

AVANCES EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINAS.

Advances in the Acid Mine Drainage Treatment

RESUMEN

Efluentes mineros líquidos, generados en actividades mineras (carbón y sulfuros metálicos), especialmente el drenaje ácido de minas (DAM), causan grandes problemas ambientales debido a su alto potencial de contaminación de los recursos hídricos superficiales o subterráneos. El DAM es caracterizado por sus bajos valores de pH y elevadas concentraciones de iones inorgánicos tóxicos. El trabajo resume alternativas para la eliminación de iones metálicos y sulfato vía neutralización, precipitación (o co-precipitación) y separación sólido-líquido, en escala de laboratorio y piloto. Los sólidos (precipitados coloidales) generados son removidos usando flotación por aire disuelto (FAD). El énfasis fue en la eliminación de los iones sulfato, uno de los procesos más difíciles y costosos y la mejor alternativa consistió en la eliminación de iones sulfato (>1000 ppm), iones Fe y Mn, simultáneamente, a pH 12. En estas condiciones y en la presencia de cal y sales de aluminio (policloruros-PAC), en tasas másicas de $\text{PAC}:\text{SO}_4^{2-} = 2:1$, los iones sulfato son precipitados como etringita y los iones Fe y Mn co-precipitados (hidróxidos). Los sólidos producidos fueron separados por flotación por aire disuelto (FAD) que presentó ventajas significativas sobre la sedimentación, en términos de calidad del agua tratada y una mayor cinética, alcanzando una tasa de operación (piloto- $1\text{m}^3\text{h}^{-1}$) de $13\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ y turbidez residual del agua de 0,5 NTU. Se concluye que las técnicas presentadas en este trabajo presentan un gran potencial en el tratamiento del DAM con re-uso de las aguas.

PALABRAS CLAVES: DAM, Tratamiento, Re-uso, Flotación.

ABSTRACT

Aqueous effluents generated in mining activities (coal and metal sulfides), especially the acid mine drainage (AMD), cause great environmental problems due to its high contamination potential in surface or underground water resources. AMD is often characterized by low pH values and high concentrations of toxic inorganic ions. This work summarizes alternatives to remove sulfate and metal ions from mining effluents including neutralization, precipitation (or co-precipitation) and solid-liquid separation, at laboratory and pilot scale. In all cases, the solids (colloidal precipitates) generated are removed by dissolved air flotation (DAF). Among these ions, the removal of sulfate ions is one of the most difficult and costly process and for this reason the emphasis was posed in this element and the best alternative consisted in the removal of sulfate (> 1000 ppm), Fe and Mn ions, simultaneously, at pH 12. Under these conditions and in the presence of lime and aluminum salts (polyaluminum chloride-PAC) at a $\text{PAC}:\text{SO}_4^{2-}=2:1$ mass ratio, the sulfate ions are precipitated as Ettringite and the Fe and Mn ions are co-precipitated (hydroxides). The solids produced in all these precipitation treatments have been effectively separated by dissolved air flotation (DAF). DAF has been compared with settling and presented advantages regarding process kinetics and treated water quality. Best results were obtained at $13\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (pilot $1\text{ m}^3\text{h}^{-1}$) loading capacity yielding a residual turbidity of 0.5 NTU. Thus, it is believed that the techniques showed in this work have a great potential in the AMD treatment with water reuse.

KEYWORDS: AMD, Treatment, Reuse, Flotation.

LUCIANA CADORIN

Ingeniera Química, M. Sc.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM)
lucianacadorin@yahoo.com.br

ELVIS CARISSIMI

Ingeniero Civil, Ph. D.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM)
elvis.carissimi@terra.com.br

JORGE RUBIO

MSc., Ph. D.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Profesor, Pesquisador y Coordinador del Laboratorio de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM):
www.lapes.ufrgs.br/ltm
jrubio@ufrgs.br

1. INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (DAM) causa grandes problemas ambientales debido al alto potencial de contaminación de los recursos hídricos superficiales o subterráneos. En Brasil, DAM representa uno de los mayores problemas ambientales, específicamente en las regiones del sur (Santa Catarina y Rio Grande do Sul). Entre las principales características del DAM pueden ser citados: bajos valores de pH, elevadas concentraciones de iones sulfato e iones metálicos (Fe, Al, Zn y Mn, principalmente).

