de relaciones estequiométricas.

Usando las ecuaciones generales vistas anteriormente, los moles de acidez (H^+ equivalentes) producidos por mol de mineral oxidado son los siguientes:

Mineral	Moles H^+ / Mol de Mineral	%W,relativo
Pirita, marcasita	4	0.03
Calcopirita	3	0.016
Arsenopirita	3	0.018
Pirrotita, troilita	2	0.022
Enargita	1	0.002

Existen diferentes factores que controlan la velocidad de reacción de los diferentes minerales sulfurados, una lista de esas velocidades no ha sido todavía establecida. Lo antes leído está referido a documentos establecidos por los diferentes autores para cada mineral. Nicholson (1994) integró estudios sobre la oxidación de la pirita. Lo siguiente es una corta descripción de las reacciones de oxidación de algunos minerales sulfurados.

Marcasita

Las ecuaciones de reacción de la marcasita son las mismas que para la pirita (ver ecuaciones 3.1 y 3.4). La marcasita tiene en general una más alta velocidad de oxidación que la pirita (Berry et al., 1983), posiblemente debido a su gran área superficial.

Pirrotita y troilita

Químicamente la pirrotita es complicada en su estructura cristalizada por la deficiencia de hierro. La fórmula general es $Fe_{(1-x)}S$, donde "x" puede variar de 0.0 a 0.125. La variedad equimolecular FeS es conocida como troilita. La deficiencia de hierro afecta la oxidación de la pirrotita (Nicholson y Scharer, 1994). Cuando el oxígeno es el oxidante primario, la reacción es (Nicholson y Scharer, 1994):

$$2Fe_{(1-x)}S + (2x/2)O_2 + xH_2O = (1-x)Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2xH^+ \qquad (3.12)$$

Combinando esta ecuación con la (3.2 y 3.3) la reacción de oxidación completa de la pirrotita está dada por:

$$2Fe_{(1-x)}S + \{(3x + 1)/2\}O_2 + (3 - x)H_2O \text{ ----- } 2(1-x)Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (3.13)$$

Estudios de oxidación de la pirrotita hechos por Nicholson y Scharer (1994) muestran que la velocidad de oxidación de ésta, puede ser 100 veces más grande que la de la pirita a presión atmosférica baja y a 22^{0}C como se muestra en la Figura 3.11. Ellos lo atribuyen a la deficiencia de hierro de la pirrotita. La pirrotita puede ser una fuente de selenio. El selenio puede substituirse por sulfuro (Berry et al., 1983).

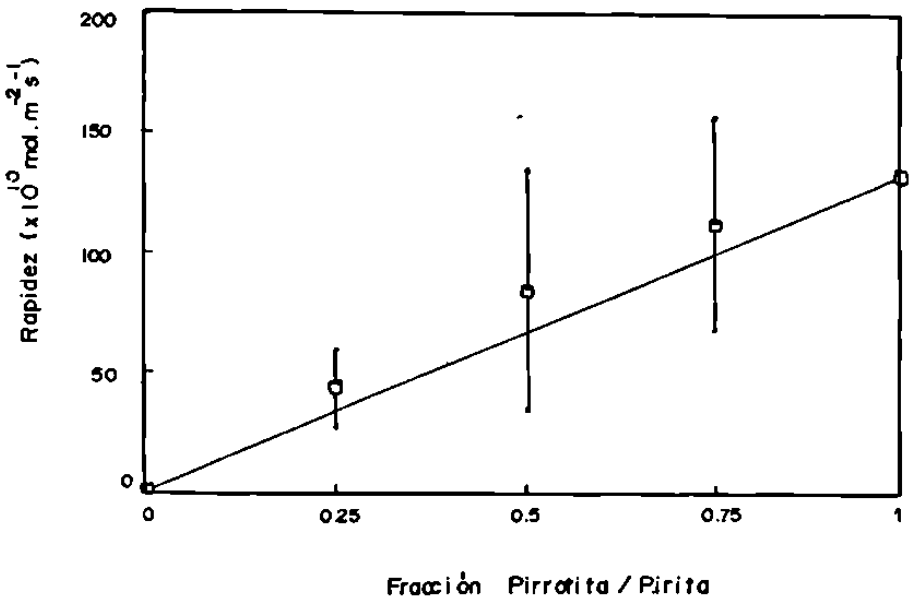


Figura 3.11. Relación de Pirrotita a Pirita en Mezclas Contra la Rapidez de Oxidación: a pH=2 y 22^{0}C.

Estudios de oxidación de la pirita y pirrotita realizados por Bhatti et al. (1994) indican que el azufre elemental puede ser formado en la oxidación de la pirrotita, en presencia o ausencia de bacterias, lo cual no es observado en la oxidación de la pirita.

Calcopirita

La oxidación de la calcopirita puede verse en esta reacción:

$$CuFeS_2 + O_2 + H_2O = Cu^{2+} + Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ \qquad (3.14)$$

Combinando ésta con las ecuaciones (3.2) y (3.3), la reacción de oxidación completa de la calcopirita es dada por:

$$2CuFeS_2 + (5/2)O_2 + 5H_2O = 2Cu^{2+} + 2Fe(OH)_{3(S)} + 4SO_4^{2-} + 6H^+ \qquad (3.15)$$

La calcopirita resulta de la lixiviación del cobre en una reacción lenta. En experimentos de lixiviación Hiskey (1993) reportó que la calcopirita en un ensayo de mineral de cobre (crisocola, calcocita, covelita, bornita y calcopirita) fue la más refractaria (resistente al calor y a reactivos químicos), en donde solamente un 2% del producto se obtuvo después de 43 días usando ácido sulfúrico a un pH = 2. El producto de cobre se incrementó a un 30% usando solución de sulfato de hierro a 35^{0}C. Rimstidt et al. (1994) reportó que la velocidad de oxidación de la calcopirita se incrementa al aumentar la concentración del ion férrico, pero con una rapidez de oxidación de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita, como se ilustra en la Figura 3.12.

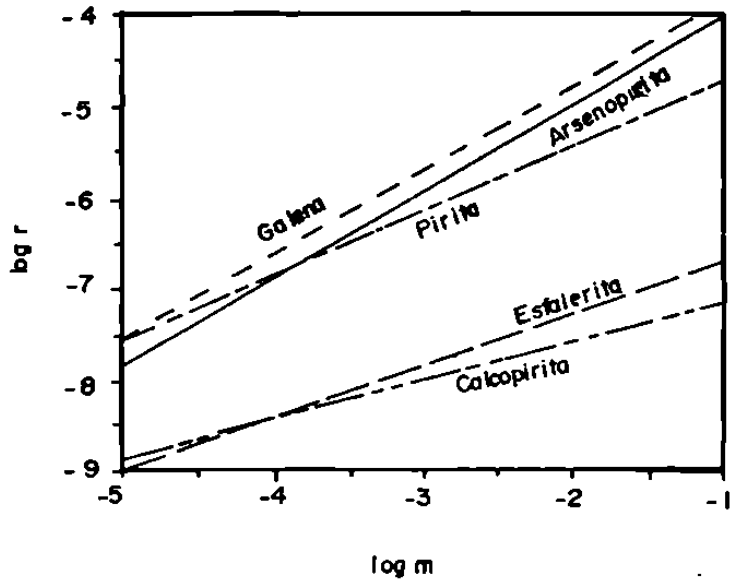


Figura 3.12. Rapidez de Reacción: Varios Minerales Sulfurados en Función de las Concentraciones de Hierro a 25^{0}C y pH=2.

Jang y Wadsworth (1994) estudiaron la velocidad de oxidación de la calcopirita a elevadas temperaturas (150 - 200^{0}C) en soluciones saturadas de oxígeno. Sus resultados indican que la oxidación de la calcopirita conlleva un enriquecimiento (acción de agentes naturales que aumenta el contenido metálico de un mineral) de cobre similar al que ha sido descrito como enriquecimiento supergénico. Bordos de digenita y covelita formados sobre los granos de calcopirita, sugieren que este proceso puede también darse en terreros conteniendo calcopirita, ésto, es mostrado en la Figura 3.13.

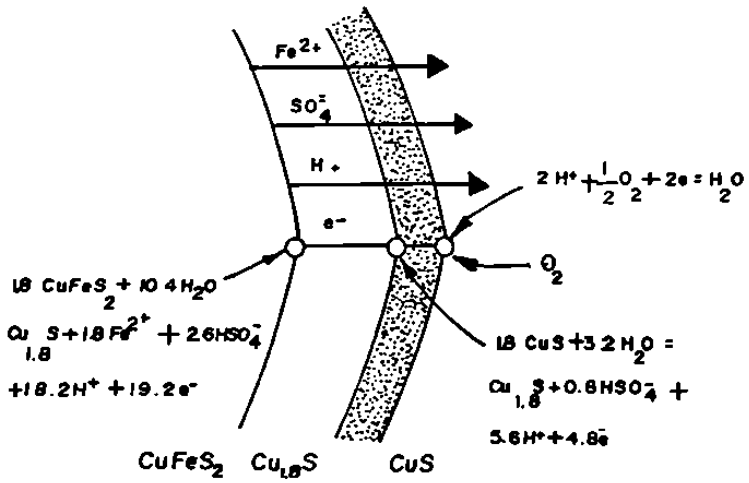


Figura 3.13. Diagrama Esquemático del Enriquecimiento de Calcopirita.

Arsenopirita

La arsenopirita puede ser oxidada como se muestra en la siguiente ecuación (Mok y Wai, 1994):

$$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O = 4Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H_2AsO_4^- + 4H^+ \qquad (3.16)$$

Combinando ésta con las ecuaciones (3.2) y (3.3) la reacción de oxidación completa de la arsenopirita está dada por:

$$FeAsS + (7/2)O_2 + 4H_2O = Fe(OH)_{3(s)} + SO_4^{2-} + H_2AsO_4^- + 3H^+ \qquad (3.17)$$

La velocidad de oxidación de la arsenopirita es similar a la de la pirita cuando el ion férrico es el oxidante como lo señala la Figura 3.12. Sin embargo, la velocidad de oxidación de la arsenopirita es algunas veces más lenta que la de la pirita, sobretodo cuando el oxígeno es el agente oxidante (Rimstidt et al., 1994). El cobalto puede substituir al hierro usando una composición en proporción de sulfoarseniuro de cobalto y hierro (Co, Fe)AsS (Berry et al., 1983).

Enargita

Para evaluar la extensión generadora de ácido de la enargita es algo difícil. Suponiendo que el cobre tiene un número de oxidación de +1, el arsénico de +3, el azufre con dos diferentes números de oxidación: un azufre tiene cero y tres azufres tienen -2, y si se utiliza lo anterior como base para la reacción de oxidación, la reacción redox puede ser escrita como sigue:

$$2Cu_3AsS_4 + (35/2)O_2 + 10H^+ = 6Cu^{2+} + 8SO_4^{2-} + 2H_2AsO_4^- + 3H_2O \quad (3.18)$$

Esta reacción consume acido durante la oxidación. Si el cobre precipita como tenorita, la reacción es:

$$Cu^{2+} + 2H_2O = CuO_{(S)} + 4H^+ \quad (3.19)$$

y la reacción general puede escribirse así:

$$2Cu_3AsS_4 + (35/2)O_2 + 3H_2O = 6CuO_{(S)} + 8SO_4^{2-} + 2H_2AsO_4^- + 2H^+ \quad (3.20)$$

La tenorita, no obstante, se disuelve fácilmente en soluciones ácidas débiles.

De acuerdo a Plumlee, G., la enargita tiene una reacción más lenta que la pirita. El antimonio puede substituir al arsénico con concentraciones arriba del 6% en peso (Berry et al., 1983), y de esa manera ambos, el arsénico y el antimonio, pueden ser liberados durante la oxidación de la enargita.

3.5 Minerales Sulfurados No Productores de Ácido

Hay muchos minerales sulfurados que no producen ácido sulfúrico con la oxidación. De hecho estos minerales consumen ácido durante su disolución/oxidación y dan un total neto de cero iones de hidrógeno. La esfalerita y la galena son dos minerales que pueden disolverse como lo indica la siguiente reacción:

$$ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S \quad (3.21)$$

$$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S \quad (3.22)$$

Si bajo condiciones oxidantes el sulfuro de hidrógeno se oxida a sulfato, la reacción sería:

$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3.23)$$

La oxidación completa de la esfalerita, ecuación.(3.21) y ecuación (3.23) y la galena, ecuación (3.22) y ecuación (3.23), puede verse ahora de la siguiente forma:

$$ZnS + 2O_2 = Zn^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (3.24)$$

$$PbS + 2O_2 = Pb^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (3.25)$$

La oxidación de estos minerales sulfurados puede llevarse a cabo con el ion férrico como agente oxidante en vez del oxígeno, como se ve a continuación:

$$PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = Pb^{2+} + 8H^+ + SO_4^{2-} + 8Fe^{2+} \qquad (3.26)$$

$$ZnS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = Zn^{2+} + 8H^+ + SO_4^{2-} + 8Fe^{2+} \qquad (3.27)$$

El efecto de la concentración del ion férrico sobre la velocidad de reacción fue vista en la Figura 3.12. La galena tiene una más alta velocidad de reacción que la pirita, mientras que en la esfalerita la velocidad es más lenta en comparación con la pirita (Plumlee; Rimstidt, et al., 1994).

La solubilidad de estos minerales sulfurados es importante para el proceso ARD debido a que por su solubilidad se puede incrementar el ambiente ácido. además de contener grandes cantidades de trazas de elementos. La galena, por ejemplo, se ha reportado que contiene plata. arsénico y antimonio. La esfalerita se ha reportado que

contiene cadmio y mercurio (Mason y Berry, 1968). El hierro puede substituir al zinc, con arriba de un 50% mol en la esfalerita. Si el hierro substituye al zinc, la esfalerita puede ser un generador de ácido similar a la pirrotita.

3.6 Minerales No Sulfurados Productores de Ácido

Existe otra serie de minerales no sulfurados que producen ácido. El ion carbonato del mineral siderita, $FeCO_3$, y algunos minerales de hierro que contienen sulfatos producen ácido durante su disolución.

Siderita

Bajo ciertas condiciones la siderita puede actuar como un neutralizante, y bajo otras como un productor de ácido. La reacción de disolución es:

$$FeCO_3 + H^+ = Fe^{2+} + HCO_3^- \qquad (3.28)$$

Combinando ésta con las ecuaciones (3.2) y (3.3), la reacción de oxidación completa de la siderita es dada por:

$$4FeCO_3 + O_2 + 10H_2O = 4HCO_3^- + 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H^+ \qquad (3.29)$$

En estas condiciones el bicarbonato es estable, la reacción de disolución total de la siderita produce un precipitado de hidróxido férrico por cada mol de ion hidrógeno y por cada mol de siderita disuelta. Sin embargo, en condiciones más ácidas el ácido carbónico es estable y no habrá una producción neta de ácido. Si el ion férrico es estable en la solución, la siderita puede actuar como un neutralizante.

Minerales de Hierro Sulfatados

Hay muchos minerales de hierro sulfatados que contienen ya sea al ion férrico o al ion ferroso. La siguiente es una lista de algunos de ellos:

Jarosita	$KFe_3^{III}(SO_4)_2(OH)_6$
Coquimbita	$Fe_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 9\ H2O$
Römerita	$Fe^{II}\ Fe_2^{III}(SO_4)_4 \cdot 14\ H2O$
Copiapita	$Fe^{II}\ Fe_4^{III}(SO_4)_6 \cdot 20\ H2O$
Melanterita	$Fe^{II}SO_4 \cdot 7\ H_2O$

La jarosita es un mineral relativamente estable. Ésta puede liberar lentamente el hierro y el sulfato en condiciones naturales solamente cuando está fuera del campo de estabilidad. La jarosita forma condiciones ácidas y es común encontrarla en áreas ácidas que presentan el fenómeno de enriquecimiento supergénico. Sin embargo, la jarosita tiende a formar ácido en terreros debido a la lixiviación. La jarosita puede tener velocidades de disolución mayores que las producidas por acción supergénica (Alpers, pers.com., 1996)

Los minerales de hierro sulfatados e hidratados son altamente solubles y precipitan en condiciones ácidas fuertes, o por evaporación de la solución que contiene al mineral (Alpers et al., 1994). Hay una gran cantidad de minerales de hierro sulfatados similares conteniendo ya sea al ion férrico, al ferroso o a ambos, que tienen un gran potencial para producir ácido. Ellos se pueden formar sobre la superficie de los minerales de hierro sulfurados, en pilas de estancamiento de AMD y en depósitos con lixiviación.

Cuando la oxidación del hierro sulfurado se desarrolla en un ambiente fuertemente ácido, el hierro sulfatado puede formarse como se muestra a continuación:

$$2FeS_{2(S)} + 10H_2O + 11O_2 = Fe_2^{III}(SO_4)_3.9H_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3.30)$$

Solamente de 1/3 a 1/4 de los iones sulfato e hidrógeno que se producen según la ecuación 3.3 (oxidación de la pirita) son liberados, si la reacción se combina con la ecuación 3.30. El resto de la acidez es almacenada en la sal del sulfato de hierro (Cathles, 1994). Esta sal puede formarse por evaporación de estanques con residuos de mina, presas de jales, pilas de oxidación y desagües de minas. Éstas, son altamente solubles y generan ácido debido a la precipitación del hidróxido de hierro. Además, el ion férrico puede actuar como un oxidante para la oxidación de la pirita, formando así ácido sulfúrico.

