

FACULTAD DE INGENIERÍA



Carrera de Ingeniería de Minas

“EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE EFLUENTE
ÁCIDO, SOBRE pH Y CONCENTRACIÓN DE Fe(II),
MEDIANTE SISTEMA DE ALCALINIZACIÓN EN COLUMNA,
TRUJILLO - 2019”

Tesis para optar el título profesional de:

INGENIERO DE MINA

Autor:

Ulises Manuel Torrel Aparicio.

Yhino Arsenio Pérez Caceda

Asesor:

Mg. Ing. Cesar Pol Arévalo Aranda

Trujillo - Perú

2019

DEDICATORIA

Dedico este gran logro a mi madre Sonia Aparicio de Torrel por su persistencia y amor inmenso así mi persona, siempre estuvo apoyándome creyendo y dándome aliento hasta cuando yo quería desistir, También a mis familias docentes de esta gran universidad y mis compañeros.

Ulises Torrel

A Dios, a mis padres y hermanos por apoyarme moralmente, así mismo dedicar este trabajo especialmente a mi hermana engréida karito Isabel.

Yhino Perez

AGRADECIMIENTO

A nuestra querida Escuela de Ingeniería de Mina, por brindarnos el uso de los ambientes y el uso de sus equipos para la realización de la presente Tesis de Investigación, en la ejecución de las pruebas de agua, y pruebas que complementan el estudio de esta investigación.

Nuestro especial agradecimiento al Ms. Ing. Cesar Pol Arévalo Aranda por su apoyo, confianza y asesoría, en la realización y culminación de la presente tesis de investigación.

A nuestros profesores, compañeros que durante estos 5 años de estudio nos apoyaron de diversas maneras para aprender y forjar nuestro futuro para ser profesionales de éxito y personas de bien.

TABLA DE CONTENIDOS

INDICE

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTO	3
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE ECUACIONES	7
RESUMEN	8

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 REALIDAD PROBLEMÁTICA	9
1.2 FORMULACION DEL PROBLEMA	31
1.3 OBJETIVO	31
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	31
1.3.2 OBJETIVO ESPEFICIFO	31
1.4 HIPOTESIS	31

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 TIPO DE INVESTIGACION	32
2.2 POBLACION Y MUESTRA	32
2.3 TECNICAS E INSTRUMENTOS DE MEDICION	34
2.4 PROCEDIMIENTO	36

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1 DISEÑO DE REACTOR EN COLUMNA	41
3.2 VARIACION DEL pH Y CONCENTRACION DE HIERRO DIVALENTE	41

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1 DISCUSION	42
4.2 CONCLUSIONES	48
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	49
ANEXO 1: REGISTRO FOTOGRAFICO DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
ANEXO 2: CALCULOS DEL DISEÑO DE REACTOR	57
ANEXO 3: ANALISIS DE VARIANZA DE DATOS OBTENIDOS	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Análisis físico químico muestra de agua ácida a evaluar.	33
Tabla 3.1 Parámetros de diseño para el proceso de alcalinización en columna	41
Tabla 3.2 Datos de pH y concentración de Fe ⁺² , después del tratamiento de alcalinización	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.0 Esquema de reactor utilizado en la presente investigación	28
Figura 2.1 Diseño de alcalinizador vertical.	37
Figura 4.1 Variación de pH de efluente ácido tratado mediante alcalinización en columna.	42
Figura 4.2 Variación de la concentración de Fe ⁺² de efluente ácido mediante tratamiento de alcalinización en columna.	43
Figura 4.3 Diagrama de estabilidad de Pourbaix para especies de hierro, oxígeno e hidrógeno. Fuente: Software HSC Chemistry	45
Figura 4.4 Gráfico 3D de las variaciones de pH, concentración de Fe ⁺² y porcentaje de remoción de los mismos.	47
Figura A.1 Compra y acondicionamiento de tubo PVC de 6 pulgadas de diámetro.	51
Figura A.2 Selección y ubicación de los travertinos dentro del reactor de alcalinización.	52
Figura A.3 Acondicionamiento de las secciones del reactor de alcalinización.	53
Figura A.4. Reactor de alcalinización terminado.	54

