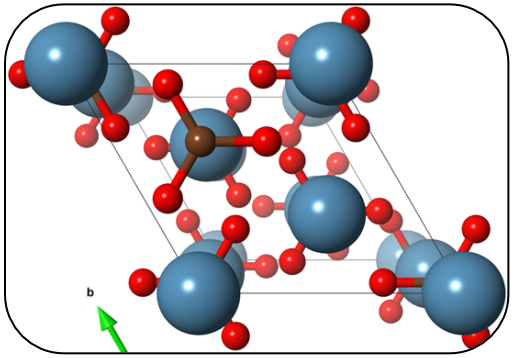
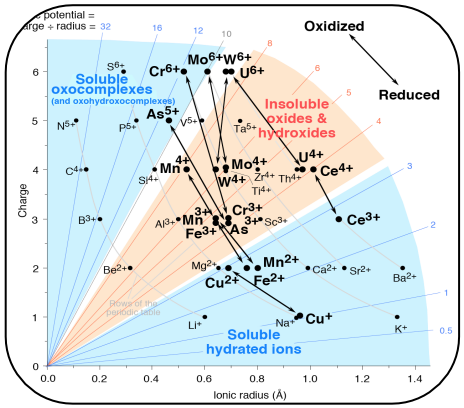
Sistemas de tratamiento de AMD

Hidrogeología Aplicada a la Minería y Medio Ambiente
Módulo 7: Contaminación de Recursos Hídricos
Dr. Manuel A. Caraballo

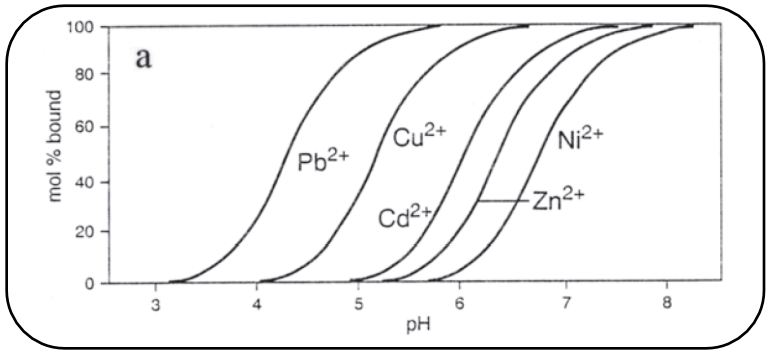
NEUTRALIZACIÓN



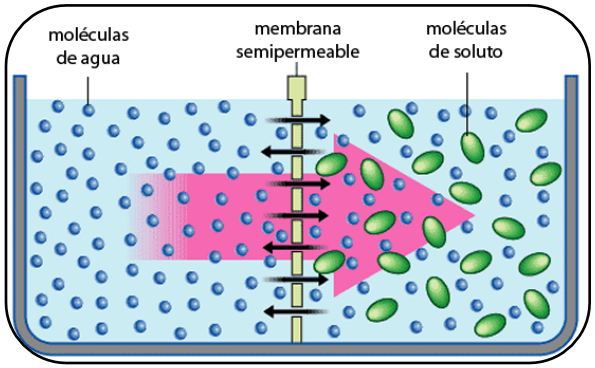
AMBIENTE REDOX



ADSORCIÓN

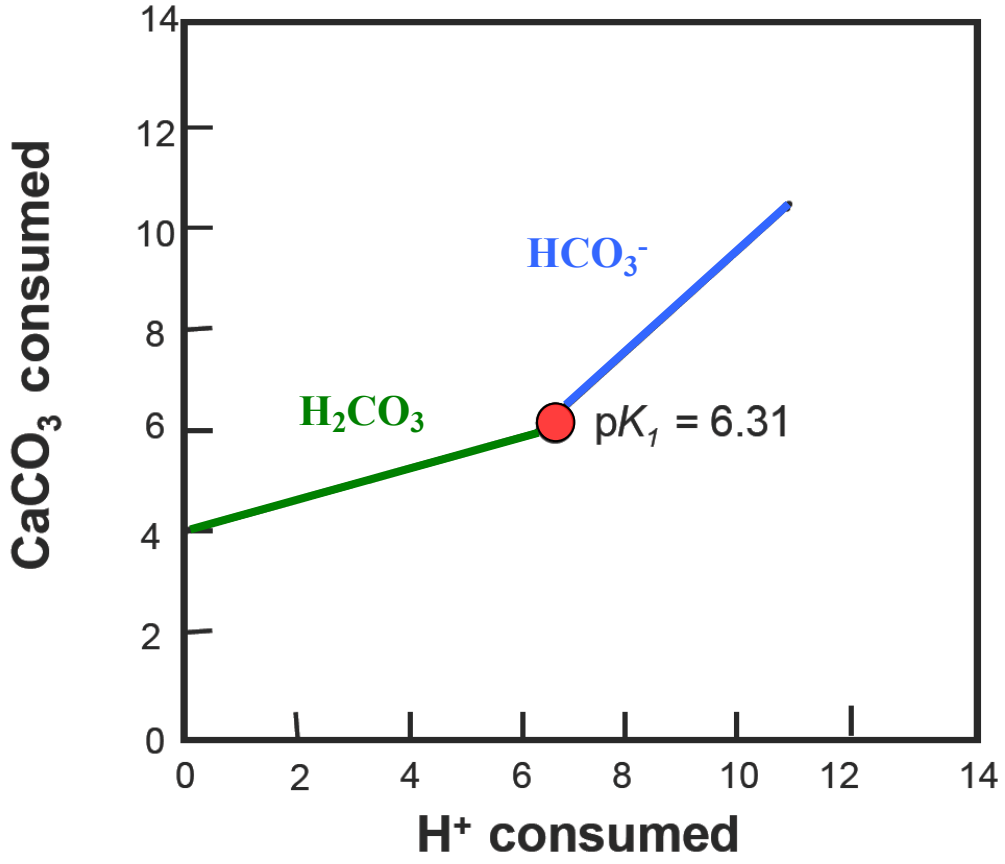


FILTRACIÓN



➢ Neutralización: es una reacción química en la cual un ácido y una base reaccionan para dar una sal: NaOH + HCl ➔ NaCl + H_2O.

➢ La disolución de ciertos minerales que contienen metales alcalinos y alcalinoterreos (e.g., $CaCO_3$, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ o KOH) da lugar a un aumento del pH por consumo de H^+ o liberación de OH^-.



$$CaCO_3(s) + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+ \rightarrow HCO_3^-(aq)$$

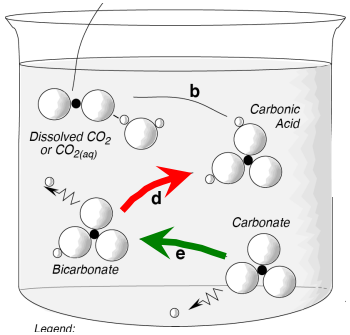
$$CaCO_3(s) + H^+ \rightarrow Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq)$$

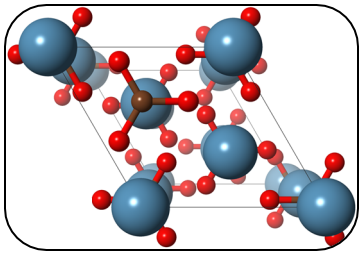
$$CaCO_3(s) + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+ \rightarrow HCO_3^-(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H^+ \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

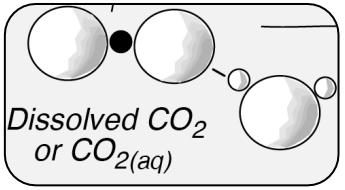
$$CaCO_3(s) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2CO_3(aq)$$





$$CaCO_3(s) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O + CO_2(aq)$$

(Younger, Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation, Pag. 323)



El consumo de protones por esta reacción es rápido soliendo llegar al equilibrio en menos de 1 día de contacto entre el AMD y la calcita. Este proceso es el más importante a pH < 5.

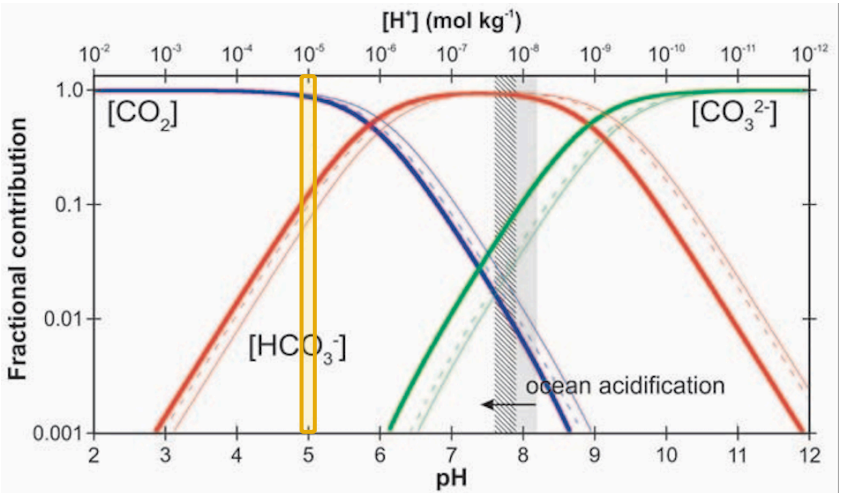
El agua de salida de un tratamiento pasivo de AMD (que funciona mediante disolución de calcita) tiene un pH = 5,5. ¿Variará el pH de la solución si ocurre degasificación de CO_2 de acuerdo a la siguiente reacción?¿Cómo variará?

