

GENERACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS

PROFESORA BLANCA ESCOBAR M.

CONCEPTOS GENERALES

- ¿Qué son las aguas ácidas?
- Son aguas que se producen como resultado de la oxidación química y biológica de sulfuros metálicos, especialmente piritita o pirrotita, que se pueden encontrar presentes o formando parte de botaderos, relaves, basuras municipales, etc.
- La oxidación se produce cuando las rocas conteniendo sulfuros son expuestas al aire y al agua.

FUENTES PRINCIPALES DE GENERACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS

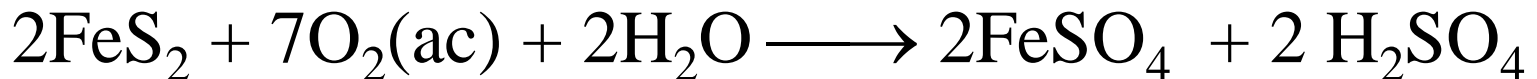
- Botaderos de material estéril ($<0.2\%$ Cu). Actualmente en Chile, se generan más de 3.000.000 ton/día.
- Botaderos de sulfuros de baja ley (0.2- 0.4% Cu)
- Relaves y eventuales derrames de concentrados. En Chile se generan 650.000 ton/día de relaves de flotación.
- Zonas fracturadas (cráter) en superficies de minas subterráneas.
- Grandes rajos de la minería a cielo abierto.

CONCEPTOS GENERALES

- El proceso de generación de drenaje ácido de minas DAM es dependiente del tiempo e involucra:
 - Procesos de oxidación (química y biológica).
 - Fenómenos físicoquímicos (ejemplo: precipitación)

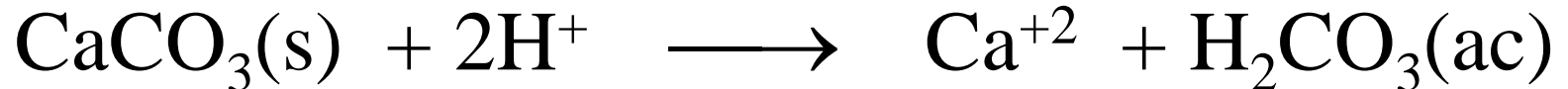
CONCEPTOS GENERALES

- La generación de aguas ácidas es el resultado de una serie compleja de reacciones químicas que involucra:
- Generación de ácido sulfúrico, debido a la oxidación de los sulfuros por acción combinada de agua y oxígeno. Reacciones autocatalíticas y cuya velocidad es acelerada por actividad bacteriana.



CONCEPTOS GENERALES

- Consumo del ácido generado (neutralización) por los componentes presentes en el mismo material que son consumidores.
- Las reacciones dan como resultado la precipitación de sulfato de calcio e hidróxidos metálicos, oxi-hidróxidos y otros compuestos.
- La calcita dará la siguiente reacción:

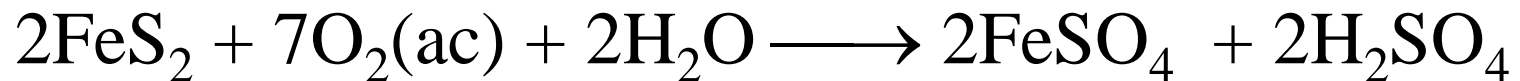


CONCEPTOS GENERALES

- Si la capacidad de consumo de ácido es mas alta que la generación de ácido, es posible que el drenaje sea neutro o alcalino.
- Si la capacidad de consumo de ácido es mas baja que la generación de ácido, es posible que el drenaje sea ácido.

