



Recuperación de aguas ácidas de minería de sulfuros por métodos naturales

Máster en Ingeniería Ambiental

Autora: María Cristina Botrán Morillo

Tutor: Julián Lebrato Martínez

Noviembre 2015

Índice

Índice

1. Introducción
 - Faja Pirítica Ibérica
 - Drenaje Ácido de Minas (AMD)
2. Objetivo
3. Materiales y métodos
 - Materiales
 - Parámetro físico-químicos
 - Proceso experimental
4. Resultados
5. Conclusiones

1. Introducción

Minería a cielo abierto

Minerales metálicos

Método de Corta

Moderna (Finales XIX)

Vida útil 15-20 años

Típico de yacimientos masivos o de capas inclinadas

Relleno con estériles → Inviabile

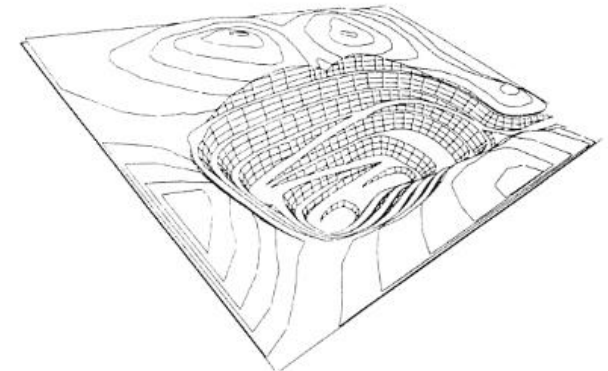
Alteración severa en la forma del relieve

Modificación geológica irreversible

Destrucción del suelo

Destrucción del ambiente biológico

Cambios en los recursos hídricos

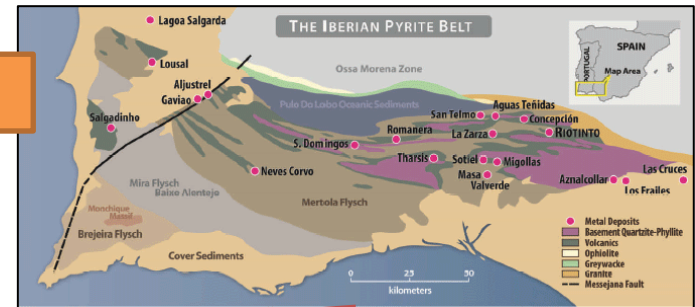


Restauración

1. Introducción. Faja Pirítica Ibérica (FPI)

Mayor reserva Europea de sulfuros polimetálicos

- ~ 1600 Mt de sulfuros masivos
- ~ 2500 Mt en mineralización tipo stockwork



4500 años de historia (aprox.)

• Crisis pirita → H_2SO_4
• Declive de leyes y cotizaciones de metales.

• Ley 22/ 1973 de minas
• RD 2994/1982
• [Plan de restauración]

Abandono de minas

Mas de 30 cortas abandonadas en la FPI Española

Inundación
(pp + AMD)

Metales preciosos y Cu

Cortas

Cu y S → H_2SO_4

1200 a.c. – 500 a.c.
Primeras explotaciones sistemáticas

43 a.c. – s. V d.c.
Minería industrial: Grandes yacimientos

m. XVIII. – f. s.XX d.c
Minería industrial intensiva

Tartessos

Romanos

Cias. Inglesas y Francesas

1. Introducción. Drenaje ácido de minas (AMD)

Agua contaminada resultado de un fenómeno de meteorización química que resulta de la disolución oxidativa y lixiviación de los minerales del azufre (pirita, pirrotina, calcopirita...)

Climatología

Transporte de los productos de oxidación

¿natural?