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación (1) El proceso de oxidación natural seria	19
Ecuación (2) El proceso de oxidación natural seria	19
Ecuación (3) El proceso de oxidación natural seria	19
Ecuación (4) El proceso de oxidación natural seria	19
Ecuación (5) Descomposición de iones	22
Ecuación (6) Expresiones cinéticas para esta reacción	23
Ecuación (7) Expresiones cinéticas para esta reacción	23
Ecuación (8) Posibles reacciones de incrementan la alcalinidad total del sistema	25
Ecuación (9) posibles reacciones de incrementan la alcalinidad total del sistema	25
Ecuación (10) Posibles reacciones de incrementan la alcalinidad total del sistema	25
Ecuación (11) Incrementan la concentración del ion carbonato	25
Ecuación (12) Incrementan la concentración del ion carbonato	25
Ecuación (13) Incrementan la concentración del ion carbonato	25
Ecuación (14) Incrementan la concentración del ion carbonato	25
Ecuación (15) Incrementan la concentración del ion carbonato	25
Ecuación (16) Cálculo de acidez total	27
Ecuación (17) Sección transversal	27
Ecuación (18) Tiempo mínimo de residencia	27
Ecuación (19) Masa del material calcáreo	27
Ecuación (a) Proceso de alcalinización del mismo en columna desarrollado	43
Ecuación (b) Reacciones que ocurren en forma simultánea	44
Ecuación (c) Cuerpo de agua a bajos valores	44
Ecuación (d) Reacción de acidificación espontánea	45
Ecuación (e) Sistema de alcalinización; la acción del travertino	46
Ecuación (f) Sistema de alcalinización; la acción del travertino	46
Ecuación (g) Sistema de alcalinización; la acción del travertino	46

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo determinar el efecto del tiempo de residencia, de un efluente ácido, sobre su variación de pH y concentración de Fe(II), mediante un sistema de alcalinización en columna, para ello se realizó el proceso de cálculo teórico respecto al diseño del reactor, luego se procedió al ensamblado del mismo, teniendo el cuidado de controlar el caudal de ingreso, se acondicionó al reactor una zona de carga orgánica a fin de asegurar el menor contenido posible de Fe(III), la zona de alcalinización estuvo conformada por travertino (1/2" de diámetro, aproximadamente como tamaño de partícula); los tiempos de residencia se extendieron hasta 96 horas, de los resultados obtenidos podemos mencionar que el pH se incrementó de 3.1 a 7.6; mientras que la concentración de Fe(II), disminuyó de 72.98 a 4.20 mg/litro. De los resultados obtenidos se verifica la posibilidad de uso del sistema de alcalinización utilizado, pues el travertino, compite con las reacciones de acidificación del cuerpo de agua, además de generar el incremento del pH, generando condiciones que estabilizan los hidróxidos catiónicos, disminuyendo su presencia en el electrolito.

Palabras clave: Alcalinización, Drenaje ácido, Concentración catiónica

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Realidad Problemática

La industria de explotación minera es una de las actividades de mayor demanda laboral en nuestro país, de alto impacto social y cultural, pero a esta industria, también se le atribuyen muchos conflictos socio económicos con las comunidades aledañas y la población en general, ello debido al estigma de la contaminación de la minería informal; la extracción minera y su proceso son fuente de contaminantes en cuerpos de agua aledaños o lejanos, de forma directa o indirecta, en algunos casos este efecto se ve además en el suelo y en el aire (Heal & Seal, 2011).

La exposición de los minerales sulfurosos al aire, agua, procesos microbianos y oxidación produce drenajes ácidos o aguas ácidas, caracterizado por su alta acidez y alta cantidad de carga catiónica o los denominados metales pesados, cuando esta agua ácida alcanza los cuerpos del agua dulce, los ecosistema se ven alterados y con ellos toda la flora y fauna cercana; esto genera que los cuerpos de agua pueden tornarse dañinos también para el consumo humano o para los propósitos agrícolas e industriales (Rios, Williams, & Roberts, 2008).

También la infiltración de aguas ácidas puede contaminar el suelo y el agua subterránea. Los humedales, tratamientos químicos, se han considerado como una de las posibles soluciones a largo plazo para los cuerpos de agua ácida. Los drenajes ácidos, contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión y un alto contenido en sulfato además de cationes metálicos (Fe, Cu, Pb, etc.), con concentraciones de decenas y centenas de miligramos por litro; estas concentraciones tienen elementos nocivos para la actividad biológica, las cuales contaminan los cauces de ríos, llegando

