

**ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA EN
MEDIO ALCALINO DE UN DRENAJE ACIDO DE MINA DEL DISTRITO MINERO
DE VETAS-CALIFORNIA (SANTANDER)**

KEVIN ALEXANDER MORALES ROJAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2018

**ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA EN
MEDIO ALCALINO DE UN DRENAJE ACIDO DE MINA DEL DISTRITO MINERO
DE VETAS-CALIFORNIA (SANTANDER)**

KEVIN ALEXANDER MORALES ROJAS

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO METALÚRGICO

Director:

RAFAEL GUILLERMO ARDILA MONTERO
Ing. METALÚRGICO

Codirector:

JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS
Mg. EN INGENIERÍA CIVIL DE MINAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2018

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES de la Universidad Industrial de Santander por el préstamo del laboratorio en donde se llevaron a cabo las mediciones, así como de algunos implementos de laboratorio.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	14
1.1. OBJETIVO GENERAL	14
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	15
2.1. DRENAJE ÁCIDO DE MINA	15
2.2. TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA	16
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE	18
3.2. MODELADO Y ANÁLISIS EN EL SOFTWARE PHREEQC 2.16.04	20
3.3. ELABORACIÓN DE LA PROPUESTA CONCEPTUAL	22

3.4.	CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE ALCALINO	26
3.5.	SIMULACIÓN DE LA NEUTRALIZACIÓN EN PHREEQC	27
3.6.	ENSAYOS DE LABORATORIO	29
3.6.1.	Diseño de montajes experimentales	29
3.6.1.1.	Drenaje anóxico calizo	29
3.6.1.2.	Canal abierto calizo	31
3.6.2.	Procedimiento de toma de datos	31
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	32
4.1.	ENSAYOS PRELIMINARES	32
4.2.	ENSAYOS FINALES	35
5.	CONCLUSIONES	37
6.	RECOMENDACIONES	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización inicial del drenaje	19
Tabla 2. Caracterización de la caliza usada en el tratamiento	26
Tabla 3. Resultados pruebas Final 1 y 2 respectivamente	35
Tabla 4. Resultados análisis químicos de las muestras de los ensayos finales	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Input file</i> o entrada de datos al software PHREEQC, b) Índice de saturación de algunas fases presentes en el sistema	21
Figura 2. Vista del drenaje usado como caso de estudio en este proyecto	21
Figura 3. Resumen de tratamientos normalmente usado para DAM	24
Figura 4. <i>Input file</i> o entrada de datos al software PHREEQC	27
Figura 5. Variación del Índice de Saturación y el pH con respecto a la cantidad de calcita adicionada por litro de solución.	28
Figura 6. Montaje experimental para los ensayos de laboratorio: a) Propuesta drenaje anóxico, b) propuesta canal abierto, c) experimental drenaje anóxico, d) experimental canal abierto.	30
Figura 7. Resultados obtenidos pH vs. Tiempo [horas]: a) Prueba 1, b) Prueba 2	32
Figura 8. Resultados ensayos 3-7: a) pH vs. Tiempo- Aire, b) pH vs. Tiempo- Vacío, c) Conductividad vs. Tiempo -Aire, d) Conductividad vs. Tiempo –Vacío, e) Temperatura vs tiempo- Aire, f) Temperatura vs tiempo- Vacío.	33

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA HIDROGEOQUÍMICA EN MEDIO ALCALINO DE UN DRENAJE ACIDO DE MINA DEL DISTRITO MINERO DE VETAS-CALIFORNIA (SANTANDER)*

AUTOR: Morales Rojas, Kevin Alexander**

PALABRAS CLAVES: Drenaje acido de mina, neutralización, tratamiento, Distrito minero Vetas- California, PHREEQC

DESCRIPCIÓN: Este estudio pretende analizar y evaluar la respuesta hidrogeoquímica en medio alcalino de un drenaje acido de mina procedente del distrito minero Vetas-California en el departamento de Santander, con el fin proponer alternativas de manejo. Para su realización se obtuvo un conjunto de muestras representativas las cuales se caracterizaron químicamente. Siguiendo los lineamientos de bibliografía especializada se plantearon dos posibles tratamientos para este caso, los cuales fueron implementados en escala de laboratorio y modelados conceptualmente con la ayuda del software PHREEQC 2.16.04. Los resultados obtenidos evidenciaron que el tratamiento del drenaje anóxico (es decir, el que permitía la presencia de poco oxígeno durante el proceso) logra realizar la neutralización más rápidamente, además cuenta con la ventaja de que brinda una solución práctica pues no se presentó pasivación del lecho por recubrimiento; sin embargo, no se descartó el canal abierto calizo (tratamiento que no limita la presencia de oxígeno) como posible método de neutralización usado en minas que pueden ser monitoreadas y a las cuales se les puede renovar agente alcalino frecuentemente. Las alternativas ensayadas en el presente estudio se proyectan como viables para el manejo práctico de los drenajes ácidos de mina.

* Proyecto de grado Modalidad: Proyecto de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ing. Rafael Guillermo Ardila Montero. Codirector: Mg. Julio Elías Pedraza Rosas

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS AND ASSESMENT OF THE HYDROGEOCHEMICAL RESPONSE IN ALKALINE-MEDIA OF AN ACID MINE DRAINAGE FROM THE MINING DISTRICT VETAS-CALIFORNIA (SANTANDER) *

AUTHOR: Morales Rojas, Kevin Alexander**

KEYWORDS: Acid mine drainage, neutralization, treatment, mining district Vetas-California, PHREEQC

DESCRIPTION: The present work aims analyze and assess the hydrogeochemical response in alkaline-media of an acid mine drainage from the mining district Vetas-California (Santander), pursuing management alternatives and practical mitigation. For the realization was necessary to get a set of representative samples of the specific area of study, which were chemically-characterized. Following the guidelines given in the specialized bibliography was proposed two possible alternatives for this case, which were tested at bench-scale and conceptually modeled making use of the capabilities of the software PHREEQC 2.1604. Results have evidenced that the anoxic treatment (i.e. which allows low content of oxygen in the process) achieved the neutralization faster, also account with the advantage that it offer a practical solution, since passivation-coat was not evidenced on the limestone particles; however, limestone open-channel was not rejected (treatment that doesn't limit the oxygen presence) as possible neutralization method, implemented in operations that can be monitored and where the replacement of alkaline agent can be replaced easily. The alternatives proposed in the present work can be implemented for the practical management of acid mine drainages.

* Degree project modality: Research project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Ing. Rafael Guillermo Ardila Montero. Coadviser: Mg. Julio Elías Pedraza Rosas

INTRODUCCIÓN

Uno de los temas en el ámbito minero-ambiental de mayor relevancia y atención parte de compañías mineras e instituciones ambientales sobre las distintas labores de exploración y explotación minera, radica en la generación de drenajes ácidos de mina. Tales drenajes se caracterizan principalmente por tener bajos valores de pH y variables concentraciones de sulfatos y metales. Los drenajes ácidos de mina (DAM) son aquellas aguas que se acidifican cuando tienen contacto con material expuesto, procesado o extraído consecuencia de actividades mineras.

Los DAM resultan principalmente de la disolución de sulfuros metálicos, en muchos de los casos de FeS_2 (Pirita) y su posterior oxidación a ácido sulfúrico. La oxidación de la pirita resulta de su exposición al agua y oxígeno, que se puede presentar en condición natural, sin relación alguna con actividades mineras. Prueba de ello es la existencia de monteras de oxidación, formadas por la progresiva oxidación de las masas de sulfuros más cercanos a la superficie. Por otro lado, mediante excavaciones mineras (*open pit* o túneles) se exponen las masas de sulfuros a la acción del oxígeno y del agua. Otra de las fuentes generadoras de drenajes ácidos de mina son las escombreras o botaderos, los cuales presentan una granulometría heterogénea.