$$HCO_3^- \rightarrow OH^- + CO_2(gas)$$

Para pH > 5 predomina la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

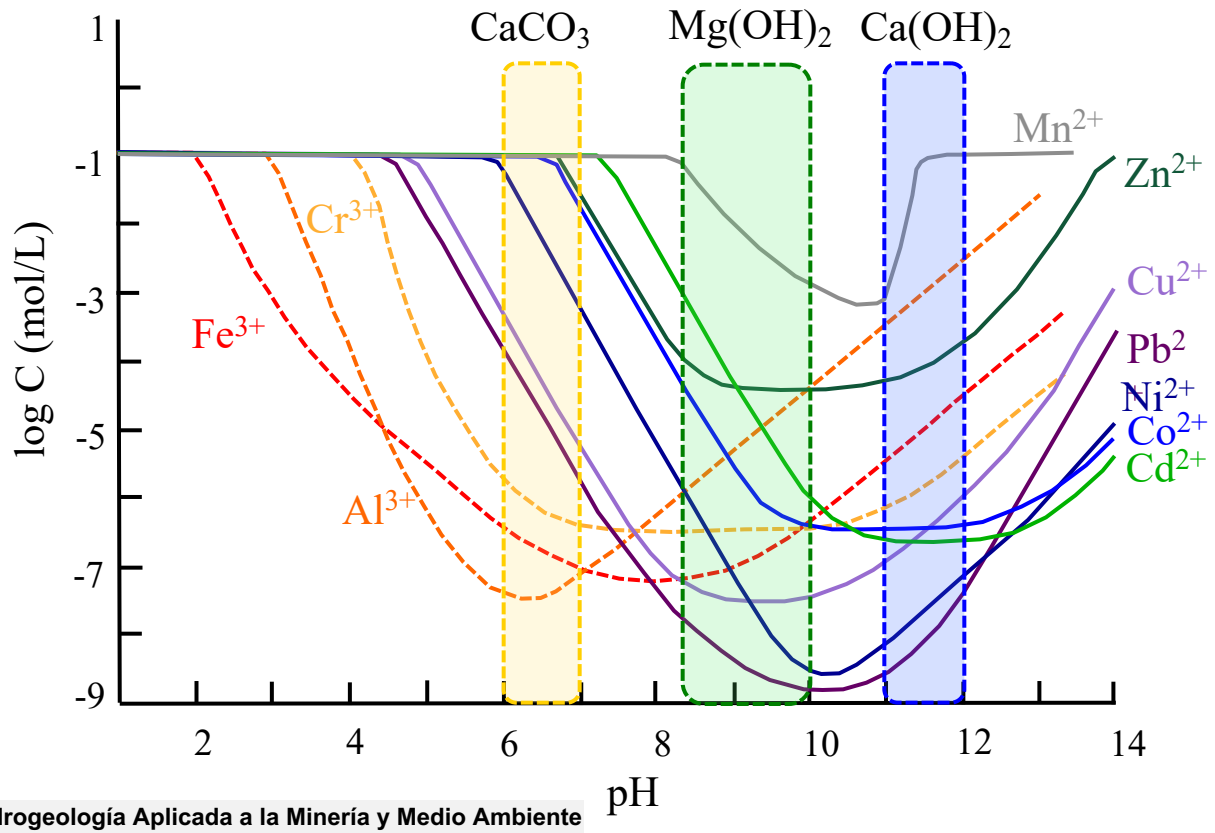
Explicar por qué la reacción de disolución de calcita a pH<5 es más rápida que a pH>5, no generándose alcalinidad en el primer caso mientras si se genera alcalinidad en el segundo caso.



Minerales	Meteorización	Reactividad (0-1)	Buffering pH	PN (0-10)
Cc, Arag., Dol	Muy rápida	1	6-11	**7-10**
Anor., Ol, Wol.	Rápida	0,6	5,5-11	**3-6**
Ep, Clor., Axt, Bio	Media	0,4	4,8-7,3	**1,5-5**
Alb, Verm., Kaol., Gth	Lenta	0,02	2,4-5,1	**0,5-3**
Mosc., Fhy	Muy Lenta	0,01	2,2-4,1	**0,2-1**
Qtz, Rut.	No reactivo	0,004	3,3-3,5	**0,01**

➢ Los distintos metales disueltos en el AMD tiene su propio rango de estabilidad, por lo que la precipitación o redisolución del conjunto de metales disueltos en el AMD puede diferir significativamente entre ellos.

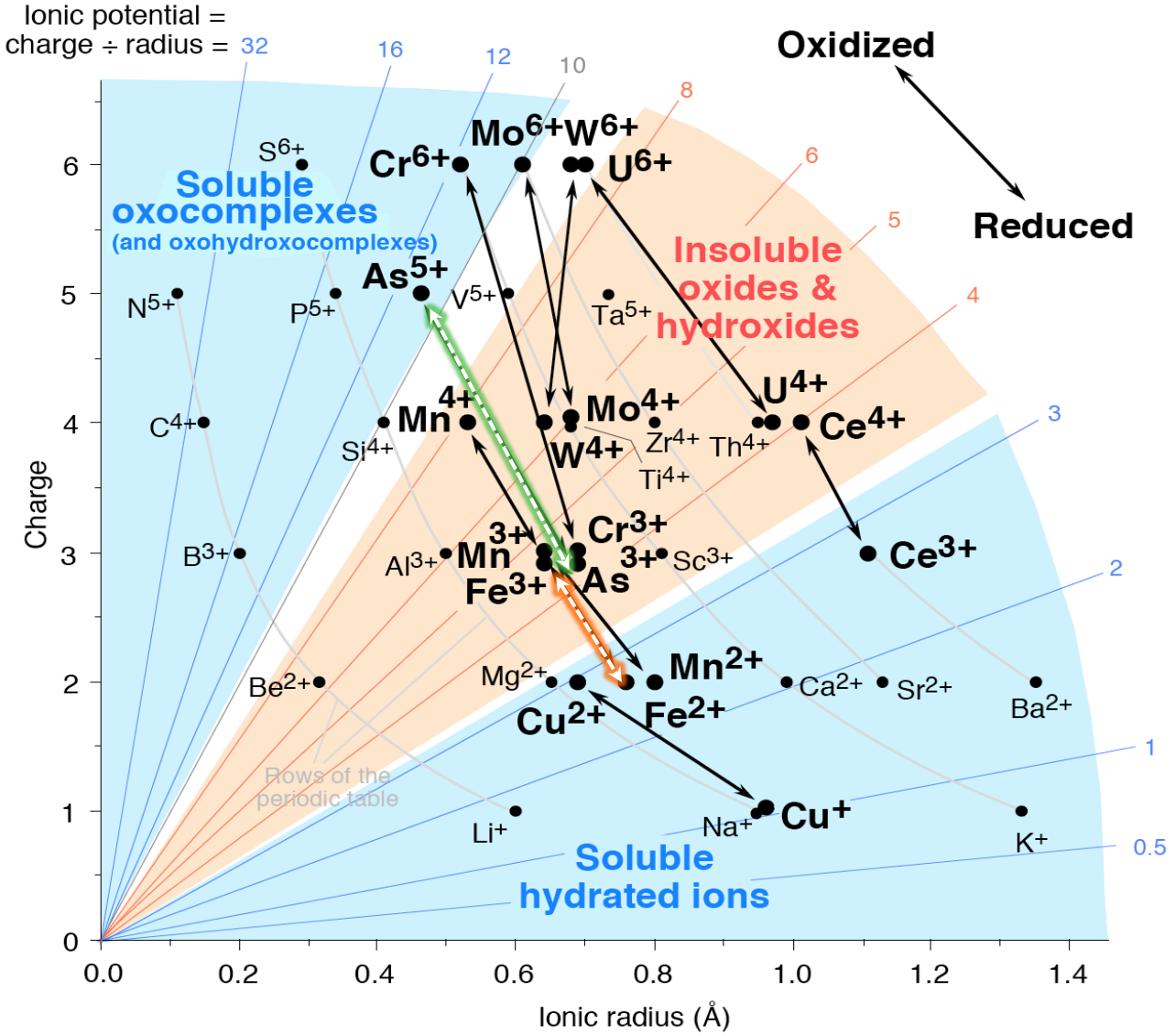
➢ Los metales trivalentes (e.g., Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+},…) muestran un comportamiento similar entre ellos, alcanzando sus mayores precipitaciones a valores de pH entre 6 y 7 (disolución de calcita).



➢ Los metales divalentes (e.g., Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+},…) muestran un comportamiento conjunto similar, necesitando valores de pH en torno a 8,5 y 10,5 para alcanzar sus mayores retiradas de la solución.