La remoción de iones sulfato representa el mayor desafío técnico comparativamente a los demás iones metálicos. Las tecnologías existentes actualmente en el mercado permiten establecer las siguientes conclusiones: i) No hay proceso de bajo costo para la eliminación de iones sulfato presentes en efluentes que contienen concentraciones inferiores a $2000\text{-}2600\text{ mgL}^{-1}$. Eso se debe a la gran solubilidad del CaSO_4 ; ii) La precipitación de los iones sulfato es posible con los siguientes reactivos: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para las concentraciones superiores de la solubilidad del CaSO_4 ; con sales de bario (principalmente BaCl_2); con sales de plomo (principalmente PbNO_3) y con sales de aluminio (policloruro, cloruro y nitrato) más sales de calcio en tasas estequiométricas fijas y en $\text{pH} > 10,5$; iii) La separación de los precipitados es posible vía sedimentación o por flotación. En el caso de los sales de Ba y Pb, podría ser posible realizar de forma conjunta con $\text{Mo-Fe}(\text{OH})_3$.

El mecanismo, que se postula para la interacción PAC-SO_4^{2-} , es de una rápida precipitación en la reacción de los iones sulfato con PAC, donde especies de hidróxido de aluminio coloidal (Alc) pueden ser coaguladas rápidamente por los iones sulfato, mientras las especies de aluminio soluble (Ala) originan complejos solubles. La cinética de reacción entre PAC-SO_4^{2-} también depende de la concentración de las especies oligoméricas y poliméricas (Alb), que cristalizan lentamente con los iones sulfato. Luego, la reacción PAC-SO_4^{2-} es distinta, dependiendo de las especies en la solución de PAC [1]. Así, la tasa molar de Al/SO_4^{2-} es importante para la reacción del ión sulfato con PAC; concentraciones muy bajas o altas de iones sulfato no son favorables a la reacción.

Otra interacción que puede ocurrir entre sales de Al y iones sulfato es la formación de la etringita (Figura 1). El mineral etringita es compuesto por aluminatos de calcio sulfatados, en pH alcalino, más específicamente $3\text{CaO}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, según la estructura en la Figura 2. La reacción de formación de la etringita es dada por la ecuación (1):

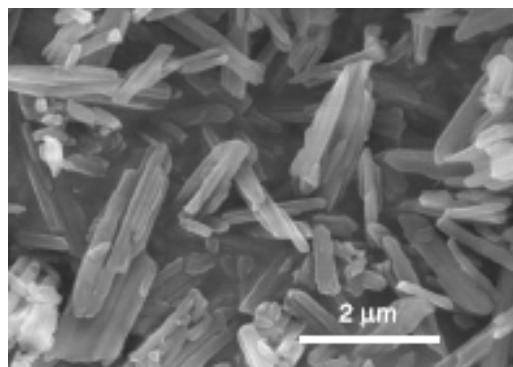
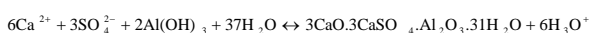


Figura 1. Estructura y tamaño del cristal de la Etringita por microfotografías de MEV en sólidos secos [2].

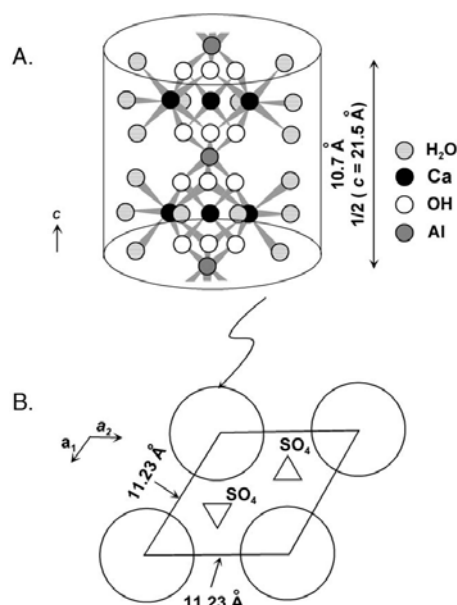


Figura 2. Estructura cristalina de la Etringita. (A) Estructura de la columna de la etringita. La estructura es paralela al eje central. (B) Vista a-b del plan. Los círculos representan las columnas de la etringita; regiones entre las columnas son capas conteniendo agua y sulfato [3].