además a dañar la estructura y la cimentación de construcciones. El alto tiempo de generación y vigencia del fenómeno de generación de aguas ácidas en antiguas zonas mineras, eleva el costo de su tratamiento con tratamientos convencionales, lo que hace altamente grave la situación, siendo necesario tener información sobre sistemas alternativos de tratamiento de bajo costo y de alta eficiencia; de esta forma se presentan como una alternativa al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de mina, tanto, si las instalaciones se encuentran en operación o en abandono, los denominados sistemas de alcalinización, los cuales se usan para aguas ácida o para alcalinizar las mismas, esta tecnología permite optimizar los mismos procesos que se encuentran en humedales naturales, como: filtración, sedimentación, inmovilización física y química y/o descomposición química/biológica; siendo un método efectivo y de bajo costo para remover agentes contaminantes del drenaje ácido de la mina. (Dharmappa, Wingrove, & Sivakumar, 2000).

A pesar de lo mencionado la variable tiempo de residencia, es poco referenciada y estudiada, en cómo afecta a la concentración y tipo de agentes contaminantes como: la concentración catiónica, sólidos totales, conductividad y pH; motivo por el cual se pretende evaluar en la presente investigación la disminución de la concentración de Fe^{+2} ; cuya presencia es debido a la oxidación de la pirita; pero además se pretende la evaluación de la variación de acidez de las aguas ácidas.

Antecedentes Bibliográficos

En la investigación de Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, (2019), resumen y evaluar diversos procesos de tratamientos para DAM, de esto se concluye, que el drenaje ácido de la mina (DAM) se produce después de que la minería expone sulfuros

metálicos a condiciones oxidantes, esto genera la contaminación de cuerpos de aguas superficiales, las mina de carbón son un caso común de potenciales fuentes de DAM. La mina de carbón lo permite, de esta forma se requiere formas de predicción del potencial de DAM y en otros casos alternativas de tratamiento. Donde existe un potencial, DAM, las medidas de control, incluidos los planes de manejo de residuos, la modificación alcalina y las barreras de oxígeno o cubiertas de agua, se requerirá para que detenga o dificulte la generación de DAM. Otras tecnologías de control de DAM incluyen la incorporación de materiales alcalinos (productos de piedra caliza) en mina subterráneas y/o abandonadas. El tratamiento activo incluye la adición de químicos alcalinos como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , NaOH , Na_2CO_3 , pero el tratamiento químico a menudo se extiende por décadas. Los sistemas de tratamiento pasivo también pueden emplearse para tratar problemas de drenajes y son efectivos bajo ciertas condiciones de flujo y acidez, tales sistemas incluyen humedales aeróbicos y anaeróbicos, humedales verticales de piedra caliza, humedales de flujo vertical, canales abiertos de piedra caliza y lixiviación alcalina. Finalmente los tratamientos alcalinos son eficientes en términos de la relación costo/tiempo.

Para Kastyuchik, Karam, & Aider (2016), el drenaje ácido de la mina (DAM) generado por la oxidación de piritita en los relaves de la mina de sulfuro es un importante problema geoambiental. Este DAM se caracteriza por tener un pH <3.5 y elevada concentración de cationes. Por lo tanto, la neutralización, es un requisito previo para la estabilización sostenible y neutralización de los relaves ácidos de mina. El uso de residuos agroalimentarios y subproductos industriales ricos en carbonato de calcio u óxidos e hidróxidos de calcio, se vuelven atractivos en la remediación de relaves de mina ácidas. En este trabajo se realizaron una serie de experimentos de

laboratorio para evaluar el uso del residuo de cáscara de huevo de pollo (CES) solo o en combinación con agentes neutralizantes, ello para neutralizar la acidez y prevenir la movilización de oligoelementos y cationes de DAM . Este estudio mostró que las muestras de relaves modificadas con cemento puzolánico u óxidos de magnesio, estos óxidos son altamente resistentes a la re-acidificación antropogénica de los relaves mineros. Los materiales ricos en óxidos, hidróxidos y carbonatos mezclados con cáscaras de huevo pueden conferir protección a largo plazo contra el proceso de acidificación de cuerpos de agua. Estos resultados pueden tener resultados prácticos, en la reducción de la generación de acidez y traza catiónica.

