

# **ESTUDIO TÉCNICO DE LA RECUPERACIÓN DE UN PRODUCTO COMERCIALIZABLE DE ZINC MEDIANTE DESULFATACIÓN, DREN ANÓXICO CALIZO Y PRECIPITACIÓN DE LAS AGUAS ÁCIDAS DE LA MINA DE PORCO**

## **PARTE I**

\* Dr.- Ing. Gerardo Zamora Echenique, Universidad Técnica de Oruro, Av. Dehene final, Oruro, Bolivia

gerardozamoraechenique@yahoo.es

\*\* Ing. Jenny Mata Calcina, Universidad Técnica de Oruro, Av. Dehene final, Oruro, Bolivia

jhejhoselin@hotmail.com

### **Resumen**

En la operación minera subterránea de Porco, ubicada en el departamento de Potosí, en la parte Noreste de la Provincia de Antonio Quijarro, a unos 4099 msnm; y distante a unos 50 kilómetros de la ciudad, se generan aguas ácidas de mina que son permanente evacuadas a un flujo de de 30 litros/segundo y a un pH de 2.4. Entre los principales metales disueltos en estas aguas se encuentran en unidades de miligramos por litro: 9164 de Zn; 2160 de Fe; 36 de Cd; 10.9 de Cu y 0.42 de Pb; además de 12300 de sulfato.

Debido al déficit hídrico en la zona, la operación minera mezcla dichas aguas ácidas con las colas básicas procedentes del proceso de concentración de minerales, a objeto de neutralizarlas y alcanzar un valor de pH de 4.6; para luego, después de decantarlas en el dique de colas y tratarlas con cal, hasta alcanzar un pH de 12, recircularlas al proceso de flotación.

El objetivo del presente trabajo de investigación se circunscribe a estudiar técnicamente el tratamiento de las aguas ácidas de la Mina Porco, mediante un proceso de Desulfatación – Neutralización en Drenes Anóxicos Calizos – Precipitación aerada con cal, a objeto de recuperar el Zn presente en las mismas mediante pruebas a escala laboratorio para su posible aplicación a escala industrial.

Los resultados obtenidos en la desulfatación demuestran que es posible lograr disminuir la concentración de sulfato de 12260.37 mg/l a 1078.49 mg/l, a un pH de 3.0 con la adición de caliza molida; mientras que, en el tratamiento del efluente descargado en un dren anóxico calizo, se determinó que para un tiempo de residencia de 15 horas, la alcalinidad alcanzada fue de 160 mg/l y el pH de descarga fue de 6.5. Finalmente, el efluente de descarga de dicho dren anóxico calizo, permitió obtener por postaeración y adición de cal, un precipitado con contenidos de Zn de hasta 20.88% y con bajos contenidos de otras impureza que requerirá ser sometido a un proceso deshidratación a temperaturas de 627 °C a objeto de obtener ZnO comerciable.

Las dimensiones del lecho del Dren Anóxico Calizo para 5 años de operación y para tratar 30 l/seg de agua ácida son: Profundidad de 2.5 m; ancho de 17.7 m y largo de 88.71 m.

Palabras Clave: Dren anóxico; tratamiento, aguas ácidas; Porco

### **Abstract**

In the underground mining operation of Porco, located in the department of Potosí, in the Northeast part of the Province of Antonio Quijarro, to about 4099 msnm; And distant about 50 kilometers from the city, acid mine waters are generated which are permanently evacuated at a flow of 30 liters / second and at a pH of 2.4. Among the main metals dissolved in these waters are in units of milligrams per liter: 9164 of Zn; 2160 of Fe; 36 Cd; 10.9 Cu and 0.42 Pb; In addition to 12300 sulfate.

Due to the water deficit in the zone, the mining operation mixes these acid waters with the basic queues coming from the process of concentration of minerals, in order to neutralize them and reach a pH value of 4.6; Then, after decanting them in the tailings ditch and treating them with lime, until reaching a pH of 12, recirculate them to the flotation process.

The objective of the present investigation is limited to the technical study of the treatment of the acid waters of the Porco Mine, by means of a process of Desulphation - Neutralization in Anechoic Calcite Drainage - Precipitation aerated with lime, in order to recover the Zn present in the same Through laboratory-scale tests for possible application on an industrial scale.

The results obtained in the desulphation show that it is possible to reduce the sulphate concentration from 12260.37 mg / l to 1078.49 mg / l, at a pH of 3.0 with the addition of ground limestone; While in the treatment of the effluent discharged in a chalky anoxic drain, it was determined that for a residence time of 15 hours, the achieved alkalinity was 160 mg / l and the discharge pH was 6.5. Finally, the discharge effluent from the chalky anoxic drainage system allowed to obtain by post-extraction and addition of lime, a precipitate with Zn content of up to 20.88% and with low content of other impurity, which will require to be subjected to a dehydration process at temperatures of 627 ° C in order to obtain tradable ZnO.

The dimensions of the Limestone Anechoic Bed for 5 years of operation and to treat 30 l / sec of acid water are: Depth of 2.5 m; Width of 17.7 m and length of 88.71 m.

## 1. INTRODUCCIÓN

En algunas operaciones mineras subterráneas, las aguas ácidas de mina formadas por procesos de oxidación de sulfuros en presencia de oxígeno y agua, y catalizadas por microorganismos del género *Thiobacillus Ferroxidans*, se caracterizan por presentar contenidos de metales pesados tóxicos disueltos que podrían tener cierto interés económico, además de presentar valores de pH fuertemente ácidos y altas concentraciones de sulfato.

