

Mezcla de neutralizante con material adsorbente en el tratamiento de aguas ácidas de mina

Pablo Espinoza Tumialán¹, Nélide Tantavilca Martínez², Clara Barreto Hinostroza³

¹ Empresa Administradora Cerro SAC - VOLCAN, Cerro de Pasco, Perú, pespinoza@volcan.com.pe; pespinoza@continental.edu.pe

² Universidad Continental, Huancayo, Perú, ntantavilca@continental.edu.pe

³ Universidad Continental, Huancayo, Perú, cbarreto@continental.edu.pe

RESUMEN

En el sector minero uno de los principales problemas lo constituye el drenaje ácido de mina (DAM), sobre todo en operaciones mineras abandonadas y en operaciones activas que no logran controlar adecuadamente la calidad de sus vertimientos. Se investigó el grado de remoción de metales cobre, hierro, plomo y zinc disueltos en drenaje ácido de mina por aplicación de diferentes proporciones de mezclas de reactivo neutralizante (RN) cal hidratada al 67% de óxido de calcio (CaO), con material adsorbente bentonita sódica natural (BE), comparado con la aplicación de reactivo neutralizante sin mezcla, comúnmente utilizado en la neutralización de los drenajes ácidos de mina. Los resultados obtenidos demuestran que el grado de remoción de metales disueltos en el drenaje ácido de mina al ser tratados con mezcla de reactivo neutralizante y material adsorbente en una determinada proporción, alcanza calidad de vertimiento cumpliendo la norma ambiental LMP (Límite máximo permisible), a menor pH que cuando se aplica material neutralizante sin mezcla, registrándose una disminución neta del consumo unitario de neutralizante en kg/m³ de drenaje ácido de mina. Asimismo, el lodo producido en el tratamiento con mezcla de reactivo neutralizante con material adsorbente tiene mejores características que el lodo común sin bentonita, ya que es más apto para su uso como material de cobertura, disminuyendo el grado de infiltración de agua superficial sobre el depósito aplicado.

Palabras clave: Drenaje ácido de mina, Adsorción de metales. Material de cobertura.

1. Introducción

Esta investigación busca además de obtener buenos resultados en la neutralización y la remoción de metales en drenajes ácidos de mina, que se mide por la calidad del efluente producido, adecuar la calidad del subproducto sólido conocido como lodos de neutralización, con la finalidad de mejorar sus propiedades para utilizarlo como material de cobertura

de relaveras y botaderos de desmontes disminuyendo costos en el cierre de minas y de pasivos ambientales en general.

En el tratamiento de los drenajes ácidos de mina (DAM), es muy común la utilización del proceso neutralización – precipitación alcalina seguido de oxidación y separación de lodos del efluente, descargando agua tratada que cumpla con la norma ambiental vigente. Las mejoras y optimización del proceso son por la recirculación de los lodos para aprovechar su alcalinidad remanente y para incrementar la velocidad de sedimentación de los lodos producidos con la tecnología denominada “Lodos de alta densidad” (HDS, por sus siglas en inglés) y por las mejoras en la calidad del flujo neutralizante que dependen de las condiciones de hidratación de la cal para tener la máxima proporción de iones hidroxilo libres, además de las mejoras en los equipos para tener una mejor homogenización y mezcla de los flujos minimizando las “zonas muertas” y corto circuitos de flujo en los reactores.

El concepto aplicado en la investigación es proporcionar al proceso de neutralización y precipitación alcalina un efecto adicional de adsorción de metales disueltos utilizando un material adsorbente que no interfiera en el proceso principal, sino que por el contrario contribuya con la remoción de metales disueltos fijándolos en su superficie, de manera que estequiométricamente sea menor el requerimiento de iones hidroxilo, en otras palabras, el consumo de cal debería ser menor.