Cathels (1994) estimó que en pilas con residuos de carbón mineral es posible, después de un año de oxidación de la pirita, producir sales sulfatadas que pueden acidificar 20 pulgadas por año de precipitación pluvial a un pH 2 por los próximos 108 años después de que los residuos han sido enterrados. Por ello, es importante identificar la presencia de minerales sulfatados para seleccionar la alternativa de control, ya sea remediación o recuperación.

3.7 Minerales Neutralizantes

Existen diferentes minerales que consumen al ion hidrógeno. Algunas de las reacciones son simples, congruentes y reversibles tal como la disolución del hidróxido

férrico. Otras reacciones, por el contrario, son incongruentes, como la temperización del feldespato (nombre genérico de un grupo abundante de minerales formadores de rocas) a caolinita (silicato hidratado de aluminio, $H_4Al_2Si_2O_9$). La efectividad del ion hidrógeno puede variar sustancialmente dependiendo de la estructura del mineral. Los carbonatos pueden reaccionar y neutralizar ácidos rápidamente (de minutos a segundos), y pueden ser importantes para la neutralización de infiltraciones de jales y depósitos de residuos de mina. Los feldespatos tienen velocidades de reacción lentas, pero son importantes en la neutralización de drenaje ácido.

Carbonatos

La capacidad de los carbonatos pára reaccionar y neutralizar ácidos rápidamente es una parte esencial de la evaluación del proceso ARD.

Calcita

La calcita es el mineral carbonatado más común y es solo moderadamente soluble en agua pura. De acuerdo a la siguiente reacción:

$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (3.31)$$

la constante de solubilidad del $CaCO_3$ es $k_{sp} = 10^{-8.48}$ a 20^0C (Plummer y Bussenberg., 1982).

Sin embargo, la solubilidad de la calcita aumenta marcadamente con la concentración del ion hidrógeno, como se muestra en la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad (3.32)$$

Esta reacción se produce a un pH alrededor de 6.5 - 7.0. En condiciones más ácidas, la reacción es :

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (3.33)$$

Si el agua ácida contiene hierro disuelto, el hidróxido férrico será estable y puede formar un recubrimiento sobre la calcita. Este revestimiento de la calcita reduce su capacidad de neutralización. La siguiente reacción puede ser más apropiada para describir la disolución de la calcita:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (3.34)$$

La disolución de la calcita incrementa el contenido de carbonato en la solución, y así se incrementa su capacidad de neutralización. Los diferentes tipos de carbonatos en solución dependen del pH, como se ilustra en la Figura 3.14.

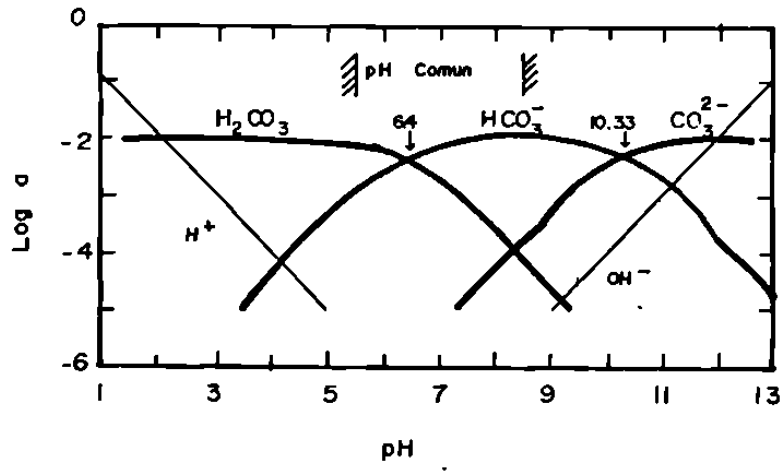


Figura 3.14. Actividades de las Diferentes Especies en el Sistema Carbonato en Función del pH, a 25°C y $P_{CO2} = 10^{-2}$.

Si la oxidación de la pirita toma lugar en agua que contiene bicarbonato, el ion ferroso puede reaccionar con el carbonato formando siderita, como se ve a continuación:

$$Fe^{2+} + HCO_3^- = H^+ + FeCO_3 \qquad (3.35)$$

Esta reacción se lleva a cabo a un pH entre 5.0 - 5.5.

Dolomita

La disolución de la dolomita, $CaMg(CaCO_3)_2$, puede ser representada por la reacción siguiente:

$$CaMg(CaCO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \qquad (3.36)$$

La velocidad de disolución de la dolomita es muy baja. Este hecho dificulta establecer una constante de solubilidad. El valor más aceptado es de 10^{-17} (Hsú, 1967). La dolomita es atacada débilmente por diluciones frías aciduladas, pero se disuelve fácilmente en ácidos templados (Mason y Berry, 1968).

Cal

La cal es un aditivo común en procesos de flotación para evitar que la pirita flote junto con otros minerales sulfurados. La cal actúa como un neutralizador en equilibrio con el agua a un pH cercano a 11 en estos tipos de procesos. Cuando los jales son desechados, la cal forma parte del material depositado. Sin embargo, la cal es muy soluble en agua y puede con el tiempo ser lavada y enviada fuera de la presa. La cal

puede ser útil en presas de jales y tratamientos de residuos en climas secos. Ésta puede ser también usada en tratamientos cortos de alcalinidad de aguas residuales.

La reacción de disolución y neutralización de la cal puede ser escrita de la siguiente manera:

$$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O \qquad (3.37)$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^- \qquad (3.38)$$

Hidróxidos

La disolución de óxidos e hidróxidos de metales puede lograrse a diferentes niveles de pH. Los niveles específicos de algunos de ellos se ven en la Figura 3.15.

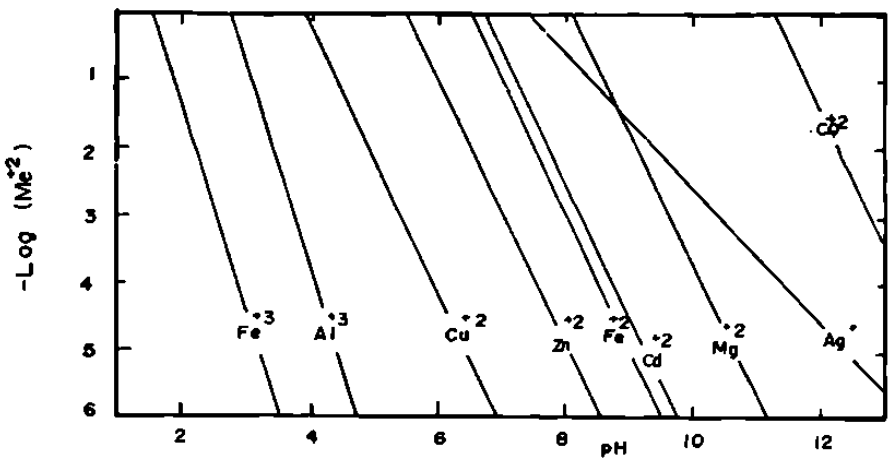


Figura 3.15. Líneas de Estabilidad Metal-Hidróxido Metálico a la Actividad Total del Metal Igual a 10^{-2}.

Las reacciones correspondientes para cada mineral son:

Disolución de la gibsita:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O \qquad (3.39)$$

Disolución del hidróxido férrico:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (3.40)$$

Disolución de la guetita/limonita:

$$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (3.41)$$

El hierro del $Fe(OH)_3$ puede actuar como un neutralizante, contribuyendo con iones hidroxilo cuando se disuelve:

$$FeS_2 + 14\ Fe(OH)_3 + 26H^- = 15Fe^{2} + 2SO_4^{2-} + 34H_2O \qquad (3.42)$$

La disolución de la gibsita se realiza a un pH entre 4.3 y 4.7, mientras que los del hidróxido férrico y la guetita/limonita son entre 2.0 y 2.5. Reacciones similares ocurren para otros óxidos e hidróxidos de metales.

Si en una solución ácida se agrega carbonato de calcio durante el tiempo de reacción, el ácido disolverá lentamente los carbonatos. Durante la disolución de la calcita , siderita, gibsita y guetita el perfil del pH resulta ser progresivo, produciéndose continuamente ácido como lo señala la Figura 3.16. El perfil es controlado por los diferentes minerales que se disuelven. Cuando el mineral amortiguador es consumido, el pH bajará solo con la disolución de un nuevo mineral en la serie de progresión.

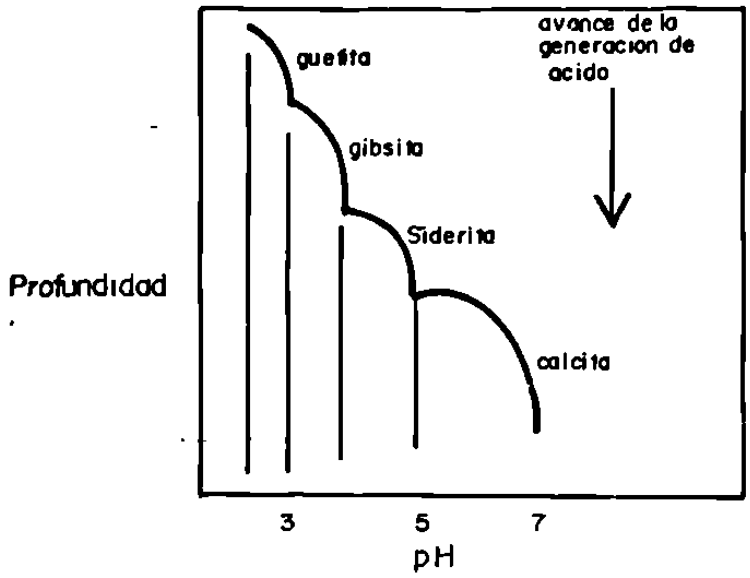


Figura 3.16. Perfil de pH en un Penacho Móvil. En Diferentes Etapas, diferentes Minerales Controlan el pH hasta ser Consumidos. En cada Etapa el pH Aumenta hasta que el Siguiente Mineral Amortigua la Solución a un pH Menor.

Silicatos

Los silicatos son una fuente importante de elementos en una solución (Si, K, Na, Mg, Ca). La ganga (término que se aplica a minerales térreos o no metálicos que ocurren en depósitos minerales) son silicatos que comúnmente complementan alrededor del 95% del cobre porfirítico (mineral de cobre de baja ley). Algunos silicatos importantes incluyen (Beane y Titley, 1981):

- Ortoclasa (feldespato monoclínico de potasio; silicato de aluminio y potasio, $KAlSi_3O_8$).
- Plagioclasa (feldespatos de sodio y calcio, nombre genérico de los feldespatos triclínicos, albita, anortita, labradorita y oligoclasa; $NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$).

- Biotita (silicato de potasio, magnesio, hierro y aluminio; $K_2Fe_2(AlSi)_4O_{10}(OH)$).
- Clorita (silicato de aluminio con hierro ferroso, magnesio y agua en combinación química; $Mg_5(AlFe)(AlSi)_4O_{10}(OH)_8$).
- Sericita (mica hidratada, variedad de muscovita; $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$).
- Montmorillonita ($(Mg,Ca,Fe)(Al,Mg,Fe)_4(SiAl)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$).
- Vermiculita $(Mg,Ca)(Al,Mg,Fe)_6(SiAl)_8O_{20}(OH)_4.8H_2O$).
- Caolinita (silicato hidratado de aluminio; $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$).
- Cuarzo (bióxido de silicio cristalizado; SiO_2).
- Pirofilita (silicato hidratado de aluminio; $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$).

En un skarn (son silicatos de calcio ricos en hierro que se forman en condiciones pirometasomáticas) de cobre porfirítico, la ganga de silicatos ocupa una menor parte de la roca que en otros sistemas porfiríticos. Entre esos minerales se mencionan los siguientes:

- Andradita-Grosularita (granate de hierro y calcio-granate de calcio y aluminio; $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$).
- Wollastonita (silicato de calcio; $CaSiO_3$).
- Actinolita - Tremolita (silicato hidratado de calcio, magnesio y hierro - silicato de calcio y magnesio; $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ - $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$).
- Epidota (ortosilicato básico de calcio, aluminio y hierro: $Ca_2(Fe,Al)Al_2Si_3O_{12}(OH)$).
- Hedenbergita -Diopsida (variedad del piroxeno, con calcio y hierro - silicato de calcio y magnesio: $CaFeSi_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$).

- Prenita (ortosilicato hidratado de calcio y aluminio: $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$).

Para considerar impactos ambientales futuros es esencial evaluar la composición de la roca que se tira como residuo (jales, terreros y material lixiviado). Los diferentes tipos de silicatos pueden presentarse como cationes o aniones en la solución. Los minerales químicamente estables, formados por intemperización del material residual, pueden ser menos estables físicamente. Lo siguiente es un resumen de las reacciones que pueden presentarse por la acción del medio sobre los silicatos. Estos minerales pueden tomar de meses a años para reaccionar dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del material residual.

Feldespatos

Cuando los feldespatos se disuelven por acción del medio ambiente pueden presentar reacciones incongruentes antes de que sean totalmente disueltos. En ambientes tropicales, los óxidos/hidróxidos de hierro y aluminio, bauxita y laterita, suelen presentarse como productos finales.

Una reacción de feldespatos por intemperismo puede ser:

Feldespatos = Caolinita = Gibsita (3.43)

La gibsita, $Al(OH)_3$, puede formar por envejecimiento a la bohemita, AlOOH, y a la diaspora, $HAlO_2$ (Kittrick, 1969), donde la diaspora es el mineral de aluminio más estable en esta secuencia.

Las reacciones (feldespato a gibsita) son principalmente controladas por el pH y concentraciones de Na, K y Ca. Una de estas reacciones se ilustra en la Figura 3.17. Este tipo de diagrama es más útil que un diagrama Eh-pH, debido a que éste puede tomar todas las variables en las reacciones, las que por cierto son independientes del Eh.

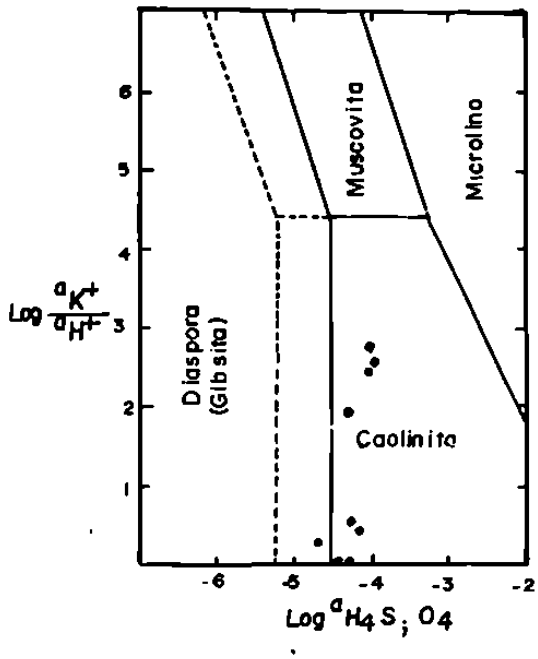


Figura 3.17. Diagrama de Equilibrio para los Minerales de K-Al-Si. En una Solución Ácida (a) Generada por la Oxidación de Sulfuro o Lixiviado Ácido, el Microlino (silicato de Al y K) se Disuelve formando Caolinita. Al Aumentar la Presencia de Potasio, la Muscovita (sericita) puede ser el Mineral Estable en Lugar de la Caolinita.

Un feldespato potásico reacciona para formar caolinita como se ve en la siguiente reacción:

$$2KAlSi_3O_8 + 9H_2O + 2H^+ = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4 \qquad (3.44)$$

En esta reacción, el potasio y la sílice pasan a la solución, mientras los iones hidrógeno son consumidos. Los feldespatos son más solubles si la actividad del ion hidrógeno se incrementa o si la remoción del potasio y la sílice es más rápida.

Con un intemperismo continuo la caolinita puede disolverse incongruentemente formando gibsita. Esta reacción no consume iones hidrógeno como se ve a continuación:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O = 2Al(OH)_3 + 2H_4SiO_4 \qquad (3.45)$$

En un ambiente con altos valores de pH y de concentración de potasio, el feldespato potásico forma sericita en lugar de caolinita, como lo ilustra la siguiente ecuación:

$$3KAlSi_3O_8 + 12H_2O + 2H^+ = KAl_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 2K^+ + 6H_4SiO_4 \qquad (3.46)$$

y la sericita reacciona formando gibsita:

$$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 + 9H_2O + H^+ = 3Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4 + K^+ \qquad (3.47)$$

La plagioclasa presenta una similar reaccion que el feldespato potásico, liberándose en este caso sodio y calcio. Ésta puede formar caolinita en un ambiente muy ácido o al mineral arcilloso esmectita en un ambiente menos ácido, como se ve a continuación:

$$2NaAlSi_3O_8 + 9H_2O + 2H^+ = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 4H_4SiO_4 \qquad (3.48)$$

$$2.33NaAlSi_3O_8 + 6.64H_2O + 2H^+ = Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2 + 2Na^+ + 3.32H_4SiO_4 \qquad (3.49)$$

Estos silicatos arcillosos secundarios tienen una alta relación superficie/volumen. Ellos también tienen capacidad de adsorción e intercambio iónico.