En la mina subterránea de Porco se explota minerales complejos de Zn-Ag-Pb y que por

proceso de flotación obtiene concentrados sulfurosos de Zn-Ag y Pb-Ag comercializables. La planta se encuentra ubicada en el departamento de Potosí, en la parte Noreste de la Provincia de Antonio Quijarro, a unos 4099 msnm; y distante a unos 50 kilómetros de la ciudad de Potosí.

La tabla muestra el análisis físico-químico de una muestra de agua ácida de mina tomada al ingreso de su socavón principal, por el que se descarga a un flujo de cerca de 3 litros/segundo y a un pH de 2.4.

		AGUA MINA	AGUA DIQUE
Caudal	lt/s	30.0	DIQUE
pH in situ	Esc. pH	2.47	6.01
Temperatura in situ	°C	22.1	10.4
<b>RESULTADOS</b>			
pH	Esc. pH	2.31	4.55
Temperatura	°C	18.7	21.5
Conductividad	µS/cm	17470	5060
Cianuro libre	mg/lt	<0.004	4.92
Sólidos suspendidos	mg/lt	416	61.0
Cobre	mg/lt	10.9	1.34
Zinc	mg/lt	9164	1610
Plomo	mg/lt	0.42	0.29
Cadmio	mg/lt	36.0	8.02
Hierro	mg/lt	2160	51.1
Arsénico	mg/lt	<0.03	<0.03
Antimonio	mg/lt	<0.10	<0.10
Cromo +3	mg/lt	<0.005	<0.005
Cromo +6	mg/lt	<0.005	<0.005
Sulfatos	mg/lt	12300	10540

**Tabla 1.-** Análisis físico-químico de las aguas ácidas de la mina Porco (Minera Porco)

El análisis físico-químico arriba presentado muestra un contenido de Zn disuelto muy interesante.

Actualmente, debido al déficit hídrico en la zona, la operación minera mezcla dichas aguas ácidas con las colas básicas procedentes del proceso de flotación de minerales, a objeto de neutralizarlas y alcanzar un valor de pH de 4.6; para luego, después de decantarlas en el dique de colas y tratarlas con cal, hasta alcanzar un pH de 12, recircularlas al proceso de flotación.

La gestión del agua ácida y de las colas descrita genera:

- Un consumo del Potencial de Neutralización presente en las colas; lo que derivará en un mayor costo de rehabilitación del sitio minero de

disposición del residuo en la etapa de cierre.

- Una oxidación de los sulfuros de las colas ya dispuestas en el dique, que aportan con  $\text{SO}_4^-$  a la solución de recirculación.
- La formación de  $\text{CaSO}_4$  que se va precipitando a lo largo de las tuberías en la etapa de recirculación de las aguas tratadas y que provoca taponamientos que obligan a parar a la planta de procesamiento.

Por tanto, se requieren implementar acciones destinadas a aplicar un proceso sencillo de tratamiento de las aguas ácidas que no requiera de mucho control y de bajo costo; y que al final,

permita el reciclaje de agua al proceso, sin alterar los índices metalúrgicos del proceso y evitando la formación de  $\text{CaSO}_4$  que genera taponamientos en tuberías y problemas operativos en el proceso metalúrgico; pero además, permita recuperar los elevados contenidos de Zn presentes en las aguas ácidas de mina.

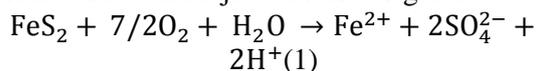
La investigación se delimita a tratar las aguas ácidas de la Mina Porco mediante una primera etapa de desulfatación, a objeto de disminuir la concentración de sulfato por debajo de 2 g/l en medio ácido para que pueda ser tratada luego en un sistema de Dren Anóxico Calizo; para luego, obtener un efluente con pH cercano a 6.5, que será sometido a aireación sencilla y posterior precipitación con cal, a objeto de precipitar las impurezas en forma de complejos oxihidroxilados del tipo  $\text{FeOOH}$ , que son químicamente estables, de muy fácil separación y disposición final; además de lograr, luego la precipitación, la recuperación de Zn de la solución tratada, en forma de  $\text{ZnOOH}$  que podría ser objeto de tratamiento metalúrgico para obtener  $\text{ZnO}$  comercializable; y un efluente de descarga, ser recirculado al circuito de flotación.

Por tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación se circunscribe al estudio técnico del tratamiento de las aguas ácidas de la Mina Porco, mediante un proceso de Desulfatación – Neutralización en Drenes Anóxicos Calizos – Precipitación con cal, a objeto de recuperar el Zn presente en las mismas mediante pruebas a escala laboratorio para su aplicación a escala industrial.

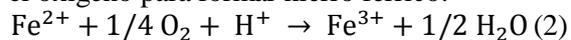
## 2. TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

El drenaje ácido de mina se caracteriza por su elevada acidez, presencia de metales pesados disueltos y su concentración variable de sulfato.<sup>(1)</sup>

La reacción general que controla el proceso de formación de drenaje ácido es la siguiente:



Posteriormente, el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico:



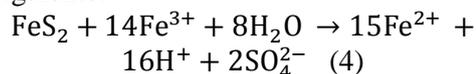
Y dependiendo del pH en el ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede luego precipitarse en la forma de hidróxido a

niveles de pH por encima de 3.5 y de acuerdo a la reacción siguiente:



A medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, el hierro férrico, a su vez, sirve como oxidante y puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos.