Este proceso abate efectivamente iones metálicos y sulfato, adecuando los iones a las concentraciones residuales permitidas para los padrones de aguas industriales [4], siendo posible el re-uso de DAM después de depurada [5]. La mayor desventaja de este método es la elevada cantidad de lodo generado [6].

En relación al tratamiento de DAM, el proceso convencional es normalmente dividido en dos etapas: neutralización de agua ácida con cal y precipitación de los iones metálicos, en forma de hidróxidos seguido de espesamiento y/o filtración del lodo formado. La adición de una base es esencial en la formación del hidróxido precipitado. Los reactivos más comunes son cal y sosa

cáustica. Además, son utilizados agentes floculantes poliméricos para acelerar la separación sólido/líquido.

La alternativa a la sedimentación es la flotación por aire disuelto (FAD) de los sólidos después de la floculación o hidrofobización con “colectores” (como en la flotación de minerales) [7]. Esta alternativa mostró ser la solución para el tratamiento de DAM de la empresa Metropolitana S.A. en Criciúma-SC-Brasil [8], donde varias ventajas fueran encontradas para la flotación en relación a la sedimentación: i. mejor control de los lodos generados por unidad de tiempo; ii. El proceso de separación de los sólidos es más rápido y iii. Los sólidos flotados poseen un menor contenido de agua, en orden de 30 %.

Actualmente, la FAD es uno de los más económicos y efectivos métodos de recuperación-eliminación de sólidos e iones en tratamiento de aguas de procesos y potable, la reducción de la carga orgánica y en el espesamiento de lodos. Por ejemplo, todas las plantas de potabilización de aguas en los países bajos usan FAD en su proceso primario en substitución a la tradicional coagulación-sedimentación [9].

La flotación puede ser definida como un proceso de separación de partículas (o agregados) o gotas vía adhesión a las burbujas de aire. Las unidades burbujas-partículas (gotas) presentan una densidad aparente menor al del medio acuoso y “levitan” o “flotan” hasta la superficie de un reactor (celda de flotación) o interfase líquido/aire, donde son removidos [9] y [10].

El proceso de flotación por aire disuelto puede ser analizado como un modelo de probabilidades similar al del caso de la flotación de minerales con la excepción de algunos fenómenos que son particulares de las microburbujas, específicos y no encontrados en la flotación convencional. Esos fenómenos incluyen la nucleación o precipitación de gases disueltos en líquidos directamente sobre la superficie de las partículas, o aprisionamiento de las microburbujas en el interior de los agregados de partículas (flóculos) y el arrastre mecánico por parte de una frente (lecho) de pequeñas burbujas en ascensión [12].

El objetivo del trabajo fue desarrollar alternativas para la eliminación de iones metálicos y sulfato vía neutralización, precipitación (o co-precipitación) y separación sólido-líquido, en escala de laboratorio y piloto. Los sólidos (precipitados coloidales) generados fueran removidos usando flotación por aire disuelto (FAD). El énfasis fue en la eliminación de los iones sulfato, uno de los procesos más difíciles y costosos. La mejor alternativa consistió en la eliminación de iones sulfato (>1000 ppm), iones Fe y Mn, simultáneamente, al pH 12.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Agua Ácida de DAM

Las características físico-químicas del agua ácida de una mina de carbón extinta (SS-16), en la ciudad de Criciúma/SC, son mostradas en la Tabla 1.

Parámetro	DAM
pH	3,0
SO ₄ ⁻² , mgL ⁻¹	815
Mn, mgL ⁻¹	2,9
Fe, mgL ⁻¹	2,6
Al, mgL ⁻¹	37
Sólidos Totales, mgL ⁻¹	1347
Sólidos Disueltos, mgL ⁻¹	1347
Turbidez, NTU	1,2
Color, Hz	15
Conductividad, µScm ⁻¹	1400

Tabla 1. Características físico-químicas del agua ácida, efluente de mina de carbón (SS-16-Criciúma-Brasil).

Reactivos

PAC TE 1018 (policloruro de Al), Alupan (aluminato de sodio), de la Empresa Panamericana S.A., y cal calcítica fueran empleados para la precipitación de los iones de metales y sulfato. El polímero no-iónico Qemifloc 1020 PWG fue usado para la formación de flóculos. Oleato de sodio fue empleado para aumentar la hidrofobicidad y la cinética de captura de los flóculos por las burbujas. Todos los reactivos usados fueran de uso comercial y el agua empleada en los estudios fue agua potable.