La Figura 3.18 nos muestra la velocidad de reacción de la albita (silicato de aluminio y sodio, miembro final de la serie plagiocasa de los feldespatos, feldespato de sodio) a ciertos pH (Wollast y Chou, 1985). La velocidad es más baja alrededor de condiciones neutras. Cuando los silicatos reaccionan y se disuelven, liberan cationes (K, Na, Ca y en menor cantidad Al) y otros minerales pueden estabilizarse. Estos minerales incluyen diferentes sulfatos: jarosita, natrón jarosita, yeso y alunita. La precipitación de estos minerales secundarios puede generar un cambio de conductividad hidráulica y también, un cambio en la dirección del flujo. Cuando esto sucede se forma el llamado "tepetate" (material superficial del suelo, capas de material superficial compuestas de grava, guijas, arcilla, etc., más o menos cementadas y endurecidas). Los hidróxidos de hierro pueden también ser parte de este tepetate.

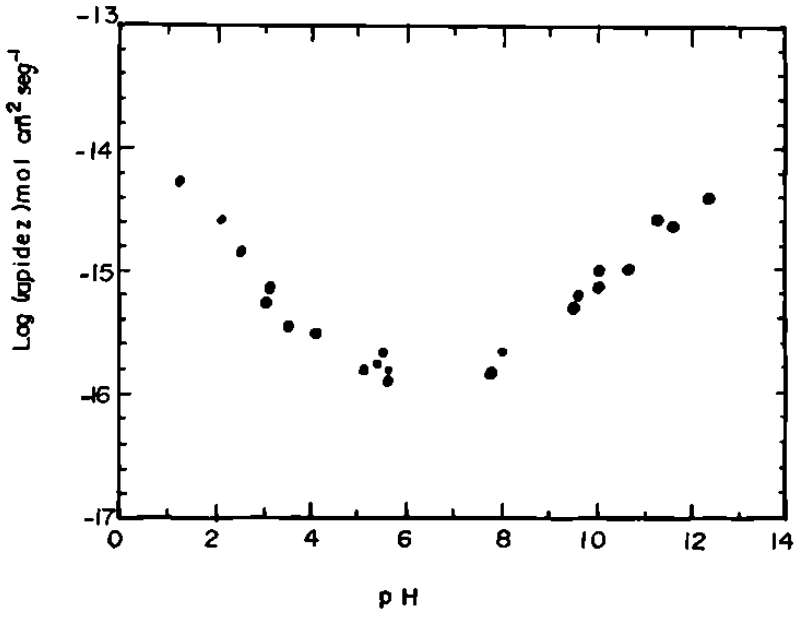


Figura 3.18. Rapidez de Disolución de la Albita en Función del pH.

La velocidad de disolución de los feldespatos ha sido estimada por Lasaga (1984) a un pH=5 y a 25°C:

Feldespato Potásico	4.1×10^{-14} moles / m^2 s
Albita	1.7×10^{-12} moles / m^2 s
Anortita	6.6×10^{-9} moles m^2 s

La velocidad de disolución de los feldespatos observados en el laboratorio es comúnmente mayor que la observada en forma natural. como lo describe Paces (1993) y Velbel (1985). Ambos autores concluyen que la velocidad observada en forma natural es del orden de 2 a 3 magnitudes más lenta que la obtenida en estudios de laboratorio.

La velocidad de disolución de la plagioclasa es algunas veces más alta que la de los feldespatos potásicos, pero considerablemente más baja (6-8 órdenes de magnitud) que el mineral de cobre, cuprita (óxido de cobre. Cu_2O). como se muestra en la Figura 3.19.

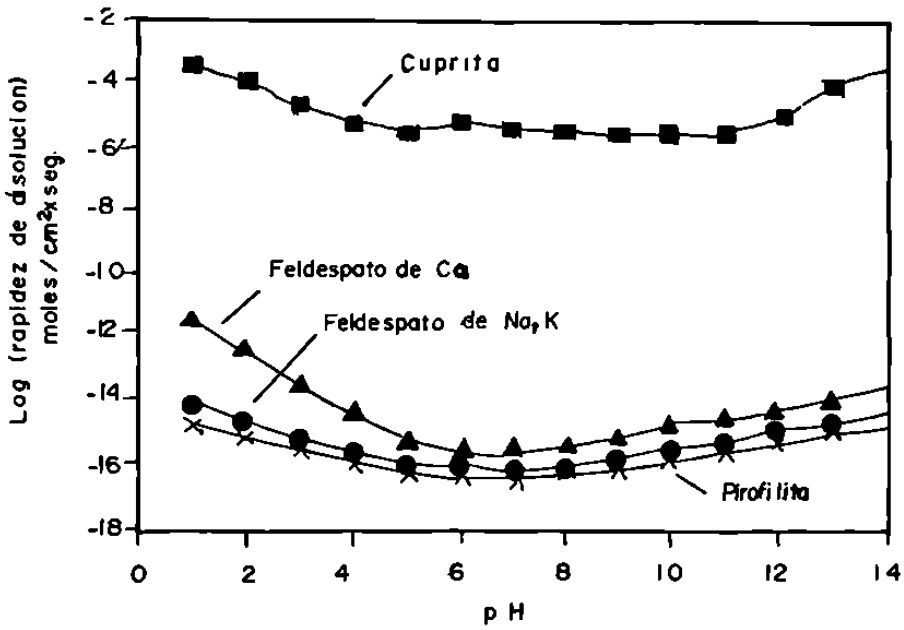


Figura 3.19. Rapidez de Disolución de los Feldespatos y de la Cuprita en Función del pH.

Minerales Félsicos

El término félsico se aplica al grupo de minerales feldespáticos, cuarzo y rocas compuestas predominantemente de estos minerales. Muscovita, piroxeno y anfíbol forman clorita. La clorita se transforma a sericita, caolinita o Mg-montmorillonita. Estas reacciones son similares a la de los feldespatos. La Figura 3.20 nos muestra la velocidad de reacción de piroxenos y anfiboles. Empezando en un ambiente neutro, muchos minerales incrementan la solubilidad al incrementar el pH. Se ha reportado en trabajos de laboratorio, que la velocidad de disolución de los feldespatos es de 1 a 4 órdenes de magnitud mayor que la estimada en campo (Brantley y Chen, 1995).

La estabilidad de los ortopiroxenos disminuye con el incremento en el contenido de Mg (Gislason y Arnorson, 1993).

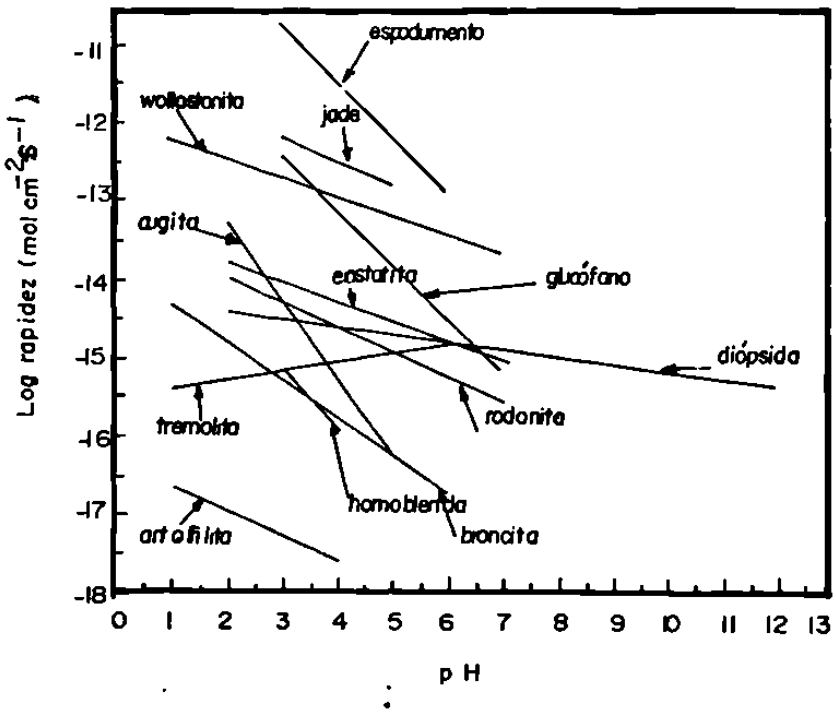


Figura 3.20. Valores Estimados de Rapidez de Disolución de los Piroxenos y Anfíboles.

Otras Reacciones

Reducción de sulfatos por bacterias:

$$2CH_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ = 2CO_2 + H_2S + 2H_2O \qquad (3.50)$$
$$2CH_2O + SO_4^{2-} = 2HCO_3^- + H_2S \qquad (3.51)$$

La adsorcion del ion hidrogeno ocurre en la superficie de los minerales.

Proceso de Reacción

Lichtner (1996) modeló un sistema de infiltracion en depósitos residuales de cuarzo-caolinita-feldespato potásico-pirita, con una velocidad de infiltración de 0.1 m/año de oxígeno, una presión parcial de 0.2 bars y una presión parcial de CO_2 de 10^{-2}. Las constantes efectivas de velocidad usadas para el cálculo son las de los minerales primarios y secundarios formados durante la alteración:

Cuarzo	10^{-15} moles cm^{-2} s^{-1}
K-feldespato	10^{-14} moles cm^{-2} s^{-1}
Caolinita prim.	10^{-13} moles/cm^2 s
Caolinita sec.	10^{-1} moles cm^{-2} s^{-1}
Siderita	10^{-10} moles cm^{-2} s^{-1}
Hidróxido férrico	10^{-10} moles cm^{-2} s^{-1}
$KAlSO_4$	10^{-14} moles cm^{-2} s^{-1}

La Figura 3.21 nos muestra los valores de pH a diferentes tiempos de reacción: 1, 5, 10 y 25 años, para una tortuosidad de 0.5 y 0.005. A alta tortuosidad se alcanzó un

estado estable después de los 25 años con pH =0.5. Para baja tortuosidad, la oxidación y la generación de ácido se lleva a cabo. Los silicatos consumen iones hidrógeno a pH igual a 6.5.

La tortuosidad es la relación de la longitud media del trayecto en que una especie se disuelve y la distancia en línea recta del promedio de la trayectoria, lo que físicamente se interpreta como la mayor o menor dificultad que encuentra el agua para atravezar la matriz sólida, (Oelkers, 1996).

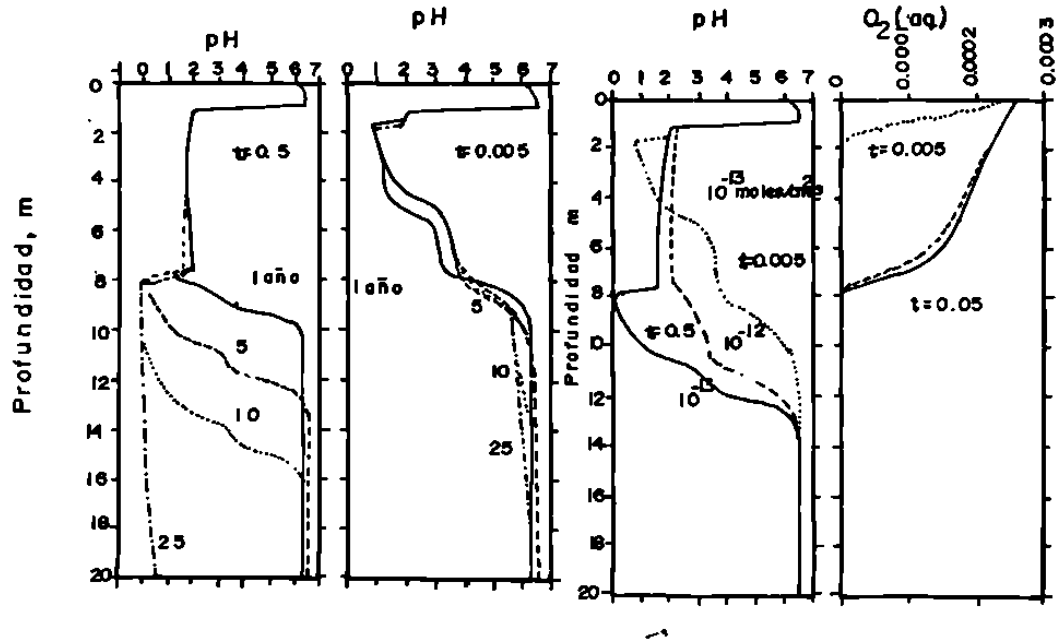


Figura 3.21. Perfil de Valores de pH a Diferentes Tiempos de Reacción, Equivalentes a Diferentes Profundidades.

3.8 Predicciones de la Producción de Ácido / Pruebas de Movilidad

Las predicciones de ARD se pueden hacer usando pruebas estáticas y/o cinéticas. Las pruebas estáticas nos indicarán la cantidad de ácido producido y el potencial de neutralización, mientras que las pruebas cinéticas nos presentarán una evaluación de la

velocidad de neutralización y producción de ácido. Estos exámenes son a menudo estandarizados y pueden no ser siempre aplicables a un sitio específico. Las pruebas de movilidad de los metales son usadas para evaluar la calidad del material residual que ha sido infiltrado y lixiviado. La siguiente sección nos mostrará los procedimientos de muestreo y pruebas usadas para evaluaciones geoquímicas.

3.8.1. Procedimientos de muestreo

Para las evaluaciones geoquímicas de depósitos minerales, rocas encajonantes de tajo abierto, labores subterráneas y residuos de mina, es importante tener un buen plan de muestreo. En la exploración, el muestreo geológico es unitario y la cantidad mínima de muestras depende de la cantidad de material que habrá de ser caracterizado como lo sugiere BC ARD Task Force (1989) en la Figura 3.22. Si hay gran variación dentro de cada unidad, ésta puede ser dividida. El uso de unidades geológicas regulares puede no ser correcto en la división de un depósito mineral, debido a que los minerales secundarios formados a través de la alteración hidrotermal y el proceso supergénico pueden no seguir el límite de las unidades geológicas. Estos minerales secundarios incluyen calcita y pirita, que pueden producir un efecto en la neutralización y en el potencial de producción de ácido.

Una recopilación completa de los registros de minas debe ser establecida muestreando los jales y los residuos de minas (terreros). Este registro debe incluir la geología y mineralogía del material minado relativo a los volúmenes de cada unidad geológica y mineralógica, y donde aquél material fué colocado. Basado en registros de

mina, puede ser posible establecer una ilustración geológica de los terreros y jales. Éste puede ayudar a localizar las áreas con posibles problemas (en el presente o futuro) de ARD, que es a lo que se enfoca la investigación.

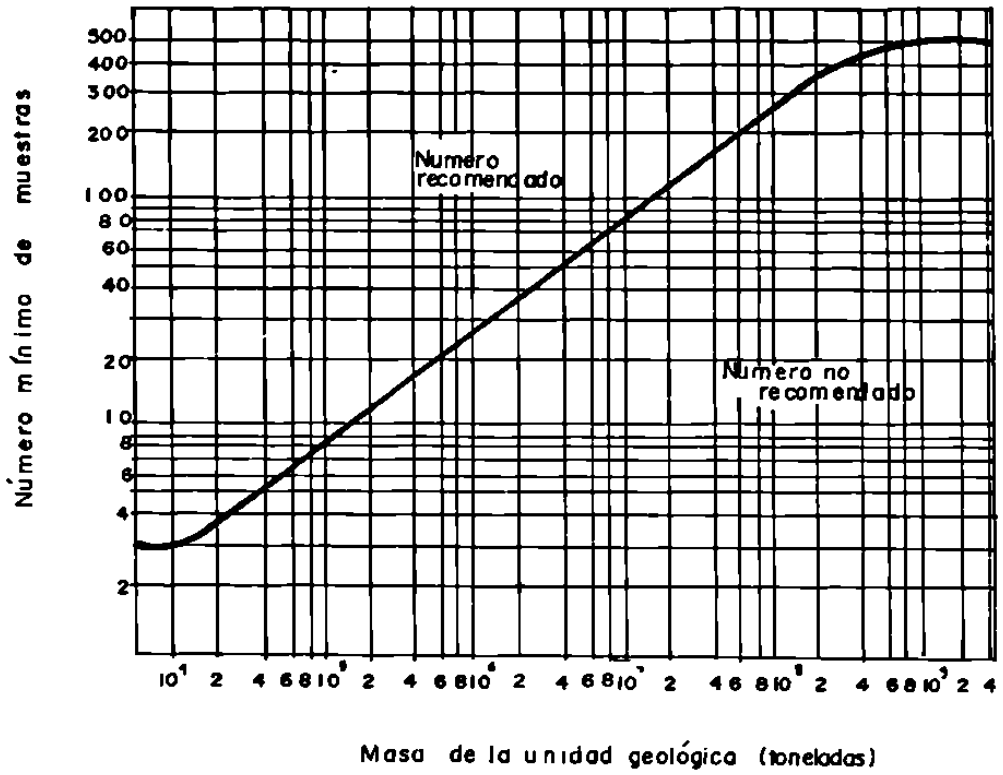


Figura 3.22. Número Mínimo de Muestras en Relación con el Tamaño del Material a ser Caracterizado.