Sulfuro mineral + **Oxígeno** + **Agua** = Sulfato + Acidez + Metal

Disponibilidad de minerales

características de la mina

Sulfuros de Fe

Pirita (Fe_2S)

Pirrotina
 FeS



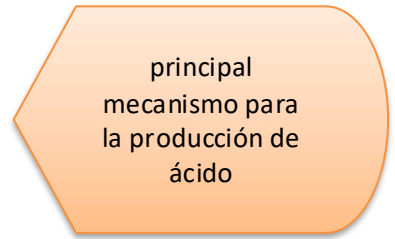
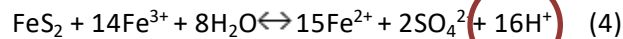
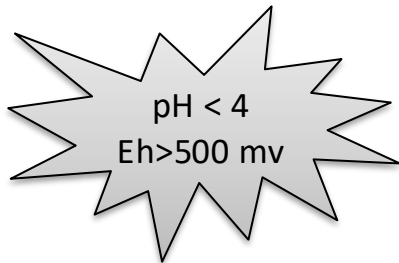
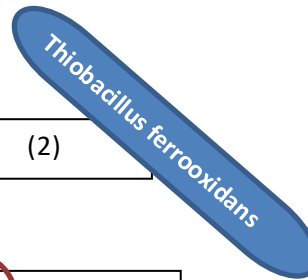
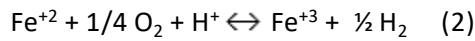
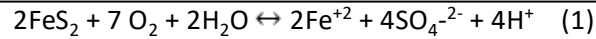
Impactos de los AMD

- Alteración de ecosistemas acuáticos y terrestres
- Disminución de la calidad del agua
- Destrucción de hábitats acuáticos, hasta ser incapaz de mantener muchas formas de vida.
- Contaminación de los acuíferos. El drenaje puede conducir a la contaminación del agua subterránea.

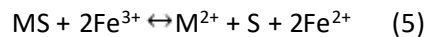
1. Introducción. Drenaje ácido de minas (AMD)

Generación de los AMD

Inicio: la acción del O₂ atmosférico disuelto en H₂O oxida la piritita produciendo ácido sulfúrico y hierro ferroso (Fe²⁺)



- H₂SO₄ (1 2 3 y 4) → ↑Solubilidad de otros sulfuros minerales
- Fe³⁺ en solución ácida puede oxidar sulfuros metálicos (PbS, ZnS...) (5)



El sistema adquiere condiciones hiperácidas e hiperoxidantes

↑ de la disolución de metales como el Al y metales pesados

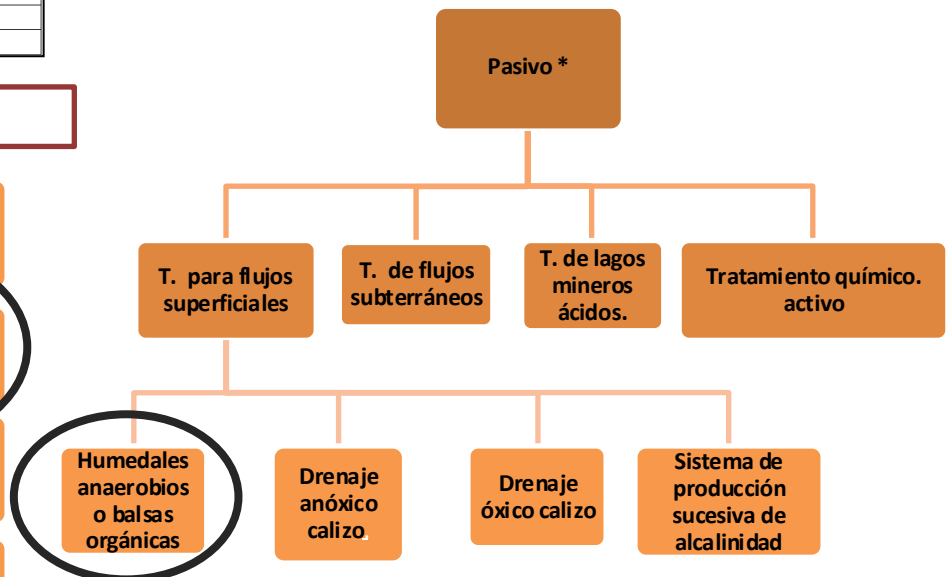
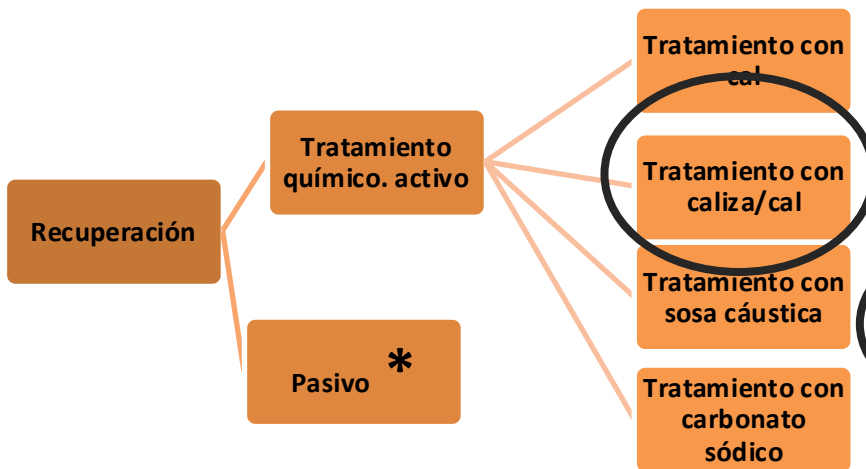
1. Introducción. Drenaje ácido de minas (AMD)