En el caso de la pirita, la reacción que ocurre es la siguiente:<sup>(2)</sup>



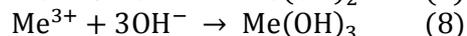
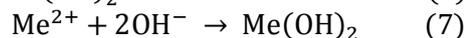
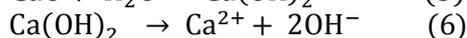
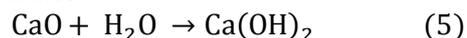
Como se puede observar, estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros. Esta reacción ocurre a pHs menores a 3.2.

### 2.1 Desulfatación

El ion sulfato es uno de los aniones más comunes en aguas ácidas de mina; se encuentran en concentraciones que varían desde unos pocos hasta varios miles de mg/lit.<sup>(3)</sup> El contenido de sulfato en aguas ácidas de mina, genera problemas de encostramientos por la formación de  $\text{CaSO}_4$ , en especial, en la recirculación de los efluentes tratados por precipitación con cal.

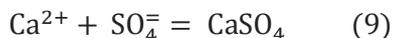
La formación de dichos encostramientos pueden deberse a cambios de temperatura, de presión, la liberación de gas, una modificación del pH o el contacto con agua incompatible.<sup>(4)</sup> La solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  es función de la temperatura y del pH. En medios neutros y a temperatura ambiente, su solubilidad es de 20 g/100 gr de agua<sup>(5)</sup>.

El proceso más común de tratamiento de soluciones con altas concentraciones de sulfato es por neutralización con cal; siendo este es el más desarrollado debido a su eficiencia en la remoción de los sulfatos junto con metales y a los bajos costos de este material.<sup>(6)</sup> Las reacciones de eliminación tanto de los sulfatos como de los metales pesados de las aguas ácidas de mina, se suscitan de acuerdo a las reacciones siguientes.



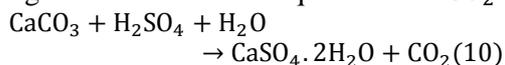
En el caso de los hidróxidos, es deseable que se presente el caso de la ecuación 8, porque los lodos que contienen complejos metálicos de este tipo, son más estables; por ejemplo, en el caso del hierro, la precipitación se presenta a valores de pH menores a 3.2. Cuando la

concentración de sulfatos en el DAM es mayor que 2.500 mg/l y hay una sobresaturación de iones de calcio, ocurre la precipitación de yeso. La precipitación del sulfato con compuestos de calcio se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación:



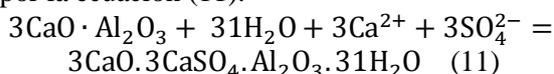
Se ha demostrado que en rangos de pH entre 8 y 9, es posible alcanzar concentraciones remanentes de sulfato de hasta cerca a 1404 mg/l a 20 °C.

La precipitación del yeso con el uso de caliza en un medio ácido, se puede representar mediante la siguiente reacción en la que se libera CO<sub>2</sub>.



El uso del klinker, debido a la interacción que ocurre entre sales de Al y iones sulfato, puede favorecer a una mayor eliminación de sulfato por la formación de la etringita. <sup>(7)</sup> El mineral etringita es un sulfoaluminato de calcio hidratado, en pH alcalino, 3CaO·3CaSO<sub>4</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·31H<sub>2</sub>O, que se forma a partir de la reacción del aluminato del Clinker. <sup>(8)</sup>

La reacción de formación de la etringita es dada por la ecuación (11). <sup>(9)</sup>



## 2.2 Tratamiento con Drenes Anóxicos Calizos

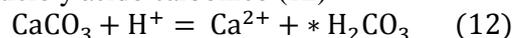
El tratamiento con drenes anóxicos calizos (Anoxiclimestonedrains – ALD's) es un sistema de tratamiento pasivo que puede ser una tecnología efectiva y establecida para el tratamiento de drenajes ácidos de mina (DAM). <sup>(10)</sup>

Los drenes anóxicos calizos consisten en un lecho de piedra caliza enterrada, por la cual se hace atravesar una corriente de drenaje ácido en condiciones anóxicas (sin oxígeno disuelto y concentraciones bajas de Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) para su tratamiento; diseñado para generar alcalinidad a través de la disolución de la piedra caliza.

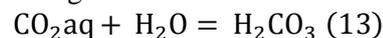
El entierro de la cama de piedra caliza evita la presencia de oxígeno, ayudando a prevenir la formación de hidroxidos que cubrirían la capa superficial de las piedras calizas. En el proceso se pueden generar altas presiones parciales de CO<sub>2</sub>; dando como resultado, altas concentraciones de alcalinidad. <sup>(11)</sup>

Mediante este sistema de tratamiento, puede elevarse el pH del agua ácida tratada hasta

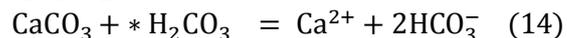
valores cercanos a la neutralidad, e incluso superiores, desde pH iniciales inferiores a 3; esto debido a que, la caliza entra en contacto con las aguas ácidas y se disuelve generando iones calcio y ácido carbónico (12)



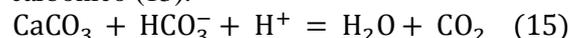
Que representa el equilibrio entre el CO<sub>2</sub> disuelto en agua de acuerdo a la reacción:



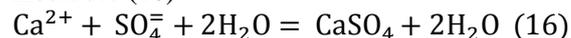
Luego, el ácido carbónico reacciona con la caliza (14), dando lugar a la formación de bicarbonato.