Para Labastida, Armienta, Lara, & Briones (2019), los tratamientos de drenaje ácido de mina que utilizan calizas han sido ampliamente reportados en la literatura; sin embargo, se necesitan estudios adicionales, para seleccionar el tipo de piedra caliza más eficaz en función de una caracterización adecuada y en consideración de la cinética de la reacción de la roca al exponerse a altas concentraciones de hierro. En este estudio, se apunta a seleccionar la piedra caliza más adecuada para usar en un sistema de tratamiento pasivo, la caracterización regular (análisis de carbonato de calcio, determinación del área superficial específica y porosidad) se complementó con un análisis cinético heterogéneo de la disolución de la piedra caliza. Las condiciones fisicoquímicas de alta acidez y una alta concentración de Fe fueron similar a las medidas en lixiviados de la “Compañía Minera Zimapán” (CMZ), depósito de relaves ubicado en una zona minera histórica de México. Se llevaron experimentos de columna con piedra caliza seleccionada para tratar lixiviados de dos depósitos de relaves; uno altamente degradado e inactivo (CMZ) y el otro todavía activo (San Miguel Nuevo). Se alcanzaron eficiencias de eliminación cercanas al 100%, para arsénico, hierro,

cadmio y aluminio. También hubo una eliminación parcial de zinc y sílice, y el pH aumentó cerca de la neutralidad. La conductividad eléctrica, los niveles de sulfato y el potencial de reducción de oxidación también fueron medidos, durante los experimentos. Se establecieron perfiles de concentración para algunos elementos, resultados químicos, relaciones estequiometrias entre elementos obtenidos por microscopía electrónica de barrido-energía dispersiva espectroscopia, y microscopía electrónica de barrido-longitud de onda espectroscopia dispersiva, permitió determinar las asociaciones químicas de los elementos en la superficie. Park, Baltazar, Jeon, & Li, (2019) mencionan que el drenaje ácido de mina / rocas (DAM / ARD, por sus siglas en inglés), son efluentes con pH bajo y altas concentraciones de metales pesados y elementos tóxicos, se genera cuando los desechos ricos en sulfuro están expuestos al medio ambiente y se consideran como un problema ambiental grave encontrado por la minería y las industrias de procesamiento de minerales en todo el mundo. Opciones de remediación como neutralización, adsorción, intercambio iónico, tecnología de membrana, la remediación biológica y el enfoque electroquímico se han desarrollado para reducir los impactos ambientales negativos de la DMAE en los sistemas ecológicos y la salud humana. Sin embargo, estas técnicas requieren el tratamiento y suministro continuo de productos químicos y energía, costos de mantenimiento y mano de obra, además del monitoreo a largo plazo de los ecosistemas afectados. Desafortunadamente, la formación de DAM podría persistir durante cientos o incluso miles de años, por lo que estas estrategias son costosas. Recientemente, dos estrategias alternativas para el manejo de DAM y relaves mineros están ganando mucha atención: (1) técnicas de prevención, y (2) reciclaje de desechos mineros. La revisión del presente artículo, discute los avances recientes en las técnicas de prevención de la DMAE como las barreras de oxígeno, la utilización de bactericidas, la eliminación

conjunta, y la pasivación de los minerales de sulfuro. Además, también se presentan estrategias para el reciclaje de relaves mineros como materiales de construcción y geopolímeros para reducir las cantidades de desechos para su eliminación, además de hacer una revisión de los tratamientos de alcalización a corto plazo, siendo esta una alternativa adecuada en términos de eficiencia y bajo costo, el proceso de eliminación catiónica en este caso se sustenta en lograr la estabilidad de compuestos complejos tipo hidróxidos simples y complejos. En el caso del trabajo de investigación de Ouakibi, Hakkou, & Benzaazoua, (2014); se centran en la eliminación de metales pesados de agua ácida de mina preparada en laboratorio, mediante el uso de experimentos de columna y desechos carbonatados. El objetivo del sistema de tratamiento pasivo es neutralizar el drenaje ácido de la mina (DAM) que contiene altas concentraciones de hierro disuelto y otros metales. Los experimentos de columna se establecieron en laboratorio y las pruebas se realizaron con tiempo de retención de 15 horas en promedio; el flujo de entrada al sistema de tratamiento se estableció a de 5,5 ml/min, con pH ácido inicial de alrededor de 3, las concentraciones de Fe disuelto, Mn, Al, Ca, Zn. y Cu fueron 600, 20,166, 350, 15 y 23 mg/L respectivamente, que contienen también algunos rastros de Co, Cr y Ni. Los resultados de la pruebas de laboratorio mostraron que el pH se volvió neutro y esto genero la disminución significativa en términos de concentraciones de metales, en particular para Fe (600 a 120 mg/L), Al (160 a 1.7 mg/L) y Cu (23 a 0.002 mg/L); de esta forma se demuestra el alto porcentaje de eficiencia de los procesos alcalinos en el caso de los drenajes ácidos de mina, ello de la mano del adecuado control del caudal del efluente y por ende el tiempo de residencia en el caso de los tratamientos en columna. Para Rios, Williams, & Roberts, (2008); el drenaje ácido de la mina (DAM) es un problema ambiental generalizado asociado con las operaciones mineras que trabajan y las abandonadas,