Prevención y control del proceso de generación de AMDs

MÉTODO	OBJETIVO	MEDIDA DE CONTROL
Barrera	Eliminación o aislamiento de los sulfuros	Acondicionamiento, impermeabilización y depósito selectivo de estériles y residuos
		Microencapsulado
		Retirada física de los sulfuros
	Exclusión del agua	Revegetación de terrenos
		Cunetas de desvío del agua
		Remodelado de la superficie
Exclusión del oxígeno	Recubrimiento y sellado	
	Depósitos subacuáticos (inundación)	
Químico	Control del pH	Recubrimiento y sellado
		Adición de materiales alcalinos y fosfatos
		Empleo de dispositivos rellenos con material carbonatado
		Mezcla de los materiales ácido/base y vertido selectivo
Inhibición bacteriana	Control y supresión de la acción bacteriana	Aplicación de bactericidas
		Adición de fosfatos

- M. Barrera: Aislar los sulfuros de los elementos meteorizantes o del sistema de transporte hidrológico
- M. Químicos: Modifican la composición de las soluciones del agua que entra en contacto con los materiales rocosos y limitan las posibilidades de reacción
- M. de inhibición bacteriana: rompen el proceso de oxidación cíclico catalizado biológicamente.

Técnicas de recuperación de AMDs



2. Objetivo

El objetivo concreto de este TFM es el estudio de la adición de diferentes residuos cálcicos con el empleo conjunto de técnicas de fitorremediación para la recuperación de aguas ácidas, en el contexto del desarrollo de tecnologías orientadas a la reutilización de los residuos y el aprovechamiento de las cualidades de los recursos naturales.

Se enmarca dentro del proyecto que desarrolla el grupo TAR, del departamento de Ingeniería del agua y ambiental de la Escuela Politécnica Superior de Sevilla, sobre la recuperación de balsas ácidas provenientes de la actividad minera de extracción de sulfuros y cuyo objetivo es la conversión de estas balsas ácidas en lagunas naturalizadas dentro de un paisaje industrial saludable con la población y respetuoso con el medio ambiente.

3. Materiales y métodos

Materiales. Residuos cálcicos

	Código LER	Proceso generador	Origen	Principales componentes (m/m %)		Otros Usos
				CaO	CaCO ₃	
CCM	02 03 04	Procesado del mejillón en la industria conservera	Abonomar S.L.	-	94,664	Tratamiento de suelos
CAB	02 04 02	Resultado de la depuración de impurezas del jugo azucarado procedente de la extracción de azúcares en la remolacha	Azucarera Ebro	45,9	69,92 (CO ₃ ⁻² totales)	Tratamiento de suelos
CV	10 01 02	Resultado de la combustión de carbón pulverizado en C.T.	C.T. Los Barrios	8,4	-	Usos en cemento