Finalmente, el bicarbonato formado, y en medio ácido, vuelve a reaccionar con la caliza, generando CO<sub>2</sub> (15); que al encontrarse confinado, se solubiza formando ácido carbónico (13).



El ión calcio, por su parte, reacciona con el sulfato para formar sulfato cálcico, también insoluble (16).



Sin embargo, en ausencia de oxígeno no se producen reacciones de oxidación; por tanto, el recubrimiento de la caliza con precipitados insolubles, no es posible, lo que permite que la generación de alcalinidad continúe.

Los drenes anóxicos calizos pueden usarse para tratar drenaje ácido de mina de varias velocidades, solos o en combinación con otros sistemas de tratamiento y se pueden instalar en una amplia variedad de lugares. <sup>(3)</sup>

El sistema constructivo del ALD incluye una cubierta de geomembrana y geotextil sobre la piedra caliza triturada. El propósito del plástico es que permite evitar la penetración de oxígeno y mantener altas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. <sup>(12)</sup>

La cantidad de caliza necesaria para el tratamiento y las dimensiones de los ALD, pueden determinarse en función de la longevidad que se pretende dar al sistema, del tiempo de residencia del agua, o combinando ambos criterios. El tiempo de residencia que se considera óptimo para alcanzar el nivel máximo de aporte de alcalinidad al agua es 15 horas, ya que la velocidad de disolución de la caliza se hace considerablemente más lenta después de este tiempo y la adición de alcalinidad no se incrementa de forma significativa.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que para mantener el mismo tiempo de contacto del agua con la caliza en todo momento, es necesario compensar las pérdidas por disolución, aportando mayor volumen de caliza del que

sería necesario para lograr las 15 h de residencia del agua.

La cantidad de caliza para un tiempo de residencia de 15 h puede calcularse de acuerdo a la siguiente fórmula <sup>(13)</sup>:

$$M = \frac{Q * \rho * t_R}{V_p} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Dónde:

Q = caudal del efluente a tratar.

$\rho$  = densidad de la caliza suelta (1,6 – 1,8 t/m<sup>3</sup>).

$t_R$  = tiempo de residencia, que debe ser igual a 15 h para lograr el nivel máximo de generación de alcalinidad.

$V_p$  = volumen de poros expresado en forma decimal (0,3 – 0,5).

Para compensar las pérdidas por disolución durante un periodo de tiempo determinado la cantidad de caliza requerida puede expresarse como:

$$M = \frac{Q * C * T}{X} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Dónde:

Q = caudal del efluente a tratar.

C = concentración esperada de alcalinidad en el efluente tras el tratamiento.

T = periodo de tratamiento que se pretende.

X = contenido en carbonato cálcico de la caliza expresado en forma decimal.

La suma de estas dos ecuaciones representa la cantidad total de caliza requerida para el tratamiento. (Ecuación 3).

$$M = \frac{Q * \rho * t_R}{V_p} + \frac{Q * C * T}{X}$$

La cantidad de alcalinidad que va a generar el sistema puede predecirse simulando un **DREN ANÓXICO CALIZO** en el laboratorio, rellenando un recipiente con la caliza que se va a utilizar y el agua a tratar. Este recipiente se cierra herméticamente y se mantiene así durante dos días.

Para el tratamiento eficiente de un drenaje ácido de mina por drenes anóxicos calizos se debe tener escaso oxígeno disuelto (DO < 2 mg/l); contenidos de Fe<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup> inferiores a 1 mg/l y

las concentraciones de sulfato por debajo de 2000 mg/l.<sup>(14)</sup>

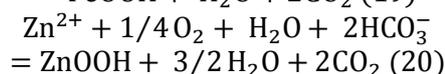
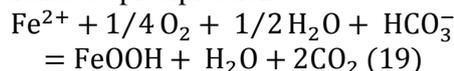
La evidencia reciente sugiere que el yeso (CaSO<sub>4</sub>) puede formarse dentro del sistema DAC precipitando y cubriendo la superficie de la caliza, si el drenaje ácido tratado contiene altas concentraciones de sulfato (> 2000 mg/l).

<sup>(15)</sup> La formación de yeso puede, bien disminuir la velocidad de disolución de piedra caliza si se forma sobre la superficie de la piedra caliza, o puede bloquear el flujo si se forma dentro del espacio abierto entre las partículas de piedra caliza. En cualquier caso la capacidad del sistema DAC para generar alcalinidad, puede ser reducido significativamente y se puede producir un fallo del sistema.

Los sistemas ALD pasivos tienen las siguientes ventajas: Bajo costo, fácil de construir y mantener; impactos visuales limitados; resultados inmediatos y amplio rango de tolerancia al clima.