3.9 Pruebas Estáticas

Las pruebas estáticas dan una indicación del potencial de neutralización del ácido (Acid Neutralizing Potential, ANP) o el potencial de producción de ácido (Acid Producing Potential, APP). Sin embargo, estas pruebas no indican la velocidad de producción o neutralización. Las pruebas estáticas son rápidas y de bajo costo, y por esta razón, son usadas para la predicción de ARD. Si los resultados de las pruebas indican una relación de ANP:APP de menos de 2, se recomienda hacer pruebas cinéticas. Los resultados de las pruebas estáticas son usadas para informes ácido-base (Acid Base

Accounting, ABA). Hay diferentes técnicas para realizar pruebas estáticas que pueden usarse para ABA.

3.9.1 Método del Azufre Total

El método del azufre total es rápido y no costoso, obteniéndose una estimación posible del potencial de producción de ácido. La prueba puede sobreestimar el APP porque ésta considera todo el azufre como pirita.

En el método del azufre total las muestras son calentadas a 1600^{0}C con una corriente de oxígeno. El sulfuro de hidrógeno se oxida a dióxido de azufre, el cual es absorbido en el agua. El sulfato colectado en la solución es analizado y dará un valor de azufre total como %wt. El %wt de azufre es multiplicado por 31.25 para dar partes por millón de producción de ácido como equivalente de $CaCO_3$.

Basado en las ecuaciones 3.4 y 3.32:

$$FeS_{2\,(s)} + 15/4\ O_2 + 7/2H_2O = Fe(OH)_{3\,(s)} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \qquad (3.4)$$

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2CO_3^- \qquad (3.32)$$

Un mol de S es neutralizado por un mol de $CaCO_3$. Un gramo de S en 100 gramos de material (1 %wt de S) es equivalente a 0.03125 moles de azufre, el cual puede neutralizar 0.03125 moles de $CaCO_3$ ó 3.125 %wt de $CaCO_3$ (peso atómico de $CaCO_3$ = 100 g). Éste es convencionalmente expresado como toneladas de $CaCO_3$ / 1000 toneladas de material, dando un factor de 31.25.

La desventaja de este método es que incluye al azufre de ambos tipos de minerales , los que producen ácido y los que no lo producen. La pirita es con mucho el mineral de azufre dominante y este método muchas veces sobreestimará el APP.

La ventaja de este método es que predice la producción de ácido teórico máximo. En la práctica, la producción de ácido no puede ser peor que el máximo predicho. El método es ampliamente usado y probado, y puede ser usado para confirmar análisis acumulativos.

3.9.2 Especies Azufradas (Método del Azufre Pirítico)

Este método ha sido desarrollado para distinguir al azufre contenido en el ácido producido por lixiviación en minerales sulfurados o sulfatados, del azufre contenido en los minerales no lixiviados. El método consiste en:

1). La muestra se divide. Una porción de ella se hace reaccionar con ácido clorhídrico. El sulfato producido se hace reaccionar con bario para formar el sulfato de bario sólido. La cantidad retenida de sulfato de bario da un lixiviado ácido de sulfato.

2). Otra porción de la muestra se hace reaccionar con ácido nítrico y el azufre se analiza como en 1).

La diferencia entre 1) y 2) es el sulfuro lixiviado. El azufre remanente en 2) representa el azufre no lixiviado, el cual tiene el potencial para producir ácido. Los resultados se dan como %wt de S y es multiplicado por el factor 31.25 (descrito anteriormente) para dar APP como toneladas de $CaCO_3$ / 1000 toneladas equivalentes.

La desventaja de este método es que algo del azufre puede no ser contabilizado, como en la barita (no generador de ácido) y el azufre elemental (generador de ácido); como el azufre es altamente reactivo puede ser disuelto con el ácido clorhídrico y hacer lenta la oxidación del sulfuro y no ser disuelto en el ácido nítrico. La extracción aislada del sulfato y el sulfuro con ácido clorhídrico y nítrico, respectivamente, puede ser cuestionable.

La ventaja del método es que explica y da cuenta de la rapidez de oxidación del sulfuro y excluye la generación no ácida de algunas formas de azufre.

3.9.3 Azufre Reactivo

El propósito del método es el de determinar la cantidad del azufre reactivo generador de ácido. El procedimiento es el siguiente:

Los sulfatos altamente solubles son lavados con agua. La muestra se divide. Una porción se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno por un día y otra se hace reaccionar por siete días. El agua es analizada para cuantificar azufre y sulfato total. El azufre total como %wt S es multiplicado por el factor 31.25.

La desventaja del método es que no predice la velocidad de producción de ácido. El sulfuro no reactivo puede producir ácido con el tiempo. El método no ha sido completamente verificado.

Una ventaja del método es que predice el potencial de ácido, basado en lo altamente reactivo del azufre.

3.9.4 Potencial de Neutralización Total

El procedimiento está basado en el tratamiento de la muestra con una cantidad conocida de ácido clorhídrico, calentando y entonces se titula la solución con hidróxido de sodio hasta pH = 7, calculando la cantidad de ácido consumida por la muestra. El resultado se da como toneladas de $CaCO_3$ / 1000 toneladas equivalentes.

La desventaja del método es que la velocidad y el punto de neutralización no se puede predecir, ya que los minerales comúnmente no neutralizan a pH = 7. Además, no se puede predecir a qué nivel la neutralización toma lugar.

La ventaja de este procedimiento es que predice el máximo intervalo o valor del potencial de neutralización disponible.

3.9.5 Análisis por Carbonato

Este método está diseñado para determinar la cantidad de minerales carbonatados fuertemente neutralizantes. Las muestras son digeridas en ácido nítrico en una cámara de vacío, la reacción produce monóxido de carbono gas el cual es llevado a una solución básica. La solución es entonces analizada por concentraciones de carbonato y bicarbonato.

La desventaja del método es que la detección límite es de 2 partes por millón de $CaCO_3$. El método no puede ser utilizado con material de alto contenido de pirrotita. La pirrotita produce gas de dióxido de azufre el cual interfiere con el CO_2 en el analizador.

Además, la velocidad y el punto de neutralización no pueden ser predichas por este método.

La ventaja del método es que es ampliamente usado en problemas de no-ARD. El método también está enfocado para su uso con minerales neutralizantes a un pH de 5-9.

3.9.6 Análisis de Carbonatos con Límites Bajos de Detección

El método está diseñado para analizar contenidos de carbonato en bajas concentraciones. Las muestras son digeridas en ácido nítrico en un ambiente con gas nitrógeno. El gas es analizado en un cromatógrafo de gases.

La desventaja del método es que la velocidad y el punto de neutralización no son determinados y el método no funciona rutinariamente.

La ventaja del método es que puede detectar bajas concentraciones de carbonatos y se analiza para minerales neutralizantes a pH de 5-9.

3.9.7 pH de Suelos

Este método descrito por Hoffman (1986), fue diseñado para exploración geoquímica tras evaluar el pH del agua infiltrada a través del suelo. Una cantidad medida de agua es adicionada a la muestra y agitada durante un periodo de treinta minutos. Entonces, se mide el pH del agua.

Los resultados indican si el carbonato de calcio es disuelto inmediatamente y si la generación de ácido ocurrió anteriormente o durante el análisis.

La desventaja del método es que la duración de la acidez o alcalinidad es desconocida, al igual que la velocidad de reacción.

La ventaja de este método es que es rápido, fácil y no costoso. El método puede desarrollarse rápidamente en el campo. Además, este método nos indica fácilmente si la muestra es ácida o alcalina.

3.10 PRUEBAS CINÉTICAS

Las pruebas cinéticas nos dan una indicación del potencial de neutralización y del potencial de producción de ácido, además de la velocidad de oxidación y disolución del mineral.

3.10.1 Pruebas de Confirmación B.C.

Las pruebas de confirmación de cultivo bacterial (Bacterial Culture, B.C.) fueron diseñadas para confirmar los resultados de las pruebas estáticas. El método está basado en mantener bajos valores de pH (2.5-2.8) en el material de prueba, adicionando cultivos de Thiobacillus ferrooxidans. El sistema debe ser mantenido húmedo, adicionando agua para ello. Durante la prueba el pH es monitoreado y el análisis de algún metal es ejecutado hasta que la actividad microbiológica cese. Si la bacteria permanece por sí misma activa, esto sugiere que el drenaje ácido ocurre.

Las desventajas del método son: la velocidad de generación o de neutralización del ácido no se pueden predecir y el control de técnicas para la generación ácida no pueden desarrollarse. Además, la prueba no está científicamente bien fundada.

La ventaja de la prueba es que es sencilla para usar.

3.10.2 Reactor Soxhelet

Las pruebas con el reactor soxhelet fueron diseñadas también para confirmar los resultados de las pruebas estáticas. El método está basado en una columna donde el fluido lixiviado es recirculado por evaporación y condensación. El pH puede ser medido sobre una base consistente entre 64 ó 192 horas. Los resultados son interpretados como sigue:

pH<3, generación fuertemente ácida

pH 3-5, un poco de generación ácida con neutralización

pH>5, no generación ácida

La desventaja con la prueba es que no pueden simularse condiciones naturales, no es frecuentemente usado y el efecto de las bacterias no es conocido. Además, la evaporación y condensación del agua puede cambiar su geoquímica.

La ventaja con el uso de este método es que la operación es simple, con resultados rápidos y con varias opciones de control.

3.10.3 Matraz con Agitación

Esta prueba está diseñada para determinar la velocidad, variación temporal de generación de ácido y la variación temporal en la calidad del agua. Además, la prueba

puede ser usada para confirmar los resultados de pruebas estáticas y algunas pruebas con opciones de control propuestas.

La prueba se desarrolla en un matraz donde se pone la muestra y se adiciona agua hasta que quede sumergida. El matraz se agita continuamente y de manera periódica se miden el pH y la química del agua.

Los datos de pH en el Reactor Soxhelet son evaluados en alguna parte de éste. La producción potencial de ácido y la velocidad de oxidación de sulfuros pueden ser calculados a partir de los resultados de la prueba. Sin embargo. las pruebas en el matraz con agitación están basadas en la suposición de que el sulfato es un subproducto directo de la oxidación de los sulfuros y de que además la velocidad de producción de sulfato es indicativo de la velocidad de oxidación de sulfuro, y por tanto de la generación ácida. Esta suposición es sostenida si:

1) Toda la oxidación del azufre se liberó en el agua en la forma de compuestos solubles.
2) Todo el azufre en el agua está oxidado.
3) El mineral precipitado (yeso, jarosita) no limita la concentración del sulfato acuoso.

La desventaja del método es que las bacterias que catalizan la reacción de oxidación de la pirita no tienen un tiempo de aclimatación, y el alto contenido de agua puede inhibir la producción de ácido debido a la limitación de suministro de oxígeno para la oxidación. Además, la duración de la prueba es larga, resultando en un alto costo, y los resultados son difíciles de interpretar.

La ventaja del método es que nos da una indicación de la velocidad de oxidación y una variación temporal de la generación y neutralización de ácido. Es posible evaluar el sistema de tratamiento y sus efectos sobre varios factores ambientales, tal como el pH y la temperatura. Si la prueba es corrida durante largo tiempo, los efectos bacteriológicos pueden ser evaluados. Finalmente, la prueba es fácil de llevar a cabo.

3.10.4 Pruebas en Celdas Húmedas

La prueba en celdas húmedas está diseñada para determinar la producción de ácido y el potencial de neutralización, la velocidad de oxidación y para confirmar resultados en pruebas estáticas.

Comúnmente la prueba es llevada a cabo quebrando y moliendo la muestra hasta reducirla a aproximadamente a malla 60; después se cubre el material con una capa delgada de arena en un recipiente cubierto con tapa. El aire húmedo se hace pasar a través del recipiente. A la semana, la muestra es lavada con agua y drenada. El agua es analizada para medir pH, conductividad y concentración de iones y aniones. Las pruebas son corridas comúnmente entre 10 a 20 semanas.

El pH resultante es interpretado como en el método del Reactor Soxhelet. La velocidad de generación y neutralización de ácido pueden ser estimadas usando las mismas suposiciones que en las pruebas del matraz con agitación.

La desventaja de las pruebas en celdas húmedas es que por estar el material molido, el área superficial se incrementa, de tal modo que la velocidad de oxidación también.

Además, las bacterias que catalizan la oxidación de la pirita no tienen un tiempo para la aclimatación. La extensa duración de las pruebas las hacen costosas. Los resultados de estas pruebas también son difíciles de interpretar. La alta estandarización del método lo hace menos aplicable para usarlo en sitios específicos, pero no obstante las pruebas son útiles para comparación entre diferentes lugares.

La ventaja del método es que da una indicación de la velocidad de oxidación y de las variaciones temporales en la generación y neutralización de ácido. Es posible evaluar el sistema de tratamiento y sus efectos con varios factores ambientales como el pH y la temperatura. Si la prueba es corrida durante largo tiempo, los efectos bacteriológicos pueden ser evaluados. Las pruebas en celdas húmedas son más aplicables para materiales de jales de minas localizados en climas húmedos.

3.10.5 Pruebas en Columnas

Las pruebas en columnas son diseñadas para uso en sitios específicos. Éstas pueden simular un sistema natural de gran extensión, a diferencia de otros métodos. Las columnas pueden ser dispuestas para que haya recirculación, el flujo pasará a través de una columna de rocas, jales o material molido. El material puede estar parcial o totalmente sumergido. La velocidad del flujo puede ser ajustado. El tamaño de las columnas varía dependiendo del material usado.

Las pruebas en columnas son sencillas pero costosas dependiendo de lo que va ha ser evaluado. Puesto que las pruebas no son estandarizadas los resultados son poco

aceptables por agencias reguladoras, por lo cual es necesario correr alguna de las pruebas estandarizadas en combinación con las pruebas en columnas.

Las pruebas en columnas pueden ser útiles en diferentes evaluaciones de remediación, como en el mezclado de desperdicios, tratamientos con cal y en sistemas cubiertos. El material en las columnas es evaluado siguiendo la prueba. De estas evaluaciones, el sistema de tratamiento puede ser improvisado o diseñado.

3.11 Pruebas de Movilidad en Metales

Hay diferentes pruebas que pueden ser usadas para analizar la movilidad del metal. Estas pruebas fueron diseñadas para lixiviados y originalmente usadas para categorizar rellenos sanitarios y/o rellenos con material peligroso. Más tarde se usaron en material de mina. Sin embargo, la aplicación de las pruebas en residuos de mina es limitado. Las pruebas en columnas o las celdas húmedas son más aplicables.

3.11.1 EP-Tox (1310)

La caracterización de toxicidad EP (EP-Tox) está diseñada para evaluar el potencial del material lixiviado (mezclado) en rellenos municipales con constituyentes en concentraciones peligrosas en aguas subterráneas. El fluido lixiviado usado en la prueba se ajusta a un pH de 5 con ácido acético.

La evaluación de los resultados de la prueba se hace en base a concentraciones máximas permitidas de la EPA (Environmental Protection Agency, USA):

Procedimiento de EP-Tox:

La muestra se fija a pH = 5.0 con ácido acético 0.5N

La relación líquido sólido debe ser de 16:1

Duración de la prueba: 24 horas

La prueba está diseñada para residuos municipales y no es recomendada para residuos de mina.

3.11.2 TCLP (1311)

El procedimiento característico de la toxicidad de lixiviados (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) es muy similar al EP-Tox. El TCLP fue desarrollado de las pruebas de EP-Tox. En una prueba TCLP, un frasco rodante es usado en lugar de una columna. Aquí la relación líquido / sólido es más alta (20:1) y con una duración menor (18 horas). En la prueba TCLP el material reacciona con la solución sin un pH fijo. La solución por lo tanto puede ser más ácida o hasta alcalina.

Procedimiento TCLP:

Ácido acético iniciando a un pH = 4.9

La relación líquido sólido debe ser de 20:1

Duración de la prueba: 18 horas

La prueba no es recomendada para ser usada en residuos de mina.

3.11.3 MWMT (NDEP)

Las pruebas de movilidad en agua meteórica (Meteoric Water Mobility Tests, MWMT) fue desarrollado por el Departamento de Protección Ambiental en Nevada (Nevada Departament of Environmental Protection, NDEP). El método ha sido diseñado para evaluar la movilidad de metales en residuos de mina. El método difiere de otras pruebas de movilidad por tener mucho mayor volumen de muestra (aproximadamente 50 veces). El fluido lixiviado, usando una relación líquido-sólido de 1:1, es acidificado a pH de 5.5 a 6.0 para simular lluvia ácida.

Procedimiento de MWMT (NDEP):

Agua meteórica inicial a un pH = 5.5

La relación líquido sólido debe ser de 1:1

Duración de la prueba: 24 horas o más

3.11.4 SPLP (1312)

El procedimiento de lixiviación en precipitación sintética (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP) fue diseñado para material de rellenos, pero ha sido adoptado para evaluar la lixiviación potencial de residuos de mina. El procedimiento utiliza una relación líquido-sólido de 20:1, pero es común usar una relación más baja para crear una condición más severa de lixiviación. La prueba es menos costosa y más rápida que la MWMT (NDEP).

Procedimiento del SPLP:

Ácido nítrico y sulfúrico iniciando a pH = 5

La relación líquido sólido debe ser de 20:1

Duración de la prueba: 18 horas

3.12 Análisis Mineralógico

Es necesaria una investigación mineralógica para identificar la concentración de metales del material de mina a fin de planear la recuperación de ellos, o la remediación. La difracción de rayos-x (X-Ray Diffraction, XRD), la microscopía y análisis a nivel micro, son métodos utilizados para la caracterización de los residuos mineralógicos.