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

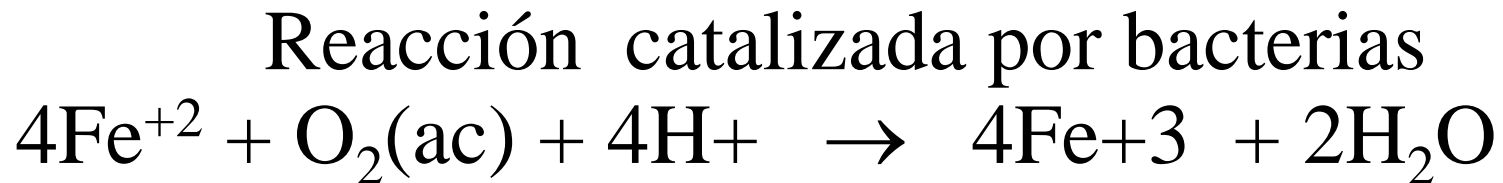
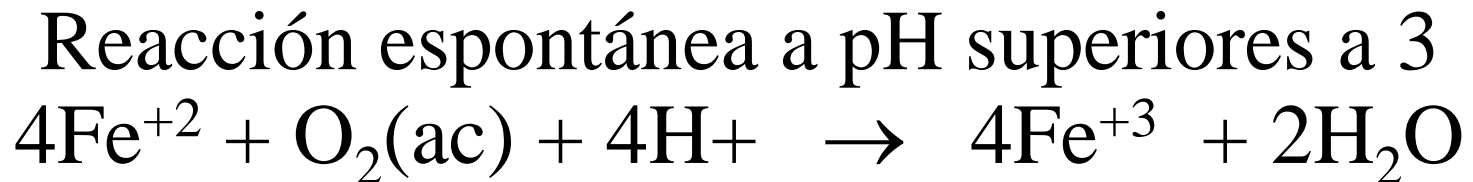
- La reacción química que da cuenta de la generación de ácido sulfúrico a partir de pirita (sumando ambas reacciones):



Esta reacción produce acidez.

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- Si el potencial de oxidación se mantiene, se producirá la oxidación de Fe(II) a Fe(III), consumiendo parte de la acidez producida.



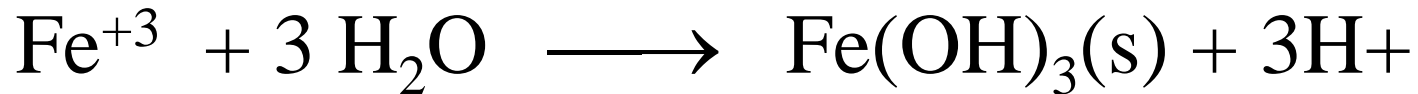
¿QUE BACTERIAS PUEDEN HACER ESTA REACCIÓN?

Bacterias involucradas:

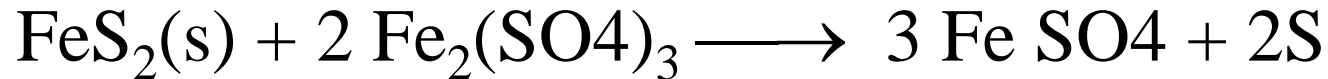
- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Leptospirillum ferrooxidans*
- Otras especies

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- A pH superiores a 3:



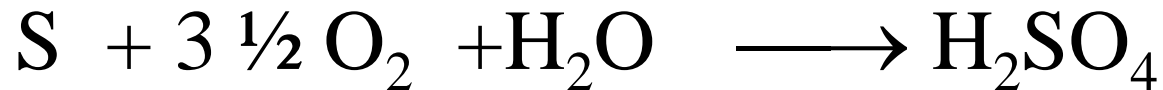
Además el Fe(III) oxidará la piritita según:



- El Fe(II) resultante será nuevamente oxidado a Fe(III), el que a su vez puede oxidar más piritita (autocatálisis).
- El oxígeno molecular en el agua sirve como el agente oxidante en las reacciones de oxidación

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- Azufre elemental puede ser oxidado por bacterias