### 2.3 Postaeración Tratamiento de DAM con cal

Como postratamiento a dren anóxico calizo, siempre es necesario instalar a la salida del dren anóxico calizo, una serie de balsas para recoger los precipitados generados en las reacciones de oxidación e hidrólisis que se desencadenan al contacto del agua con la atmósfera. La adición de cal a la solución de descarga de un Dren Anóxico Calizo, generan las siguientes reacciones de precipitación:



Por lo que los productos precipitados ya no son "hidróxidos"; sino "compuestos mono hidratados. Se conoce que el FeOOH o Goethita "es más estable químicamente que el Fe(OH)<sub>3</sub> y es de más fácil filtración y deposición final.

### 3 Pruebas experimentales

Para realizar la investigación, se tomó una muestra de 25 lt de las aguas ácidas de la mina Porco a la salida del socavón principal.

#### 3.1 Eliminación de sulfato por precipitación con Caliza y Clinker

Se tomó un volumen de la muestra del agua ácida de la Mina Porco de 1000 ml y se realizaron pruebas de precipitación en un vaso de 2 litros con agitación por medio de un magneto. Para ello se fue adicionando caliza y/o

klinker de manera que se vaya controlando el valor de pH a 3, 3.5, 4 y 6. Una vez alcanzados los valor de pH citados, se fueron tomando muestras para su análisis por sulfato.

### 3.2 Pruebas en drenes anóxicos calizos

Las pruebas de dren anóxico calizo se realizaron en un recipiente de 30 lt sellado, en el que se lleno de piedra caliza con una granulometría de -1” + 2”, y luego se fue inundando la misma en principio con agua destilada; para luego, mediante alimentación continua, hacer ingresar a dicho recipiente, un flujo continuo de agua ácida de mina, de manera tal que el agua ácida de ingreso sea igual al de salida; esto para evitar el ingreso de oxígeno. Luego, se fueron tomando muestras a las 15, 30, 45 y 60 horas, a objeto de medir el valor del pH y determinar por titulación la alcalinidad, utilizando una solución de 0.02 N de ácido sulfúrico.

### 3.3. Pruebas de postaereación y precipitación de Zn con cal del efluente del tratamiento de dren calizo anóxico

Se realizaron pruebas de postaereación y precipitación de metales pesados con cal del efluente del tratamiento de dren calizo anóxico en vasos de precipitación de 2 lt. La adición de cal permitió subir el pH hasta alcanzar el valor de 12.0, que es el mismo que se requiere para recircular el agua decantada al proceso de flotación.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

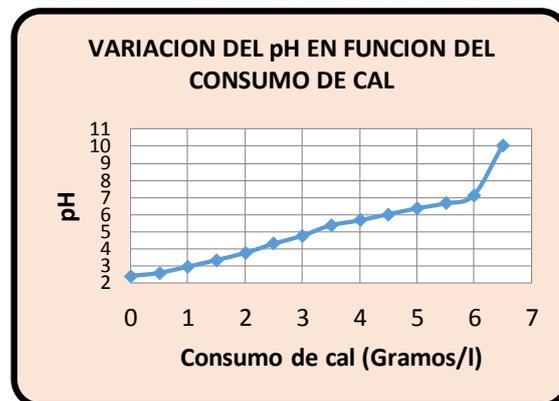
### 4.1 Resultados de la Caracterización de las aguas ácidas de la mina Porco

Los resultados de la caracterización físico-química es presentada en la tabla 2:

Parámetro	Agua Ácida de Mina
Temperatura	12 °C
pH	2.4
Arsénico As	<0.03
Cadmio Cd	36.0
Cobre Cu	10.9
Hierro Tot. Fe	2160
Zinc Zn	9164

Sulfato	12260.37
---------	----------

**TABLA 2.** Resultados del análisis de parámetros físicos de la muestra de agua ácida de mina de Porco de de la muestra tomada Pruebas preliminares del consumo de cal fueron corridas a objeto de establecer su comportamiento en función del pH con la adición de cal; y así mismo. Determinar el contenido de sulfato en la solución básica final.



**FIGURA 1.-** Curva de consumo de cal vs pH de las aguas ácidas de mina Porco

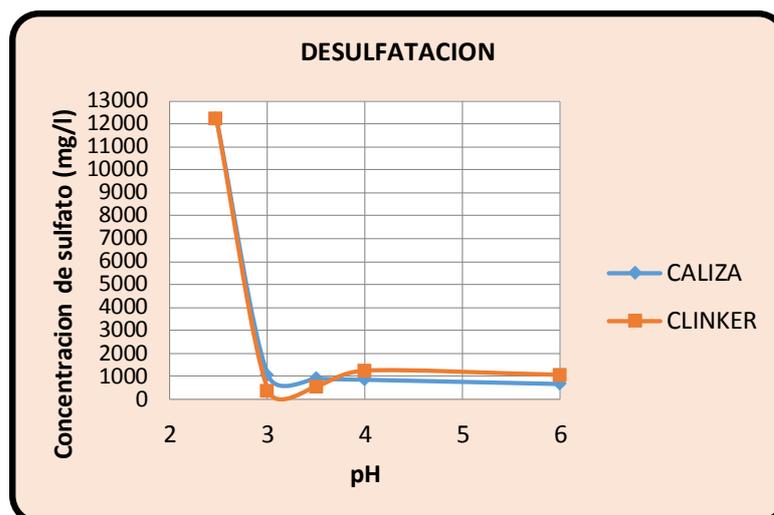
Por otra parte, la concentración de sulfato, bajo desde 12260 mg/l a 2069.85 mg/l, cuando el valor del pH alcanzó a 10.0

### 4.2 Pruebas de Desulfatación

A objeto de disminuir la concentración de sulfato en las aguas ácidas de mina a niveles por debajo de 2 gr/lit, para que sean aptas para su tratamiento en un Dren Anóxico Calizo, se realizaron pruebas de desulfatación utilizando tanto caliza como klinkler molidos. Los resultados son presentados en la figura 2.