CCM: Concha de mejillón; CAB: Carbocal; CV: Ceniza volante

3. Materiales y métodos

Materiales. *Cyperus Alternifolius*

- Mas conocida como Paragüita, es natural de Madagascar.
- Se trata de una planta acuática emergente que habita suelos anegados permanente o temporalmente, dejando una parte de su estructura vegetativa fuera del agua y otra dentro.
- Presenta una adaptación anatómica llamado aerenquima que facilita la transferencia de oxígeno desde los órganos fotosintéticos, que están en contacto con el aire, hasta las raíces, y desde allí a la rizosfera.
- Si la cantidad de oxígeno transportado desde los tejidos aéreos a la zona de la raíz supera las exigencias de la planta, se puede producir difusión en el medio acuoso circundante.
- El flujo de oxígeno que se establece desde el aerenquima de la raíz hasta la rizosfera se conoce como pérdida de oxígeno radial (POR).
- Procedentes de la piscihuerta de Blanco-white



3. Materiales y métodos

Materiales. Microalgas

- organismos unicelulares eucariotas fotosintéticos capaces de realizar fotosíntesis oxigénica transformando la energía luminosa en energía química con una eficiencia cuatro veces superior a la de las plantas
- El nitrógeno es el nutriente más importante para las microalgas (después del carbono) y se incorpora como nitrato (NO_3^-) o como amonio (NH_4^+)
- Proceden de tanques de laboratorio que el grupo TAR y son de origen espontaneo

Importante
fuente de
Oxígeno
disuelto

Materiales. Fangos mixtos

- Para suministrar una fuente de N y P a las microalgas y las plantas se emplearon fangos mixtos procedentes de la E.D.A.R. Coperopropiedad de la empresa pública EMASESA S.A.

	Fangos primarios	Fangos secundarios (Fangos activos)	Fangos digeridos
Fósforo (P) (% S.S)	0,5-1,5	1,5-2,5	0,5-1,5
Nitrógeno (N) (% S.S)	2-5	1-6	3-9

3. Materiales y métodos

Métodos. Determinación de parámetros físico-químicos

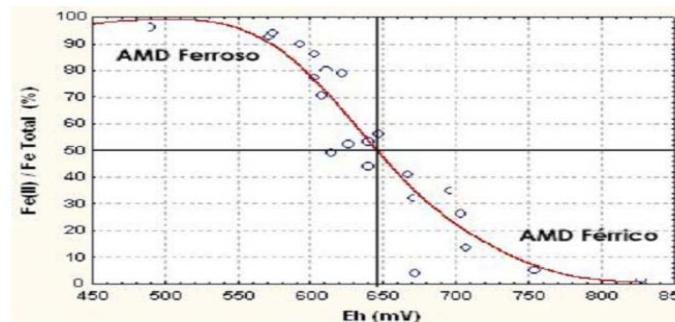
Determinación de pH

$$pH = -\log [H^+]$$

- Un pH bajo indica una alta concentración de iones H^+ y por tanto una acidificación del medio
- El pH de una masa de agua es un parámetro a considerar cuando queremos determinar la especiación química y solubilidad de las sustancias orgánicas e inorgánicas en el agua

Potencial redox (mV)

En los drenajes ácidos de mina (AMD) el potencial redox indica el grado de oxidación de los sulfuros



Aguas ferrosas ($Fe^{2+} > Fe^{3+}$) → Eh < 650 mV

Aguas férricas ($Fe^{2+} < Fe^{3+}$) → Eh > 650 mV

Oxígeno disuelto (mg/l)

Es la medida de la presión parcial del oxígeno disuelto en una muestra en disolución. Fuentes