➢ La selección del agente alcalino apropiado es crucial para la óptima retirada de metales de la solución

"CAMBIOS EN EL ESTADO DE OXIDACIÓN➔CAMBIOS EN EL POTECIAL IÓNICO➔CAMBIOS EN LA SOLUBILIDAD"



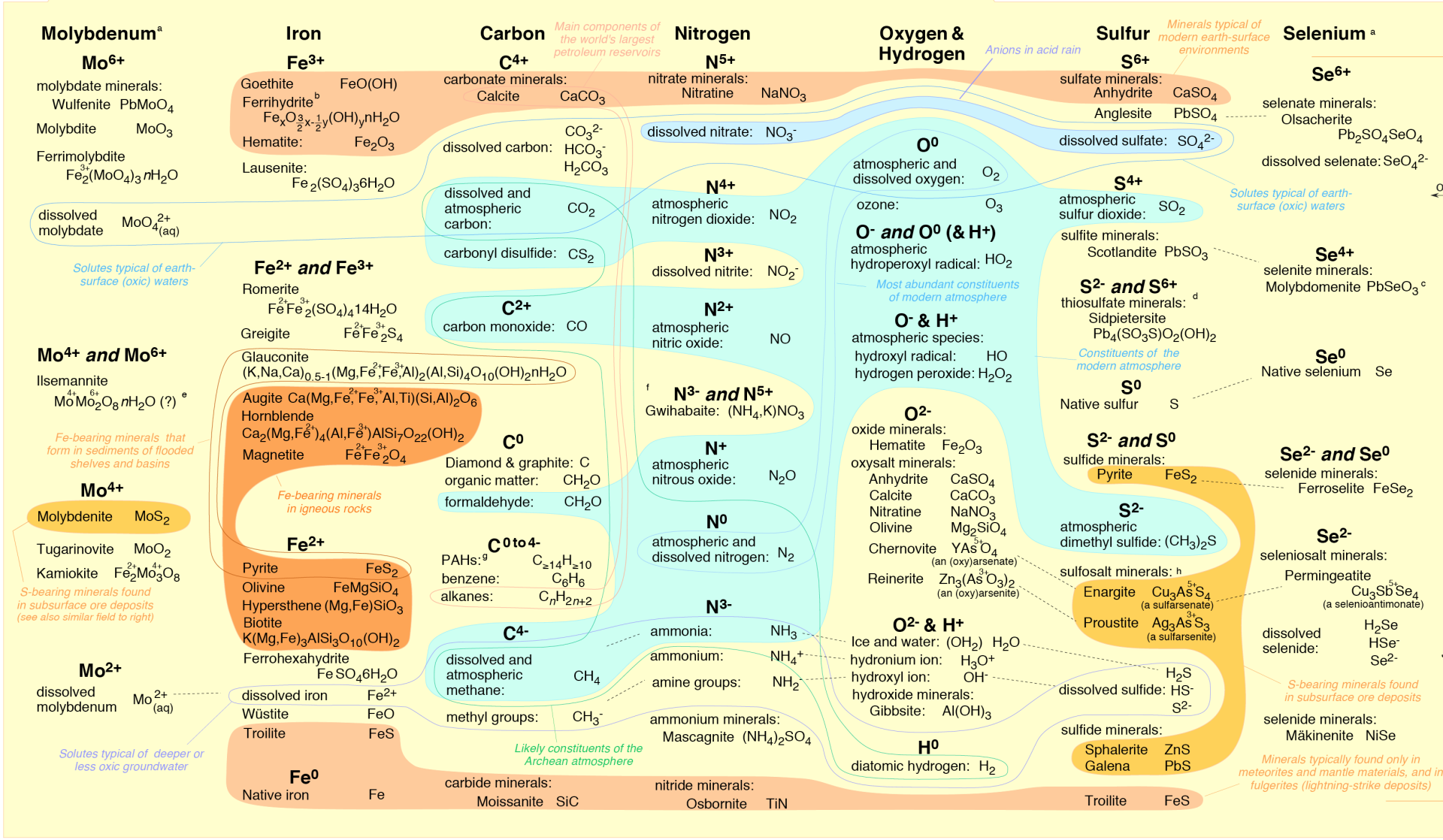
"Oxidation and reduction change some elements from a cation in one of these groups to a cation in another group. One important example is Fe, which in reducing conditions is the soluble Ca^{2+}-like or Mg^{2+}-like Fe^{2+} cation but in oxidizing conditions is the insoluble Al^{3+}-like Fe^{3+} cation. Mn behaves likewise. Ce behaves likewise but from 3+ to 4+, giving Ce anomalies in distributions of rare-earth elements"

"Other elements change from a reduced insoluble form to a soluble oxidized form. Cr likewise changes from reduced Cr^{3+} in solids to oxidized and dissolved Cr^{6+}, which is why introduction of O_2 to groundwater can lead to Cr-poisoning problems. The same holds for As^{3+} and As^{5+}."

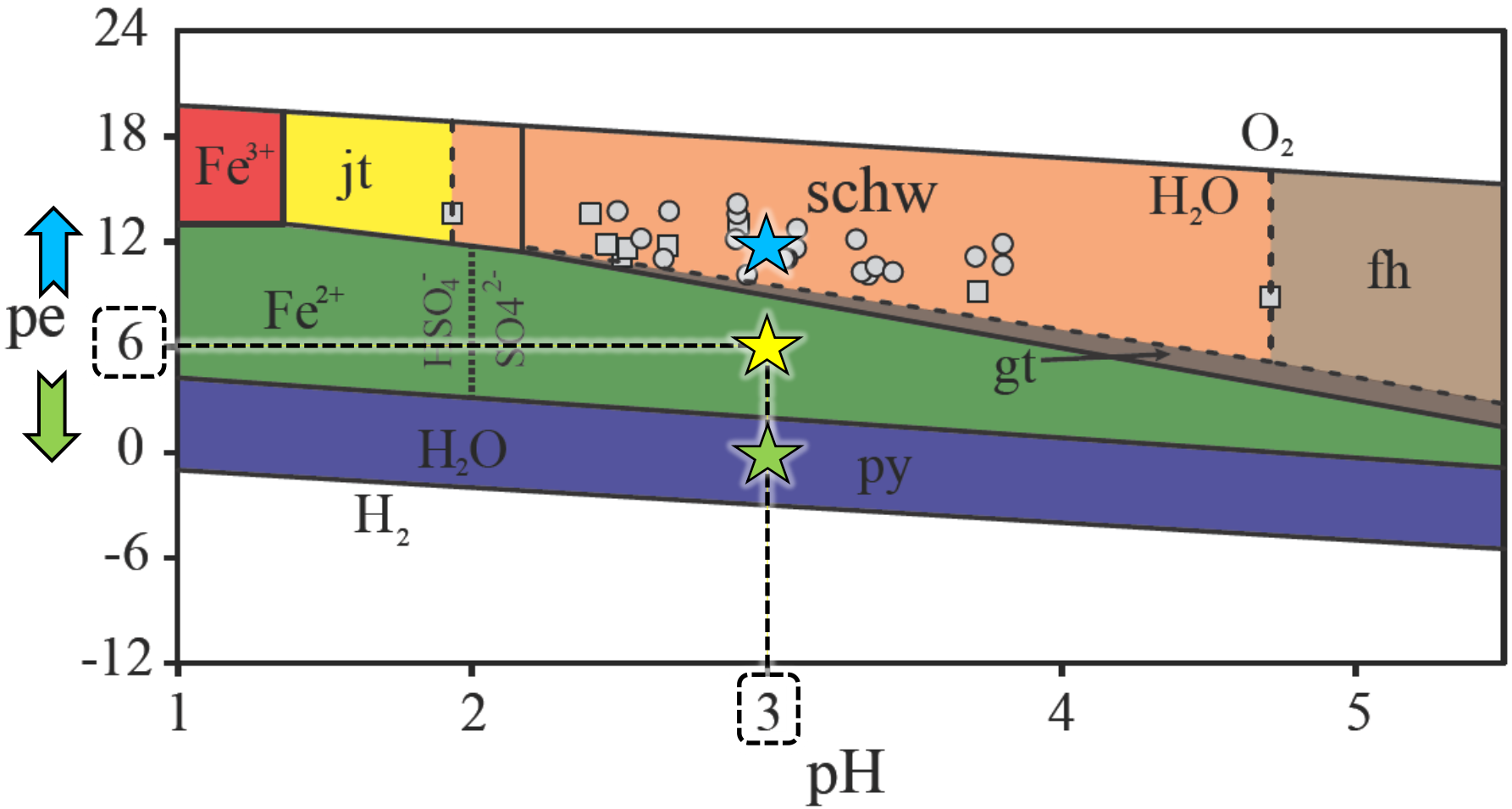
(Apuntes Prof. Bruce Railsback)

Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD DE CHILE

The geochemical redox conditions of some important elements



Ejemplo precipitación mineral mediante cambios en el ambiente Redox



Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD DE CHILE

"The greater the ionic potential of the cation(s) in the mineral, the greater the repulsion of H^+ ions from that mineral's surface to give a surface of negative charge that will adsorb cations"