De la gráfica presentada se deduce que es posible disminuir las concentraciones de sulfato, que inicialmente se encontraban en 12260,37 mg/lit, hasta por debajo de 1000mg/lit; es decir que, la descarga del efluente del proceso de la desulfatación, ya puede ser tratado en un Dren Anóxico Calizo.

Por otra parte, de la gráfica también se deduce que, a pH = 3.0, la precipitación con el Clinker podría permitir alcanzar concentraciones de sulfato incluso por debajo de 144.04 mg/lit.

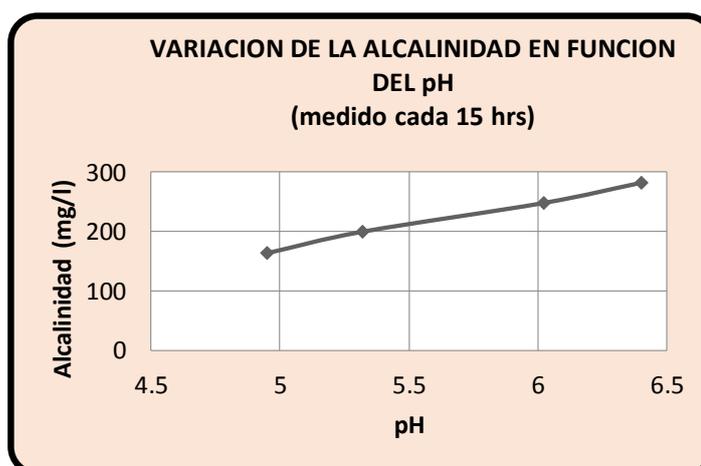


**FIGURA 2.-** Curva de desulfatación con caliza y Clinker (pH vs Concentración de sulfato mg/l) de las aguas ácidas de mina Porco

### 4.3 Pruebas en Drenes Calizos Anóxicos

Con el equipo descrito en el acápite anterior, se procedió a realizar el estudio del comportamiento de las aguas ácidas

previamente tratadas a pH de 3.0 con caliza molida, en un Dren Anóxico Calizo. Se tomaron muestras cada 15 horas y se determinó el valor de la alcalinidad por titulación. La gráfica siguiente muestra los resultados obtenidos:



**FIGURA 3.-** Resultados del comportamiento de la alcalinidad vs pH medidos cada 15 horas

Parámetro	DAM	Efluente DAC	% Precipitación
pH	2.4	6.4	
Arsénico	0.993	<0.002	99.80
Cadmio	14.25	5.39	62.18
Cobre	4.56	0.10	97.81
Hierro Tot.	1234.70	0.04	99.997
Zinc	3419.67	1592,26	53.44

**TABLA 3.** Resultados del análisis de parámetros físico-químicos de metales pesados en mg/l tanto en el DAM como en el efluente de descarga del DAC

Por tanto, el valor de la alcalinidad creció desde 160 hasta 282 mg/l en el lapso de 60 horas en el dren anóxico calizo; y la descarga del efluente presenta un valor de pH de 6.4. En la tabla siguiente, se muestra las concentraciones de los metales pesados tanto en las aguas ácidas de mina como en el efluente de descarga del dren anóxico calizo.

De la tabla anterior, es posible deducir que, los metales pesados en gran parte se han precipitado. Es importante hacer notar que en las pruebas de laboratorio no es posible tener condiciones completamente anóxicas como las que se podrían tener a mayor escala.

#### 4.4 Pruebas de precipitación de metales pesados del efluente del tratamiento de dren anóxico calizo por aereación y adición de cal

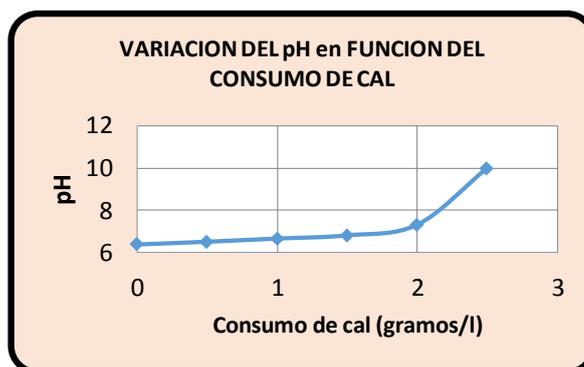
Los resultados de la prueba de aereación y adición de cal, son presentados en la tabla 4.

Parámetro	Solución	Límite Max. Permisible Clase D*
pH	10	6.0 – 9.0
Arsénico	<0.002	0.1
Cadmio	<0.05	0.005
Cobre	<0.05	1.0
HierroTot.	<0.02	1.0
Zinc	<0.05	5.0

**TABLA 4.** Resultados del análisis de parámetros físico-químicos de la solución filtrada en mg/l del efluente de descarga del dren anóxico tratado por aereación y cal

Por tanto, el agua tratada es “apta para su uso industrial”; puesto que, las concentraciones de metales pesados se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles establecidos en la Clase D de la normativa boliviana.