Contacto atm- H_2O

Act. PS de plantas y algas

3. Materiales y métodos

Métodos. Proceso experimental

Toma de muestras y preparación del sistema de columnas de ensayo



Corta minera inundada	pH	CE	Eh	OD	OD	Fe(II)	Fe(III)	Fe _{total}	Acidez (mg/l eq. CaCO ₃)		
		mS/cm	mV	mg/l	% sat.	mg/l	mg/l	mg/l	pH 3,7	pH 5,0	pH 8,3
Angostura	3	2630	784	8,5	97	15	95	110	210	700	970
Aznalcóllar	3,6	8960	639	6,4	81	0,7	2,8	3,5	nd	730	2100
Cerro Colorado	2,2	13300	850	4,6	56	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Concepción	3	2580	773	8,3	96	7,5	47,5	55	140	610	830
Confesionarios	2,5	6660	822	8,3	93	10	812	822	2080	4040	4810
Corta Atalaya	1,2	70100	584	0	0	32500	3950	36450	16670	32660	77860

H₂O y suelo de Cerro Colorado

Condiciones fuertemente oxidantes

- Fe disuelto se encuentra mayoritariamente oxidado en forma de Fe(III).

Sobre un soporte metálico se colocaron siete columnas de ensayo, seis de ellas se rellenaron con 200 ml de suelo ácido y 800 ml de agua ácida, y una séptima únicamente con 1000 ml de agua ácida de manera que sirviera como punto de control para comparar las medidas tomadas (CC).

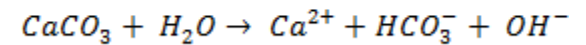
3. Materiales y métodos

Métodos. Proceso experimental

Tratamientos realizados en las columnas

Fecha	Cod. *	CCM1	CCM2	CAB1	CAB2	CV1	CV2
12/11/2014	V0						
19/11/2014	1.V0						
19/11/2014	1.Vf	3,16 g CMM	3,17 g CMM	3,11 g CAB	3,09 g CAB	3,11 g CV	3,02 g CV
26/11/2014	2.V0						
26/11/2014	2.a.Vf*	1 g CMM	1g CMM	0,8 g CAB	1,03 g CAB	+1 g CV	0,12 g CV
26/11/2014	2.b.Vf	1g LM	1g LM	0,81 g LM	1 g LM	1 g LM	0,8 g LM
02/12/2014	3.V0						
04/12/2014	3.Vf	3g CCM	3g CCM	3g CAB	3g CAB	3g CV	3g CV
05/12/2014	4.V0						
05/12/2014	4.Vf	52,3 g AG y plantas	52,34 g AG	52,93 gr AG	52,86 g AG y plantas	51,17 g AG y plantas	53,02 g AG
16/12/2014	Vf						