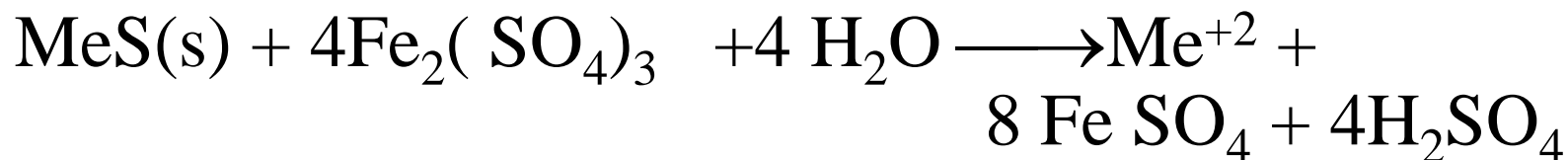
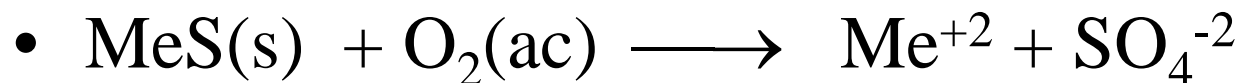


¿Qué bacterias pueden hacer esta reacción? :

- *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- *Acidithiobacillus thiooxidans*
- Otras especies

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- Otros sulfuros metálicos (MeS), pueden contribuir a la disolución de iones metálicos (Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, etc).



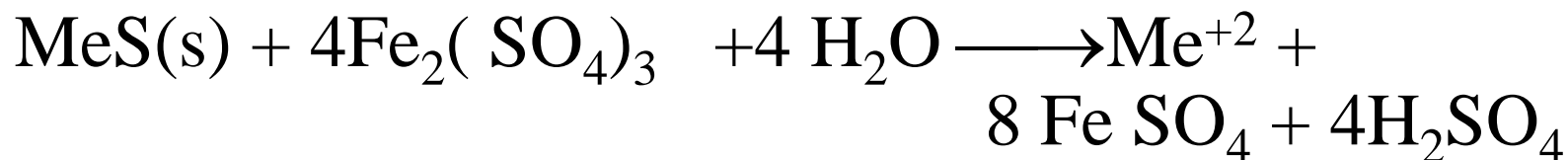
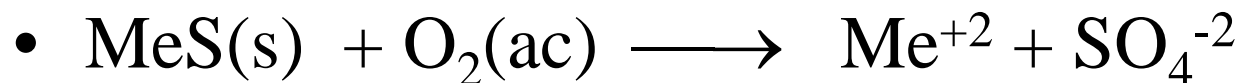
- Las bacterias también pueden catalizar estas reacciones haciéndolas más rápidas.

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- En resumen, de las reacciones importantes en la generación de acidez:
- $4\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2(\text{ac}) + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$
- **La oxidación de Fe(II) no requiere la participación de bacterias, pero si ellas se encuentran presentes, esta reacción puede ser 10^6 veces más rápida.**
- $\text{S} + 3 \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- **La oxidación de azufre sólo se produce en presencia de bacterias.**

REACCIONES DE OXIDACIÓN- GENERACIÓN DE ACIDO

- Otros sulfuros metálicos (MeS), pueden contribuir a la disolución de iones metálicos (Me: Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, etc).



- Las bacterias también pueden catalizar estas reacciones haciéndolas más rápidas.