Tomando como caso base muestras representativas procedentes del Distrito Minero Vetas-California, en el presente trabajo se analizó y evaluó la respuesta hidrogeoquímica de las mismas, al estar en contacto con un medio alcalino como es la roca caliza, considerando las condiciones particulares del mismo y extractando la información necesaria para plantear alternativas conceptuales de manejo y mitigación.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Analizar y evaluar la respuesta hidrogeoquímica en medio alcalino de un Drenaje Acido de Mina del distrito minero de Vetas-California (Santander).

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

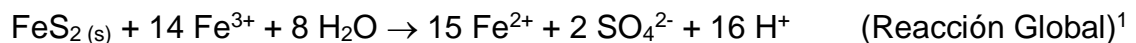
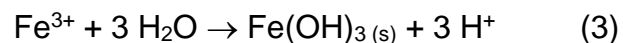
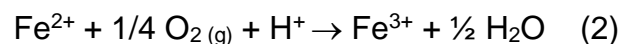
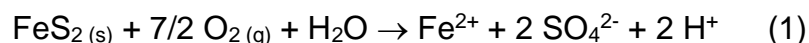
- Simular mediante el software PHREEQC 2.16.04 las posibles especies en solución que precipitan dadas las condiciones ambientales de la región para determinar el tipo y la cantidad de agente alcalino que se debe agregar para llevar a cabo el proceso de neutralización.
- Elaborar una propuesta conceptual que permita desarrollar un modelo a escala del diseño de los equipos a implementar para el proceso de neutralización.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Ocurre como consecuencia de la oxidación de minerales sulfurosos tales como la pirita, pirrotita, marcasita, entre otros, los cuales al quedar expuestos a ambientes ricos en agua, oxígeno y bacterias aceleran la formación de los drenajes ácidos. Nordstrom y Alpers (1999) describen que el proceso de oxidación de la pirita es el principal responsable de la formación de aguas ácidas. Aspectos relacionados con las condiciones geoquímicas del terreno son de suma importancia puesto que influyen en la producción de acidez, algunos de ellos son: el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución de la pirita. La velocidad de reacción también es una variable a tener en cuenta ya que, si el proceso es lento, el efecto que este genera será despreciable; por el contrario, si este parámetro es muy rápido el problema será mayor aumentando así la contaminación del entorno.

Las principales reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones:



¹ Nordstrom, D. y Alpers, C. Geochemistry of acid mine Waters. Citado por ZUBITUR, Leire, Diseño, construcción y evaluación de un sistema en columna a escala de laboratorio para tratar aguas ácidas de minas. Trabajo de grado Ingeniería del Terreno. Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, 2004. p. 11

Un drenaje ácido se caracteriza por tener como anión principal el SO_4^{2-} y como cationes mayoritarios el Fe, Mn y Al. Hay ciertas especies que son más reactivas que otras; por ejemplo, la marcasita (presenta la misma fórmula química que la pirita, pero difieren en cuanto a su estructura cristalina), es muy inestable y por ende puede generar más rápido la producción de aguas ácidas. La caracterización del drenaje ácido permite identificar las especies presentes en solución, con el fin de analizar bajo las condiciones propias del terreno cuáles precipitan y así saber qué método de neutralización utilizar para garantizar que el drenaje cumpla con los criterios de aceptación establecidos en las normas ambientales².

2.2. TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

El objetivo principal de los métodos o técnicas empleadas para el tratamiento de los drenajes ácidos de mina consiste en la disminución de la acidez, la precipitación de metales pesados y la eliminación de sólidos contaminantes en suspensión. En general, existen dos tipos de métodos de tratamiento para este tipo de drenajes: los activos y los pasivos.

Los sistemas de tratamiento pasivo se definen como la mejora de la calidad del agua mediante el empleo de fuentes energéticas derivadas de procesos naturales (energía solar, fotosíntesis, energía metabólica, fuerzas gravitatorias, etc.) en sistemas que no demanden un mantenimiento frecuente para operar eficazmente.³ El tratamiento pasivo de un drenaje ácido tiene mayor eficacia cuando se trata de pequeños caudales, como los que se presentan en las minas abandonadas. Entre los métodos de tratamiento pasivo que podrían aplicarse, se encuentran los humedales artificiales, los drenajes anóxicos, balsas orgánicas y para lagos mineros los

²ADUVIRE, Osvaldo. Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. España. 2006. p. 1

³ POSADA, Luz. Estudio de las principales Técnicas de remediación de efluentes contaminados por drenajes ácidos de minas de Oro en Colombia. Trabajo de grado Especialización en Química Ambiental. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011. p. 53

bioprocesos anaerobios.⁴ Por otra parte, los métodos activos se caracterizan por requerir fuentes artificiales de energía y/o reactivos químicos para mejorar la calidad del agua y las condiciones cinéticas del sistema.⁵

Los medios alcalinos que se emplean para estos tratamientos también se evalúan con el fin de garantizar su máxima efectividad, normalmente suele utilizarse cal o piedra caliza dado su costo y facilidad de adquisición. Para el caso del tratamiento con cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resulta útil en sistemas que presentan una alta acidez. Debido a su naturaleza hidrófoba se requiere de un dispositivo de agitación para conseguir una mezcla homogénea con el agua a tratar; sin embargo, los lodos que se obtienen solicitan una manipulación adecuada dada su naturaleza. Por otro lado, el tratamiento con piedra caliza es más fácil en cuanto a su manipulación, pero presenta una baja solubilidad, además tiene el inconveniente de que su efectividad se pueda ver afectada por el recubrimiento que adquiere como consecuencia de los metales disueltos en la solución que tienden a adherirse a la superficie de la piedra caliza cuando el tratamiento se realiza en presencia de oxígeno.⁶

El montaje experimental que se realiza a nivel de laboratorio varía según el medio alcalino, las condiciones ambientales y las concentraciones de las especies presentes en el agua a tratar. Los procedimientos para neutralizar drenajes ácidos de minas consisten básicamente en construir sistemas de lechos o humedales dentro de los cuales se deposita el material alcalino y se hace fluir cierto volumen de la solución ácida.

⁴CRAVOTTA, Charles. New method to estimate size and longevity of anoxic limestone drains. USA: United States Geological Survey, 2002

⁵ POSADA. Op. cit., p. 58

⁶ LOTTERMOSER, Bernd. Mine Wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Australia: Springer, 2010. Cap. 3, p. 119

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE

Se realizó una caracterización del drenaje de acuerdo con los siguientes métodos: metales mediante espectroscopia de emisión óptica SM3120B/SM3030F, sulfatos a través de un turbidímetro SM4500, sólidos totales por gravimetría SM2540B y se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 1. Considerando estos resultados y de acuerdo con la clasificación propuesta por Ficklin et al. 1992 y Plumlee et al., 1999⁷ (Ver Anexo A) se dedujo que el drenaje usado para este estudio está cercano al límite de los drenajes ácidos, entre bajo y alto contenido de metales (Aproximadamente 3000 µg/l), valor que se obtiene de las concentraciones de aluminio, cobre, hierro, magnesio, manganeso y zinc; el cual es considerado bajo comparado con drenajes típicos, cuyas concentraciones pueden alcanzar cantidades superiores a 1'000.000 µg/l. Cabe resaltar la baja o inexistente presencia de metales como cadmio, cromo, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo y arsénico, los cuales no fueron detectados por el método analítico de cuantificación.