Adición de RC → ↑ pH



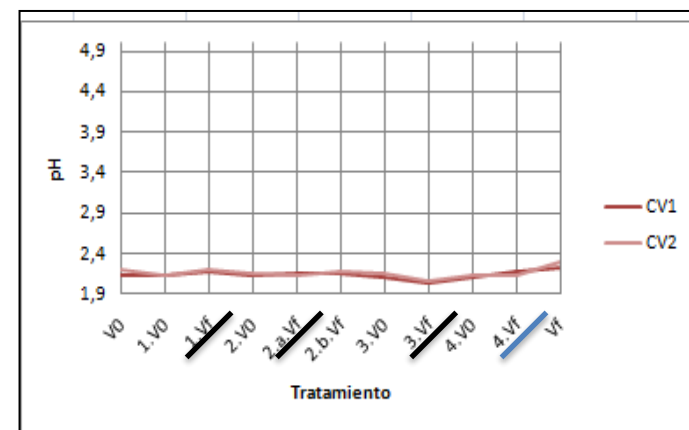
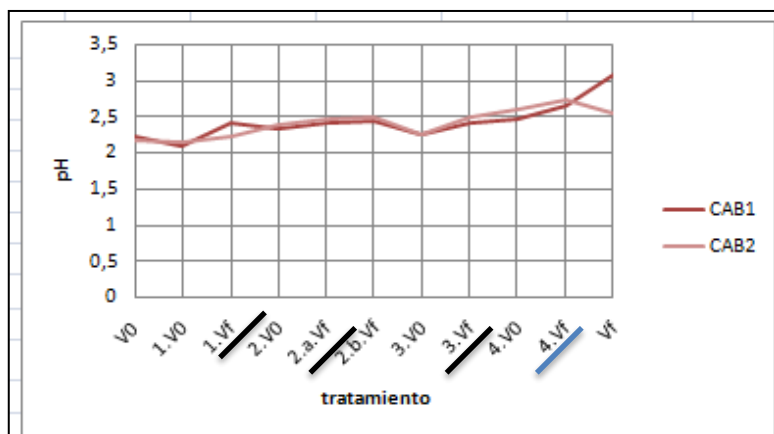
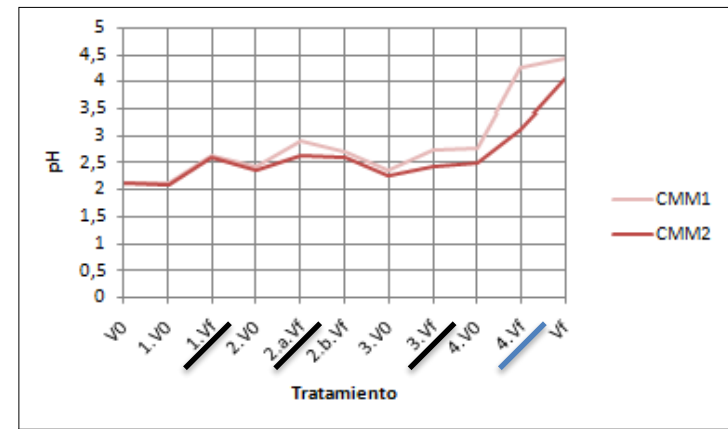
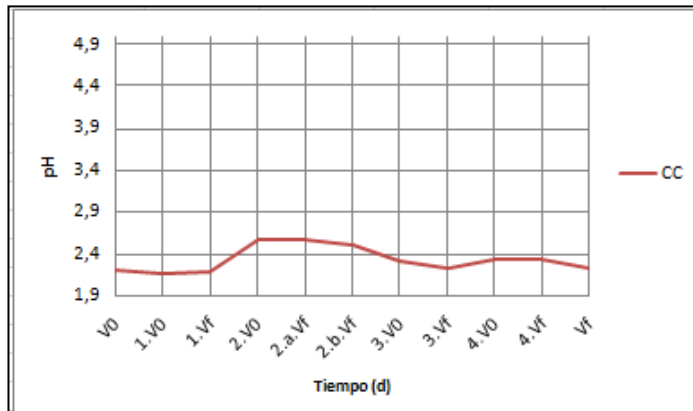
Adición de microalgas y plantas conjunta e independientemente → ↑ OD