como resultado de la oxidación microbiana de la pirita en presencia de agua y aire, lo que brinda una solución ácida que contiene iones metálicos tóxicos. La generación de DAM y la liberación de metales pesados disueltos es una preocupación importante que enfrenta la industria minera. El presente estudio tuvo como objetivo evaluar el uso de adsorbentes de bajo costo como cenizas volantes, Clinker natural y zeolitas sintéticas para limpiar la DAM generada en el depósito de cobre, plomo y zinc de Parys Mountain, Anglesey (North Wales), y eliminar metales pesados y amonio de DAM. El pH jugó un papel muy importante en la absorción/eliminación de los contaminantes y una mayor relación de adsorbente en el tratamiento promovió el aumento del pH, en particular utilizando Clinker natural y la reducción de la concentración de metal. En base a estos resultados, el uso de estos materiales alcalinos tiene el potencial de proporcionar métodos mejorados para el tratamiento de la DAM. En resumen los tratamientos alcalinos son una alternativa viable de tratamiento y disminución de cationes tóxicos de los efluentes de mina, ello debido a la formación de compuestos simples y complejos de estos cationes.

En el trabajo de investigación de Akcil & Koldas, (2006); describen la generación de Drenaje Ácido de Mina (DAM) y sus problemas técnicos asociados. Como DAM es reconocido como uno de los problemas ambientales más serios en la industria minera, sus causas, predicción y tratamiento se han convertido en el foco de una serie de iniciativas de investigación encargadas por los gobiernos, la industria minera, las universidades y los establecimientos de investigación, con aportes adicionales del público en general y los grupos ecologistas. En la industria, la contaminación por DAM está asociada con la construcción, la minería y las actividades de canteras. Sin embargo, su impacto ambiental se puede minimizar en tres niveles básicos: a través de la prevención primaria del proceso de generación de ácido; control secundario, que

implica el despliegue de medidas de prevención de la migración de drenaje ácido; y el control terciario, o la recogida y tratamiento de efluentes. En este sentido los tratamientos de alcalinización son una alternativa de disminución impactos ambientales en los cuerpos de agua de alta eficiencia en términos de tiempos y eficiencia de tratamiento, ello debido al mecanismo de precipitación y con precipitación de cationes en forma de compuestos de hidróxidos simples y complejos.

En el Perú, los tratamientos de aguas residuales de mina se encuentran en etapa de investigación e implementación, así por ejemplo tenemos casos de la compañía de mina Buenaventura S.A en la unidad de producción Orcopampa en el Departamento de Arequipa y de Uchucchacua en el Departamento de Lima. En el caso de las aguas ácidas de la unidad de producción Orcopampa, se ha logrado reducir la concentración de hierro catiónico de 230 mg/l a 15 mg/l; por medio de un proceso de neutralización, seguido de un humedal artificial de flujo superficial con sustrato orgánico (compost), bacterias sulfato reductoras y plantas de juncos (totora) En resumen, la tecnología de tratamiento para aguas ácidas mediante sistemas de neutralización alcalina, no está siendo aplicadas en nuestro territorio, aun son experimentos de laboratorio, sin embargo esto es el primer paso para la aplicación en campo de estas tecnologías de costo accesible, alto rendimiento de reducción catiónicas y de bajos tiempo de residencia, así en la presente investigación se ha evaluado un tratamiento de alcalinización en columna para aguas ácidas, teniendo como variable de estudio el caudal del efluente sobre la variación de PH y concentración de Fe^{+2} , de esta manera aportamos al banco de datos sobre la posibilidad de uso de esta técnica de tratamiento. (Leonardo, 2006)

Marco Teórico

Efluentes de Minería: aguas ácidas de mina

Son aguas que se producen como resultado de la oxidación química y biológica de sulfuros metálicos, como la pirita, se encuentran presentes en botaderos y/o relaves; el proceso de oxidación se realiza cuando las rocas conteniendo sulfuros son expuestas al aire y al agua, en este caso se pueden considerar tres tipos de acidez: la acidez protónica asociada con el pH (medida de los iones H^+ libres), la acidez orgánica asociada con los compuestos orgánicos disueltos, y la acidez mineral asociada con metales disueltos, se generan en diversas actividades mineras, en especial en la explotación de los yacimientos de carbón, sulfuros metálicos o de uranio, aunque el fenómeno suele ser también espontáneo; de cualquier forma, volúmenes de materiales sulfurosos representan la causa de contaminación de aguas derivadas de la minería. (Akcil et. al, 2006).