La Tabla 1 también indica que el caudal medio del sistema es 0.003 l/s≈ 259,2 l/día lo cual lo ubica como un drenaje de muy bajo caudal.

⁷ LOTTERMOSER, Op. Cit., p. 128

Tabla 1. Caracterización inicial del drenaje

PARÁMETROS	UNIDADES	CASO ESTUDIO
pH	Unidades	3.36-3.5
TEMPERATURA	°C	19.5-20.2
OXIGENO	mg/l	6.3-6.5
CONDUCTIVIDAD	μS/cm	247-297
CAUDAL	l/s	0.0029-0.0031
POTENCIAL REDOX	mV	224.3
ACIDEZ	mg CaCO ₃ /l	42
ALCALINIDAD	mg CaCO ₃ /l	<0.5
CIANURO DISOCIABLE	mg CN ⁻ /l	<0.005
CIANURO TOTAL	mg CN ⁻ /l	<0.005
CLORUROS	mg Cl ⁻ /l	2.6
DBO 5	mg O ₂ /l	23
DQO	mg O ₂ /l	63
NITRÓGENO TOTAL	mg N/l	<5.16
SOLIDOS DISUELTOS	mg SDT/l	206
SOLIDOS SUSPENDIDOS	mg SST/l	5.2
SOLIDOS TOTALES	mg ST/l	226
SULFUROS	mg S ⁻² /l	1.3
NITRITOS	mg NO ₂ /l	106
SULFATOS	mg PO ₄ /l	106
ALUMINIO TOTAL	mg/l	0.382
CADMIO TOTAL	mg/l	<0.002
COBRE TOTAL	mg/l	0.079
CROMO TOTAL	mg/l	<0.0026
HIERRO TOTAL	mg/l	0.422
MAGNESIO TOTAL	mg/l	0.239
MERCURIO TOTAL	mg/l	<0.00027
MOLIBDENO TOTAL	mg/l	<0.0029
NÍQUEL TOTAL	mg/l	<0.0022
PLATA TOTAL	mg/l	<0.0004
PLOMO TOTAL	mg/l	<0.004
ARSÉNICO TOTAL	mg/l	<0.01
MANGANESO	mg/l	1.09
ZINC	mg/l	2.1

Fuente: Caracterización hecha por SGS LABORATORIOS

3.2. MODELADO Y ANÁLISIS EN EL SOFTWARE PHREEQC 2.16.04

Teniendo en cuenta los resultados enunciados anteriormente se procedió a realizar un ejercicio de análisis en el software PHREEQC 2.16.04, el cual ejecuta cálculos de especiación química en módulos que se ensamblan de acuerdo con el problema que se quiera simular y a los resultados deseados. En este caso se usó el módulo *SOLUTION* para definir la composición del drenaje ya que éste es una solución líquida. Este módulo determina termodinámicamente la distribución de especies y la estabilidad de diferentes fases en la solución mediante el índice de saturación. Se ingresaron en dicho módulo los datos más relevantes de la caracterización química (de acuerdo con la nomenclatura definida por el software) mostrados en la Tabla 1; posteriormente se usó el módulo *SELECTED_OUTPUT* para escoger algunos datos que al ejecutar la simulación son exportados a un archivo de texto el cual facilita el manejo de los mismos en operaciones siguientes. Finalmente se adicionó el módulo *END* para definir la finalización de la simulación. Los datos obtenidos tendrán validez únicamente cada vez que se ejecute la simulación, ya que al correrla nuevamente se recalcularán todos, si no se modifica el módulo *SOLUTION* los valores serán iguales a los obtenidos en anteriores simulaciones, pero siempre que se modifiquen los datos en este módulo los valores serán diferentes de acuerdo con las condiciones termodinámicas del sistema introducido.

Los datos ingresados en el software para este caso de estudio se pueden apreciar en la Fig. 1.a. Posterior a la ejecución de la simulación se obtuvieron los resultados del cálculo de los índices de saturación, los cuales se pueden observar en la Fig. 1.b., de los cuales cabe resaltar el valor de los índices del dióxido de carbono, la hematita y la goethita; lo que indica la posibilidad termodinámica que hay de que se formen dichas fases en el drenaje en condiciones naturales y estaría relacionado con la coloración que se evidencia en la Fig. 2.a, característica de los DAM.

Figura 1. *Input file* o entrada de datos al software PHREEQC, **b)** Índice de saturación de algunas fases presentes en el sistema

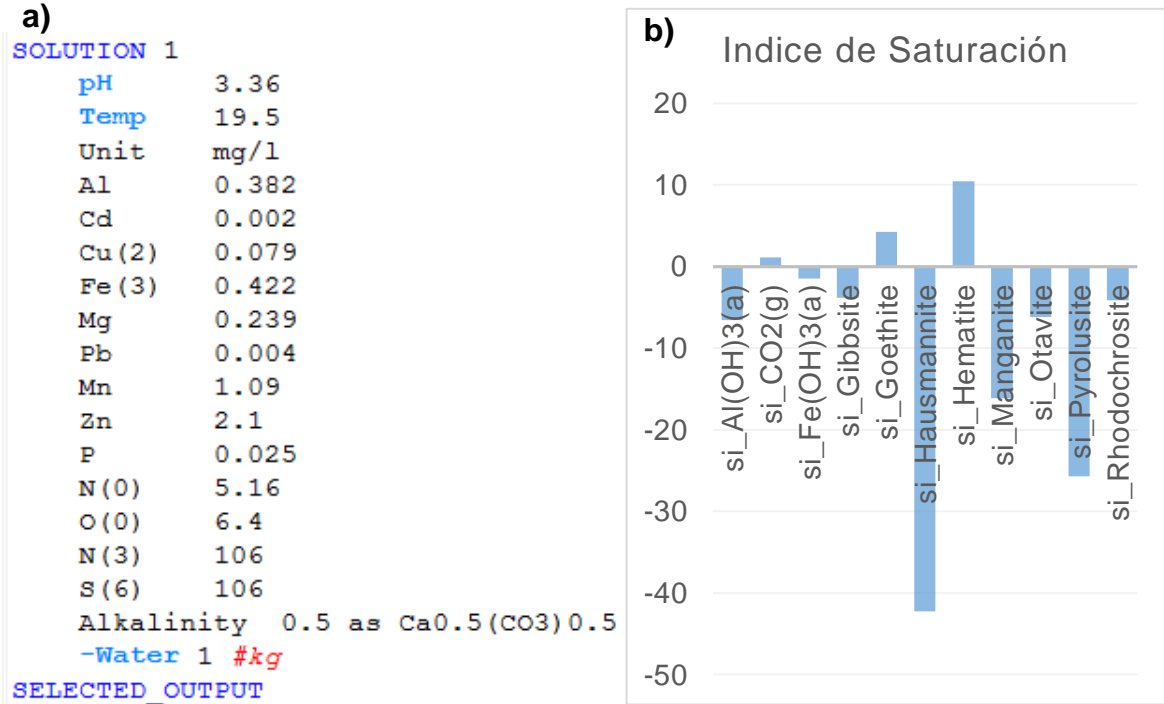
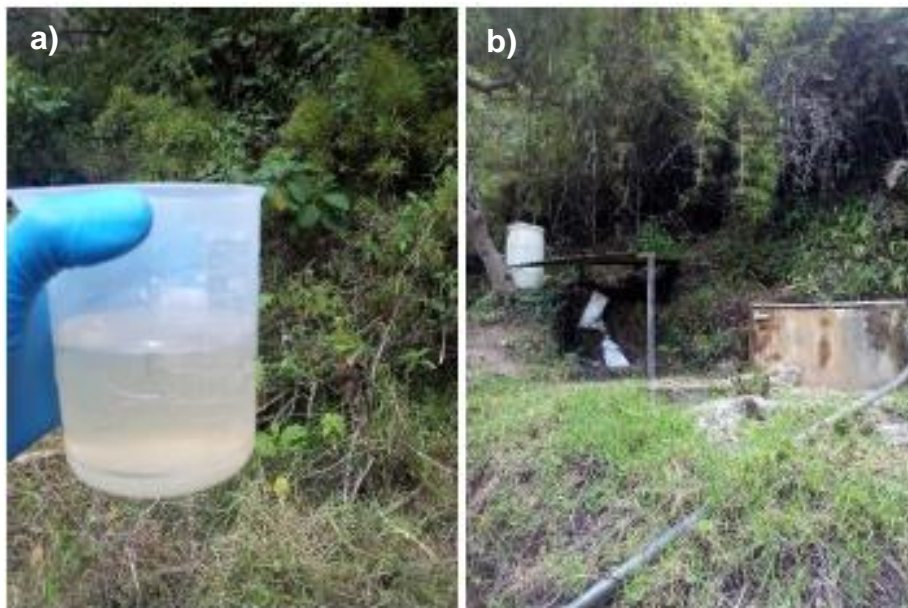