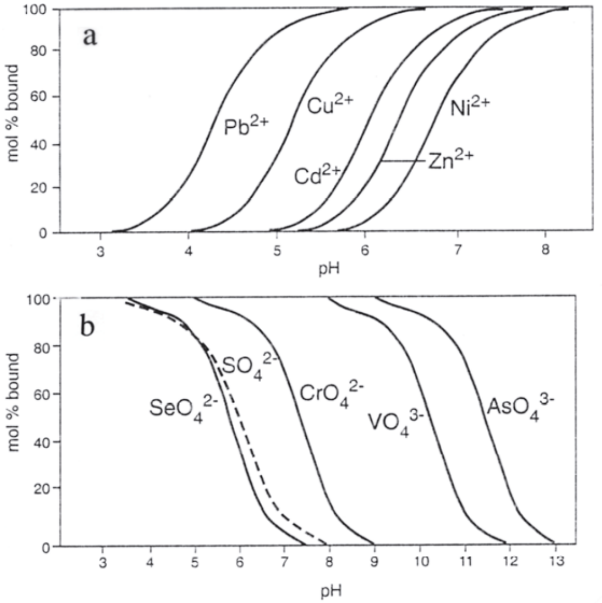
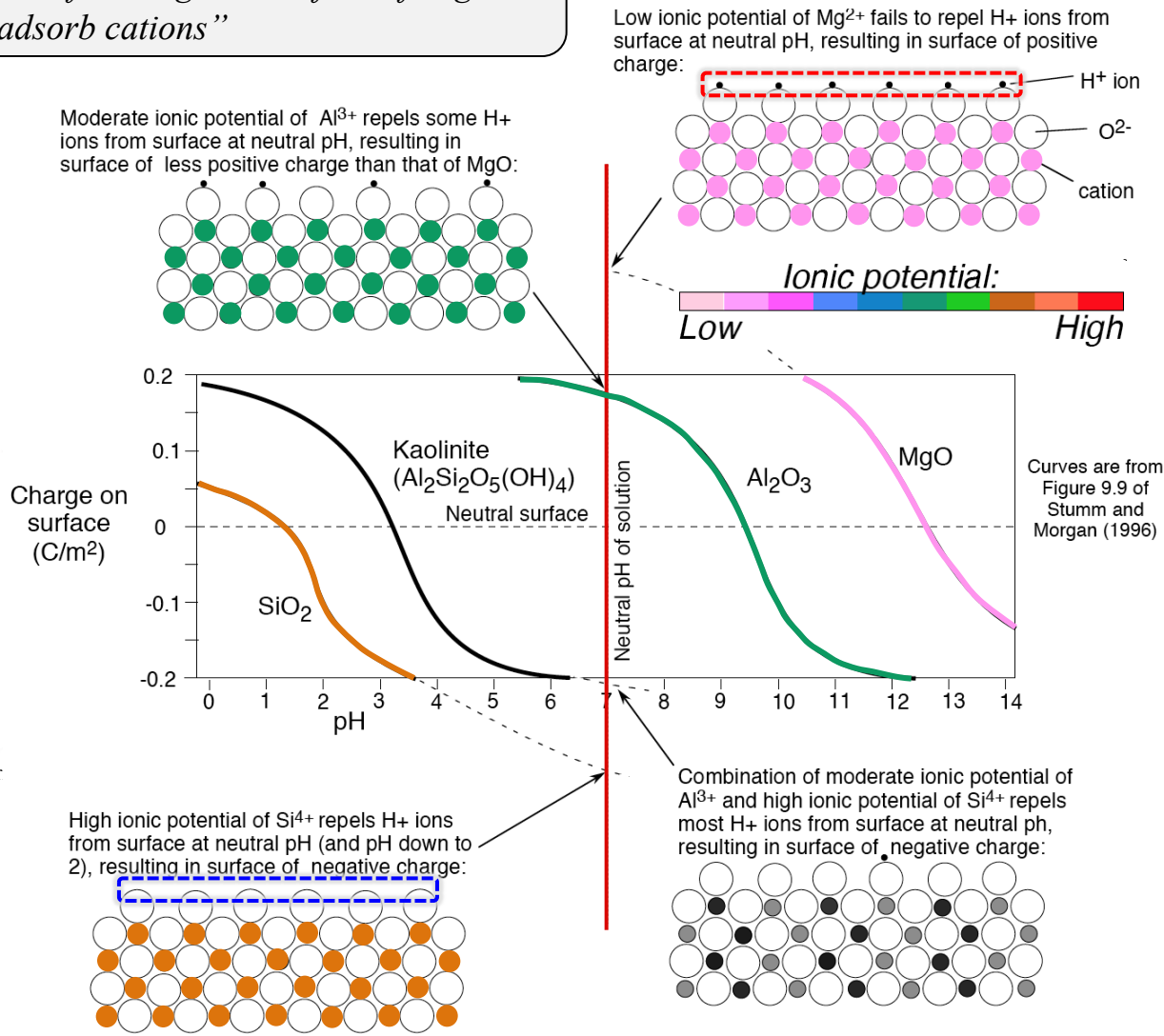
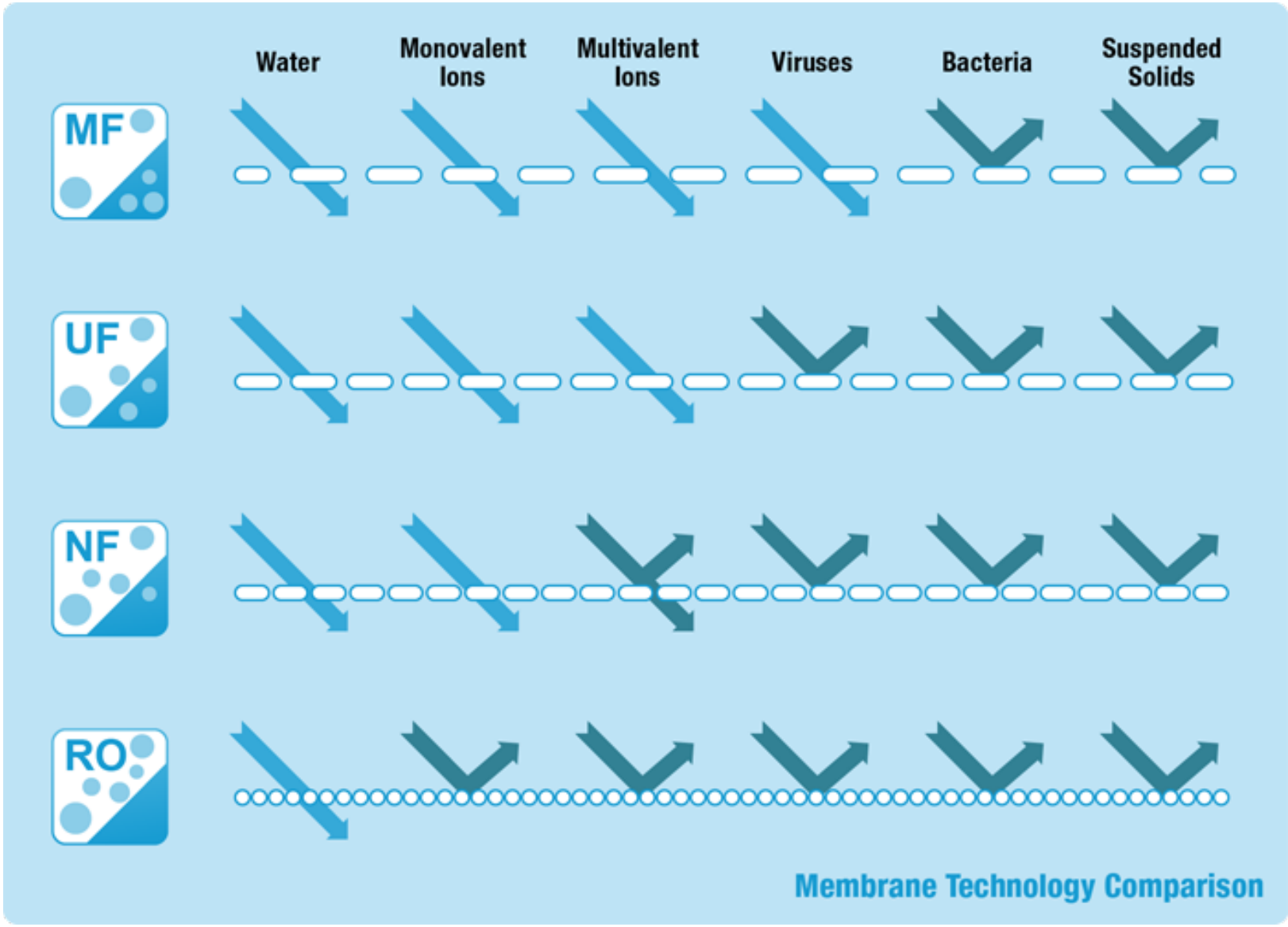


Figure 21. Binding of (a) metal ions and (b) oxyanions to ferrihydr as a function of pH (modified from Dzombak and Morel 1990).

(Bigham & Nordstrom, 2000, Pag. 387-390)



(Apuntes Prof. Bruce Railsback)


Water
Monovalent Ions
Multivalent Ions
Viruses
Bacteria
Suspended Solids
MF
UF
NF
RO
Membrane Technology Comparison

SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS

SISTEMAS ACTIVOS

MINAS ACTIVAS

- Comúnmente empleado para el tratamiento de grandes flujos de agua contaminada (>100L/s).
- Mayor control sobre los procesos de tratamiento.

SISTEMAS PASIVOS

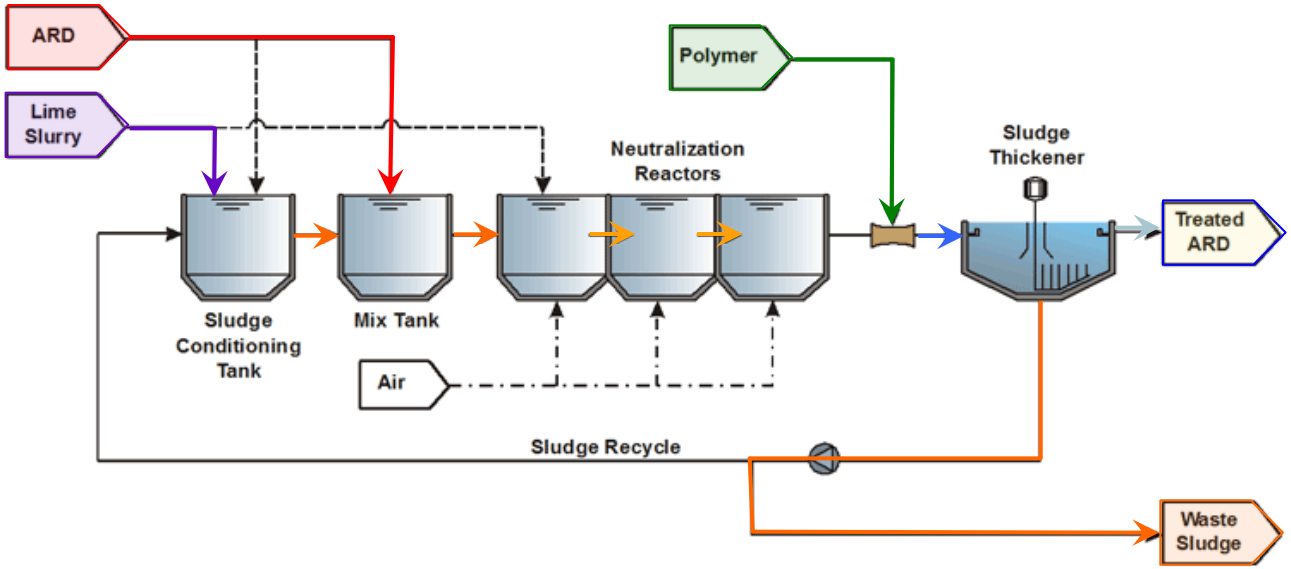
MINAS ABANDONADAS

- Utilización de fuentes de energía naturales y fácilmente disponibles (energía metabólica microbiana, fotosíntesis, gravedad)
- Diseño simple y fácilmente implementable.
- Bajo coste

Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD DE CHILE

SISTEMAS ACTIVOS DE NEUTRALIZACIÓN QUÍMICA

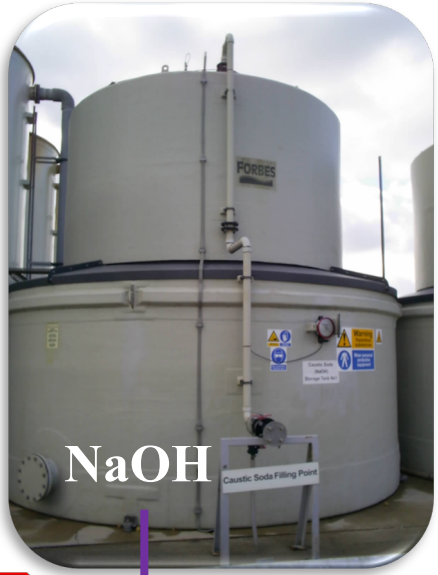
➢ La neutralización mediante cal hidratada, $Ca(OH)_2$, y el lodo de alta densidad resultante puede ser considerado como el procedimiento industrial por excelencia para el tratamiento activo de AMD debido a: 1) el bajo costo y eficiente uso de la cal, 2) alta densidad del lodo residual (menor espacio de almacenaje), 3) robustez del proceso, capaz de tratar flujos y cargas metálicas variables.

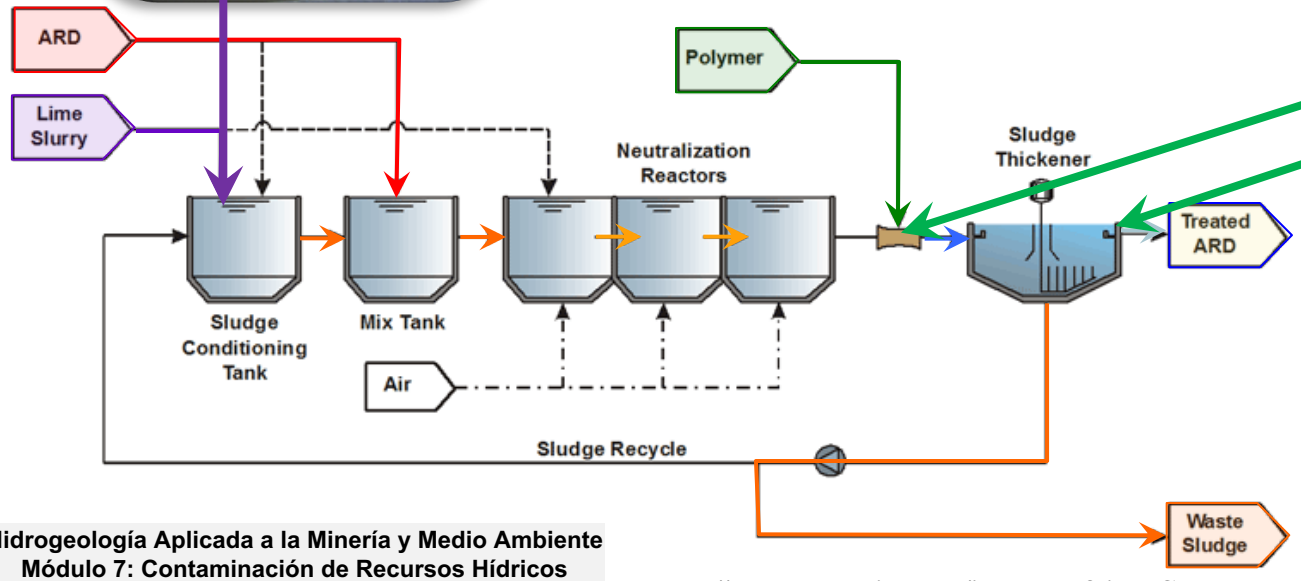


➢ El AMD y el lodo de cal se mezclan y son transvasados a tanques de neutralización.

➢ Se añaden diversos polímeros para facilitar la decantación y filtrado de los precipitados formados

SISTEMAS ACTIVOS DE NEUTRALIZACIÓN QUÍMICA



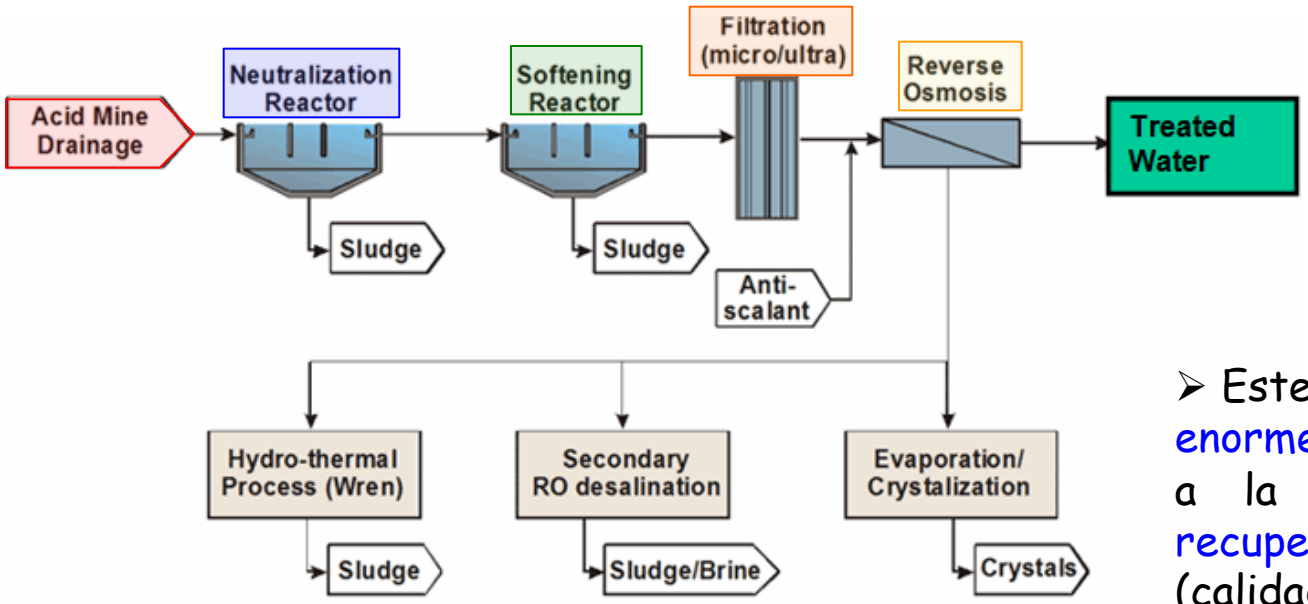


http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_7

SISTEMAS ACTIVOS DE NEUTRALIZACIÓN + FILTRACIÓN

- Debido a las mayores exigencias ambientales que tienen que cumplir las aguas que desean ser devueltas al medio natural, es necesario la adición de un paso final de ultrafiltración/osmosis inversa a los tratamientos activos de aguas ácidas.

- Una vez que el drenaje ácido ha sido neutralizado (eliminación de metales cuya precipitación está fuertemente ligada al pH de la solución: Fe, Al, As, Cu, Mn, Zn, Pb, …), el agua sigue conteniendo una enorme cantidad de aniones (principalmente SO_4^{2-}) y otros elementos (sobre todo Ca^{2+}, así como Na^+, K^+, Mg^{2+}, …). Por lo que previo a la etapa de ultrafiltración se fomenta la precipitación de yeso ($CaSO_4$).

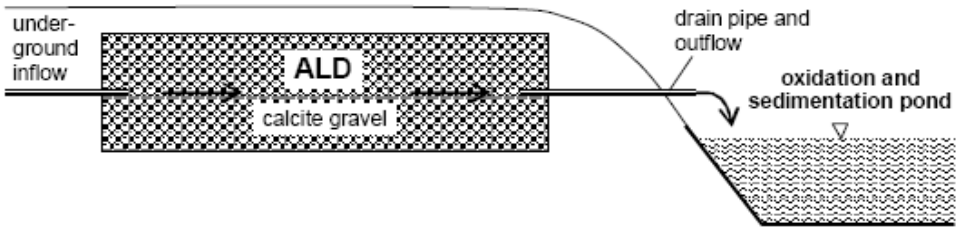


- El AMD tratado se somete a un proceso de ultrafiltración previo al proceso final de osmosis inversa para disminuir los riesgos operacionales y costes del último paso.