Para su formación es imprescindible la acción bacteriana en condiciones de aeróbicas, e influyen factores como el pH, el oxígeno y el CO_2 , temperatura, humedad y características cinéticas como la capacidad de neutralización del entorno. Las aguas ácidas de mina (AAM), tienen las siguientes características: Valores de pH por debajo de 7; acidez creciente; concentraciones elevadas de sulfato, concentraciones elevadas de metales pesados (disueltos o totales) (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017).

Las AAM, pueden tener como fuente los siguientes casos: Botaderos de sulfuros de baja ley (0,2- 0,4% Cu); relaves y eventuales derrames de concentrados, zonas fracturadas (cráter) en superficies de mina subterráneas y grandes tajos de la minería a cielo abierto. (ShepHerd, Joseph, Sohi, & Heal, 2017).

La generación de aguas ácidas de mina, se forman por la existencia de cantidades suficientes de agua y oxígeno y la presencia de bacterias catalizadoras del proceso, de las cuales *Thiobacillus ferrooxidans* es la de mayor importancia, esto en contacto con las denominadas piritas. El proceso de formación de las AAM, se describen en tres etapas: (Menendez, Ordoñez, Alvarez & Loredo, 2019).

Primera Etapa: 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, esta etapa es fundamentalmente un período de oxidación química. El oxígeno es el oxidante, al producir sulfato e incrementar la acidez a partir de la oxidación de los minerales sulfurados, en esta etapa también algunos minerales carbonatados, como la caliza (CaCO_3), neutralizan la acidez y mantienen condiciones que van de neutras a alcalinas ($\text{pH} > 7$). En esta etapa, 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 piritita es relativamente baja, ya que el hierro férrico no contribuye como oxidante, finalmente en esta etapa, el agua se caracteriza generalmente por tener niveles elevados de sulfato y un pH cercano al neutro. (Menendez, et. al. 2019).

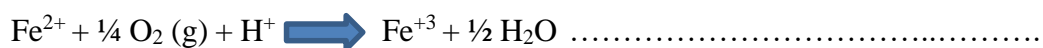
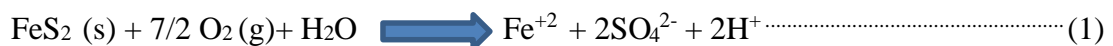
Segunda Etapa: Mientras el PH se incrementa y los minerales carbonatados, disminuye, estamos en esta etapa. Cuando el pH del microambiente disminuye por debajo de 4,5 ocurren reacciones de oxidación; los niveles de pH relativamente constantes representan la disolución de minerales neutralizantes, los que se vuelven soluble a ese nivel de pH; si la oxidación continúa hasta que se haya agotado todo el neutralizante, se presentara pH alrededor de 2,5; ya 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. (Menendez, et. al. 2019)

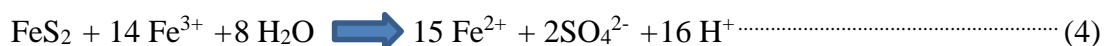
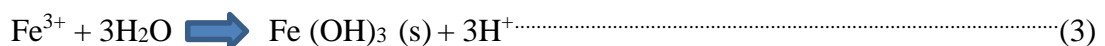
Tercera Etapa: De las reacciones de oxidación, se produce hierro ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en hierro férrico; este reemplaza el oxígeno como el oxidante principal; La baja del pH incrementa la velocidad de oxidación. En esta etapa, el agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por sulfatos y metales disueltos en concentraciones elevadas. El hierro disuelto se presenta como hierro ferroso y férrico. (Menendez, et. al. 2019).

Entre las técnicas de prevención o de tratamiento de las aguas ácidas de mina tenemos: Métodos de barrero (revegetación de los terrenos, dos...), métodos barrera. Aislamiento del agua, Aislamiento del oxígeno Métodos Químicos, Adición Alcalina, Adición de Fosfatos Métodos de Inhibición Bacteriana. Dharmappa, Wingrove, & Sivakumur, 2000).