Figura 2. Vista del drenaje usado como caso de estudio en este proyecto:

a) Muestra, **b)** Plano general



3.3. ELABORACIÓN DE LA PROPUESTA CONCEPTUAL

Son muchos los factores que se deben tener en cuenta a la hora de elegir el tratamiento óptimo para un drenaje ácido de mina, como se comentó anteriormente los objetivos fundamentales de estos tratamientos son la disminución de la acidez, la precipitación de metales pesados y la eliminación de sólidos contaminantes en suspensión. Esto se puede lograr de muchas formas, sin embargo, un buen punto de partida para diseñar el tratamiento es decidir ¿Qué tipo se debe aplicar (activo o pasivo) ?, según estudios del Departamento de Industria, Turismo y Recursos de Canberra, Australia, teniendo en cuenta las condiciones de flujo y la acidez del drenaje se puede predecir el tipo de tratamiento que se debe realizar y la cantidad de CaCO_3 /día que se debería agregar en un diseño adecuado⁸, según eso los métodos pasivos son los que presentan mejores resultados con un drenaje como el de estudio que tiene bajo caudal (0.0034 l/s) y acidez moderada (42 mg CaCO_3 /l).

De los métodos pasivos más ampliamente usados son los canales abiertos de caliza, los drenajes anóxicos de caliza, los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad, los humedales tanto aerobios como anaerobios y diversas combinaciones de ellos, entre algunos otros; lográndose en todos aumentar el pH y disminuir la cantidad de metales disueltos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, en este caso, como en los de muchas otras minas del Distrito Vetas-California, el área superficial que ocupa el tratamiento es un factor fundamental para la elección del mismo, ya que por la topografía escarpada de la zona normalmente las bocas de las minas se encuentran sobre el borde de las montañas varios metros arriba del nivel del valle, contando con muy poco espacio para la disposición del tratamiento.

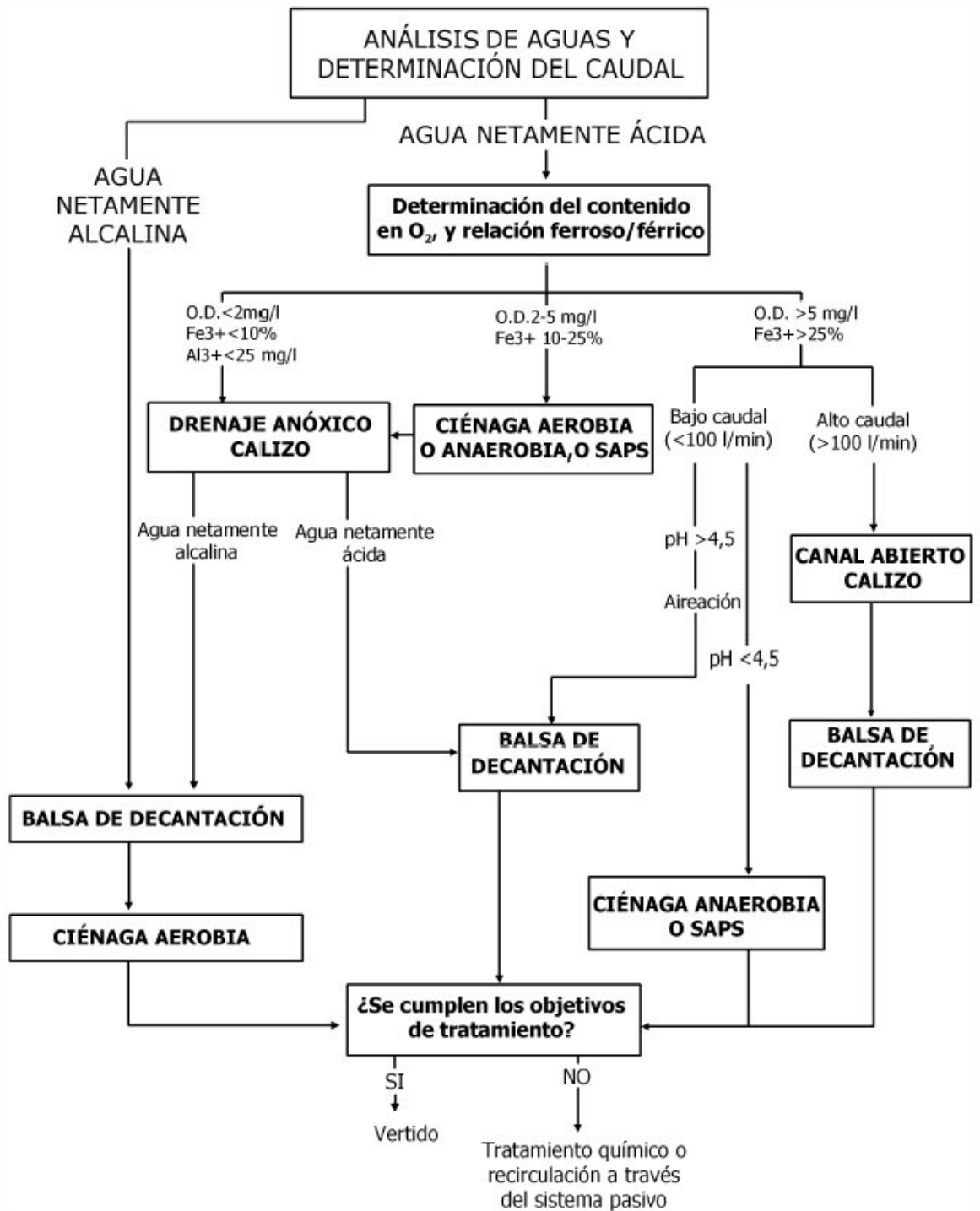
⁸ DEPARTAMENTO DE INDUSTRIA, TURISMO Y RECURSOS, CANBERRA, Managing acid and metalliferous drainage. Leading Practice Sustainable Development Program for the Mining Industry. Citado por LOTTERMOSER, Bernd. Mine Wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Australia: Springer, 2010. Cap. 3, p. 186

Aduvire O. plantea un diagrama como resultado del trabajo de otros investigadores como Skousen et al. (1994 y 1998), Watzlaf e Hyman (1995) y Hedin (1997) que sirve como modelo, para realizar el proceso de selección del tipo y secuencia de tratamientos pasivos, más adecuado para un sistema de acuerdo con las características químicas del drenaje de mina a tratar⁹, dicho diagrama se presenta en la Fig. 3. Allí se plantean los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad y los humedales anaerobios (agua acida, OD>5 mg/l, caudal<100 l/min) como las dos alternativas más válidas para el tratamiento, sin embargo, las características del terreno no permiten que ninguno de estos métodos sea usado debido a la superficie y a la dimensión de los canales requeridos, por lo cual es necesaria una solución diferente a las que se esperarían normalmente en estos casos.