Por otra parte, el comportamiento del consumo de cal vs el pH del efluente de descarga del dren anóxico calizo en la etapa de aereación y adición de cal, es presentado en la figura 4. Dicha gráfica permite mostrar que para alcanzar el pH cercano a 10.0, se requiere de 2.5 g de cal por medio litro del agua tratada en el dren anóxico calizo.



**FIGURA 4.-** Curva de consumo de cal vs pH del efluente de descarga del dren anóxico calizo sometido a aereación y adición de cal. La tabla siguiente muestra los resultados del análisis químico del residuo obtenido de la precipitación con aereación y cal del efluente del drenaje anóxico calizo.

Parámetro	Residuo
Arsénico	0.6
Cadmio	0.06
Cobre	<0.02
HierroTot.	<0.33
Zinc	20.88

**TABLA 5.-** Resultados del análisis de parámetros físico-químicos de metales pesados en mg/len el residuo del efluente de Neutralización – precipitación del DAC

De los resultados obtenidos, es posible deducir que el producto se ha enriquecido en Zinc. La tabla siguiente muestra los % de precipitación de los metales pesados en dicho proceso.

Parámetro	Efluente DAC	Efluente Neutralización – Precipitación del DAC	% Precipitación
pH	6.4	10.0	
Cadmio Cd	5.39	<0.05	99.07
Cobre Cu	0.10	<0.05	50.0
HierroTot. Fe	0.04	<0.02	50.0
Zinc Zn	1592,26	<0.05	99.997

**TABLA 6.-** Resultados del análisis de parámetros físico-químicos de metales pesados en mg/l tanto en el efluente de descarga del DAC como en el efluente de postaereación y cal

Las tablas siguientes muestran los balances metalúrgicos de Zn tanto en la etapa del dren

anóxico calizo como en la postaereación y precipitación con cal:

Producto	Vol [Lt]	Ley [mg/Lt]	Finos[mg]	% Distribución
DAC	0,5	1592,26	796,13	46,6
% eliminado			913,71	53,4
DAM	0,5	3419,67	1709,84	100,0

**TABLA 7.-** Balance metalúrgico de Zn en la etapa de tratamiento en dren anóxico calizo

Producto	Vol [Lt]	Ley [mg/Lt]	Finos[mg]	% Distribución
S.P.P	0,46	0,05	0,023	0,0020
Precipitado	5420 [mg}	20,88	1131,70	99,998
DAC	0,5	1592,26	1131,72	100

**TABLA 8.-** Balance metalúrgico de Zn en la etapa de precipitación del efluente del dren anóxico calizo con cal y aireación

#### 4.5 Resultados del diseño y dimensionamiento del Dren Anóxico Calizo

A partir de los resultados de la alcalinidad determinada en las pruebas del dren anóxico calizo, y aplicando las ecuaciones 1 a 3, descritas en el acápite 2.2, se procedió a diseñar y dimensionar del dren anóxico calizo.

La cantidad de caliza necesaria para el tratamiento para un tiempo de residencia de 15 h, considerando un caudal del efluente a tratar de 30 l/s (108000 l/h); la densidad de la caliza suelta de 1.6 Kg/l; un volumen de poros expresado en forma decimal de 0.5, se calculó un valor de M de 5184.0 toneladas de caliza.

Por otra parte, para compensar las pérdidas por disolución durante un periodo de tiempo

determinado, la cantidad de caliza requerida, considerando una concentración esperada de alcalinidad en el efluente tras el tratamiento de 160 mg/l para 15 horas y un periodo de tratamiento o vida útil ya sea de 20 o de 5 años, además considerando el contenido en carbonato cálcico de la caliza expresado en forma decimal de 0.69, se obtuvo un valor de 1096.90 y 4387.62 toneladas de caliza, respectivamente. Finalmente, la suma de estas dos ecuaciones representa la cantidad total de caliza; por tanto, para 20 años, el cálculo es de 9571.62 toneladas de caliza; mientras que para 5 años, el cálculo es de 6280.90 toneladas.

Por tanto, las dimensiones del lecho para el Dren Anóxico Calizo, presentadas en la tabla 8, serán de:

Dimensiones	20 años	5 años
m <sup>3</sup>	5982.26	3925.57
Profundidad (m)	2,5	2.5
Ancho (m)	21.8	17.7
Largo (m)	109.8	88.71
Relación largo/ancho	5,04	5.01

**TABLA 9.-** Dimensiones del lecho para el Dren Anóxico Calizo para 20 y 5 años de tratamiento

Para el cálculo se mantuvo la relación del largo a ancho de 5.0, que es recomendada en la bibliografía.

Por otra parte, a partir de los resultados del dimensionamiento del dren anóxico calizo, los siguientes requerimientos fueron calculados:

<b>Materiales</b>	<b>20 años</b>	<b>5 años</b>
Requerimiento de geomembrana (m <sup>2</sup> )	2392.9	1570.2
Requerimiento de geotextil (m <sup>2</sup> )	2392.9	1570.2
Requerimiento de cobertura de suelo (m <sup>3</sup> )	1435.7	942.1
Requerimiento de cobertura vegetal (especies autóctonas establecidas en el diagnóstico) (m <sup>2</sup> )	2392.9	1570.2

**TABLA 10.-** Requerimiento de materiales para la construcción del Dren Anóxico Calizo

## 5 CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones han sido arribadas del presente trabajo de investigación.