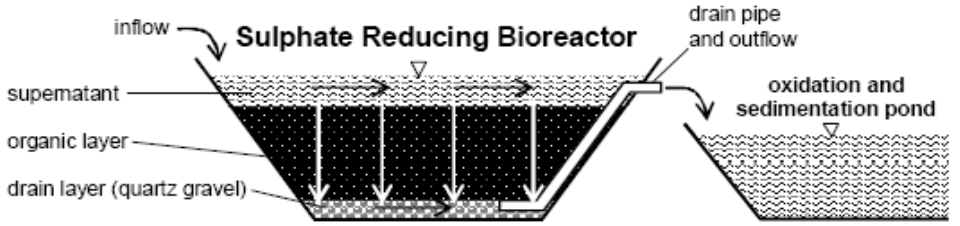
- Este esquema implica un enorme consumo energético pero a la vez ofrecer la mayor recuperación de agua posible (calidad y cantidad)

SISTEMAS PASIVOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS

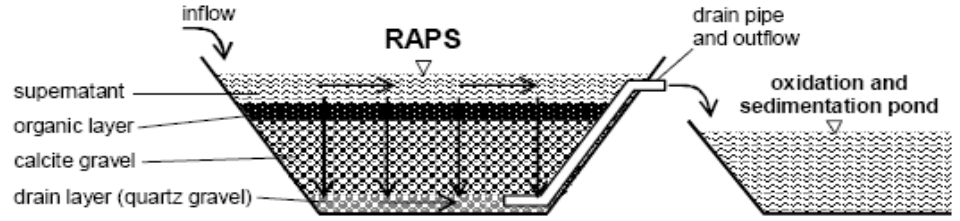
- Drenaje anóxico calizo (anoxic limestone drainage, ALD): consiste en una neutralización química. Para ello se hace circular el AMD por una capa compuesta de grava caliza ($CaCO_3$). Comúnmente lleva asociada una piscina de reacción/decantación.



- Bioreactor sulfato reductor (sulfate reducing bioreactor, SRB): mediante el uso de una capa de sustrato orgánico y bacterias se induce condiciones reductoras en el agua. Bajo estas condiciones y gracias a la actividad microbiana se precipitan los metales como sulfuros.



- Sistemas reductores y productores de alcalinidad: (reducing and alkalinity producing systems, RAPS): combinación de procesos de neutralización química y sulfato-reducción bacteriana



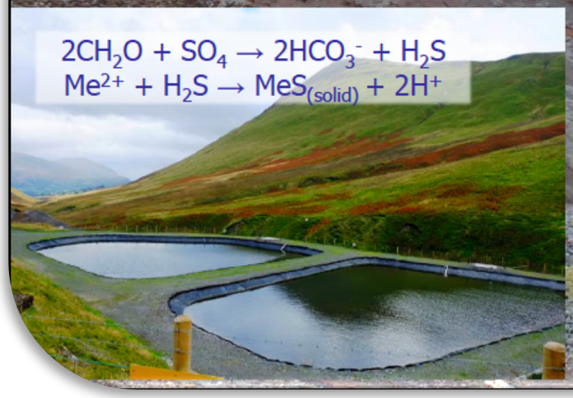
Force Crag, Cumbria: the first passive metal mine treatment system in the UK

- Former Pb-Ba-Zn mine operating 1839-1991
- SPA, SAC, National Park, Scheduled Ancient Monument, SSSI
- Single biggest source of Zn to Newlands Beck
- £1 million capex
- Partnership between Defra, EA, Coal Authority, National Trust

Force Crag, Cumbria: bioreactors in vertical flow ponds

- Two vertical flow ponds receiving Level 1 discharge
- pH ~7, Zn ~ 3mg/L, flow ~15L/s
- ~£30k opex

$$2CH_2O + SO_4 \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$$
$$Me^{2+} + H_2S \rightarrow MeS_{(solid)} + 2H^+$$



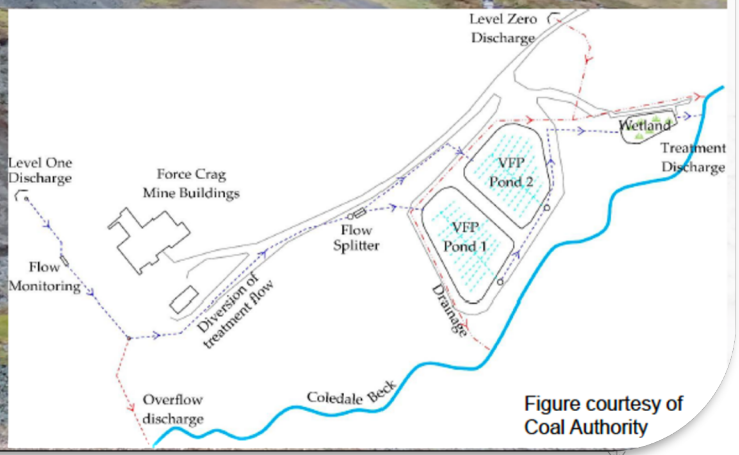
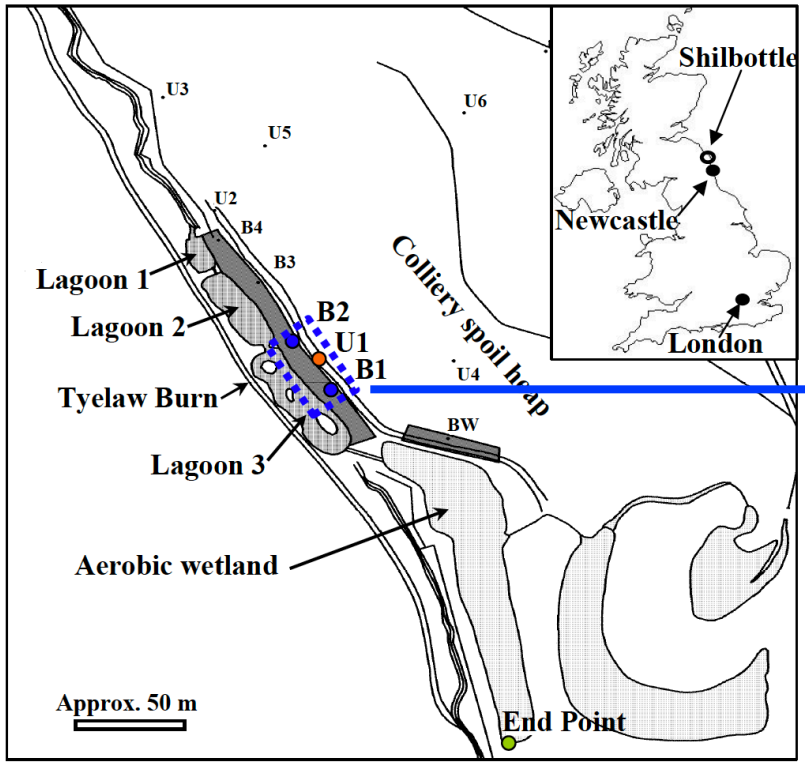
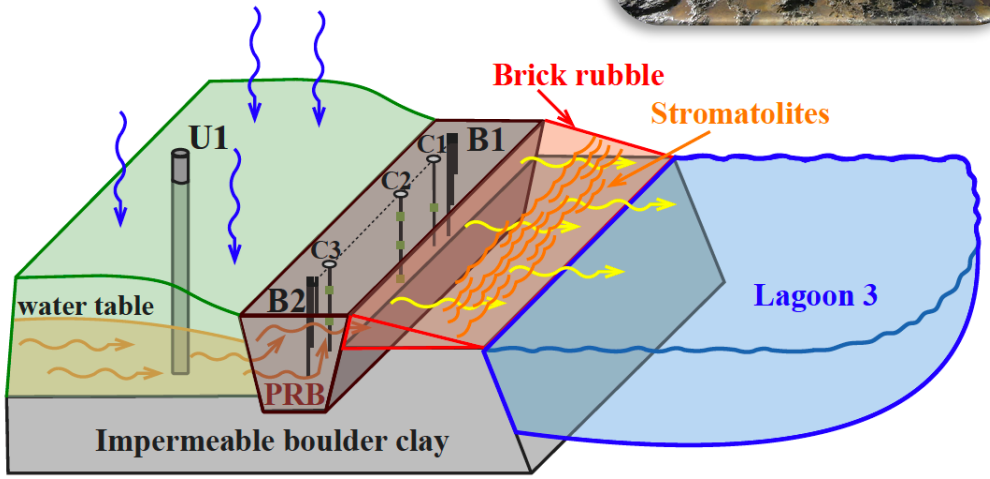


Figure courtesy of Coal Authority

Permeable Reactive Barrier (PRB): Shilbottle, UK



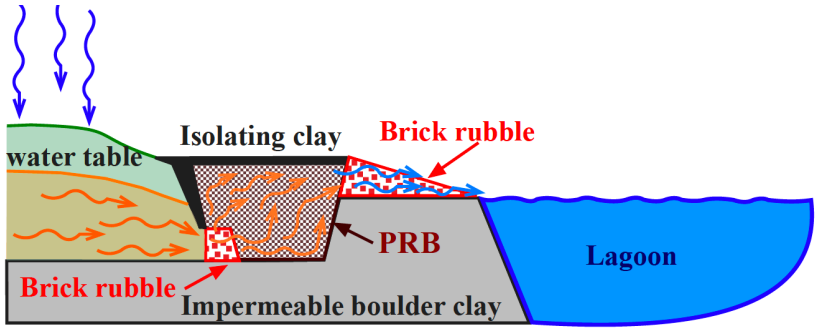
Discharge from a spoil heap. pH < 4, acidity > 1400 mg/L as CaCO3 equivalents, Fe > 300 mg/L, Mn > 165 mg/L, Al > 100 mg/L, SO_4^{2-} > 6500 mg/L, flow rate 2,5-10 L/s, residence time 9-36h