Generar un medio anaerobio (como en los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad, drenajes anóxicos calizos y humedales anaerobios) es lo más recomendado en este tipo de drenajes (OD>5 mg/l), debido a la probabilidad de precipitación de los metales disueltos, lo que puede disminuir la reactividad del agente neutralizante, esto es sumamente importante a la hora de diseñar tratamientos de por ejemplo minas abandonadas; ya que en éstos no se tiene la posibilidad de verificar el buen funcionamiento ni de renovar reactivos cada cierto tiempo, sino que se busca una solución a largo plazo que ayude a disminuir gradualmente el impacto del drenaje en la zona con el no vertimiento de aguas contaminadas a los afluentes hídricos. De éstos, el tratamiento que menos área superficial requiere para su montaje es el drenaje anóxico calizo, sin embargo, presenta la dificultad de que se recomienda para DAM con bajo oxígeno disuelto (OD<2 mg/l), lo que implica que, en este caso, para poder aplicar este método se debería realizar una desoxigenación a la solución.

⁹ ADUVIRE, Osvaldo. Drenaje acido de mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. España. 2006. p. 113

Figura 3. Resumen de tratamientos normalmente usado para DAM



Fuente: Drenajes ácidos de mina, generación y tratamiento, ADUVIRE O. Pag. 111

Sin embargo, si la zona donde se produce el drenaje está a cargo de una entidad que se pueda hacer cargo de la remediación del mismo se facilita la selección del nuevo método debido a que la pasivación que se da por la precipitación de los metales disueltos puede ser contrarrestada ya sea renovando o limpiando el reactivo. Si se diera un caso así, se podría usar también un método aerobio, entre los cuales se encuentran principalmente los canales abiertos de caliza y los humedales aerobios. Los humedales aerobios requieren una superficie grande y sirven principalmente para disminuir la cantidad de metales disueltos, pero no tanto para aumentar el pH, normalmente son enlazados con un tratamiento específico para esto ya sea un drenaje anóxico o un canal abierto calizo¹⁰, razón por la cual en vez de enlazar dos métodos que ocuparían un amplio espacio se propone mejor usar los canales abiertos que pueden lograr el tratamiento usando un espacio menor.

Se tienen, por tanto, dos métodos que pueden ser usados en la neutralización de acuerdo con la situación: los drenajes anóxicos calizos y los canales abiertos calizos. Ambos métodos son similares, básicamente consisten en canales que se llenan con roca caliza y a través de los cuales se hace pasar la solución, al finalizar el tratamiento se logra en ambos el aumento del pH y son efectivos ante la presencia de aluminio, con la diferencia de que en los drenajes anóxicos los metales disueltos no precipitan debido a la baja presencia de oxígeno, mientras que en los canales abiertos ya que hay más oxígeno lo más común es que se dé esa precipitación y con ello se forme una capa sobre la roca que haga que la efectividad del tratamiento se pierda con el tiempo; este método es también efectivo ante la presencia de hierro.¹¹

¹⁰ ADUVIRE. Óp. Cit., p. 97

¹¹ LOTTERMOSER, Óp., Cit., p. 184

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE ALCALINO

Ambos métodos propuestos requieren roca caliza como agente alcalino. Se realizó la caracterización de la roca disponible para los ensayos de laboratorio mediante Difracción de Rayos X, en un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci del Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, los resultados obtenidos se pueden evidenciar en la Tabla 2. La roca tiene 96.84 % de calcita y algunas otras fases en muy poca cantidad (<3.5%), lo cual es positivo debido a que la calcita es la fase que hace posible el proceso de neutralización, esto se verá reflejado operacionalmente como gran cantidad de agente neutralizante con la misma cantidad de roca incluida en un sistema en comparación con otra roca que tenga más impurezas.

Tabla 2. Composición mineralógica de la caliza usada en el tratamiento

Fase Cristalina	Nombre	Cantidad
Si O ₂	Cuarzo	2.20 %
Ca (C O) ₃	Calcita	96.84 %
K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (O H) ₂	Moscovita	NC
Al ₂ (Si ₂ O ₅) (O H) ₄	Caolinita-1A	NC
Fe S ₂	Pirita	NC
Fe ₂ O ₃	α - Hematita	NC
Ca Mg _{0.32} Fe _{0.68} (C O ₃) ₂	Ankerita	0.96 %
Mg _{5.0} Al _{0.76} Cr _{0.23} Al _{0.96} Si _{3.04} O ₁₀ (O H) ₆	Clinocloro	NC

Fuente: Resultados entregados por el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander

3.5. SIMULACIÓN DE LA NEUTRALIZACIÓN EN PHREEQC

Un procedimiento muy similar al descrito en el Numeral 2.2, en donde se ilustraba la situación inicial del drenaje, se realizó para simular la neutralización y es mostrado en la Fig. 4. Para iniciar se agregó el módulo *SOLUTION* con el fin de definir los parámetros originales del drenaje, posteriormente se usó *REACTION* para adicionar gradualmente calcita a la solución y para finalizar se agregó el módulo *USER_GRAPH*, en él se definieron los parámetros necesarios para la elaboración de la Fig. 5

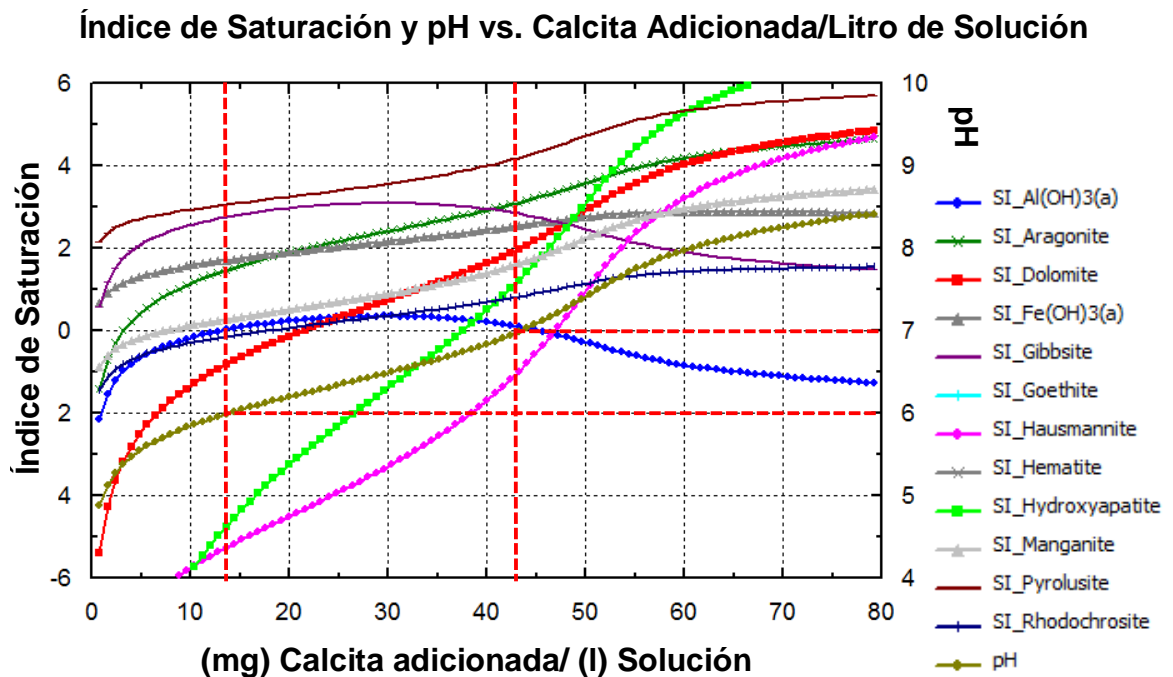
Figura 4. *Input file* o entrada de datos al software PHREEQC

```
SOLUTION 1
    pH      3.36
    Temp    19.5
    Unit     mg/l
    Al      0.382
    Cd      0.002
    Cu(2)   0.079
    Fe(3)   0.422
    Mg      0.239
    Pb      0.004
    Mn      1.09
    Zn      2.1
    P        0.025
    N(0)    5.16
    O(0)    6.4
    N(3)    106
    S(6)    106
    Alkalinity 0.5 as Ca0.5(CO3)0.5
    -water 1 #kg
REACTION
    Calcite      1
    800 mmoles in 100 steps
```