- Para alcanzar un pH de 10.0, mediante el proceso de neutralización – precipitación, se requiere cerca de 6.5 g de cal/l de agua ácida de mina tratada.
- El tratamiento con cal de las aguas ácidas de mina, permitió disminuir una concentración de sulfato de 12260.37 mg/l de sulfato de las aguas ácidas, llegando a una concentración de 2069.85 mg/l.

### **En la etapa de desulfatación:**

- Se logró disminuir la concentración de sulfato con caliza molida de una concentración inicial de **12260.37** mg/l a una concentración de **1078.49** mg/l, a un pH de 3.0. Se requiere cerca de 1.3 g de caliza/l para alcanzar dicho pH.
- La eliminación de sulfato con clinker, a un pH de 3.0, permitió disminuir la concentración de sulfato por debajo de 144.04 mg/l.

### **En las pruebas en el Dren Anóxico Calizo:**

- Se determinó que para un tiempo de residencia de 15 horas, la alcalinidad alcanzada fue de 160 mg/l. Posteriormente, al tratar el efluente de descarga del dren anóxico calizo y precipitar los metales pesados con la adición de cal y aereación, hasta alcanzar el pH cercano a 10.0, se requirió de 2.5 g de cal por litro de agua tratada.

### **En la etapa de postaereación y adición de cal:**

- Se obtiene un precipitado con contenidos de Zn de 20.88%; que

requerirá ser sometido a deshidratación, a objeto de obtener ZnO comercial.

### **Para la aplicación del proceso:**

- Las cantidades totales de caliza que se calculó para tratar 30 litros por segundo de agua ácida de la mina de Porco y considerando un tiempo de residencia de 15 horas; para 20 y 5 años de operación del dren anóxico calizo, fue de: 9571.62 toneladas y 6280.90 toneladas, respectivamente.
- Las dimensiones del lecho para el Dren Anóxico Calizo para 20 años de operación serán: **Profundidad** = 2.5 m: **Ancho** = 21.8 m y **Largo** = 109.8 m; mientras que, para solo 5 años de operación: **Profundidad** = 2.5 m: **Ancho** = 17.7 m y **Largo** = 88.71 m. En ambos casos, para una relación largo/ancho de 5.0.
- La implementación del proceso de desulfatación – dren anóxico calizo – postaereación y precipitación para el tratamiento de las aguas ácidas de la mina de Porco, es una alternativa técnicamente posible, no requiere de mucho control; pero sobre todo, permite la recuperación de Zn de las mismas.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. GAMONAL P.P., *Tratamiento de drenaje de ácidos de minas en humedales construidos.*
2. PEÑA O y PEREZ V. *Manejo de drenajes Ácidos de Mina (DAM)*, Monografía para optar al título de especialista en Ingeniería Ambiental, Universidad Industrial de Santander, 2009.
3. MUÑOZ. A. *Caracterización y tratamiento de aguas residuales.*

- Monografía para obtener el título de ingeniero Industrial. 2008.
4. CRABTREE. M., ESLINGER. D., FLETCHER. P., JOHNSON. A., KING. G. *La lucha contra las incrustaciones- remoción y prevención*. Revisión yacimiento petrolífero. 1999.
  5. JACKSON. E. *Extracción y recuperación hidrometalúrgica*, 1996
  6. MARTINEZ. L. E. *Remoción de sulfatos de drenajes ácidos de minería de carbón para producción de yeso sintético mediante el uso de un subproducto industrial*. Tesis profesional para obtener el título de Ingeniera de Minas y Materiales. Medellín 2010.
  7. CADORIN. L., CARISSIMI. E. y RUBIO. J. *Avances en el tratamiento de aguas ácidas de minas*. Universidad Tecnológica de Pereira. 2007.
  8. JIMENEZ. A y PRIETO. M. Incorporación de Se (VI) en Etringita  $Ca_6(Al(OH)_6)_2[(SO_4),(SeO_4)]_3 \cdot 26H_2O$ , Universidad de Oviedo, 2010.
  9. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion7.Resistencia.SULFATOS.pdf>
  10. Technology Overview as part of a Web-based Technical and Regulatory Guidance. *Anoxic Limestone Drains*.
  11. ZAMORA. M. V. *Propuesta técnica y económica para el tratamiento de las aguas ácidas de la mina Milluni por drenes anóxicos calizos*, proyecto de grado para la obtención del grado académico de licenciatura en Ingeniería Ambiental, 2014.
  12. BRODIE. G.A., BRITT. C.R., TOMASZEWSKI. T.M. H.N y TAYLOR. *Use of passive anoxic limestone drains to enhance performance of acid drainage treatment wetlands*. Proceedings of the 1991 National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, Durango Co. pp. 211-228.
  13. ZAMORA. G., ZAMORA V., y GORRITY M. *Propuesta de tratamiento de las aguas ácidas de la mina Milluni mediante drenes anóxicos calizos*. Revista Metalúrgica N° 36, FNI – UTO, 2015.
  14. BERNIER. L y AUBERTIN. M. *Limestone Drain Design Criteria in AMD Passive Treatment*.
  15. ZAMORA. G. *Estudio técnico, económico y ambiental del tratamiento de las aguas ácidas de la mina San José*. Revista Metalúrgica N° 35, FNI – UTO, 2014.