HIDRÓLISIS DE IONES METÁLICOS

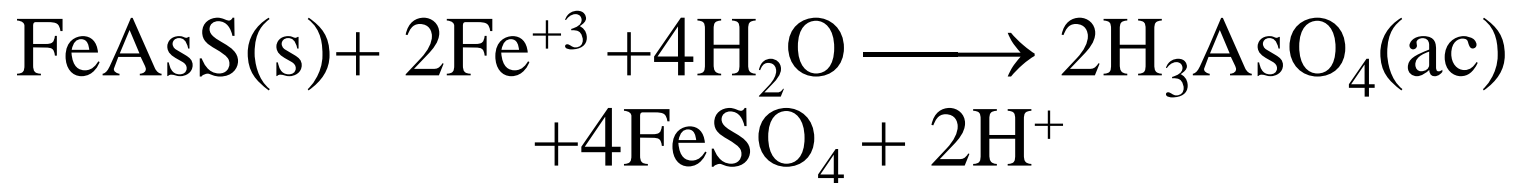
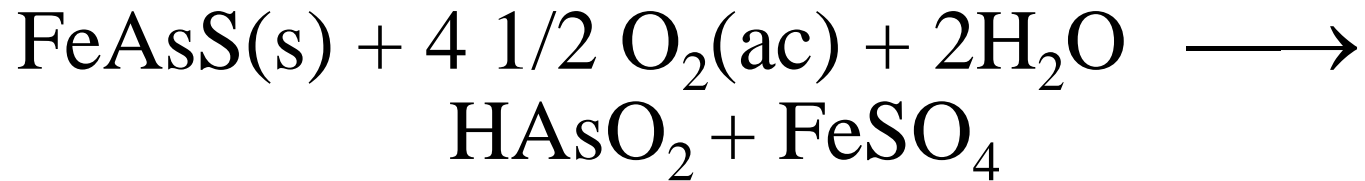
- Los iones metálicos pueden generar acidez protónica, si el Me^{+2} se hidroliza, de acuerdo a:



- Por lo tanto, los iones metálicos pueden producir
 - Iones hidrógeno por hidrólisis (pH superiores, y disminuyendo el pH).
 - Contaminación si se disuelven (pH entre 4.5 a 7)

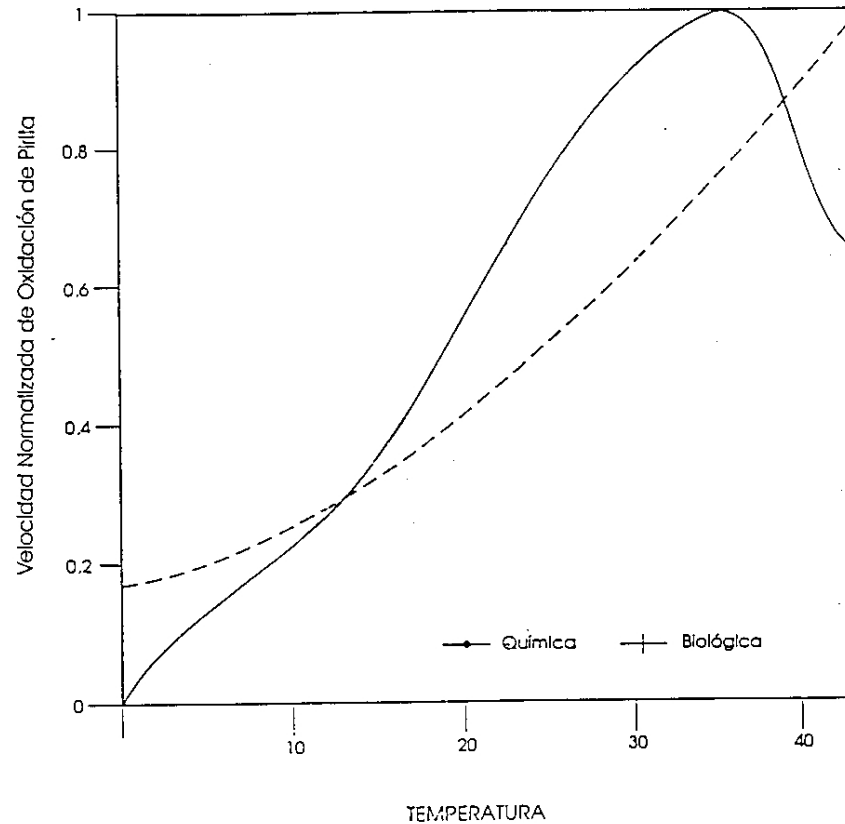
PRESENCIA DE ARSENOPIRITA

- Si arsenopirita se encuentra presente se oxidará directa o indirectamente:

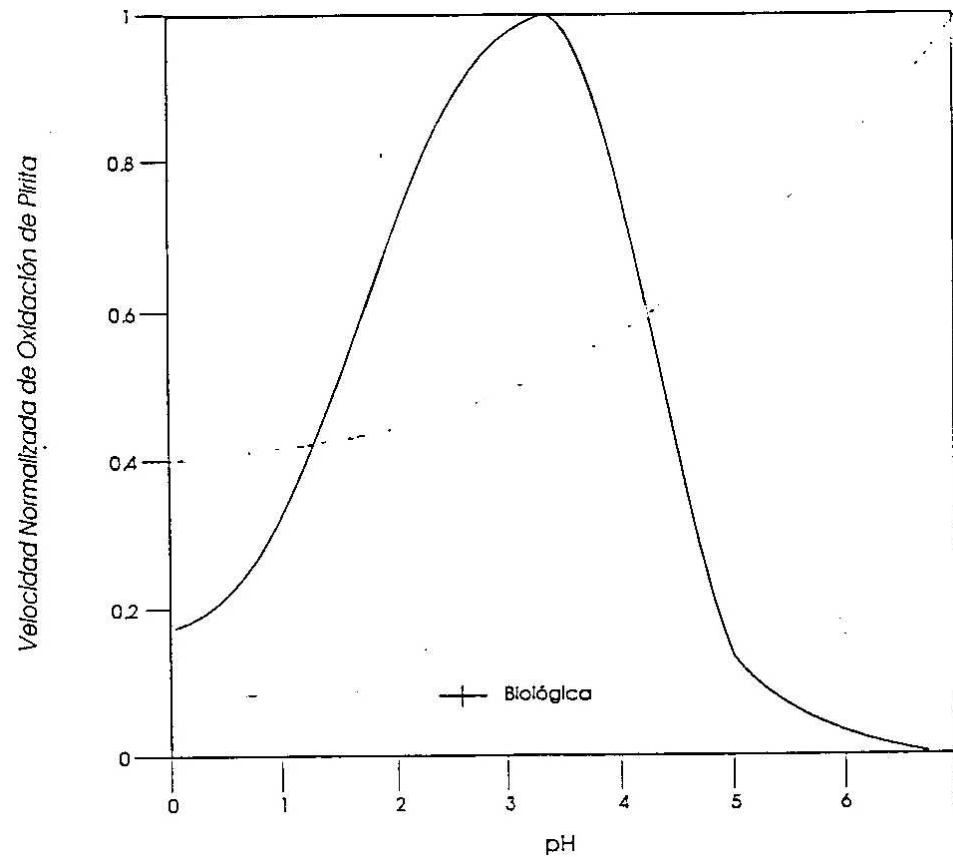


También pueden ser procesos catalizados biológicamente

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA Y QUÍMICA DE LA PIRITA

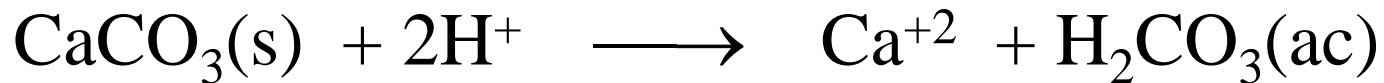


EFFECTO DEL PH EN LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN BIOLÓGICA DE LA PIRITA



REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN DEL ACIDO

- Minerales consumidores de ácido, como carbonatos, usualmente coexisten con los sulfuros. Estos reaccionarán con el ácido neutralizándolo.
- La calcita dará la siguiente reacción:



- El ácido carbónico es inestable y se descompone dando



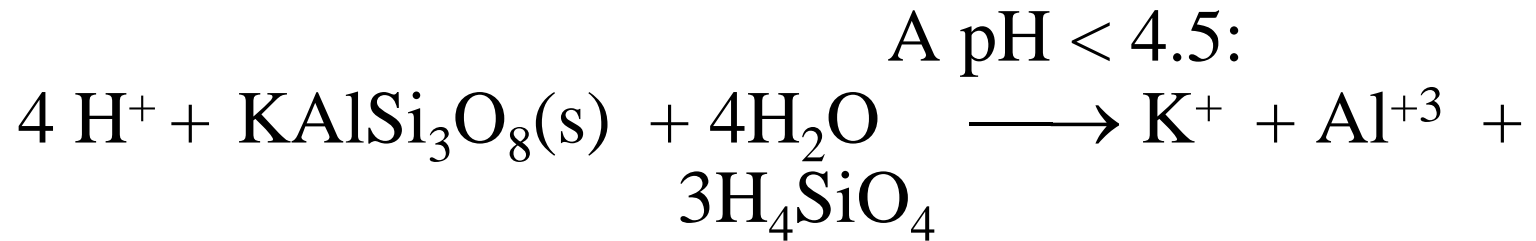
- Las concentraciones de estas especies dependen del pH y las respectivas constantes de acidez del ácido carbónico.

REACCIÓN DE ALUMINOSILICATOS

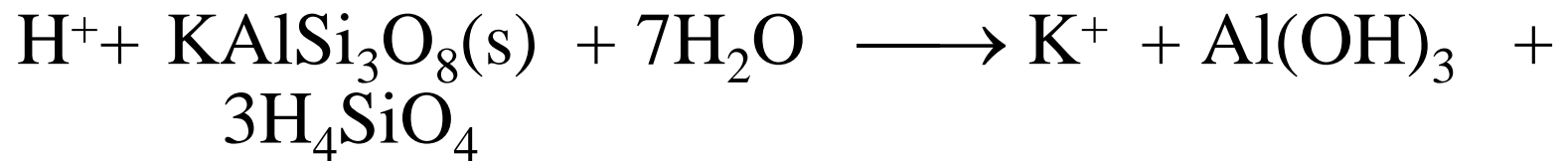
- Los aluminosilicatos, como los K-feldespatos reaccionarán, consumiendo iones hidrógeno, liberando Al^{+3} , K^{+} y ácido silícico (H_4SiO_4).
- A medida que el ácido se consume el pH aumenta y los iones metálicos comienzan a precipitar en forma de hidróxidos, produciendo nuevamente iones hidrógeno.

REACCIÓN DE ALUMINOSILICATOS

A pH < 4.5:

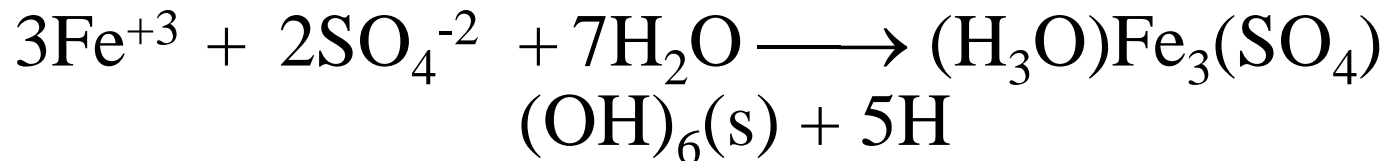
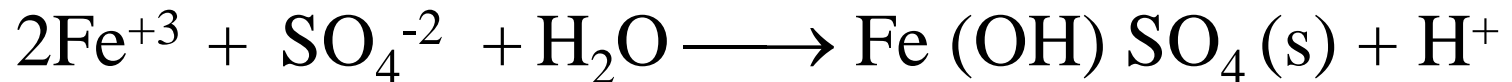


- A pH > 6:



OTRAS REACCIONES

- El Fe(III) puede precipitar a pH superiores a 2 en forma de sulfatos básicos o jarositas.
- Con el tiempo, las características del drenaje pueden cambiar, de ligeramente alcalino hasta casi neutro y finalmente ácido.