La Fig. 5 muestra la variación del índice de saturación y el pH con respecto a la cantidad de calcita adicionada al sistema. Se puede concluir de esta simulación al

observar la curva dorada correspondiente al pH que se necesitan aproximadamente 14 mg de reactivo por litro de solución a tratar para que el pH suba hasta 6 y cerca de 29 mg más (43 en total) para que alcance un valor de 7. Las fases incluidas en la Fig. 5 fueron todas las que al ejecutar la simulación presentaron en algún momento un Índice de Saturación positivo, lo que indica la existencia de la probabilidad termodinámica de que se formen, de estas 12 fases, a pH 6 las únicas que no se pueden formar son la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), la hausmanita (Mn_3O_4) y la rodocrosita (MnCO_3), mientras que a pH 7 únicamente la hausmanita permanecería en solución. Vale la pena resaltar que varias de estas fases son óxidos u hidróxidos de algunos metales disueltos en solución, entre ellas tenemos gibbsita, goetita, hausmanita, hematita, manganita y pirolusita, algunas otras son carbonatos y fosfatos tales como aragonita, dolomita, hidroxiapatita y rodocrosita.

Figura 5. Variación del Índice de Saturación y el pH con respecto a la cantidad de calcita adicionada por litro de solución.



3.6. ENSAYOS DE LABORATORIO

Luego de haber escogido los drenajes anóxicos y los canales abiertos calizos como los métodos a ensayar se modelaron experimentalmente así:

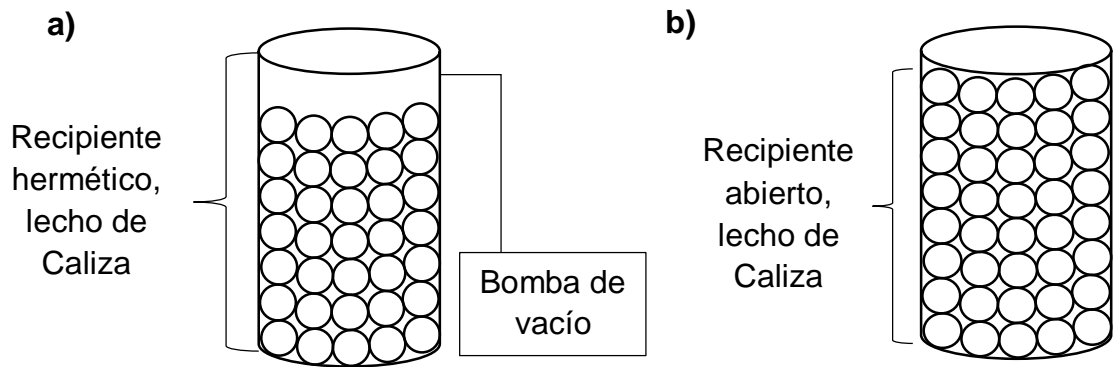
3.6.1. Diseño de montajes experimentales

3.6.1.1. Drenaje anóxico calizo. Para poder llevar a escala de laboratorio dicho experimento se debía realizar primero la desoxigenación del drenaje debido a la alta concentración de oxígeno disuelto que presentaba, inadecuada para aplicar este tratamiento. Esta desoxigenación se puede hacer ya sea llevando hasta ebullición la solución, método que es inviable debido a los altos costos que puede representar de acuerdo con el volumen a tratar; o aplicando vacío hasta sustraer las moléculas de oxígeno dispersas en la solución. Se optó por esta segunda forma, ya que se conoce de procesos extractivos en los que se aplican técnicas de este mismo tipo a nivel industrial como en el Proceso de Merrill-Crowe de precipitación de oro en soluciones cianuradas, en el cual la desoxigenación se debe realizar para que las etapas subsiguientes del proceso se lleven a cabo con total efectividad.

Se requería entonces un recipiente capaz de soportar la presión interna que le iba al generar el vacío, pero que a su vez brindara la posibilidad de observar los procesos que se llevaban a cabo en su interior (Fig 6.a). Se analizaron las posibilidades y se decidió diseñar un reactor usando un cilindro de gas de refrigeración. Para este experimento se dispuso de forma invertida a la normal de uso (Fig. 6.c) y se le hizo una apertura en la parte superior con el fin de permitir la adición de la caliza y el drenaje. Se aplicó sobre el borde un sellante de silicona que facilita el sellado hermético que se debe alcanzar para generar vacío, sobre éste se posicionaba una lámina de acrílico transparente de 4 mm de espesor (que permitía observar el interior). Al tener dispuesto el montaje como se describió anteriormente, se encendía la bomba de vacío y debido a la presión ejercida por el aire al salir el

sistema se sellaba casi que automáticamente. La roca para estos tratamientos debía tener entre 4 y 10 cm de diámetro.¹²

Figura 6. Montaje experimental para los ensayos de laboratorio: **a)** Propuesta drenaje anóxico, **b)** propuesta canal abierto, **c)** montaje experimental drenaje anóxico, **d)** montaje experimental canal abierto.



¹² Aduvire, Óp. Cit., p. 109

3.6.1.2. Canal abierto calizo. El reactor propuesto fue una columna que contuviera un lecho de caliza (Fig. 6.b) con la misma granulometría del caso anterior para permitir la comparación entre los resultados que se iban a dar en cada caso. En el laboratorio se usó una probeta de 2000 ml (Fig. 6.d).