Adición de lodos mixtos → ↑ N y P



4. Resultados

Evolución del pH

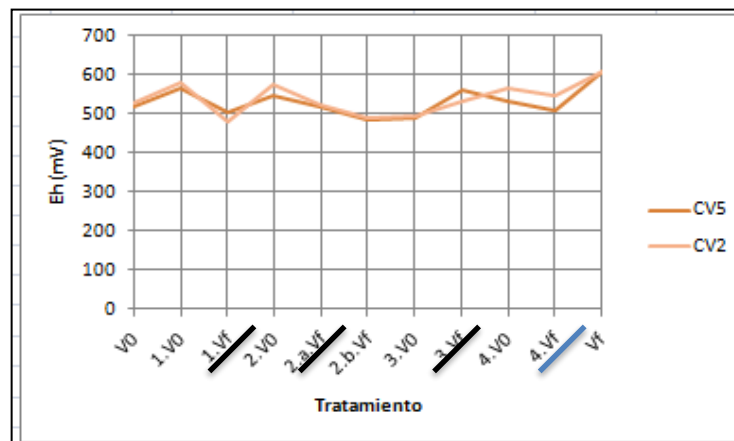
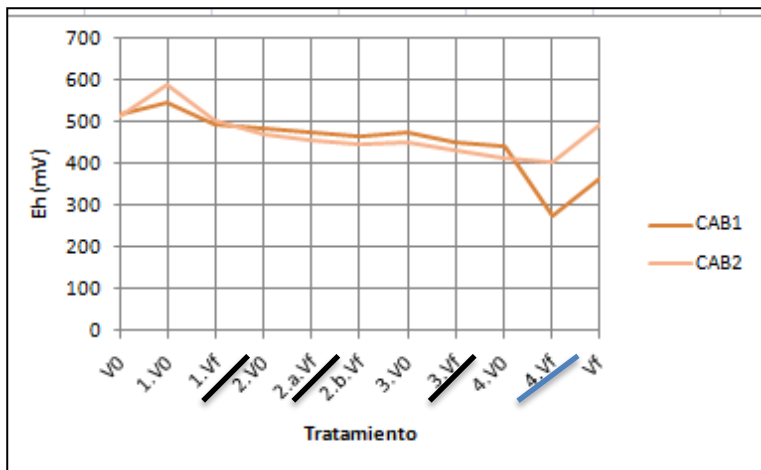
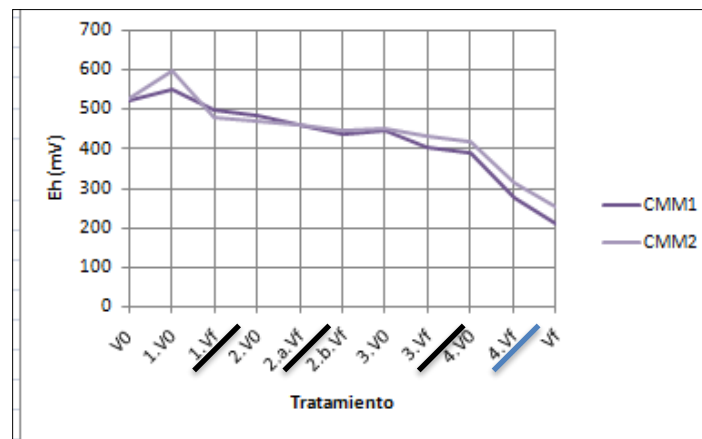
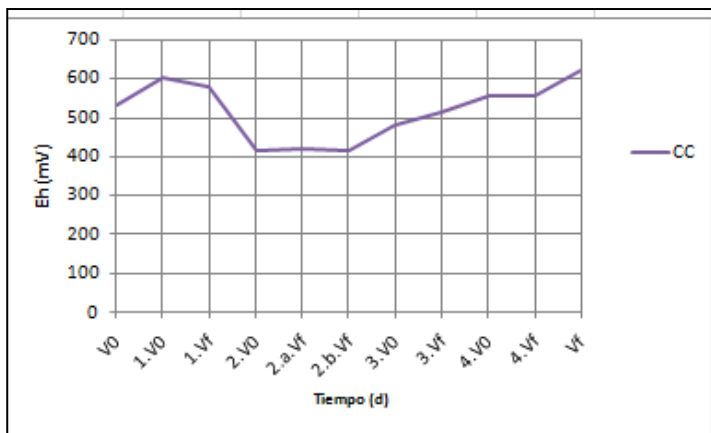