La XRD da una identificación semicuantitativa de las fases principales del mineral (límite de detección 2-5 %wt). El análisis microscópico puede identificar minerales de silicatos, óxidos, sulfatos, sulfuros, carbonatos y productos de oxidación, como se ilustra en la Tabla 3.1. Estas observaciones, combinadas con observaciones microscópicas del tamaño de grano, proporciona información acerca del potencial de ARD.

Los análisis a nivel micro son importantes para evaluar y modelar la calidad del agua y cuantificar tambien a los elementos traza que no forman minerales individuales. Si el selenio, por ejemplo, está presente en el material de mina, probablemente no formará un mineral por separado, pero algo puede estar en forma impura o substituirse por otros elementos en el mineral. La solubilidad del mineral en el cual este elemento ocurre puede ser el factor controlante del selenio. La tabla 3.1 presenta un grupo de minerales que deben ser incluidos como parte de la investigación mineralógica y sus efectos en la calidad del agua.

Tabla 3.1 Grupo de Minerales y sus Efectos en la Calidad del Agua

Grupo de Minerales	Efectos Comunes en la Calidad del Agua
Sulfuros	Oxidación, generación de ácido, metal liberado
Carbonatos	Neutralización (reacción rápida), adsorción
Silicatos (feldespatos, anfibol)	Neutralizador (reacción lenta), origen de metales alcalinos
Minerales arcillosos	Neutralizador, adsorción de metal
Óxidos Hidróxidos	Indicador de acidez, adsorción de metal
Sulfatos	Indicador de acidez, generador de ácido (baja y alta solubilidad)

3.12.1 Otros Análisis

Las pruebas químicas anteriormente descritas son sólo una parte de la evaluación del ARD. Dependiendo del sitio que habrá de ser evaluado, alguno o todos de los siguientes analisis son tan importantes como las pruebas estáticas, cinéticas y las de movilidad:

- Química del agua de poros
- Quimica del gas de poros
- Conductividad hidráulica
- Flujo de gas
- Dirección del flujo de agua

El resultado de estos modelos hidrogeoquímicos, cuando son disponibles, son muy utiles.

3.13 Principales Alternativas de Control y Mitigación del Drenaje Ácido

El término control se utiliza para referirse a las medidas para prevenir o limitar la generación o transporte (mitigación) del drenaje contaminado que podría resultar en un impacto negativo para el ambiente.

Se conocen tres enfoques para el control de drenaje ácido:

- Control primario: Control de las reacciones de generación de acidez (prevención).
- Control secundario. Control del transporte de contaminantes (mitigación).
- Control terciario: Colección y tratamiento (mitigación).

La opción más favorable es la prevención de las reacciones de oxidación, eliminando uno o más de los componentes esenciales, o controlando el ambiente para limitar la velocidad de generación de ácido a nivel insignificante. Esto implica que de resultar exitosas las medidas de prevención, los controles secundarios y terciarios no serían necesarios. Sin embargo, en muchos emplazamientos el potencial de drenaje ácido no es inicialmente reconocido. Una vez que se desencadenan las reacciones de oxidación, el control preferido es limitar la migración o transporte de los productos de oxidación al medio ambiente receptor. A menudo la opción práctica es una combinación de estas dos medidas. La idea es tratar de reducir al máximo el volumen de drenaje ácido, controlando el flujo de agua a fin de tratar sólo una mínima porción de estos efluentes.

3.13.1 Medidas de Control Primario

El objetivo del control de generación de ácido es prevenir o reducir la formación de ácido en la fuente, inhibiendo la oxidación de los sulfuros. Esto puede ser alcanzado controlando uno de los factores primarios en la oxidación (Sulfuros, oxígeno o agua). Por otro lado, el control de los factores secundarios (actividad bacterial, temperatura y pH) se emplea para limitar la velocidad o inicio del drenaje ácido.

Con el propósito de sistematizar las medidas de control primario, a continuación se presenta el bosquejo siguiente:

Control de factores primarios:

a. Eliminación de sulfuros: flotación o separación.

b. Exclusión de oxígeno: deposición subacuática y uso de cubiertas (naturales o sintéticas).

c. Exclusión de agua: uso de cubiertas (naturales o sintéticas).

Control de los factores secundarios:

a. Actividad bacterial: uso de bactericidas y control efectivo de temperatura.

b. pH: empleo de aditivos alcalinos (caliza, fosfato).

En el caso de eliminación de sulfuros es posible utilizar la flotación de un concentrado de pirita cuando se trata de relaves. En tal sentido, se debe buscar una alternativa de disposicion de este producto. En algunas minas este concentrado de pirita

se combina con cemento y es usado como relleno subterráneo. A pesar de que el cemento y la cal proporcionan una capacidad de neutralización, todavía puede existir un cierto potencial para la oxidación de sulfuros y disolución de metales, particularmente aquéllos estables en solución a valores de pH alcalinos.

Si se produjese oxidación, la estabilidad física del relleno puede resentirse. Por lo tanto se requiere de pruebas de evaluación de la estabilidad física y química del relleno a fin de cuantificar la potencialidad de este método a largo plazo. Para los desmontes de mina, la segregacion o aislamiento de materiales sulfurados sólo es posible si existe una zona geológicamente distinta o si se permite una identificación relativamente fácil de este mineral. Las medidas incluirían encapsulamiento de este material, conjuntamente con los aditivos alcalinos que puedan ser necesarios para evitar generación futura de ácido.

En relación a la exclusión de oxígeno, uno de los métodos más efectivos es el cubrimiento o inundación del material sulfurado con una cubiertas de agua o en un tipo de deposición subacuática. La baja solubilidad del oxígeno en el agua (10 - 12 mg/l) y su reducida velocidad de difusión, que es aproximadamente 4 órdenes de magnitud inferior que en el aire, sustentan la factibilidad de este procedimiento que puede ser aplicado a diferentes tipos de materiales o componentes de un emplazamiento minero. Actualmente se dispone de resultados obtenidos de la aplicación de este método en países como Noruega y Canadá. Algunos puntos que deben evaluarse cuidadosamente respecto a este procedimiento de control de generación de ácido son:

- Mantenimiento de la cubierta acuática: Se acepta generalmente que para limitar la difusión de oxígeno se requiere una cubierta de agua de aproximadamente 0.5 m.
- Movimiento del agua en la cubierta: Para prevenir el arrastre de finos, se suele colocar un estrato de roca gruesa sobre el material que se requiere aislar, con lo cual también se evita el efecto del movimiento y eventual turbulencia de esta cubierta de agua en el arrastre de finos.
- Contaminantes solubles: Esto puede ser especialmente problemático si se trata de materiales oxidados que se requiere aislar. En este sentido, la mezcla de estos materiales con cal o caliza finamente molida puede proporcionar el suficiente control químico sobre los productos solubles.
- Impacto en el medio ambiente: Es necesario evaluar cuidadosamente el efecto de disposicion de relaves o desmonte de mina sobre agua limpia o sobre el mar, comparado con alternativas de disposición en tierra.

Las cubiertas y sellos impermeabilizantes pueden ser colocados en la superficie y lados de una poza reactiva de relaves o desmonte, con el propósito de restringir el acceso del oxígeno y del agua, e inhibir, por lo tanto, la generación de ácido. Para lograr este objetivo, la cubierta o sello debe tener una baja permeabilidad al aire y al agua y evitar durante su manejo y acomodo que se produzcan rasgaduras o imperfecciones que alteren significativamente su funcionamiento.

Experiencias han mostrado que el suministro de oxígeno puede ser reducido a niveles muy bajos, del orden de < 2% O_2, con una cubierta bien diseñada y colocada. Definitivamente las cubiertas no eliminan por completo el flujo de oxígeno por los

mecanismos conocidos y naturales de transporte de oxígeno como son la convección por diferencia de temperaturas en una pila o botadero, advección causada por diferencia de presiones en el flujo afuera de una pila y por el flujo difusivo dentro de una pila.

Respecto a la exclusion de agua del sistema de intemperización, ésta se materializa fundamentalmente mediante las cubiertas que impiden o reducen significativamente el flujo de agua dentro de los materiales sulfurados.

3.13.2 Medidas de Control Secundario

En gran parte de las áreas mineras, a nivel mundial, el potencial de drenaje ácido no fue identificado sino hasta despues de varios años de operación. En este sentido, la medida de control más efectiva es prevenir la migración de los contaminantes, los cuales son transportados al ambiente receptor, que son las aguas superficiales y subterráneas. Concretamente, se plantea lo siguiente:

- Control de migración de contaminantes
- Desviación de las aguas superficiales
- Intercepción del agua subterránea.
- Cubiertas y sellos para reducir la infiltración.
- Colocacion o ubicacion adecuada para reducir infiltración.

El control de la migracion es alcanzado vigilando el flujo aguas arriba de las aguas superficiales y subterráneas y tambien la infiltración, o por combinación de ambos.

Respecto a la desviación de las aguas superficiales, esto se lleva a cabo mediante la utilización de zanjas, bermas o superficies con contornos. La desviación de los flujos superficiales, que es establecida fácilmente, a menudo resulta difícil de mantener en un largo plazo sin un mantenimiento adecuado. Las zanjas y bermas requieren usualmente un mantenimiento anual. Para el largo plazo la medida más efectiva resulta ser una apropiada selección del sitio a fin de evitar canales naturales de drenaje y minimizar el contacto con el agua de escorrentía superficial.

La intercepción de agua subterránea puede ser una alternativa técnicamente desafiante para el control del drenaje acido, pero se requiere una detallada investigación para definir los sistemas de flujo local y regional, los efectos aguas abajo del uso de cualquier intercepción en este sistema y la propuesta de alternativas técnicamente adecuadas para el control.

La principal fuente de agua que contribuye al transporte de contaminantes es generalmente la infiltracion de la precipitación. Las cubiertas y sellos de baja permeabilidad son los métodos más practicos para controlar la infiltración de las precipitaciones y pueden considerarse desde simples cubiertas de tierra con diferentes permeabilidades, hasta cubiertas sinteticas y de agua. Los materiales y la complejidad de una cubierta deben ser balanceados con la reducción requerida en el flujo de agua y el tiempo en el cual este control debe ser establecido.

Las cubiertas simples son construidas de una sola capa de tierra y pueden ser instaladas a un costo de entre US $2 a 6 por metro cuadrado; así mismo, es posible utilizar arcilla o tierra morrenica para reducir la infiltración.

Se requiere tener un elevado contenido de humedad en una cubierta, a fin de reducir o limitar el transporte de oxigeno a través de ella. La principal desventaja de este tipo de cubierta simple es su resquebrajamiento como resultado de las variaciones estacionales en el contenido de humedad

La efectividad de una cubierta puede ser muy mejorada incorporando varias capas o estratos con diferentes características que permitan ajustar la permeabilidad de la cubierta al agua y al aire, evitando que ambos se infiltren dentro del material sulfurado. Cada estrato cumple una determinada función a fin de obtener un resultado integral optimo. Se recomienda que la evaluación de diseños alternativos de cubiertas sea efectuada con pruebas de campo y con ayuda de trabajos en el laboratorio, empleando modelos computacionales. Los costos involucrados en la instalación de estas cubiertas complejas estarian en el orden de US $20 a 30 por metro cuadrado

Respecto a los denominados materiales sintéticos, el tipo más comun es la llamada "geomembrana", que presenta una permeabilidad muy baja. Así mismo, existen otros tipos tales como los selladores asfálticos y los geopolimeros, siendo estos últimos materiales de tipo ceramico, conformados por sílice, fosfato y oxigeno, que actua como ligante.

El concreto lanzado (torcreto) es otro relleno relativamente barato que se utiliza para cubrir pendientes empinadas de roca u otras superficies que son difíciles de aislar con otros procedimientos. El uso efectivo de esta cubierta depende de la estabilidad del material cubriente.

En general, la colocación de estas cubiertas puede ser una tarea complicada principalmente por las condiciones de la superficie, tales como acceso y estabilidad. A menudo esto puede conducir a que una determinada clase de cubierta pueda ser impráctica o excesivamente cara, debido al costo de reacomodar los desechos, al tener que efectuar trabajos de nivelación a fin de lograr cotas más seguras para ellos. Respecto a depósitos de relaves, la colocación de cubiertas está limitada por el grado de saturacion, tamaño de partícula y estabilidad física resultante en la superficie de los sólidos.

Todos los tipos de cubiertas requieren de un mantenimiento y monitoreo a largo plazo, reconociendo que la magnitud de éstos puede diferir sustancialmente entre las diferentes clases.

En general, es posible afirmar que la seleccion de cubiertas depende fundamentalmente del objetivo de haber decidido por esta alternativa (qué grado de reducción se requiere, tanto en concentración de oxigeno como en infiltración de agua) y de la disponibilidad de los distintos materiales en lugares aledaños al emplazamiento. En la Tabla 3.2 es posible apreciar un resumen de los diferentes tipos de cubiertas con sus características mas destacadas, así como sus desventajas específicas.

Por otro lado, en el caso de nuevos proyectos, los métodos de disposición de roca, desechos y relaves a fin de minimizar la infiltración, deben ser considerados como parte de la planeación de las operaciones de manejo de desmonte.

Tabla 3.2 Materiales Alternativos Para Cubiertas

Material de cubierta	Permeabilidad al agua	Ventajas/desventajas
Arcilla compactada	10^{-9} a 10^{-11}	- Disponibilidad de grandes cantidades. - Sujeto a erosión,resquebra dura y penetración de raíces. - Buen sellado si se protege y mantiene.
Morrena compactada	10^{-7} a 10^{-9}	- Igualmente que el anterior, pero generalmente más permeable.
Suelo superficial Compactado	10^{-5} a 10^{-8}	- Como el anterior, pero menos robusto, más permeable.
Ciénaga carbonosa	10^{-4} a 10^{-6}	- Debe mantener saturación. - Impráctico para botaderos y pendientes laterales elevadas.
Concreto	10^{-10} a 10^{-12}	- Sujeto a resquebrajaduras y daño mecánico.
Asfalto	10^{-2}	- Como el anterior.
HDPE sintético	Impermeable	- Requiere un área adecuada y una cubierta protectora. - Altamente impermeable. - Tiempo de vida <100 años. - Sujeto a penetración mecánica

3.13.3 Medidas de Control Terciario

Hay dos tipos de sistemas de tratamiento para drenaje ácido:

- Sistemas activos
- Sistemas pasivos

Los primeros son aquellos que requieren de una operación y mantenimiento continuos, mientras que los segundos se sustentan en un tratamiento natural que intenta funcionar sin cuidado ni mantenimiento.

El éxito de cualquier sistema de tratamiento depende de la habilidad para identificar, colectar y controlar el flujo de toda agua contaminada, a fin de minimizar el volumen para el proceso de tratamiento, al separar los flujos o corrientes relativamente limpios.

El diseño de un sistema de colección de aguas superficiales y subterráneas contaminadas es extremadamente específico del lugar y debe depender del flujo contaminado, topografía, cantidad y forma de precipitación, así como de la geología e hidrología del emplazamiento. Debe incluir cierta capacidad de almacenamiento para regular los flujos a la planta de tratamiento, así como poder contener ciertos eventos de inundación que podrían producirse en la zona.

La tecnología probada para el tratamiento químico de drenaje ácido es la llamada neutralización, la cual permite alcanzar tres objetivos: neutralizar la acidez, precipitar e hidrolizar metales pesados y eliminar otros contaminantes tales como sólidos suspendidos, arsénico y antimonio, mediante precipitación y complejación.

Uno de los aspectos más difíciles del tratamiento químico es la disposición del lodo precipitado, ya que éste constituye un residuo de características muy finas, cuya filtración o sedimentacion es muy complicada, aparte de constituir pulpas muy diluidas (10 a 15% de solidos por peso). Además la estabilidad química del lodo debe ser mantenida para prevenir la redisolución de los componentes metálicos. Generalmente los lodos deben ser dispuestos en un área preparada a fin de limitar el lixiviado de éstos por el agua de precipitaciones y mantener las condiciones apropiadas de alcalinidad. Una práctica común en muchos lugares es la de mezclar los lodos de la planta de tratamiento con relaves solidos alcalinos en el lugar donde se van a depositar.

La tecnología de tratamiento pasivo surge como una alternativa potencial, con un costo relativamente bajo de mantenimiento, que puede ser aplicada con éxito a labores subterráneas abandonadas. El fundamento de esta técnica se basa en reconocer el rol de los procesos naturales en la generación de acidez, iones sulfato y metales a partir de drenajes ácidos.

La reduccion biológica del sulfato ha sido identificada como una de las mayores contribuyentes a los procesos de mitigación de la calidad del agua en los denominados humedales. Todas las reacciones que se desarrollan en estos sitios conducen a la produccion de alcalinidad, reducen los iones sulfato y promueven la precipitación de los metales en solución como sulfuros. La reducción directa del sulfato a hidrógeno sulfurado es llevada a cabo por una bacteria específica, estrictamente anaeróbica , la cual es un organismo de tipo heterotrofico y posee un metabolismo respiratorio en el cual los sulfatos, sulfitos y otros compuestos oxidados de azufre pueden servir como aceptadores

de electrones, con la producción resultante de H_2S. Las condiciones reductoras bajo las cuales se depositan los compuestos sulfurados metálicos proporcionan una capacidad de almacenamiento ideal para el largo plazo, principalmente en la preservación y estabilización de los lodos de tratamiento.