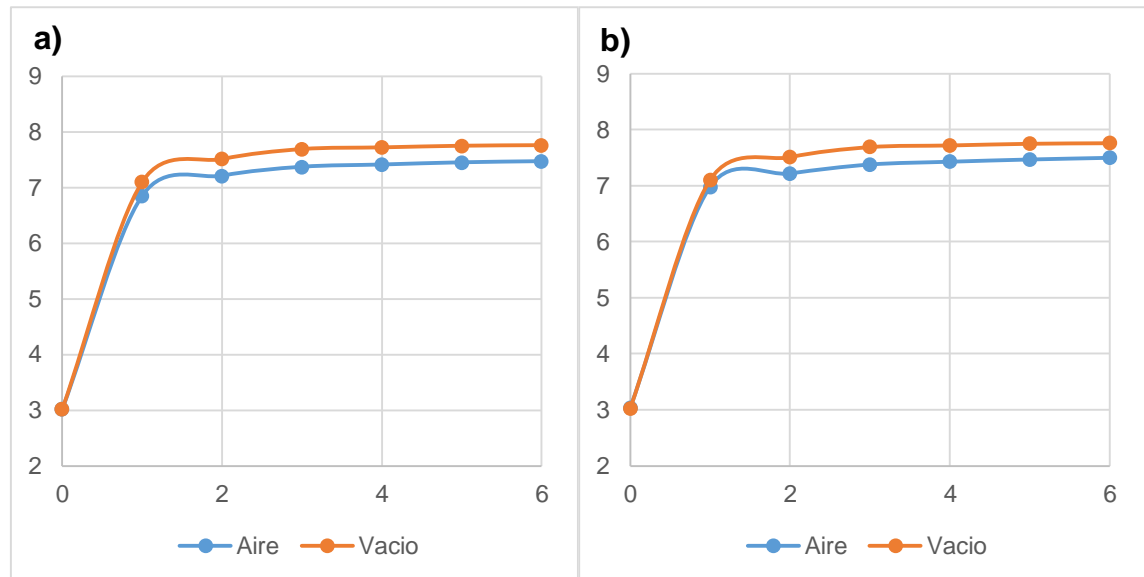
3.6.2. Procedimiento de toma de datos. Se midió pH ($\pm 0,01$), conductividad (± 1 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]) y temperatura ($\pm 0,1$ [$^{\circ}\text{C}$]) con un equipo multiparámetro *Handly lab multi 12* marca *Scott instrumets*. Los ensayos fueron realizados en varias etapas, de acuerdo con eso fueron definidos los tiempos para la toma de muestras. En este caso el pH fue usado como una medida de la efectividad del tratamiento, debido a que es el principal parámetro por modificar en este drenaje, la conductividad como indicador de la cantidad de solidos disueltos y la temperatura como referencia de la validez de las dos medidas anteriores, ya que variaciones de ± 3 $^{\circ}\text{C}$ pueden significar una diferencia considerable a la hora de evaluar las mediciones de un mismo ensayo, puesto que al variar por encima de esos rangos también pueden variar la conductividad y el pH.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. ENSAYOS PRELIMINARES

Los ensayos 1 y 2 buscaban dar una idea general de la capacidad de neutralización de la caliza para el drenaje de este caso de estudio, en ellos se tomó referencia solo del pH cada hora durante 6 horas, los resultados se presentan en la Fig. 7.

Figura 7. Resultados obtenidos pH vs. Tiempo [horas]: **a)** Prueba 1, **b)** Prueba 2.



De acuerdo con los resultados de la Fig. 7, se observó que con una hora de tratamiento se podría hacer efectiva la neutralización (alcanzar un pH cercano a 7), razón por la cual se decidió realizar los ensayos del 3 al 7 para detallar la región de la curva de neutralización hasta los 90 minutos, ya que es en ese intervalo (0 a 90 minutos) dónde se da el cambio más drástico. Para estos ensayos se realizaron mediciones cada 15 minutos de pH, conductividad y temperatura (Fig. 8).

Figura 8. Resultados ensayos 3-7: **a)** pH vs. Tiempo- Aire, **b)** pH vs. Tiempo- Vacío, **c)** Conductividad vs. Tiempo -Aire, **d)** Conductividad vs. Tiempo -Vacío, **e)** Temperatura vs tiempo- Aire, **f)** Temperatura vs tiempo- Vacío.

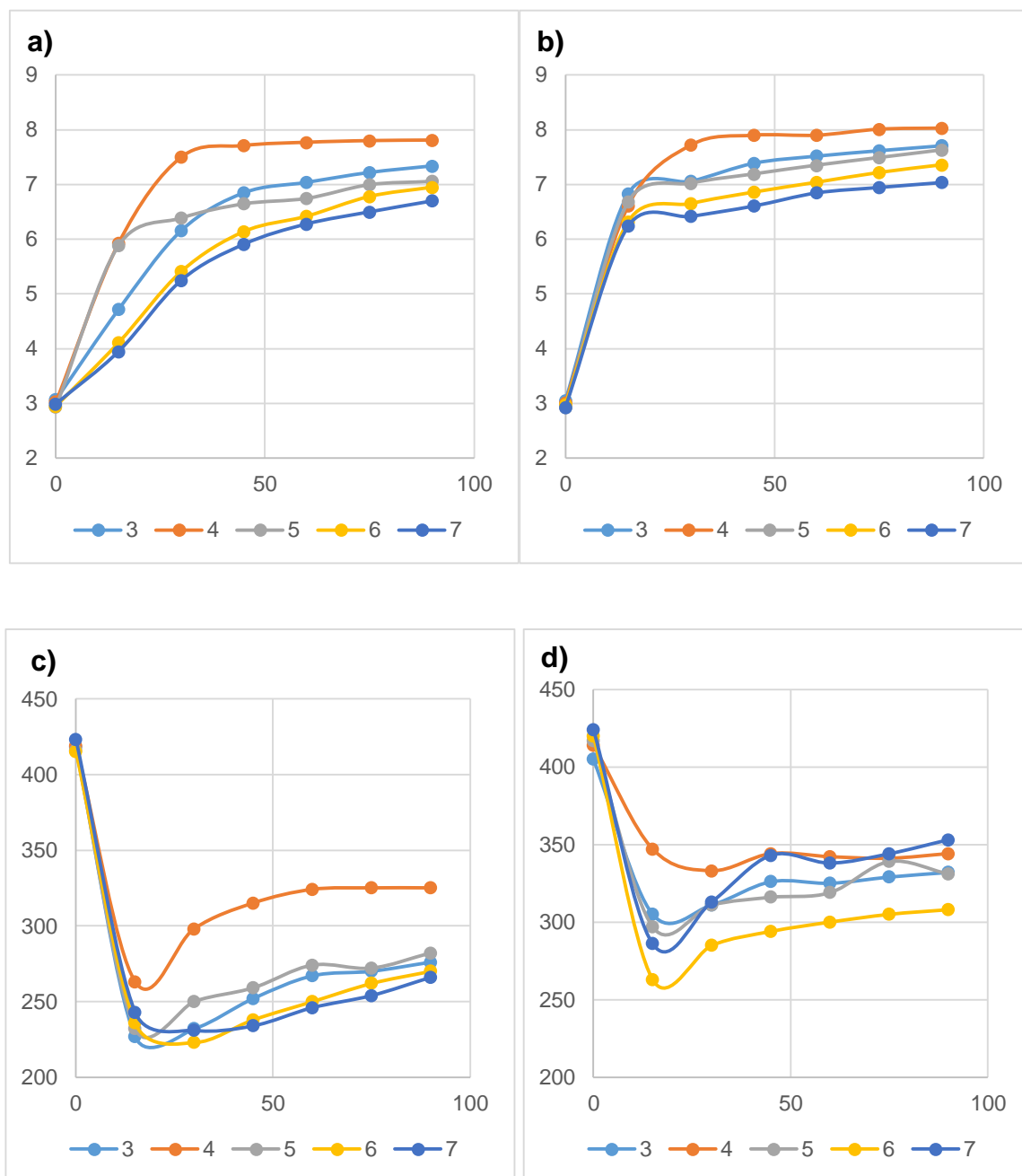
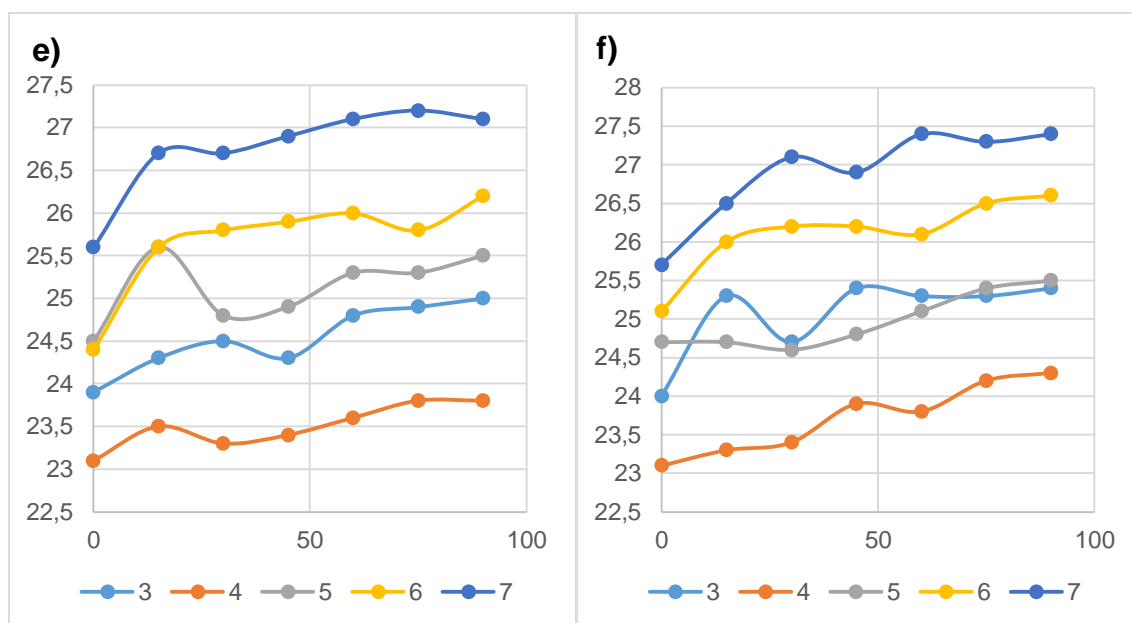