Metodología

Para el desarrollo del trabajo, en nivel piloto, fue construida una planta de tratamiento de DAM, con el empleo de un sistema de neutralización-precipitación floculación y flotación por aire disuelto (Figura 3). El agua ácida de mina fue captada usando una moto-bomba centrífuga a la estación de tratamiento (1 m³h⁻¹). Fueron adicionados 1 mL⁻¹ de PAC TE 1018, 0,5 mL⁻¹ de Alupan y 2500 mgL⁻¹ de cal, para alcanzar pH 12 (condición de formación de etringita). En seguida, el sistema fue mantenido en agitación constante por un período de 30 min. Después, el flujo alimentó al Reactor Generador de Flóculos (RGF[®]) para la formación de los flóculos, con el Qemifloc 1020 y oleato de sodio, respectivamente. Los parámetros evaluados fueron caudal de alimentación, tasa de reciclo (agua tratada), concentraciones de Qemifloc 1020 y de oleato de sodio (en detalle en Tabla 2). A continuación, el flujo con los flóculos fue transportado a la celda de flotación de alta tasa para la separación del lodo formado vía flotación. El reciclo y la generación de microburbujas fue realizada con una bomba multifases que posibilita la disolución del aire y posterior cavitación de agua sobre presión, para la formación de burbujas después de transferir el flujo a través de una válvula aguja. El tamaño de las burbujas generadas es de la misma orden de grandeza de las burbujas generadas por el sistema de flotación por aire disuelto (con el empleo de saturadores) [13] y [14]. La flotación fue realizada en una celda de flotación en acrílico con un design especial que permite operar con una alta tasa. La tasa de aplicación usada en el estudio

fue de 6 y 13 $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (caudal de $1 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$). El detalle del lodo de etringita separado por el proceso de flotación es mostrado en la Figura 4.

Estudio	Caudal, m^3h^{-1}	Tasa reciclo, %	[Qemifloc 1020], mgL^{-1}	[Oleato sodio], mgL^{-1}
01	0,5	30	1,0	15
02	0,5	30	1,0	30
03	0,5	30	1,0	45
04	0,5	30	2,5	30
05	0,5	30	5,0	30
06	0,5	30	10	30
07	0,5	30	2,5	15
08	0,5	30	2,5	45
09	0,5	50	2,5	30
10	0,5	40	2,5	30
11	0,5	20	2,5	30
12	1,2	30	2,5	30
13	1,2	30	5,0	30
14	1,2	40	5,0	30

Tabla 2. Condiciones experimentales de los estudios realizados para evaluación de la eficiencia de flotación y eliminación de iones metálicos (Fe, Al y Mn) y iones sulfato.



Figura 3. Sistema piloto de flotación por aire disuelto de alta tasa.

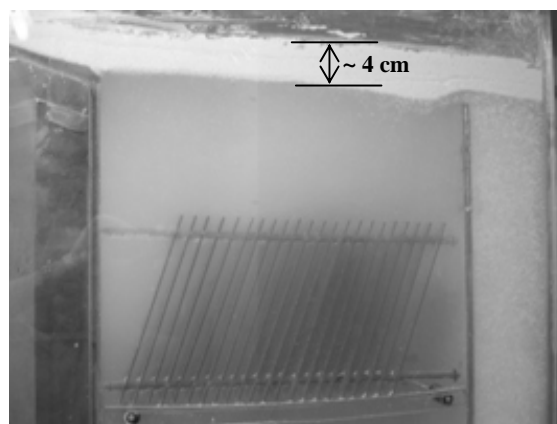


Figura 4. Detalle de la camada del lodo de etringita separado en el proceso de flotación.

Eficiencia de la flotación

La eficiencia de flotación fue determinada llevando en consideración la eliminación de sólidos totales en la entrada y en la salida de la celda FADAT, como muestra la Ecuación (2).

$$\text{Eliminación de sólidos (\%)} = \frac{(C_{inicial} - C_{final})}{C_{inicial}} \cdot 100$$

Estudios de neutralización de agua tratada de DAM fueron conducidos añadiéndose HCl 10% en la muestra tratada, posteriormente a la separación por flotación (pH próximo al 12), a través de la medida del volumen de ácido necesario para neutralizar la muestra.