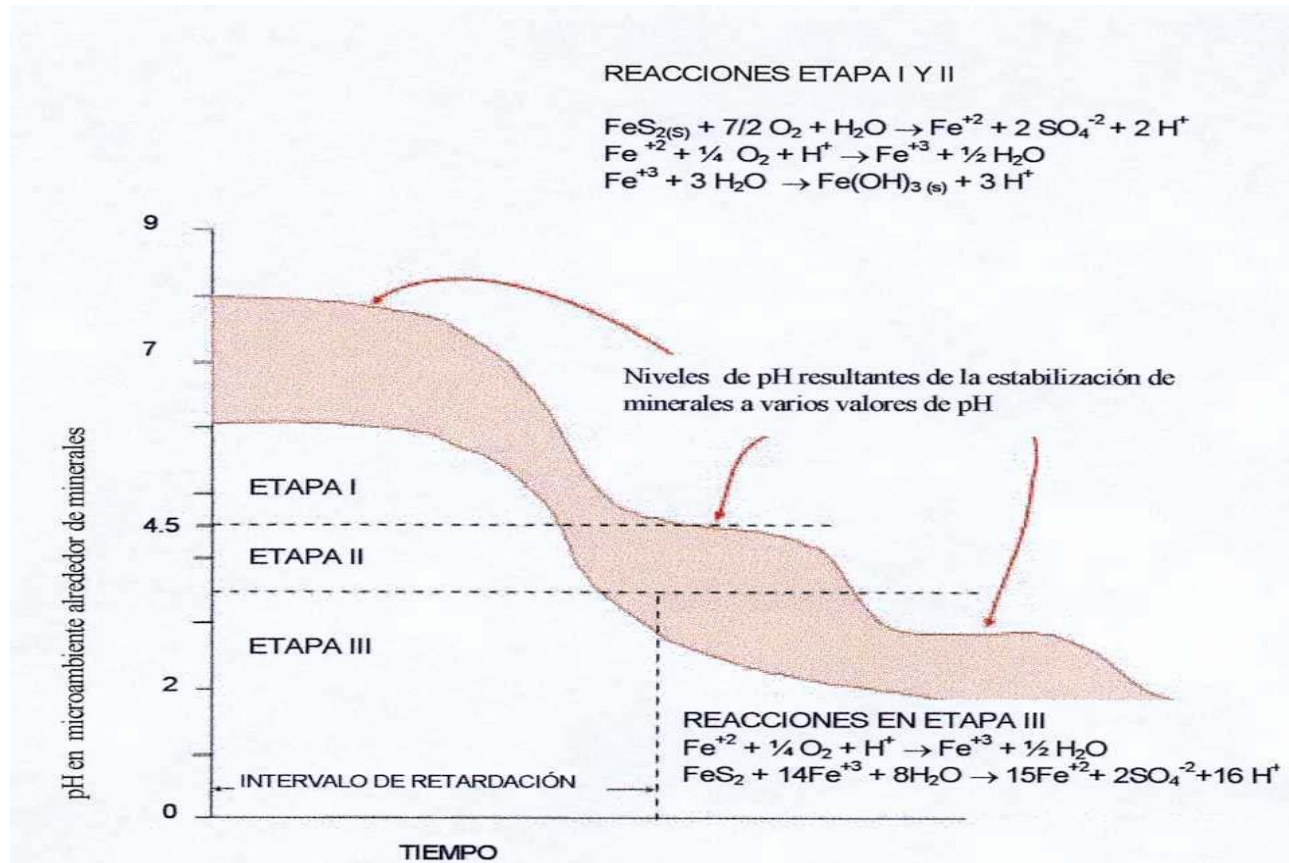
ETAPAS EN EL DESARROLLO DEL AGUA ACIDA DE MINAS