Wetland PRB Settlement lagoons

U1-U6 Boreholes into spoil heap B1-B4, BW Boreholes into PRB

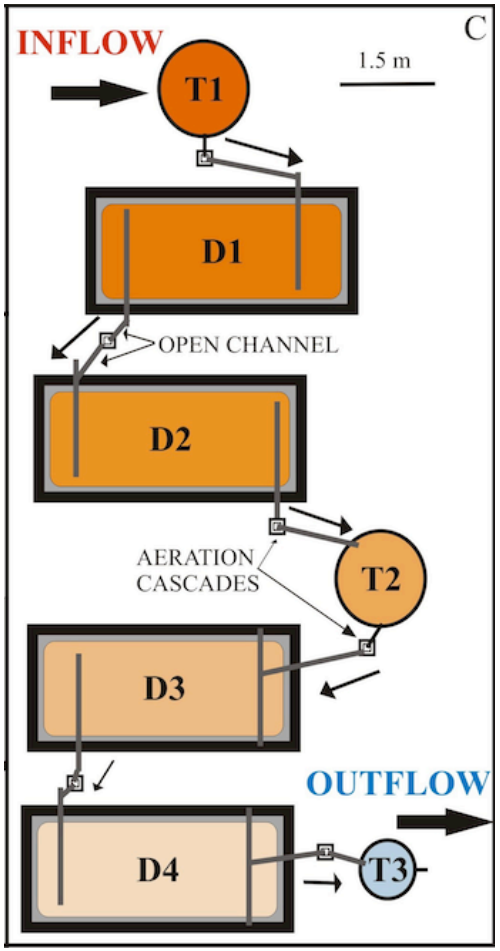
PRB: 25% compost horse manure and straw, 25% green waste compost, and 50% limestone gravel

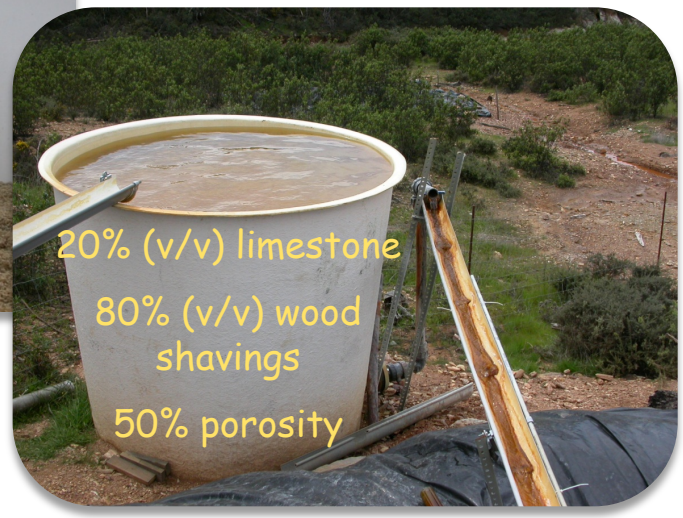


- ✓ The use of a greater proportion of limestone, with smaller grain size
- ✓ Increase of the PRB residence time
- ✓ Complete capping of the to enhance the reducing environment
- ✓ Resolve flow heterogeneity problems

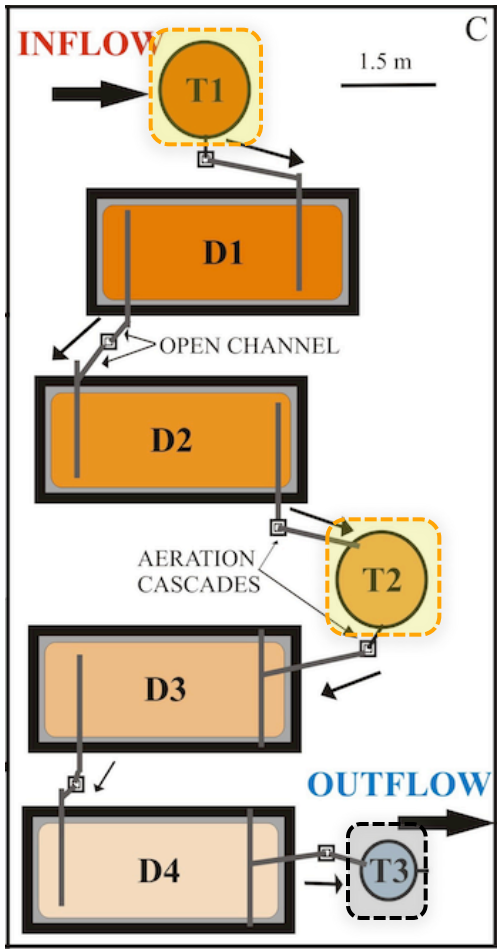
Caraballo MA, et al. (2010). Metal retention mineralogy and design considerations of a mature Permeable Reactive Barrier (PRB) for acidic mine water drainage in Northumberland UK. Am Min. 95:1642–9.

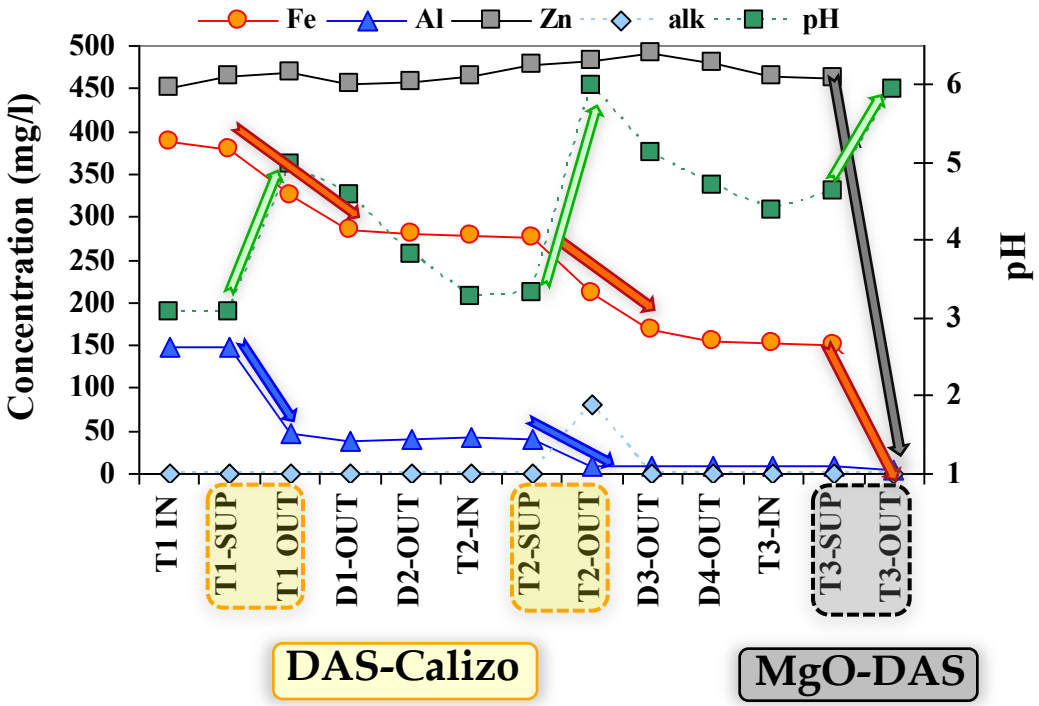
Sistema de tratamiento pasivo de AMD tipo DAS (Dispersed Alkaline Substrate)





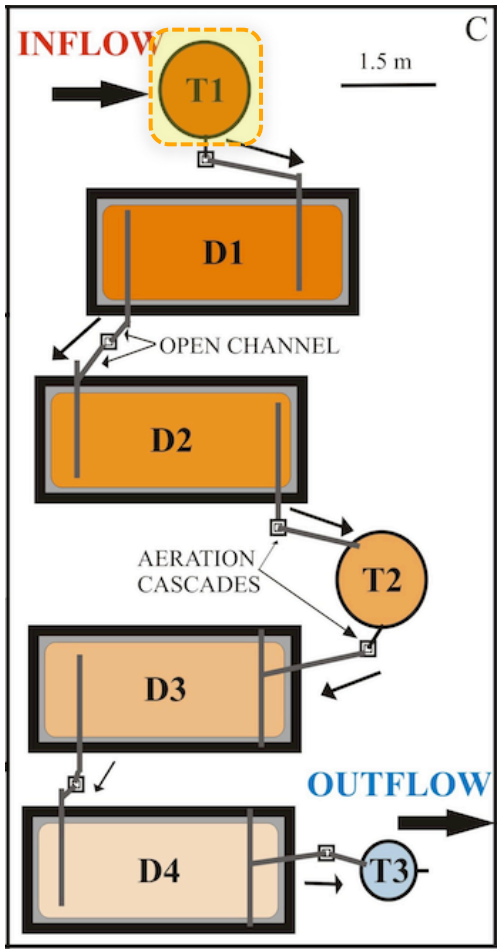
Ayora et al., (2013) Environmental Sciences and Pollution research. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences

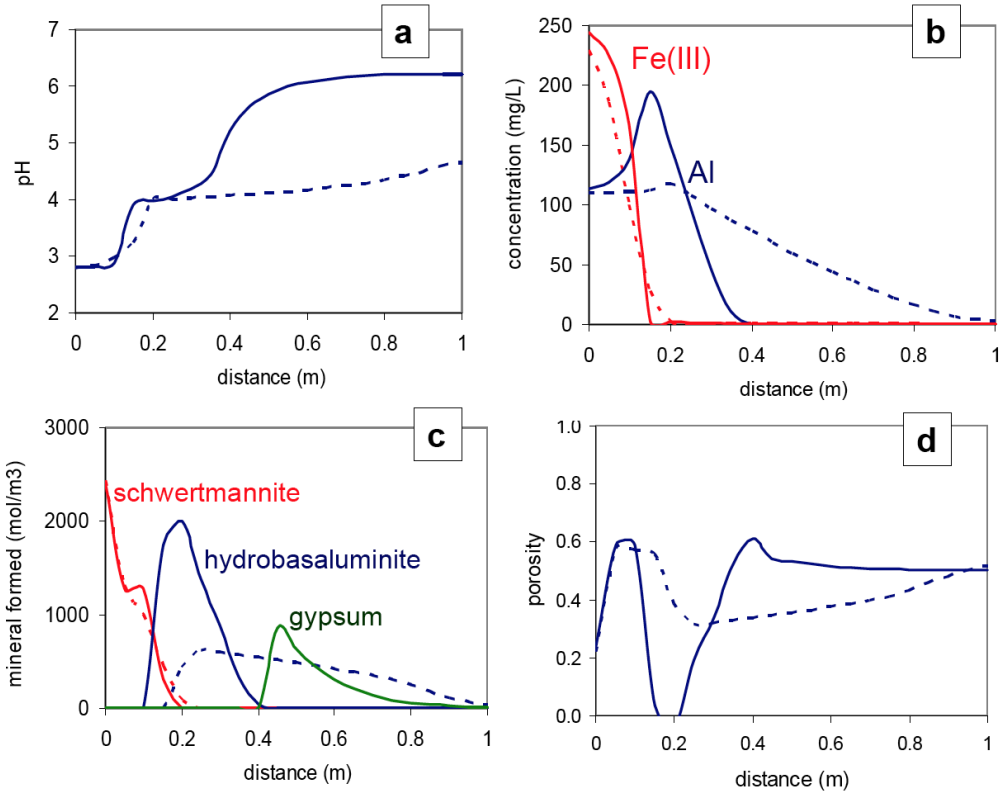




- El diseño implementado induce la precipitación de metales trivalentes mediante el uso sucesivo de dos tanques reactivos con caliza.
- La retirada de metales divalentes se consiguió mediante la utilización de MgO como agente alcalino.

Ayora et al., (2013) Environmental Sciences and Pollution research. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences

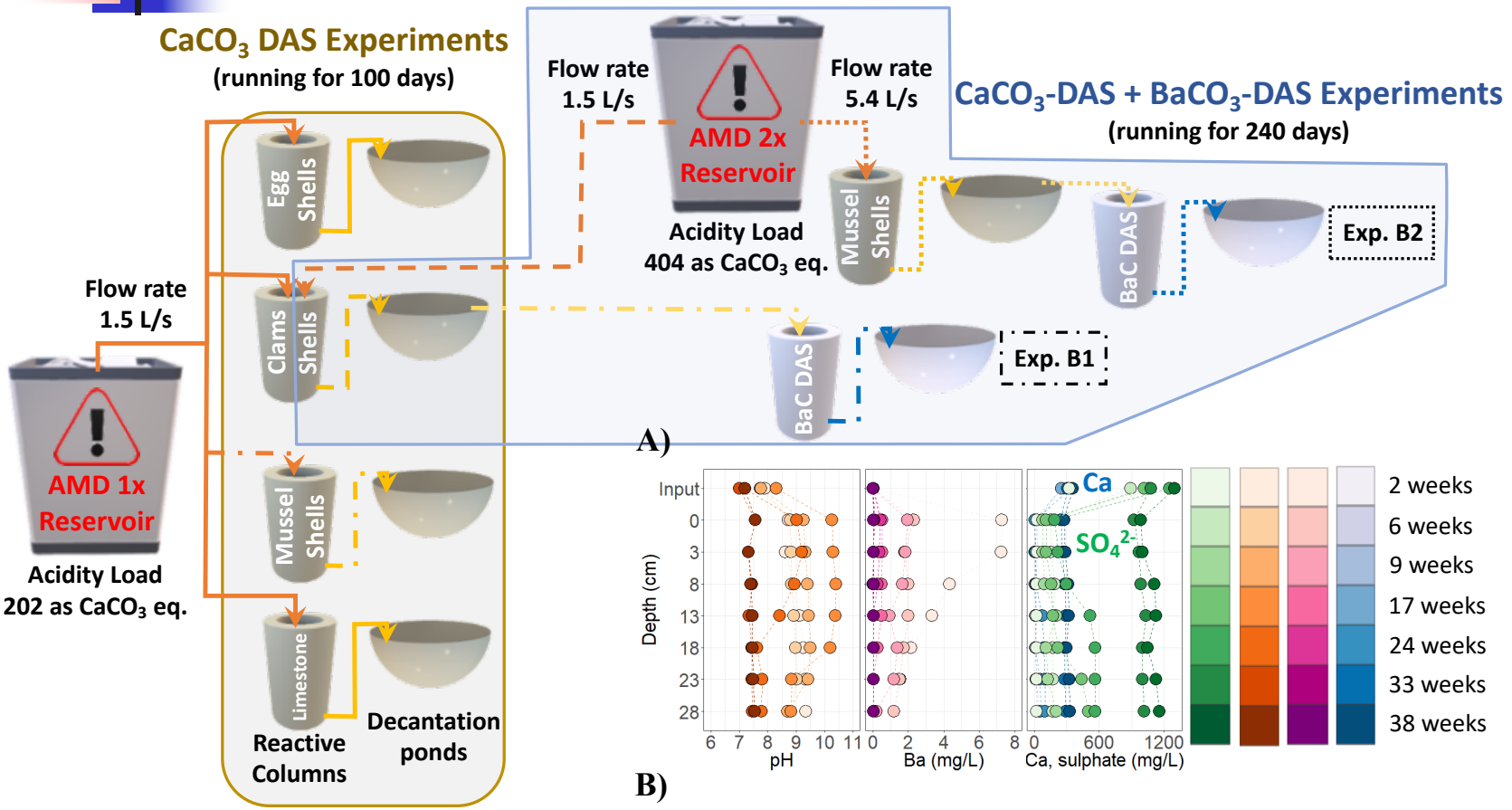


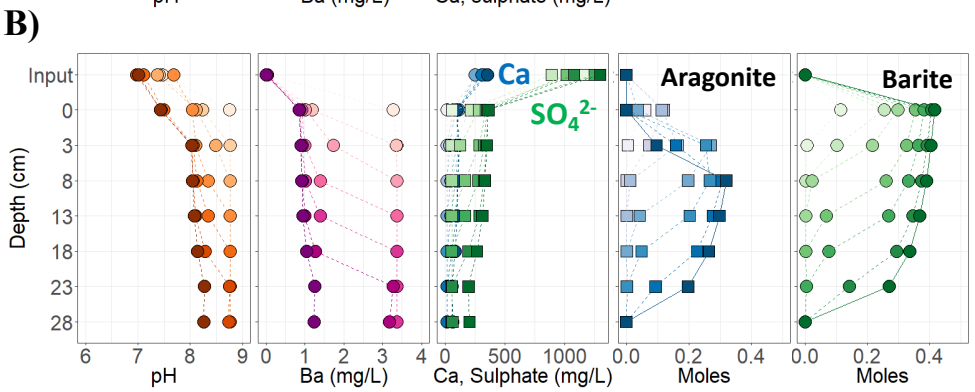


- La modelización hidroquímica del sistema permite mejorar la comprensión de los procesos hidroquímicos y mineralógicos que controlan el sistema. Adicionalmente, permite hacer predicciones de la evolución hidráulica (e.g., porosidad), hidroquímica y mineralógica del sistema.

Ayora et al., (2013) Environmental Sciences and Pollution research. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences

Sistema de tratamiento pasivo de AMD tipo $BaCO_3$-DAS (Dispersed Alkaline Substrate)





Larraguibel et al., (2019) SUBMITTED TO J. HAZ. MAT., Optimization of DAS technology to remove sulfate and metals from Andean AMDs using CaCO3-rich residues from agri-food industries and witherite (BaCO3)

Disolución/Precipitación Mineral

PROBLEMA 6: Una descarga ácida de una mina se hace pasar por un tratamiento de caliza (ALD: Alkaline Limestone Drainage) de manera que la calcita se disuelva neutralizando la solución y precipitando el hierro y aluminio disuelto. Calcular la evolución del pH y la masa de $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ y yeso, que precipitarán al disolver 15 mmol de calcita. Suponer que el agua siempre está en equilibrio con la atmósfera.

```
TITLE P6: Neutralización de agua de mina
SOLUTION 5
        units   ppm
        pH      3.1
        pE      16.0 O2(g) -0.68
        Ca              489.3
        Mg              69.8
        Na              58.0
        Fe              198.0
        Al              92.2
        Cl              35.0
        C               100.0 CO2(g) -3.5
        S(6)            2820.0 as SO4
REACTION 1
        calcite 1.0
        0.015 mol in 50 steps
EQUILIBRIUM_PHASES
        gypsum      0.0     0.0
        al(oh)3(a)  0.0     0.0
        fe(oh)3(a)  0.0     0.0
SELECTED_OUTPUT
  -file C:\PHREEQC\P6.xls
  -totals Fe Al S(6) Ca
 -equilibrium_phases gypsum fe(oh)3(a) al(oh)3(a)
 -saturation_indices  gypsum fe(oh)3(a) al(oh)3(a)

END
```

- Generar diseño conceptual simplificado del experimento en base a como está escrito el código de resolución del modelo.
- Explicar la evolución del experimento en función de la calcita consumida mediante gráficos que enfrenten mol mineral precipitado vs mmol calcita disuelta y pH vs mmol calcita disuelta.
- Dar una explicación geoquímica y mineralógica sintetizada de los procesos que gobiernan la evolución del sistema.

(A partir de apuntes personales del Dr. Carlos Ayora)