La bentonita es una roca compuesta por un mineral cristalino similar a la arcilla formada por desvitrificación y las alteraciones químicas que la acompañan de un material ígneo vítreo, generalmente un toba o ceniza volcánica, a menudo contiene proporciones variables de granos de cristal accesorios que originalmente eran fenocristales del vidrio volcánico. Sin embargo, comercialmente, las bentonitas se definen exclusivamente sobre una base mineralógica y generalmente se clasifican según sus cationes intercalares y su correspondiente capacidad para

hincharse en agua como sódica, cálcica o potásica. En la investigación se utilizó bentonita sódica. (ref)

Existen muchos estudios sobre adsorción simple de iones en bentonita por Álvarez – Ayuso y García-Sánchez, (2003); Eti et al. (2010) investigaron las interacciones de los metales competitivos entre Pb(II) y Cd(II) en el proceso de adsorción utilizando una beidelita, un mineral arcilloso del grupo esmectita. Liu y Zhou (2010) evaluaron la adsorción de Cu (II) – Ni(II) en bentonita sódica de Ga omiaozi (Mongolia, China). La adsorción binaria de Cd(II)-Ni(II) sobre bentonita reveló que ambos metales presentaban un antagonismo muy similar hacia la adsorción de otro metal (Padilla-Ortega et al. 2013). Por otro lado, información sobre adsorción simultánea en sistemas de varios componentes sobre bentonita u otra arcilla mineral es muy raro.

Bourliva, A. et al. (2014), utilizando bentonita natural eliminaron iones Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Pb(II) en sistemas de uno y múltiples componentes bajo diversas condiciones, con máxima adsorción a los 20 minutos. El aumento de pH favoreció la eliminación de iones metálicos. La adsorción de metales pesados siguió la isoterma de Langmuir tanto en sistemas de uno como de múltiples componentes, lo que indica que los mecanismos de sorción no cambian en condiciones de competencia. La coexistencia de cationes en la solución redujo la capacidad de adsorción en comparación con la obtenida individualmente con sistemas de un solo metal debido al fuerte antagonismo entre cationes. El orden de selectividad de la adsorción fue: Cu>Ni>Pb>Cd.

Emelda, O. et al. (2016), investigaron la adsorción de Fe(II) de drenaje ácido de una mina abandonada de carbón en Enugu Okpara – Nigeria, utilizando arcilla de bentonita. Para una concentración inicial de 1 308 mg/L de Fe(II), 62 mg/L de Cu(II), 49 mg/L de Zn, 24 mg/L de Pb(II) en un frasco de 100 mL, se fueron agregando dosis crecientes de bentonita desde 0, a 1, 2, 3, 3.5, 4, 5, 6, y 7 g, estabilizándose las soluciones a un pH constante de 2.7 encontrando que la mayor adsorción se produce con una dosis de 4 g en 100 mL, La concentración de metales al final del proceso con agitación orbital a 200 rpm durante 4 horas fue 78.50 mg/L de Fe(II), 0.075 mg/L de Cu(II), 0.053 mg/L de Zn(II).

Le, T. et al. (2021), estudió diferentes activaciones de la bentonita natural, entre ellas la activación ácida mostrando que los compuestos de bentonita tienen un alto potencial de eliminación de contaminantes en aguas residuales de mina. Para la activación ácida cuando la concentración del ácido es mas del 30% la superficie específica de la bentonita no aumentará significativamente y que la acidificación de la bentonita

sódica requiere menor concentración que la bentonita cálcica.

Como se puede apreciar, existe suficiente evidencia científica que apunta a que la bentonita sódica es un material abundante y relativamente barato que puede ser utilizado en el tratamiento de drenaje ácido de mina.

El objetivo principal es reducir el consumo neto de reactivo neutralizante. El objetivo secundario es mejorar la calidad del lodo producto de la neutralización haciéndolo más apto para su uso posterior como material de cobertura para botaderos de relaves o desmontes en la etapa de cierre de minas o de pasivos ambientales.