3.13.4 Evaluación de Medidas de Control

La selección de las opciones de control, técnico y económicamente más factibles, es obtenida después de un balance entre los beneficios técnicos de la alternativa comparada frente al incremento de la mejora en la calidad de agua. La evaluación de opciones de control debe considerar los siguientes puntos: efectividad, riesgo de falla. estabilidad en el largo plazo y costo.

Para situaciones más prácticas es posible llevar a cabo una evaluación cualitativa, la cual debe considerar los siguientes factores:

- Practicabilidad o factibilidad técnica.
- Durabilidad o longevidad.
- Seguridad o riesgo de falla.
- Impactos ambientales como resultado de la construcción y operación.
- Requerimientos de construcción y tiempo.
- Requerimientos para inspección y mantenimiento.
- Efectividad.

La importancia relativa de los factores debe ser ponderada, debiendo compararse éstos con los costos de cada alternativa para seleccionar la opción que proporcione el mayor beneficio al más razonable costo.

CAPÍTULO 4

SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA

4.1 Sistemas de Tratamiento de Drenaje Ácido de Mina.

Como previa descripción, el drenaje ácido de mina (AMD) es una solución diluída de ácido sulfúrico, sulfato de hierro y iones en forma férrica y/o ferrosa. El tratamiento consiste de una neutralización mediante la adición de un álcali, oxidando el ion ferroso a la forma férrica soluble, y la remoción de metales precipitantes por el proceso de sedimentación. Este proceso es básico para el tratamiento de AMD, sin embargo, hay varias opciones para el diseño en las que se pueden integrar subprocesos al sistema general, como indica la Figura 4.1.

4.1.1 Proceso de Neutralización Convencional.

El proceso de neutralización convencional involucra cinco etapas: homogenización, neutralización (mezclado), aereación, sedimentación y disposición de lodos. El sistema empleado es de flujo continuo y por gravedad, como se ilustra en la Figura 4.2.

Para simplificar el sistema de control y minimizar la mano de obra, se necesita un flujo constante con variaciones pequeñas. Para realizar esto, el drenaje de mina se colecta en grandes depósitos de homogenización o en piletas. Estos depósitos deben

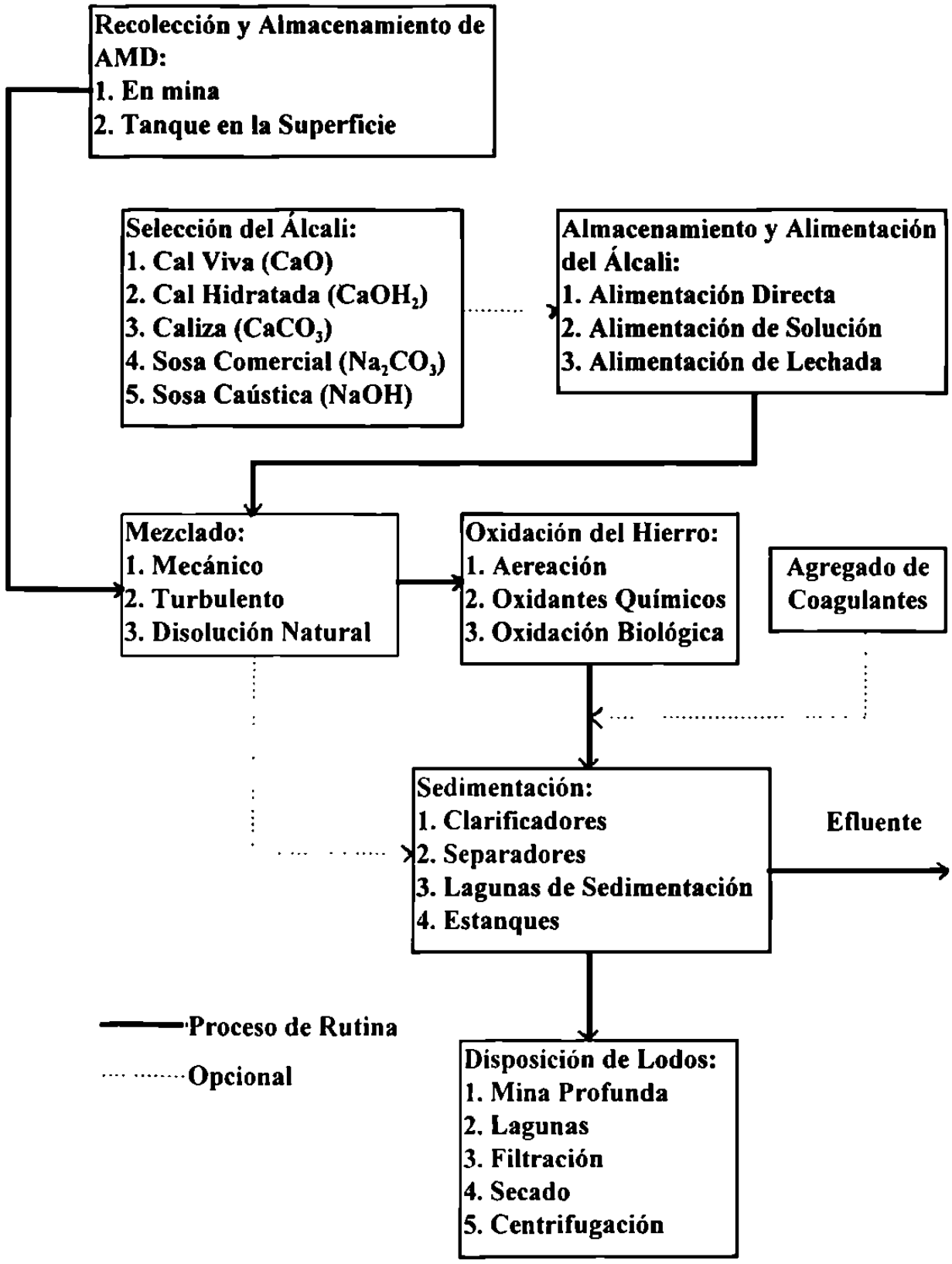


Figura 4.1. Diagrama de Flujo del Proceso de Tratamiento de Drenaje Ácido de Mina.

tener una capacidad de almacenamiento de 2 ó 3 días, para el caso de periodos de suspensión de caudal.

Normalmente el drenaje es mantenido en el tanque de 12 a 24 horas para su homogenización y para asegurar que el tratamiento sea de calidad en las siguientes etapas. Después de este tiempo de retención el drenaje ácido pasa por gravedad a la planta de tratamiento. La cal es usada como álcali a lo largo del tratamiento y la selección entre usar cal viva o lechada de cal es determinada por disponibilidad, costo, o hasta preferencia del personal responsable del proceso.

La aereación es el proceso directo de oxidación del ion ferroso a la forma férrica menos soluble. El ion ferroso es mucho más soluble que el ion férrico. con una solubilidad mínima en el intervalo de pH de 9.3 a 12.0. El ion férrico es poco soluble y precipita como hidróxido a pH de 4.0. Obviamente hay una ventaja económica en la remoción del hierro en forma férrica a bajos valores de pH. Menos cal es requerida para la neutralización al pH necesario manteniendo una solubilidad mínima de hierro.

La oxidación forzada del ion ferroso es incluida en el tratamiento de AMD. Esta oxidación es dependiente del pH y de la disponibilidad de oxígeno también. La reacción de oxidación está expresada en la ecuación (3.2) y el oxígeno teórico requerido es de una unidad en peso por cada 7 del ion ferroso oxidado.

Ya que el drenaje ha sido neutralizado y el ion ferroso oxidado, la etapa siguiente es la sedimentación. en la cual son removidos los lodos generados.

Una parte esencial del proceso de tratamiento es la planeación adecuada para la disposición de los lodos. Esta puede ser una parte significante en cuanto a construcción y costos del sistema. Sin embargo, sin una planeación y selección del proceso en esta área, esto puede resultar aún más costoso.

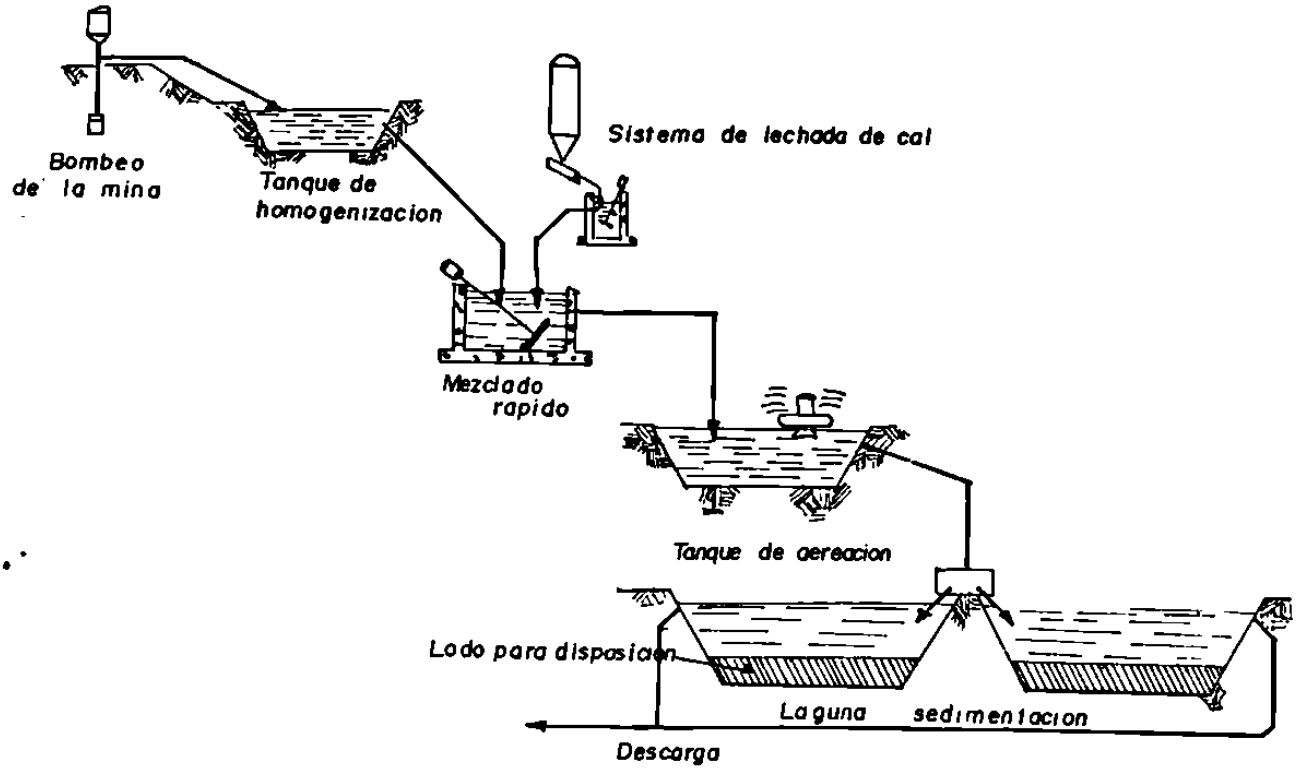


Figura 4.2. Proceso de Neutralización Convencional

4.1.2 Proceso de Lodos de Alta Densidad (HDS)

El proceso HDS conlleva una modificación del proceso de neutralización convencional y consiste simplemente en la recirculación de lodos, la que se utiliza para llevar a cabo una reactividad mayor de la cal y producir pequeños volúmenes de lodos con un contenido mayor de sólidos. Este procedimiento se desarrolló en 1970 por La Bethlehem Steel Corporation. Este proceso utiliza cal para la neutralización y produce

una densificación de lodos que reduce su volumen aún más que en el proceso convencional.

Los lodos son retornados a un reactor, donde se adiciona cal hidratada. Este punto de adición del álcali es peculiar del Sistema Bethlehem. La cal y el lodo se mezclan con el AMD en el tanque de neutralización, donde se provee aire para la oxidación del ion ferroso, como se muestra en la Figura 4.3.

La remoción de los lodos es realizada en espesadores. Se ha reportado por Bethlehem que la densidad de lodos puede ser tan grande como el 50%, dependiendo de la relación ion ferroso/férrico. Si el ion férrico domina, la densidad de lodos puede ser limitada a 20% de sólidos.

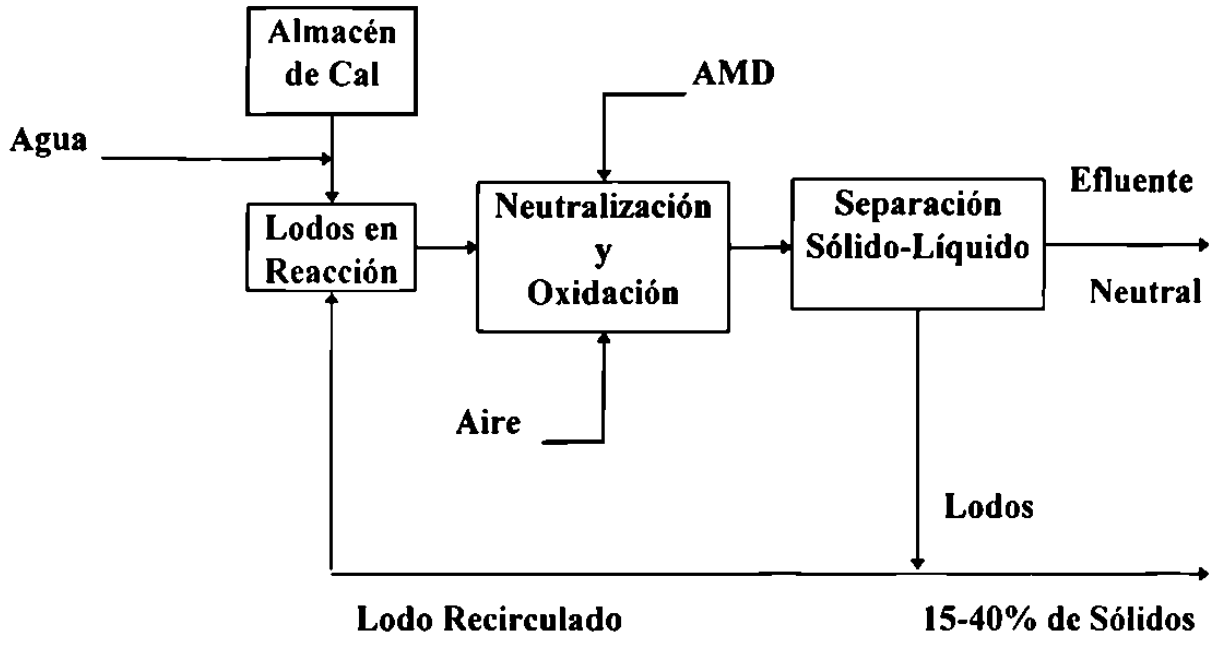


Figura 4.3. Proceso de Lodos de Alta Densidad (HDS).

4.1.3 Otros Procesos de Tratamiento

Hay numerosas variaciones del proceso convencional para el tratamiento de AMD. Cuando la acidez es el principal problema y el caudal es bajo , otros álcalis como el carbonato de sodio (Na_2CO_3), el hidróxido de sodio (NaOH) o el carbonato de calcio ($CaCO_3$) pueden ser usados.

El tratamiento con hidróxido de sodio es común en operaciones superficiales de mina. El carbonato de calcio ha sido usado en diversos tratamientos *in situ*.

En adición al tratamiento de AMD, otros métodos de tratamiento están disponibles para producir agua de alta calidad. Estos incluyen ósmosis inversa, intercambio iónico y ablandamiento químico.

4.1.3.1 Ósmosis Inversa

La aplicación de la ósmosis inversa (RO) para el tratamiento de AMD ha sido extensamente estudiada por la U.S. Environmental Protection Agency en la última década. Estos estudios han demostrado que la RO puede ser altamente efectiva en la remoción de los sólidos disueltos en el drenaje ácido de mina. El producto tendrá baja concentración de sólidos disueltos, usualmente menor que 100 mg/L. pero puede contener constituyentes químicos o bacterias que exceden los límites permisibles en agua para consumo humano o de animales.

La ósmosis inversa produce agua que no es aceptable como agua potable, pero es de excelente calidad y puede ser considerada para otros usos, incluyendo alimentación de calderas, agua de enfriamiento, agua de baño, o para varios usos en la industria.

La RO es un proceso complicado y costoso comparado con otros métodos de tratamiento, por lo que se deben desarrollar pruebas en planta piloto para establecer los parámetros de diseño.

La ósmosis ocurre si dos soluciones de diferentes concentraciones son separadas con el mismo solvente una de la otra mediante una membrana. Si la membrana es semipermeable (permeable al solvente y no a los solutos), entonces el solvente puede fluir de la solución más diluida a la solución más concentrada hasta que la concentración se iguale en ambas soluciones. En la RO, la dirección del solvente es revertida por la aplicación de presión a la solución más concentrada.

4.1.3.1.1 Tipo de Membrana y Configuración

Los tipos de membrana tubular, fibra hueca y devanado en espiral son usadas en el tratamiento de drenaje ácido de mina. Estudios desarrollados por Wilmoth en 1972 indican que la membrana de devanado en espiral configurada con una modificación de acetato celulósico o de celulosa fue ligeramente superior a otros con respecto al flujo promedio (relación de flujo penetrado), a la estabilidad del flujo y a los sólidos disueltos removidos. Debido a esto, la nueva membrana ha sido recomendada en la aplicación de RO y ya está comercialmente disponible.