- El drenaje ácido de minas se observa como un proceso en tres etapas, definidas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurados:
 - Etapa I, se genera acidez y rápidamente se neutraliza en las etapas iniciales. El drenaje de agua es casi neutro

ETAPAS EN EL DESARROLLO DEL AGUA ACIDA DE MINAS

- Etapa II, continúa la generación de ácido y se agotan los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa. Bajo pH 4.5 ocurren reacciones de oxidación (químicas y biológicas).
- Etapa III, a medida que los minerales alcalinos se consumen, se produce acidez a mayor velocidad que el consumo, por lo que el pH continúa disminuyendo.

ETAPAS EN EL DESARROLLO DEL AGUA ACIDA DE MINAS



ETAPA I

- Se genera acidez y rápidamente se neutraliza en las etapas iniciales cuando la roca que contiene minerales sulfurados es expuesta al oxígeno y al agua. El drenaje de agua es casi neutro.

Es fundamentalmente un período de oxidación química. El oxígeno es el oxidante principal, al producir sulfato y acidez a partir de la oxidación de los minerales sulfurados.

Los minerales carbonatados, como la calcita (CaCO_3) presente en la roca, neutralizan esta acidez y mantienen condiciones que van de neutras a alcalinas ($\text{pH} > 7$) en el agua que fluye desde la roca.

ETAPA I

- La oxidación química del hierro ferroso es rápida a un pH igual o superior a 7 y el hierro férrico se precipita de la solución como un hidróxido.
- La velocidad de oxidación química de la pirita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el hierro férrico no contribuye como oxidante.
- En esta etapa, el agua de drenaje se caracteriza generalmente por niveles elevados de sulfato, con pH cercano al neutro.

ETAPA II

A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa. Cuando el pH del microambiente disminuye por debajo de 4,5 ocurren reacciones de oxidación tanto químicas como biológicas.

A medida que la velocidad de generación de ácido se acelera en las etapas II y III, el pH disminuye progresiva y gradualmente.

ETAPA II

- Los niveles de pH relativamente constantes representan la disolución de un mineral neutralizante que se vuelve soluble a ese nivel de pH.
- Si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el potencial de neutralización, se presentarán valores de pH alrededor de 2.5.
- A estos pH el Fe(III) no precipitará como hidróxido y por lo tanto se mantendrá en solución, actuando en las reacciones de oxidación indirecta.

ETAPA III

- A medida que los minerales alcalinos se consumen, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, el pH se vuelve ácido.
- Las reacciones dominantes se transforman de oxidación química a principalmente oxidación biológicamente catalizada.
- De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce hierro ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico. Este, a su vez, reemplaza el oxígeno como el oxidante principal.

ETAPA III

- En esta etapa, la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la Etapa I.
- El descenso del pH incrementa la velocidad de oxidación con un aumento de velocidades de 10 a un millón de veces más que aquéllas generadas por oxidación química.
- En esta etapa, el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas. El hierro disuelto se presenta como hierro ferroso y férrico

ETAPA III

En algún momento en el futuro, décadas y – posiblemente- siglos después del inicio de la generación de estos ácidos, la velocidad disminuirá con la oxidación completa de los sulfuros más reactivos y el pH se incrementará hasta que la roca se torne sólo ligeramente reactiva y el pH del agua de drenaje no sea afectado.

El tiempo para cada etapa sucesiva puede variar de un período de días a cientos de años, dependiendo de los factores que controlen la generación de ácido.

¿QUÉ CARACTERÍSTICAS PRESENTAN LAS AGUAS ÁCIDAS?

- Las aguas ácidas presentan:
- Valores de pH por debajo de 7 hasta 1.5
- Alcalinidad decreciente y acidez creciente
- Concentraciones elevadas de sulfato
- Concentraciones elevadas de metales (disueltos o totales)
- Concentraciones elevadas de sólidos disueltos totales.