Figura 8 (Continuación)



Se puede observar al comparar las Fig. 8.a y 8.b que la curva de neutralización del ensayo del drenaje anóxico (Fig.8.b) alcanza valores mayores de pH en tiempos inferiores, sin embargo, a medida que transcurrió el tiempo el ensayo del canal abierto de caliza (Fig. 8.a) mejoró su rendimiento y a pesar de seguir siendo inferior al completar la prueba la diferencia no fue tan grande como en los primeros instantes. Las Fig. 8.c y 8.d iniciaron con un valor alto de conductividad, valor que disminuyó dramáticamente con la primera medición pero que luego volvió a subir un poco hasta finalizar el ensayo; lo que indica que para ambos casos la cantidad de sólidos disueltos varía desde el instante inicial en el que hay muchos, una precipitación en los primeros instantes de la prueba y una variación de la solubilidad a medida que se sigue desarrollando el ensayo, tal y como ya se había evidenciado con los resultados mostrados en la Fig. 5. Las Fig. 8.e y 8.f muestran que las variaciones de temperatura se mantuvieron en rangos aceptables, lo cual supone que las mediciones son válidas y que las variaciones presentadas se deben únicamente a procesos químicos del sistema.

4.2. ENSAYOS FINALES

Las pruebas finales se realizaron empleando el montaje del canal abierto calizo ya que se buscaba comprobar la precipitación de metales disueltos. Se efectuaron dos ensayos en los que se tomaron muestras cada 45 minutos por una hora y media, en cada uno de esos instantes se midió pH, conductividad y temperatura, los resultados se ilustran en la Tabla 3. Además, en cada uno de esos puntos se colectó un litro de muestra para análisis químico con la empresa “SEGIMA Laboratorio y Servicios Ambientales”, decidiéndose medir la concentración de algunos metales esenciales tales como aluminio, arsénico, hierro y cobre total (debido a que son los metales predominantes en la composición química del drenaje) que fueron cuantificados mediante absorción atómica y en la Tabla 4 se muestran esos resultados.

Tabla 3. Resultados de las pruebas finales 1 y 2

Tiempo [Minutos]	Prueba final 1			Prueba final 2		
	pH	Cond. [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	pH	Cond. [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]
0	2.87	398	25.5	2.98	392	25.5
45	6.76	232	26.2	7.07	240	26.1
90	7.43	260	26	7.55	268	25.9

Se puede observar en los resultados de la Tabla 4 como la concentración de hierro y aluminio baja en ambos casos, evidenciándose un mayor porcentaje de precipitación al ser mayor la concentración de cualquiera de ellos, lo cual se debe a que al haber mayor cantidad de los metales disponible para precipitar y a la presencia de oxígeno en el sistema; las fases que se pueden formar lo harán en forma de óxidos, hidróxidos o carbonatos tal como lo mostró la Fig. 5. Por otra parte, el arsénico y el cobre no fueron cuantificables en la mayor cantidad de los puntos, lo cual indica que no están presentes o que su concentración es menor al límite de

cuantificación, resultado bastante positivo en especial en el caso del arsénico ya que es considerado un gran contaminante.

Tabla 4. Resultados de análisis químicos de las muestras de los ensayos finales

Elemento	Lim. Cuant.	Prueba 1				Prueba 2			
		0 min	45 min	90 min	% Precip.	0 min	45 min	90 min	% Precip.
Aluminio Total [mg/l]	1	10.90	9.36	3.67	66.33	3.79	2.84	2.29	39.58
Hierro Total [mg/l]	0.2	11.90	8.01	2.31	80.58	2.70	2.29	1.42	47.41
Arsénico Total [mg/l]	0.0025	0.01	0.00	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Cobre Total [mg/l]	0.1	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

Fuente: Elaboración propia con base en los resultados de SEGIMA

5. CONCLUSIONES

- Mediante el uso del software PHREEQC se determinó que las especies hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y dióxido de carbono (CO_2) se pueden formar a partir del DAM de experimentación bajo las condiciones ambientales de la zona.
- Con base en las curvas del Índice de Saturación obtenidas con el software PHREEQC se determinó la cantidad teórica de caliza requerida para la neutralización del drenaje, la cual fue estimada alrededor de 43 mg de caliza por litro de drenaje.
- Al realizar el modelamiento conceptual se determinó que los métodos más apropiados para tratar el DAM de estudio fueron los métodos pasivos del canal abierto calizo y el drenaje anóxico calizo.
- Experimentalmente se determinó la efectividad de los dos métodos seleccionados logrando neutralizar el pH y disminuir la concentración de los metales disueltos en el DAM de estudio en un tiempo de 90 minutos.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda investigar la propuesta del método del drenaje anóxico calizo modificado en este proyecto para alcanzar las condiciones anaerobias artificialmente mediante desoxigenación por vacío ya que puede ser desarrollado y perfeccionado con la ayuda de otros investigadores.

BIBLIOGRAFÍA

- ADUVIRE, Osvaldo. Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente. España. 2006. 136 p.
- CRAVOTTA, Charles. New method to estimate size and longevity of anoxic limestone drains. USA: United States Geological Survey, 2002
- LOTTERMOSER, Bernd. Mine Wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Australia: Springer, 2010. 400 p. ISBN 978-3-642-12419-8
- NORDSTROM, D. y ALPERS, C. Geochemistry of acid mine Waters. Citado por ZUBITUR, Leire, Diseño, construcción y evaluación de un sistema en columna a escala de laboratorio para tratar aguas ácidas de minas. Trabajo de grado Ingeniería del Terreno. Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, 2004. 134 p.
- POSADA, Luz. Estudio de las principales Técnicas de remediación de efluentes contaminados por drenajes ácidos de minas de Oro en Colombia. Trabajo de grado Especialización en Química Ambiental. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011. 89 p.