Se investigaron diferentes proporciones de mezcla de reactivo neutralizante (RN) con material adsorbente (BE), con el objetivo de encontrar la proporción más efectiva, tanto en remoción de metales como en calidad de lodo. La investigación se complementa con pruebas de grado de impermeabilización del lodo dispuesto como material de cobertura sobre la superficie de material expuesto.

2. Materiales y métodos

2.1. Cal hidratada y bentonita sódica

Como reactivo neutralizante (RN) se utilizó cal hidratada, muestreado de la alimentación en una planta industrial de neutralización de drenaje ácido de mina que, analizado en el laboratorio resulta con 66.73 % de óxido de calcio (CaO), 1.8 % de humedad y granulometría de 96% - 200 mesh.

Como material adsorbente (BE) se utilizó bentonita sódica natural cuyo nombre químico es silicato de aluminio hidratado – alto contenido de montmorillonita en polvo color blanco-crema contenido en bolsas de 25 kg, bentonita de 94 – 98% y cuarzo u óxido de silicio de 2 – 6%, gravedad específica de 2.52 y densidad relativa de 881 kg/m³ a 20°C

Entre las múltiples propiedades de la bentonita, para la presente investigación se considera importantes su capacidad de adsorción de metales solubles y sus propiedades de impermeabilización y sellado.

2.2. Drenaje ácido de mina

La muestra colectada de drenaje ácido de mina de 25 litros +/- 0.25 litros, fue tomada siguiendo el procedimiento de muestreo de la planta de neutralización y precipitación, de donde se tomaron las alícuotas para las pruebas experimentales. En la muestra se determinó pH in situ, y fue analizada por triplicado para Cu, Fe, Pb y Zn disueltos. En la tabla 1 se presenta el promedio de los valores obtenidos.

Tabla 1 Características del drenaje ácido que ingresa al proceso

	pH unid	Pb mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L
Drenaje ácido	1.91 - 1.96	0.32	60.72	14.94	863.75

2.3. Preparación de reactivos

Como reactivo sólido para las pruebas de neutralización y precipitación de metales se prepararon 3 mezclas en polvo de cal hidratada con bentonita en diferentes proporciones:

M1, Cal hidratada (RN) 95% y bentonita (BE) 5%

M2, Cal hidratada (RN) 90% y bentonita (BE) 10%

M3, Cal hidratada (RN) 80% y bentonita (BE) 20%

Luego, el reactivo para las pruebas se preparó como mezcla sólido - líquido disolviendo 150 gramos del sólido mezclado en 1 litro de agua destilada.

La cal hidratada sola también se preparó mezclando 150 gramos de sólido en 1 litro de agua destilada.

2.4. Pruebas experimentales de neutralización y precipitación

Las pruebas experimentales se realizaron en un equipo jar-test de 6 jarras, de 2 litros de capacidad cada uno, con agitadores de velocidad regulable y control de tiempo. Por restricciones sanitarias las pruebas se realizaron en un ambiente aislado en el laboratorio de operaciones unitarias ambientales de la Universidad Continental en Huancayo.

El estándar utilizado para las pruebas fue de 1 litro de drenaje ácido, velocidad de rotación del agitador 300 revoluciones por minuto, tiempo de reacción de 20 minutos y adición de reactivo con jeringa graduada en mililitros.

Durante la prueba, el reactivo estaba contenido en un vaso con agitador magnético para mantener homogénea la mezcla. En la tabla 2 se presentan las dosificaciones de reactivos utilizados en las 4 pruebas de neutralización y precipitación. Los reactivos fueron alimentados como mezcla sólido-líquido y en la tabla 3 se presenta el resultado de cálculo del sólido añadido a las pruebas a partir del volumen dosificado.

Tabla 2 Consumo de reactivos en las pruebas de neutralización y precipitación.