4.1.3.1.2 Pretratamiento

Los problemas con las membranas es que se ensucian por el incremento en las concentraciones de varios componentes durante el proceso. El más importante es el potencial de hierro y sulfato de calcio formado. El ensuciamiento por hierro se minimiza manteniendo bajo el pH del agua de alimentación, o lavando la membrana a bajas presiones por cortos periodos. Cuando el agua cruda contiene altas concentraciones de sulfatos, el yeso puede formarse si su solubilidad es excedida. En este caso, el proceso no puede ser aplicable.

4.1.3.1.3 Prefiltración

Los filtros de bolsa pueden ser usados para minimizar el ensuciamiento por sólidos suspendidos en el agua alimentada. Esto incrementa la vida de la membrana y mejora los niveles de remoción. Los filtros deben ser capaces de remover partículas más grandes que 20 μm. Los filtros son instalados en la succión de las bombas que alimentan al sistema de ósmosis inversa. Unidades dobles pueden ser provistas en paralelo para eliminar la necesidad de paros en el sistema RO cuando se limpien o reemplacen los filtros.

4.1.3.1.4 Control de pH

En el tratamiento de AMD el pH de alimentación debe ser mantenido entre 2.8 y 3.0. El ajuste de pH de alimentación es requerido para prevenir la precipitación de sales inorgánicas ligeramente solubles como el calcio y el hierro. A pH menor de 3.0, el ion

férrico (Fe^{3+}) permanece disuelto. Cuando el pH excede el valor de 3.0 el hidróxido férrico precipitará sobre la superficie de la membrana.

Aunque un pH bajo es necesario para mejorar las condiciones de operación, el rango óptimo para las membranas de acetato celulósico es de 5.0 - 6.5.

4.1.3.1.5 Desinfección

Un método usado para reducir los problemas de suciedad por hierro es la desinfección, la cual inhibe la actividad microbiana en el agua cruda. La luz ultravioleta es un efectivo bactericida y es recomendado para prevenir la acumulación de bacterias oxidantes del hierro sobre la superficie de la membrana.

4.1.3.1.6 Requerimiento de Espacio

En el diseño de algún sistema puede ser requerido suficiente espacio para acomodar el proceso entero, incluyendo equipo mecánico y eléctrico, equipo auxiliar y depósitos de almacenamiento. En el diseño inicial debe considerarse la facilidad de instalación y modelación, o la capacidad de añadir módulos, etapas, o el armado del sistema como sea necesario.

4.1.3.1.7 Capacidad de Diseño

Una pérdida en el flujo o relación de flujo penetrado debido a la compactación de suciedad sobre la superficie de la membrana, reducirá gradualmente la capacidad de producción del sistema. Esto puede ser compensado por un apropiado cálculo en el

diseño inicial. El sistema RO puede ser diseñado para operar durante 20 horas diarias a una relación de flujo promedio apropiado. Esto provee un adecuado margen de seguridad para el procesamiento efectivo del flujo y suficiente tiempo para el mantenimiento y limpieza de la membrana diariamente. El diseño debe también considerar una capacidad de almacenaje para el caso de que el sistema esté fuera de servicio por periodos prolongados. No hay valores de capacidades específicas de almacenamiento, pero un volumen para varios días puede ser adecuado.

4.1.3.1.8 Relación de Flujo, Producto y Concentrado

Uno de los factores críticos de diseño para una operación exitosa RO, es una exacta relación de penetración (relación de flujo, $L/m^2/d$) concluida la vida de las membranas. Esto es esencial para estimar la cantidad de área superficial instalada, ciclos de limpieza y reemplazamiento de membranas. Inicialmente, con una alimentación constante, una baja penetración del flujo ocurre debido a la suciedad de la membrana. Fuera de esto, el flujo declina ligeramente también, por una compactación de la membrana.

El sistema puede ser diseñado para producir una constante penetración basado en el rendimiento sobre el diseño de flujo diario. Esto normalmente es realizado, usando presión compensada con controles de flujo automático. La válvula de control automático ajusta la presión, manteniendo la relación de penetración a su flujo prediseñado.

Es difícil establecer una relación de flujo para fines de diseño, debido a que varía con la presión de operación, la concentración de la alimentación y la recuperación total. Uno de los mejores métodos para determinar la relación de flujo es extrapolar los valores de

flujo anuales de las pruebas en planta piloto y aplicar estos al diseño del sistema a escala completa.

4.1.3.1.9 Presión de Operación

El sistema puede ser diseñado para operar a 28.1 kg/cm^2 (400 lb/in^2). A esta presión de operación, la compactación de la membrana es mínima manteniendo relaciones adecuadas de flujo y se asegura una alta calidad del efluente. La calidad del efluente puede disminuir, al decrecer la presión de operación.

4.1.3.1.10 Tratamiento del Concentrado y Disposición

Como el sistema RO remueve sólidos disueltos, el proceso genera un alto concentrado de residuos que requieren tratamiento y disposición. El volumen exacto y el contenido de sal del concentrado depende de la calidad del influente y del porcentaje de recuperación. El concentrado debe ser tratado y/o dispuesto de una manera ambientalmente aceptable. El tratamiento posible y los métodos de disposición incluyen:

1. Neutralización con cal;
2. Evaporación mecánica y/o atmosférica;
3. Disposición por contrato.

La neutralización con cal de los residuos generados en el proceso RO, es un método de tratamiento práctico. La evaporación mecánica es capaz de reducir el volumen en un 75% ó más. El transporte y la disposición por contrato de los residuos es una alternativa viable.

4.1.3.2 Intercambio Iónico

El intercambio iónico, al igual que la ósmosis inversa, se utiliza en el tratamiento de AMD para la remoción de iones disueltos y producir agua de excelente calidad para usos industriales. El intercambio iónico puede también producir agua con un grado de potabilización pero el sistema debe ser seguido de una filtración y desinfección para cumplir con las regulaciones de salud pública.

El intercambio iónico en el tratamiento de agua está definido como el intercambio reversible de iones entre un medio sólido y la solución acuosa. Para ser efectivo el intercambio iónico, el medio sólido deberá contener iones propios, ser insoluble en agua y tener estructura porosa para el libre paso de las moléculas de agua. Entre la solución y el medio de intercambio se mantiene un balance de cargas, es decir, la electroneutralidad; el número de cargas, no el número de iones, debe permanecer constante. Los materiales para intercambio iónico usualmente tienen preferencia por iones multivalentes; sin embargo, esos materiales tienden también a intercambiar iones monovalentes. Esta reacción puede revertirse incrementando la concentración de iones monovalentes, con lo cual se regenera el material de intercambio iónico y su capacidad para intercambiar iones se reestablece hasta agotarse de nuevo al término del siguiente ciclo.

El uso más común de intercambio iónico es el ablandamiento de agua dura para uso doméstico o propósitos comerciales. La dureza en el agua es atribuida al contenido de calcio y magnesio. Inicialmente el material de intercambio (resina) es cargado con

cationes monovalentes, usualmente sodio (cloruro de sodio). El agua dura es pasada a través de una cama de intercambio iónico y los cationes de calcio y magnesio divalentes son reemplazados por iones de sodio, como sigue:

$$Ca^{2+} + 2Na^{+} \text{ (en la resina)} = Ca^{2+} \text{ (en la resina)} + 2Na^{+} \qquad (4.1)$$

El material intercambiado tiende a formar un compuesto estable a través de este principio. Cuando está disponible un sólo tipo de catión el material puede tener afinidad con otros presentes. En aplicaciones comerciales e industriales el intercambio iónico con resinas es usualmente operado con el protón (H^{+}) o en ambiente ácido. Aquí, el sodio es reemplazado con el protón (H^{+}) y la resina agotada es regenerada con ácido sulfúrico o clorhídrico.

Los materiales de intercambio iónico son de origen natural y también sintéticos como las zeolitas y los materiales producidos a partir de mezclas de sales de aluminio y silicatos. En los años 1930's, fueron desarrollados unos materiales plásticos llamados resinas y se aplicaron en el intercambio catiónico. El intercambio aniónico con resinas fue desarrollado en 1949 y con ello se facilitó el proceso de desmineralización de agua. En el presente la tecnología de intercambio iónico desarrolla resinas que pueden ser clasificadas como catiónicas fuertemente ácidas, catiónicas débilmente ácidas, aniónicas fuertemente básicas y aniónicas débilmente básicas. Combinaciones de este tipo de resinas han sido usadas para propósitos específicos en sistemas de tratamiento de aguas.

La aplicación de estos sistemas de intercambio iónico para el tratamiento de AMD ha sido estudiada principalmente para producir agua potable removiendo los sólidos

disueltos totalmente. Los procesos desarrollados incluyen el proceso Sul-bisul, el proceso modificado Desal y el proceso de Dos Resinas. La operación y funcionamiento de los primeros dos procesos han sido demostrados en plantas piloto y en procesos más grandes, concluyéndose que pueden ser usados para la desmineralización del drenaje de mina y producir agua con calidad aceptable para uso potable o industrial. Sin embargo, los costos de operación no parecen competir con otros métodos.

4.1.3.2.1 Proceso Sul-Bisul

El proceso Sul-Bisul fue desarrollado por la Nalco Chemical Company, pero ahora es diseñado por la Dow Chemical Company. El proceso emplea dos ó tres camas en la columna o sistema, dependiendo de la calidad del drenaje de mina. Los cationes son removidos por una resina fuertemente ácida en forma de hidrógeno, o por combinación de resinas débil y fuertemente ácidas. El AMD primero pasa a través del intercambiador de cationes, el cual remueve los cationes metálicos y los cambia por protones, o iones (H^+). Esta reacción es expresada a continuación:

$$MSO_4 + 2HR = MR_2 + 2H^+ + SO_4^{2-} \qquad (4.2)$$

donde R representa los grupos fuertemente ácidos sobre la resina y M representa un catión metálico divalente, como el hierro, calcio o manganeso.

El producto de agua del primer intercambio contiene al ácido sulfúrico adicional del protón (H^+) desplazado. Luego el agua es descarbonatada para remover el dióxido de carbono formado durante el proceso de intercambio de cationes. Entonces, una resina

aniónica fuertemente básica (R′) operando en el ciclo sulfato-a-bisulfato, remueve los iones sulfato e hidrógeno durante la reacción:

$$R'SO_4 + H_2SO_4 \text{ ----- } R'(HSO_4)_2 \qquad (4.3)$$

Los iones sulfato en solución y sobre la resina son convertidos a la forma bisulfato. Esta conversión de sulfato bivalente a monovalente, provee el doble de cantidad del sulfato que va a almacenarse sobre la resina. La remoción de los sulfatos resulta en una buena calidad del agua. La regeneración en la cama de cationes es realizada con ácido clorhídrico o sulfúrico. En la regeneración de la cama de aniones, los iones bisulfato son convertidos a la forma sulfato revirtiendo la reacción de la ecuación (4.2). La adición de lechada de cal en la regeneración aumentará la velocidad de esta reacción. La inusual característica de este proceso es la remoción del sulfato en el agua alimentada por intercambio aniónico, usando solamente agua o agua con un poco de álcali como regenerante. El agua producida debe ser filtrada y clorada de acuerdo a las regulaciones de salud pública para su uso como agua potable. Los residuos del proceso de regeneración pueden tener un tratamiento antes de la descarga como se ilustra en la Figura 4.4.

El proceso Sul-Bisul puede ser usado para desmineralizar agua salobre conteniendo predominantemente aniones sulfato, con contenidos de sólidos disueltos arriba de 3000 mg/L. El agua cruda puede tener un contenido de alcalinidad cercana al 10% de la concentración total de aniones y una relación sulfato-a-cloruro de 10:1.

Las limitaciones de este proceso se centran en la baja capacidad de intercambio por la resina aniónica y su ineficiente método de regeneración. El anión de la resina puede ser regenerado por el agua cruda misma; sin embargo, esto requiere un volumen considerable de agua y toma un largo tiempo si el contenido de sulfato es bajo. La adición de un álcali barato como la cal se ha reportado que mejora la regeneración.

Uno de los problemas principales de este sistema es la disposición de estos grandes volúmenes de regenerantes. El agua debe ser suficientemente alcalina y abundante para que pueda ser usada como regenerante y entonces poder ser descargada a la corriente. Si el agua cruda no puede ser usada como un regenerante en la cama aniónica, otros álcalis deberán ser utilizados. Cuando esto se hace necesario, existen pruebas que indican cuándo el proceso puede resultar negativo en producción neta y si el proceso no es económicamente competitivo.

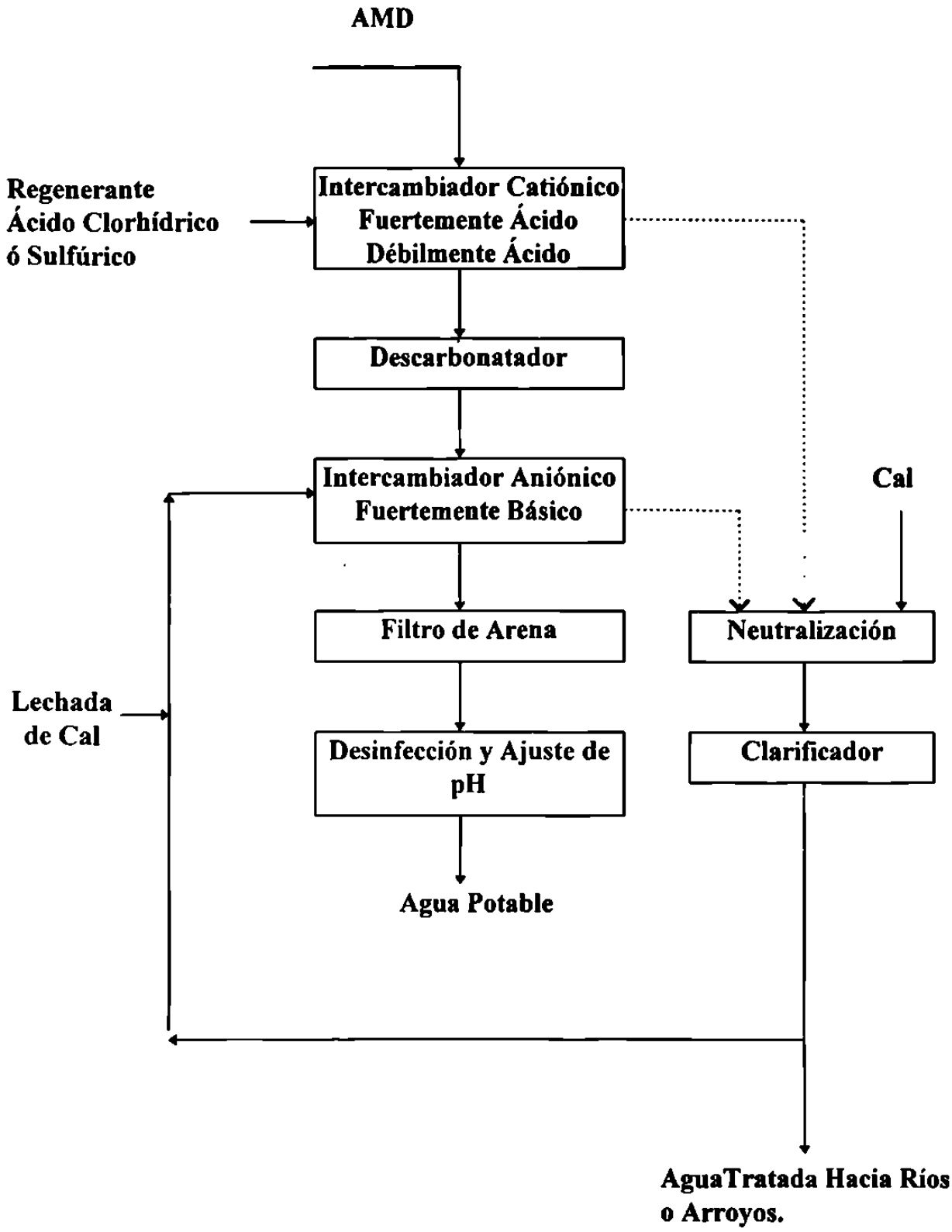


Figura 4.4. Proceso Continuo de Intercambio Iónico Sul-Bisul.

4.1.3.2.2 Proceso Modificado Desal

El proceso modificado Desal es otro proceso de intercambio iónico que ha sido investigado para el tratamiento de AMD y producir agua potable. Este proceso usa una resina aniónica débilmente básica, la cual es convertida a la forma bicarbonato para tratar el agua cruda. La resina de base débil cambia sulfatos (u otros aniones) por bicarbonatos permitiendo que los cationes pasen a través de la cama de acuerdo a la siguiente reacción:

$$MSO_4 + 2R''HCO_3 \text{ ----- } R''_2SO_4 + M(HCO_3)_2 \qquad (4.4)$$

donde R'', es el grupo de la base débil en la matriz de la resina y M es el ion metálico divalente.

La solución de metal-bicarbonato es aereada para oxidar el ion ferroso a ion férrico y purgar el dióxido de carbono gaseoso. El efluente es entonces tratado con cal para precipitar los hidróxidos de metal, sedimentándose a la vez los sólidos suspendidos, para luego filtrarse y clorarse si el agua va a ser usada como potable, como se muestra en la Figura 4.5.