Desde el punto de vista de la generación de drenajes ácidos, es de mayor interés la oxidación natural de la pirita; la pirita utiliza tanto el oxígeno como el Fe⁺³ en la oxidación. El proceso de oxidación natural sería el siguiente: (Akcil & Koldas, 2006)



(2)



En la reacción de oxidación de la pirita (1) se produce Fe^{+2} , SO_4^{-2} , y H^+ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH, a menos que sea neutralizada la acidez generada. Si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos se oxidarán a iones férricos. Por lo general, por encima de un pH alrededor de 3, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido, disminuyendo por tanto el Fe^{+3} en solución, mientras que el pH baja simultáneamente. Por último, algunos cationes férricos (Fe^{+3}) que se mantienen en solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita y formar Fe^{+2} , SO_4^{-2} , y H^+ . Ciertas bacterias pueden catalizar el proceso de generación de drenaje ácido de mina provocando un incremento en la velocidad global del proceso; de todas ellas, la bacteria más ampliamente conocida es el *Thiobacillus ferrooxidans* por su relación con la oxidación del ion ferroso, aunque esta bacteria puede acelerar también la velocidad de la reacción. En un proceso de generación de aguas ácidas, la participación bacteriana varía en cada etapa de acuerdo con el pH y las condiciones químicas del efluente, una vez que el hierro ferroso es liberado en la etapa de iniciación, se inicia un ciclo en el que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , éste es reducido por la pirita liberándose más Fe^{2+} y generándose más acidez. (Labastida, et. al., 2019)

Entre otros factores que afectan en el incremento de acidez de los drenajes ácidos tenemos:

pH: Comprendido entre los valores 2,5 y 3,5, pH óptimo de crecimiento de las principales bacterias implicadas en este proceso.

Temperatura: Mayor efecto entre 30 y 35 °C.

Oxígeno: La velocidad de la reacción depende mucho de la cantidad de oxígeno disponible).

Factores mineralógicos: Tamaño de partículas pequeñas aumenta la capacidad de acidificación. (Heal & Seal, 2011)

Sistemas alcalinos para drenajes ácidos de mina

El drenaje ácido de mina, (DAM) es un problema de contaminación mundial, en los sistemas de tratamiento pasivo (PTS) que utilizan calizas, este, es un método convencional para tratar la DAM; entre estos sistemas tenemos, el drenaje de piedra caliza anóxica (ALD), el drenaje de piedra caliza óxica (OLD) y un canal de piedra caliza abierto (OLC) son opciones efectivas (Macias, Caraballo, & Nieto, 2012); Labastida et al., 2013; (Epov, Yurkerich, & Bortnikova, 2017); (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017). Usado tradicionalmente, la ALD opera en condiciones anóxicas para prevenir las formaciones de óxido férrico que acortan la vida útil de las barreras que se pueden utilizar. (Ouakibi et al., 2014).

Las OLD se usan generalmente para tratar aguas óxicas con concentraciones de Fe (III) y Al (III) por encima de 1ppm; en estos casos, los elementos se eliminan por precipitación en el sistema; siempre y cuando se alcancen las condiciones de pH para tal efecto; estos precipitados pueden ser una ventaja en la retención de As soluble. Los OLC también se usan para tratar aguas minerales, generalmente en lugares con alto flujo, y contienen una pendiente superior al 12%, por lo que el flujo y la turbulencia mantienen la suspensión en los precipitados (Alcolea, Vasquez, Ibarra, & Garcia, 2012).

Los sistemas de tratamiento pasivo han sido ampliamente reportados en la literatura, y actualmente se consideran una alternativa viable para tratar la DAM. Recientemente,