Reactivo	Mezcla g/L	RN g/L	BE g/L
RN 100%	6.45	6.45	0.00
RN 95% - BE 5%	6.35	6.03	0.32
RN 90% - BE 10%	6.04	5.44	0.60
RN 80% - BE 20%	7.12	5.70	1.42

En la tabla 3 se presenta resultados del promedio de las 5 repeticiones de las pruebas experimentales de neutralización y precipitación, y en la tabla 4 se presenta el extracto del estándar LMP (Límite máximo permisible) para vertimientos de aguas tratadas a cuerpo receptor.

Tabla 3 Características de los líquidos obtenidos por el tratamiento de drenaje ácido con diferentes proporciones de neutralizante y adsorbente.

Reactivo	pH unid	Pb mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L
RN 100%	8.93 - 9.27	0.03	0.16	0.05	1.21
RN 95% - BE 5%	8.72 - 8.89	0.03	0.28	0.09	1.54
RN 90% - BE 10%	7.89 - 8.15	0.09	0.75	0.25	1.55
RN 80% - BE 20%	7.61 - 8.0	0.11	0.97	0.32	1.58

Tabla 4 Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas. (Límite para el promedio anual).

	pH	Pb mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L
LMP	6 - 9	0.16	1.2	0.4	1.6

Fuente: DS N° 010-2021-MINAM (Ministerio del Ambiente - Perú)

Los lodos obtenidos en las pruebas de neutralización para cada dosificación con cinco repeticiones, fueron colectados y juntados en cuatro recipientes por separado, uno por cada dosificación.

2.5. Métodos analíticos

Los metales en las soluciones líquidas fueron analizados por los siguientes métodos:

Cobre, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 3500-Cu B, 23nd Ed.2017. Atomic Absorption Spectrometric Method.

Zinc, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 3500-Zn B, 23nd Ed.2017. Atomic Absorption Spectrometric Method.

Hierro, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 3500-Fe B, 23nd Ed.2017. Atomic Absorption Spectrometric Method.

Plomo, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 5210-Pb B, 23nd Ed.2017. Atomic Absorption Spectrometric Method.

2.6. Pruebas experimentales de cobertura

En base a pruebas preliminares de percolación, para las pruebas de cobertura y percolación con los lodos obtenidos en las pruebas experimentales se prepararon columnas rellenas de mineral con granulometría cuya malla valorada se presenta en la tabla 5.

Tabla 5 Malla valorada del mineral de relleno para las columnas de percolación

No de malla	Abertura	Peso retenido
US STD Sieve	mm	%
4	4.76	27
10	2	45
50	0.297	12
100	0.149	10
-100	pasante	6

Las 4 columnas de percolación se prepararon utilizando tubos de PVC de 4 pulgadas con diámetro interno 10.1 cm, una altura de relleno de 50 centímetros +/- 0.5 centímetros. En el fondo se colocó tapa de PVC de 4 pulgadas, con perforaciones de adentro hacia afuera de 1/8 de pulgada para coleccionar por gravedad el líquido que percole. En la parte inferior de cada columna se colocaron recipientes transparentes para coleccionar el percolado, se cubrieron las partes laterales con polietileno transparente para minimizar las pérdidas por evaporación.

Los lodos de cada los cuatro grupos de pruebas (RN 100%, RN95% - BE5%, RN90% - BE10% y RN80% - BE20%), se juntaron por su similitud de origen, se agregó floculante de polímero soluble de alto peso molecular y agitados por 10 minutos a 60 revoluciones por minuto, luego por separación del líquido sobrenadante se obtuvo un lodo espesado estable cuyo contenido de sólidos se detalla en la tabla 6.

Tabla 6 Contenido de sólidos, volumen de lodos espesados de neutralización - precipitación y número de columna asignada

Lodos de	% sólidos	Vol. Lodo (mL)	Columna
RN 100%	32	280	1
RN 95% - BE 5%	28	275	2
RN 90% - BE 10%	29	270	3
RN 80% - BE 20%	27	271	4

En cada columna de percolación previamente rellena con material que se describe en la tabla 5, se agregaron los lodos espesados de cada prueba, alcanzando las alturas que se detallan en la tabla 7.