El amoniaco es usado como regenerante alcalino para desplazar los sulfatos de la resina agotada. En este caso, el amoniaco es reciclado en el proceso. Es posible recuperar el CO_2 y la cal usada en el proceso por calcinación de los lodos residuales en un horno. Si esto se hiciera, los principales químicos usados en el proceso pueden ser reciclados.

El proceso modificado Desal no está limitado por sólidos disueltos o por niveles de pH. Sin embargo, grandes cantidades de dióxido de carbono son requeridos para una efectiva utilización de la resina para altos contenidos de sólidos disueltos. El proceso está limitado para aguas conteniendo concentraciones menores que 2200 mg/L de sulfatos. La limitación es que las aguas de mina contienen hierro en la forma férrica y pueden causar ensuciamiento en la cama aniónica por la precipitación del hidróxido férrico.

El regenerante residual está compuesto de una solución de sulfato de amonio. Éste es tratado con cal para formar sulfato de calcio, el cual es eliminado por filtración. El efluente filtrado es separado en un proceso de destilación donde se recupera entre un 92%-95% de amoniaco para el reuso como regenerante en la primera etapa.

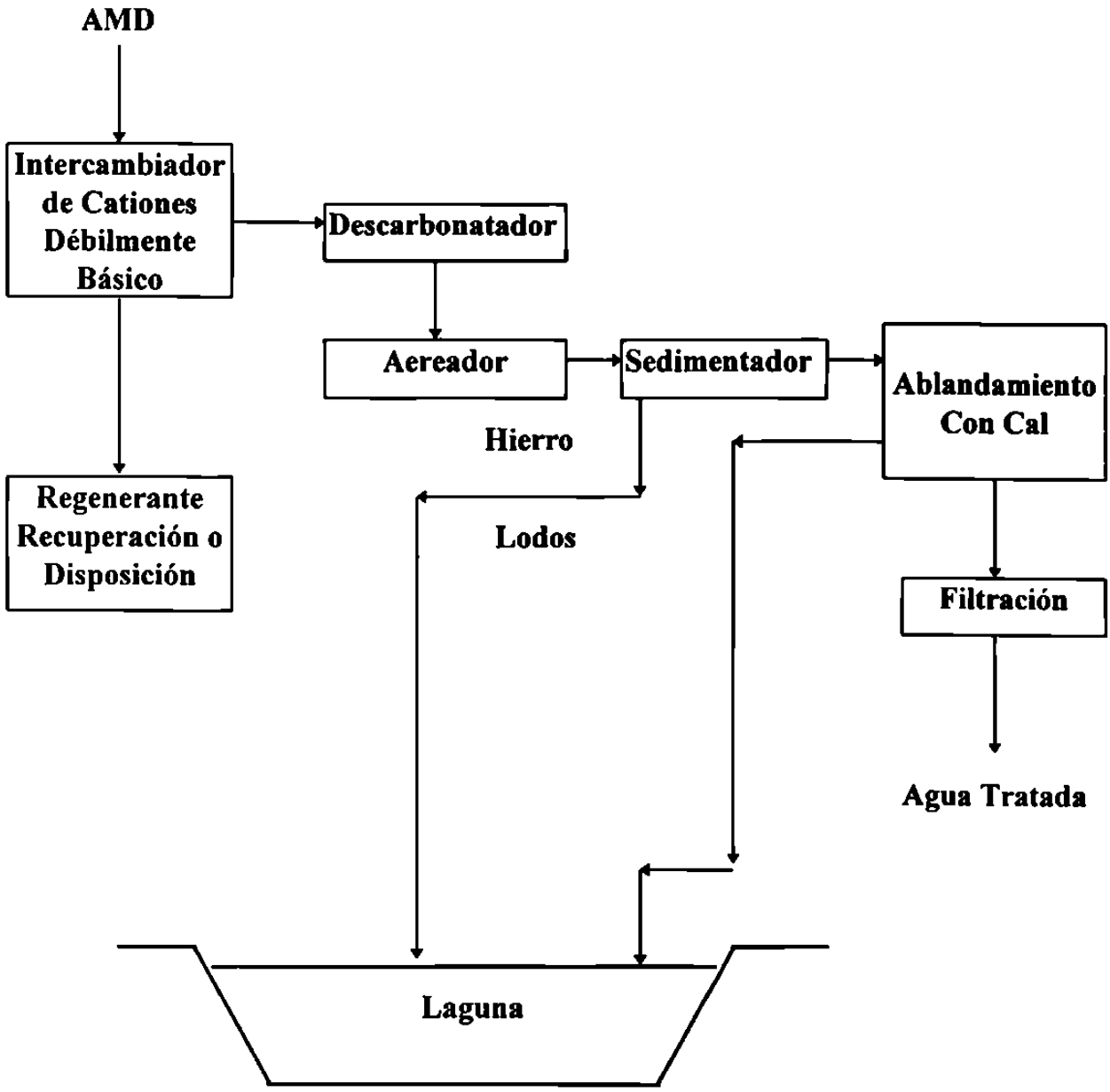


Figura 4.5. Proceso Modificado Desal.

4.1.3.2.3 Proceso de Dos Resinas

En 1972, La Culligan International Company investigó el Sistema de Dos Resinas. Este proceso ha sido investigado además por la U.S.Environmental Protection Agency.

El proceso de Dos Resinas involucra el uso de un intercambiador catiónico fuertemente ácido en la forma (H^+), siguiendo con un intercambiador aniónico débilmente básico en la forma (OH^-). En la columna catiónica los protones (H^+) son cambiados por los iones metálicos en el AMD, como se ve en la Figura 4.6.

El catión metálico removido incrementa la dosis de regenerante y los costos de operación del sistema. Se ha demostrado que se pueden reducir los costos operando el sistema consistentemente de acuerdo al uso final del producto. La concentración de metales residuales en el efluente del intercambiador catiónico puede optimizarse controlando la dosis del regenerante.

La alimentación en el intercambiador aniónico es predominántemente ácido sulfúrico, el cual es totalmente absorbido por la resina. Un intercambiador aniónico débilmente básico sólamente absorbe ácidos; éste no puede separar sales neutras. El efluente del intercambiador aniónico es alcalino, y algunos precipitados de iones de hierro y aluminio sedimentan. El efecto de la eficiencia y capacidad de esta acumulación sobre la resina aniónica puede ser controlada; Wilmoth observó que esto no tiene efectos significativos adversos en el ciclo de regeneración.

El ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico pueden ser usados para la regeneración del intercambiador catiónico. El ácido sulfúrico se prefiere porque es el de menor costo; sin embargo, puede formarse yeso con el uso de este reactivo. La concentración de H_2SO_4 debe ser limitada a un 2% en peso. El tratamiento para la disposición de ambos regenerantes es necesario.

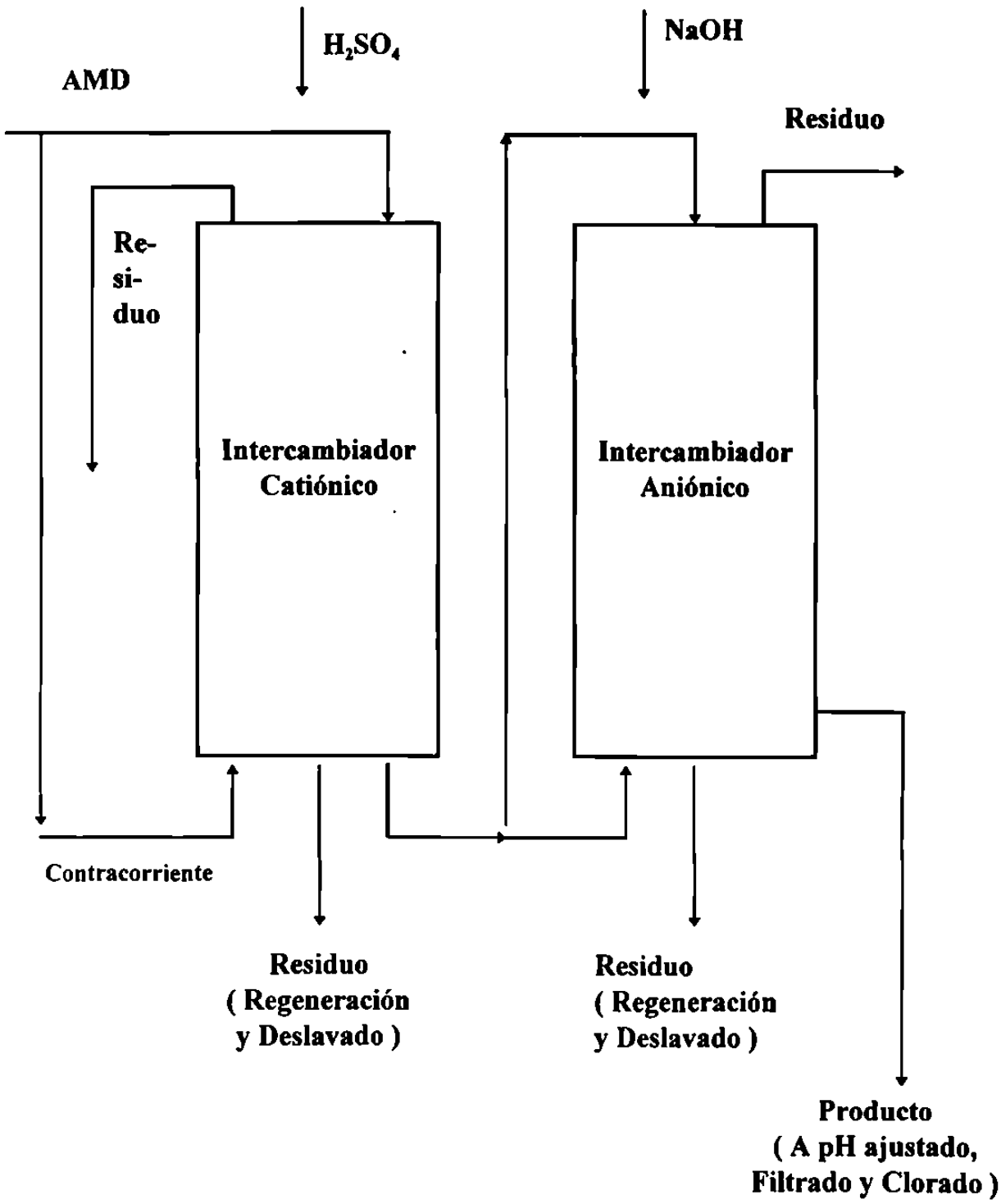


Figura 4.6. Sistema de Intercambio Iónico de Dos Resinas.

4.1.3.3 Ablandamiento Químico

El ablandamiento químico es empleado como un proceso de tratamiento para remover iones disueltos en el AMD, considerando al efluente para algún uso industrial o posiblemente como agua potable. El proceso de ablandamiento ha sido usado para disminuir la dureza (calcio, magnesio, hierro, manganeso y aluminio) de aguas municipales y puede ser adaptado para tratar drenaje ácido de mina.

Dos procesos que se consideran para potabilizar agua, son, el de cal-sosa y alúmina-cal-sosa.

4.1.3.3.1 Proceso de Ablandamiento Cal-Sosa

El proceso de ablandamiento cal-sosa ha sido ampliamente usado para remover dureza, hierro y manganeso de aguas municipales. Este proceso tiene ventajas debido a las bajas solubilidades del calcio y del magnesio, removiéndose estos cationes por sedimentación. El calcio es precipitado como carbonato de calcio gracias al incremento en la concentración del ion carbonato en el agua. El magnesio es precipitado como hidróxido de magnesio gracias al incremento en la concentración del ion hidroxilo. La cal y el carbonato de sodio son los compuestos químicos más usados para llevar a cabo estas reacciones.

Los sólidos disueltos totales en el agua no son muy afectados en este proceso. Los iones calcio y magnesio son reemplazados por los iones sodio, mientras que la concentración de sulfato permanece constante. Este proceso depende de las

concentraciones de cationes divalentes en el AMD y de la concentración final deseada en el efluente.

Para la aplicación del sistema de ablandamiento cal-sosa en drenaje ácido de mina, son utilizados los primeros cuatro procesos de la neutralización convencional con cal. Estos son; homogenización, neutralización, oxidación del hierro y remoción de sólidos. Luego, el efluente entra a un tanque de mezcla rápida para la adición de químicos en el primer proceso de ablandamiento. Esta etapa es seguida por la floculación, sedimentación, recarbonatación, filtración y cloración como se observa en la Figura 4.7.

Las funciones de neutralización y oxidación son las mismas que en el sistema típico de tratamiento de AMD: el pH es ajustado y el hierro y manganeso son removidos. La cal es adicionada para la neutralización de la acidez del drenaje de mina propiciándose la precipitación del hierro, manganeso y aluminio como hidróxidos.

La cal es adicionada también al efluente del tanque de sedimentación, como en la primera etapa de ablandamiento químico. La cal es requerida para la remoción de manganeso y magnesio, ambos en forma de hidróxidos, como se ve a continuación:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4 \qquad (4.5)$$

$$MnSO_4 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaSO_4 \qquad (4.6)$$

La alimentación de dióxido de carbono ejerce una demanda adicional de cal en esa etapa. El carbonato de sodio se utiliza para remover la dureza de calcio o sulfato de

calcio, como se ilustra en las ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7. El ion de calcio es precipitado como carbonato de calcio y el sulfato permanece en la solución.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4 \qquad (4.7)$$

El pH debe ser mantenido a 9.5 o más alto para que la precipitación ocurra.

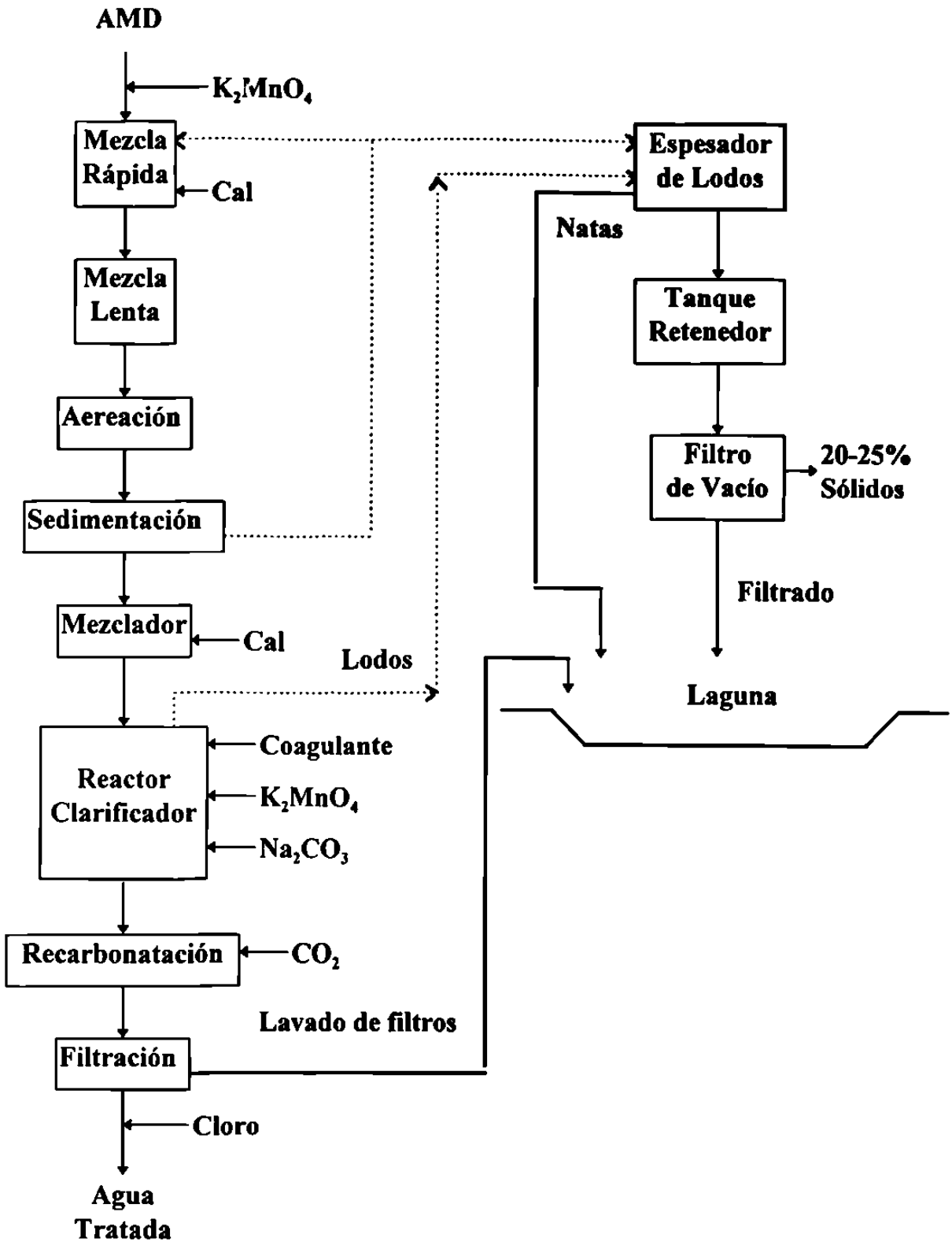


Figura 4.7. Proceso de Ablandamiento Cal-Sosa.