Análisis químicos

Los análisis de iones sulfato y de los iones de metales pesados (Fe, Al y Mn) fueron realizadas, en el Laboratorio de Tecnología Mineral y Ambiental (LTM-UFRGS), de acuerdo con el Estándar Methods [15], por el método nefelométrico y por absorción atómica (con horno de grafito), respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia de separación sólido-líquido

La Tabla 3 muestra la eficiencia de separación sólido-líquido por flotación de acuerdo con los distintos parámetros evaluados (en detalle en la Tabla 2). La eficiencia de flotación fue determinada de acuerdo con la Ecuación 2. Los estudios 04 y 14 fueron los que presentaron las mejores eficiencias de separación sólido-líquido (93 y 95% sólidos flotados), con la optimización de reactivos químicos, para los caudales de $0,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y $1,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, respectivamente. Todavía, en algunos casos (Estudios 05, 08, 09, 13, por ejemplo) una eficiencia similar es obtenida, pero hay la necesidad de un mayor consumo de reactivos químicos.

Estudio	Eficiencia de flotación, %	Estudio	Eficiencia de flotación, %
01	20	08	95
02	35	09	96
03	40	10	91
04	93	11	68
05	97	12	85
06	70	13	90
07	64	14	95

Tabla 3. Eficiencia de flotación, como separación S/L para los distintos estudios. Condiciones experimentales detalladas en la Tabla 2.

Eliminación de los iones sulfato y de metales pesados

Las Tablas 4 y 5 muestran la concentración residual y la eficiencia de eliminación de los iones metálicos (Fe, Mn y Al) y de iones sulfato e los diversos estudios realizados. Los resultados muestran que hubo eliminación significativa de todos los elementos investigados y que sus concentraciones residuales son menores que los parámetros permitidos por Conama 357/05 (Norma brasileña), independientemente de la eficiencia de flotación mostrada en la Tabla 3.

Estudio	Mn, mgL ⁻¹	Al, mgL ⁻¹	Fe, mgL ⁻¹	SO ₄ ⁻² , mgL ⁻¹
1	0,20	2,84	0,26	143
2	0,18	2,17	0,12	189
3	0,22	3,41	0,10	195
4	0,04	1,05	0,07	195
5	0,11	2,27	0,06	116
6	0,37	2,28	0,06	142
7	0,10	1,59	0,07	111
8	0,15	0,95	0,07	196
9	0,13	2,15	0,28	143
10	0,20	2,03	0,06	125
11	0,07	1,84	0,09	130
12	0,11	1,91	0,06	111
13	0,07	2,45	0,075	104
14	0,23	1,45	0,06	164

Tabla 4. Concentración residual de iones metálicos (Mn, Al y Fe) e iones sulfato. Las concentraciones iniciales de los elementos están descritas en la Tabla 1.

Estudio	R Mn, %	R Al, %	R Fe, %	R SO ₄ ⁻² , %
1	93	92	90	83
2	94	94	95	78
3	92	91	96	77
4	99	97	97	77
5	96	94	98	86
6	87	94	98	83
7	96	96	97	87
8	95	97	97	77
9	95	94	90	83
10	93	94	98	85
11	97	95	97	85
12	96	94	98	87
13	97	93	97	88
14	92	96	98	81

Tabla 5. Eficiencia de eliminación (remoción, R) de iones metálicos (Mn, Al y Fe) y iones sulfato. Las concentraciones iniciales de los elementos están descritas en la Tabla 1.

De acuerdo con Cadarin et al, [16], a pH 12, ocurre precipitación de iones Fe y Mn como co-precipitados, en conjunto con los iones sulfato que forman etringita (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂-26H₂O). El consumo de cal es en el orden de 2500 mgL⁻¹, para alcanzar los niveles necesarios de calcio y el pH alcalino. El aporte de iones Al corresponde a una mezcla de PAC y Alupan a una tasa de PAC:Alupan:SO₄⁻² de 2:1:1.

Neutralización de agua tratada después de la etapa de flotación

Finalmente, después de la etapa de separación sólido-líquido, es necesaria la neutralización del agua tratada para posterior descarte o re-uso. Estudios muestran que con 1,5 mL⁻¹ de HCl 10% es suficiente para que el pH se ajuste a 9,0, de acuerdo con el establecido por Conama 357/05.