Tabla 7 Datos de cobertura de las columnas de percolación con lodos espesados

	Col. 1	Col. 2	Col. 3	Col. 4
	cm	cm	cm	cm
Altura de relleno	50	50	50	50
Altura de lodo	3.4	3.5	3.6	3.6
Altura inicial	53.4	53.5	53.6	53.6
Disminución 10 min	2.8	2.6	2	1.8
Altura a 10 minutos	50.6	50.9	51.6	51.8

En esta primera etapa de cobertura de las columnas de percolación, al cabo de 45 minutos en ninguna de las columnas se observó salida de líquidos por la parte inferior. Se pudo observar que en las superficies la coloración iba tornándose cada vez más rojiza y sin líquidos en la superficie.

2.6. Pruebas experimentales de percolación

A las 18 horas de cubiertas las columnas de percolación con los respectivos lodos, se agregó gradualmente agua fresca a la superficie de las columnas, como se detalla en la tabla 8.

Tabla 8 Tiempo y volumen de agua agregada a las columnas de percolación

Columna	Tiempo (min)		
	0	10	20
	Vol. (mL)	Vol. (mL)	Vol. (mL)
1	200	150	100
2	200	150	100
3	200	150	100
4	200	150	100

Tabla 9 Volumen de líquido sobrenadante y líquido percolado al cabo de 25 minutos

Col.	Sobrenadante		Percolado
	Altura (cm)	Vol. (mL)	
			Vol. (mL)
1	0.3	24	145
2	1.2	94	142
3	1.6	126	105
4	2.2	177	65

Tabla 9 Volumen de líquido percolado al cabo de 48 horas

Percolado	
Col.	Vol. (mL)
1	212
2	195
3	174
4	120

3. Resultados y discusión

3.1. Neutralización y remoción de metales

La neutralización con cal hidratada sin mezcla, está dentro del rango de consumo (6.45 g/L) que se maneja en la industria para agua ácida con pH entre 1.91 y 1.96 y el contenido de metales disueltos analizados.

En las pruebas con mezcla de cal hidratada con bentonita, el pH alcanzado va disminuyendo con el aumento de la proporción de bentonita, asimismo la concentración de los metales disueltos en el agua tratada se incrementa ligeramente. Sin embargo, aún a pH menor se produce una remoción de los metales disueltos cumpliendo la norma ambiental LMP ya mencionada.

Cabe resaltar que para alcanzar el rango de pH 7.6 a 8.0, cuando se usa como reactivo sólo cal hidratada, si bien el consumo es bajo, pero la concentración de los metales disueltos queda por encima de la norma LMP, ver resultado en la tabla 10.

Tabla 10 Resultado de neutralización y precipitación con cal hidratada sin mezcla a pH 7.8

Reactivo	pH unid	Pb mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L
Cal hidratada	7.8	0.18	5.18	1.23	177.78

Ese resultado demuestra que, a pH por debajo de 8, la bentonita tiene un efecto de adsorción de metales disueltos, disminuyendo su concentración en el líquido, sobre todo del hierro con el que tendría un efecto de adsorción bastante bueno, como lo menciona Emelda, O. et al. En su investigación de adsorción de Fe(II) de drenaje ácido.

3.2. Pruebas de cobertura y percolación

De los resultados de cobertura con los lodos espesados, se observa que a mayor proporción de bentonita en la mezcla el espesor de la capa formada

en la superficie del relleno es mayor a los 10 minutos de haber sido aplicado.

Hasta los 45 minutos no se evidenció salida de percolado por la parte inferior de la columna.

Al agregar agua fresca sobre la superficie superior de las columnas se observa que cuando la cobertura es del lodo del tratamiento con cal hidratada (columna 1), la altura del sobrenadante es menor y el volumen del percolado es mayor.

A medida que la proporción de bentonita se incrementa la velocidad de percolación y el volumen de percolado disminuye, notándose que queda agua atrapada en la columna.