— + RC

— + algas (CCM2, CAB1, CV2) — + algas y plantas CCM1, CAB2, CV1

4. Resultados

Evolución del potencial redox

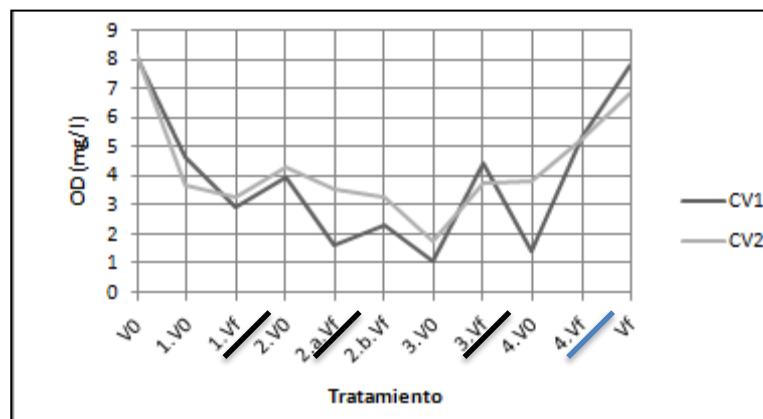
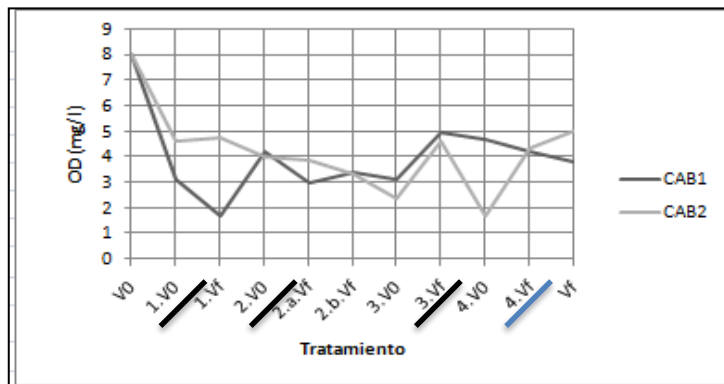
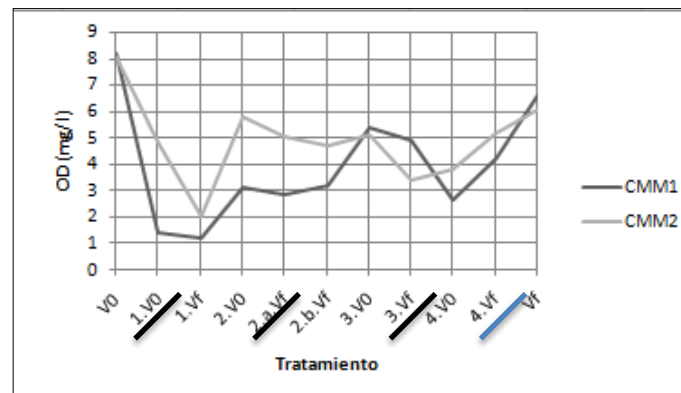
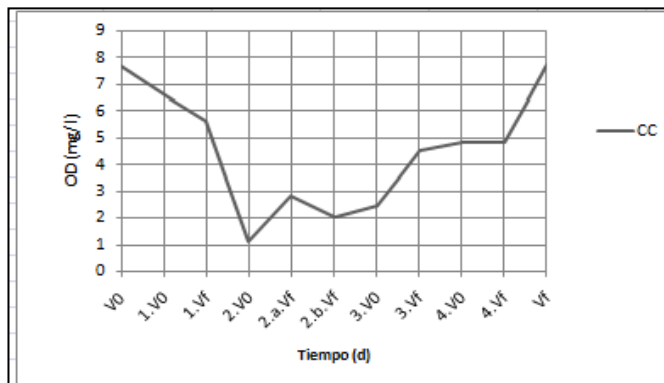


— + RC

— + algas (CCM2, CAB1, CV2) — + algas y plantas (CCM1, CAB2, CV1)

4. Resultados

Evolución del OD



— + RC

— + algas (CCM2, CAB1, CV2) — + algas y plantas CCM1, CAB2, CV1

4. Conclusiones

- Cuanto mayor es la cantidad de CaCO_3 en el residuo mayor es el aumento del pH. Las plantas no sobreviven si se introducen a pH inferiores a 3.
- La adición de residuos cálcicos hasta un valor de 3.5-4 posibilita la actividad posterior de *Cyperus Alternifolius* en este medio
- Los lodos mixtos de depuradora parecieron aportar los nutrientes necesarios a las plantas y a las algas.
- La actividad conjunta de algas y plantas introducidas de forma simultánea tiene por lo general mejores resultados en cuanto a pH, oxígeno disuelto y potencial redox.
- Este tratamiento es muy favorable en cuanto a costes frente a simpoles adicionales de Ca mineral como son las propuestas a nivel industrial, y que generalmente no se aplican por los elevados costes que conllevan.
- Este proyecto mejora el conocimiento actual sobre la recuperación de aguas ácidas al plantearse la resolución del problema in situ
- Los resultados obtenidos dan paso a la preparación de una experiencia a escala piloto
- La aplicación de nuevas formas de tratamiento de aguas ácidas in situ abre un nuevo mercado laboral

**Muchas gracias por su
atención**