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo describió las actividades de tratamiento y reciclaje de aguas ácidas oriundas de una mina extinta de carbón (sur de Brasil). El estudio, desarrollado con la utilización de técnicas y equipamientos inéditos, tuvo el objetivo de eliminación de contaminantes de DAM (iones Fe, Al y Mn) e iones sulfato vía neutralización con cal, precipitación química y separación por flotación por aire disuelto, viabilizando todavía, el reciclaje-reaprovechamiento del agua tratada. El sistema piloto RGF[®]-FADAT presenta una pequeña área superficial ocupada (foot print) y elevada tasa de aplicación (13 m³m⁻²h⁻¹). EL sistema mostró un gran potencial para el tratamiento de DAM y re-uso de agua en la región, contribuyendo para reducir el impacto ambiental causado por la industria minera. Los resultados son decurrentes de la combinación de la aplicación

detallada de conceptos científicos avanzados de química, físico-química e ingeniería. Las técnicas presentadas en este trabajo permiten el re-uso de aguas por la comunidad local, carente de recurso hídrico para finales de lavados de patios, calles, carros, irrigación, incendios y uso industrial.

5. REFERENCIAS

- [1] Y. Xu, D. Wang; H. Tang, "Interaction of PACls with Sulfate," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 16, n.º. 3, pp. 420-422, 2004.
- [2] I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli, A. Johnson, "Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 341-348, 2004.
- [3] A. M. Cody, H. Lee, R. D. Cody, P. G. Spry, "The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 869-881, 2004.
- [4] Conama 357. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente de outubro de 2005.
- [5] J. Smit and U. E. Sibilski, "Pilot plant study to treat typical gold mine minewater using the savmin process," in *Water in Mining Conference*, 2003, pp. 355-362.
- [6] C. Lausbscher, F. Petersen, J. Smit, "Treatment of Acid Mine Drainage Through Chemical Precipitation," in *XXII International Mineral Processing Congress*, Octubre, 2003, pp. 1814-1820.
- [7] J. Rubio, E. Carissimi, J. J. Rosa. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: Recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, 30, 2007, pp. 193-208.
- [8] C. B. Menezes, R. M. Lattuada, P. T. Pavei, "Estudo da remoção de toxicidade de efluentes de drenagem ácida de mina tratados por neutralização e flotação com ar dissolvido relacionado com a presença de HPAs," in *ENTMME – Florianópolis/SC*, 2004.
- [9] J. Rubio, J., M. L. Souza, R. W. Smith, "Overview of flotation as a wastewater treatment technique," *Minerals Engineering*, vol. 15, pp. 139-155, 2002.
- [10] J. Rubio. "Aspectos ambientais no setor minero-metalúrgico" en *Tratamento de Minérios*, Capítulo 13, A.B. da Luz, M.V. Possa e S. L. de Almeida, Ed. CETEM-CNPq-MCT, pp.537-570, 1998.
- [11] J. Rubio. "Environmental applications of the flotation process" in *Effluent Treatment in the Mining Industry*, Chapter 9, S.H.Castro, F. Vergara and M. Sanchez, Eds, Chile: University of Concepción, pp.335-364, 1998.
- [12] R. T. Rodrigues, J. Rubio, "New basis for measuring the size distribution of bubbles," *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 757-765, 2003.
- [13] J. Rubio. Unconventional Flocculation and Flotation. Em: Flotation and Flocculation, from fundamentals to applications. *Anais... Strategic Conference and Workshop*, Hawaii. Editores: J. Ralston, J. Miller and J. Rubio, pp. 17-32, 2003.
- [14] R. T. Rodrigues, J. Rubio, "DAF - Dissolved Air Flotation: Potential Applications in the mining and mineral processing industry," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 82, pp. 1-13, 2007.
- [15] APHA; Standard methods for the examination of water and wastewater. 20ed. Washington: APHA, 1998.
- [16] L. M. Cadorin, E. Tabosa, M. P. Paiva, J. Rubio, "Tratamiento de riles mineros ácidos por precipitación química y flotación por aire disuelto," in *IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*, 8 a 13 de outubro de 2006, La Habana – Cuba, 12 pp., 2006.