Para efectos de aplicación de mezclas de lodos con contenidos de bentonita, queda por investigar la secuencia de su uso sobre depósitos de mineral, relaves o desmontes, dependiendo de las características que debe tener finalmente la capa expuesta.

4. Conclusiones

El tratamiento de aguas ácidas con mezcla de cal hidratada con bentonita, remueve metales disueltos a pH menores que cuando se usa solamente cal hidratada.

Los lodos del tratamiento de aguas ácidas con cal hidratada mezclada con bentonita, adquieren propiedades adicionales de disminuir la velocidad de percolación en proporción directa al contenido de bentonita.

El uso de lodos de neutralización de cal hidratada mezclada con bentonita deberá adecuarse al tipo de cobertura que se requiera para el cierre de relaveras, desmontes o depósitos expuestos en general.

Referencias

Consulta vía WEB :

<https://geologiaweb.com/minerales/bentonita/>

Bourliva, A., Michailides, K., Sikalidis, C., Filippidis, A. Betsiou, M. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. Environ Earth Sci (2015) 73:5435–5444

Emelda, O., Varinporn, A. Eldon, R., Piet, N., Ajit, A. Adsorption of Iron(II) from Acid Mine Drainage Contaminated Groundwater Using Coal Fly Ash, Coal

Bottom Ash, and Bentonite Clay Water Air Soil Pollut (2016) 227: 74

Tong, L., Liang, T., Tian, Y., Zhang, Q., Pan, Y. Research progress on treatment of mine wastewater by bentonite composite. *Arabian Journal of Geosciences* (2022) 15: 681

Abasi, C. Y., Abia, A. A., & Igwe, J. C. (2011). Adsorption of iron (III), lead (II) and cadmium (II) ions by unmodified raphia palm (*Raphia hookeri*) fruit endocarp. *Environmental Research Journal*, 5(3), 104–113.

Ademiluyi, F. T., & Ujile, A. A. (2013). Kinetics of batch adsorption of iron (II) ions from aqueous solution using activated carbon from Nigerian bamboo. *International Journal of Engineering and Technology*, 3(6), 623–631.

Al-Shahrani, S. S. (2013). Treatment of wastewater contaminated with Fe (III) by adsorption onto Saudi activated bentonite. *International Journal of Engineering & Technology IJETIJENS*, 13(6), 58–6

Arivoli, S., Marimuthu, V., & Judith, T. R. (2014). Equilibrium and thermodynamics studies on the removal of iron (III) onto activated pistia stratiotes leaves nano carbon. *Research and Reviews: Journal of Chemistry*, 3(1), 15–22.

Asokbunyarat, V., van Hullebusch, E. D., Lens, P. N. L., & Annachhatre, A. P. (2015). Coal bottom ash as sorbing material for Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Zn(II) removal from aqueous solutions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(5), 1–17.

Dhabab, J. M. (2012). Removal of Fe(II), Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions from aqueous solutions by duckweed. *Journal of Oceanography and Marine Science*, 2(1), 17–22.

Pablo Espinoza Tumialán
Metalurgista senior
Empresa Administradora Cerro SAC - VOLCAN
pespinoza@volcan.com.pe
943984469

Av. La Linera 225 El Tambo Huancayo
Perfil profesional
Ingeniero Químico, Dr. En Ciencias con mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible. Ingeniero de procesos, docente universitario, conferencista.

Nélida Tantavilca Martínez
Docente
Universidad Continental
ntantavilca@continental.edu.pe
940728859
Perfil profesional

Ingeniero Geóloga, Maestra en Ciencias Sociales con mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible.

Autora de artículos publicados en Scopus.

Clara Barreto Hinostroza
Docente
Universidad Continental
cbarreto@continental.edu.pe
964661838

Perfil profesional
Ing. Química. Magister en Ciencias con mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible.

Docente en ciencias. Investigadora en aguas residuales, especialista en salud ambiental.