se han propuesto algunas variaciones en el proceso de tratamiento, (Macías et al. 2012) propusieron complementar la acción caliza con magnesita cáustica (MgO) para aumentar la eliminación de Zn, Mn, Cd, Co, y Ni. (Catherine, Davis , & Patrick, 2016), propuso la modificación del área superficial de caliza para mejorar la eficiencia de remoción de Cu, Fe (III), Zn, y Ni. (Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019) Evaluaron la posibilidad de disminuir la obstrucción que resulta de altas concentraciones de hierro mezclando diversos sustratos con calcita (el componente principal de piedra caliza). (Kastyuchik, Karam, & Aïder, 2016), consideró el uso de secciones, incluyendo tanques de aireación, tanques de sedimentación, biofiltros, una sección de reducción de sulfato, y una zona de piedra caliza. (Alcolea, Vasquez, Ibarra, & Garcia, 2012) Recomienda unos tratamientos mejorado de DAM con piedra caliza agregando carbonato de bario para eliminar el SO₄; sin embargo, el primer paso debe ser desarrollar mediante métodos adecuados para seleccionar la caliza más efectiva a utilizar en el sistema del tratamiento. (Epov, Yurkerich, & Bortnikova, 2017) Informaron de un método utilizado para evaluar los cambios en la alcalinidad, la concentración de Ca; este método fue aplicado por (Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019) . Otro método propuesto por (Labastida et al. 2013) simplifica el procedimiento de selección midiendo el pH y siguiendo la descomposición de iones H⁺ utilizando ecuaciones cinéticas de primer orden. En estos modelos, la cinética se utilizara constantes como indicadores de la velocidad de neutralización. (Ec. (5)) que producen iones Ca o alcalinidad (en el primer caso) o la descomposición de iones H⁺ (en el segundo caso).



Las expresiones cinéticas para esta reacción, según lo informado por Labastida et al. (2013), son:

$$\frac{dC}{dT} = k * (C - C_s)^n \dots \dots \dots (6)$$

$$\frac{dC}{dT} = -kC \dots \dots \dots (7)$$

Donde t es el tiempo, C es la concentración de Ca o alcalinidad (Ec. (6)) o H⁺; (Ec. (7)), Cs es la concentración máxima en el estado estacionario, n es el orden de reacción, y k representa la constante cinética. Ambas ecuaciones se basan en sistemas homogéneos; sin embargo, se pueden considerar las expresiones cinéticas heterogéneas (control por reacción química y por difusión).

(Dharmappa, Wingrove, & Sivakumur, 2000), señala que además de la caracterización de calizas, una cinética heterogénea, expresión basada en la descomposición de H⁺ constituye una aproximación inicial a la cinética de la disolución de piedra caliza debido a la neutralización de H⁺. El sistema drenaje de caliza anóxico (ALD), que solo resultan apropiados para tratar aguas con bajos contenidos de hierro férrico, aluminio y/o oxígeno disueltos. Además poseen una capacidad limitada para generar alcalinidad, cuyo máximo se estima en unos 300 mg/l para los diseños actuales (Epov, Yurkerich, & Bortnikova, 2017).

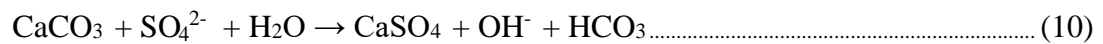
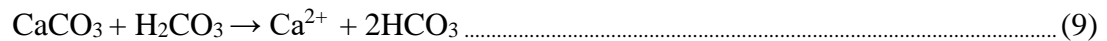
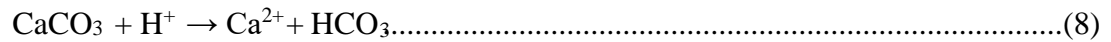
A diferencia de los sistemas ALD, los humedales de sustrato orgánico no poseen limitaciones en cuanto a las concentraciones de hierro, manganeso, hierro férrico, aluminio y oxígeno disuelto del agua a tratar. Sin embargo, la eficacia de estos humedales se ve muy afectada por las variaciones climáticas estacionales, su proceso de generación de alcalinidad es muy lento y requieren extensas áreas de tratamiento, lo que hace incrementar los costes. (Kefeni, Msagati, & Mamba, 2017)

Desde su implantación, se han ido desarrollando diferentes diseños de sistemas pasivos dirigidos a forzar al agua a desplazarse a través de los lechos de materia orgánica y caliza dentro del sistema, y se observó que los sistemas que favorecen un flujo vertical se mostraban como los más favorables. Las limitaciones de los sistemas ALD son eliminadas mediante el incremento de presiones que el agua experimenta en un sistema de flujo vertical en comparación con las reducidas presiones existentes en un sistema de flujo lateral como el ALD. (Kastyuchik, Karam, & Aïder, 2016)

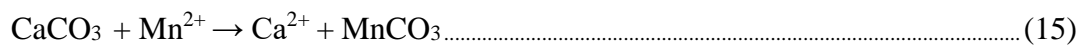
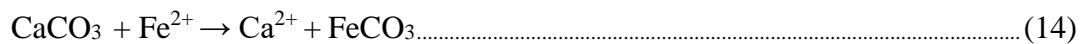
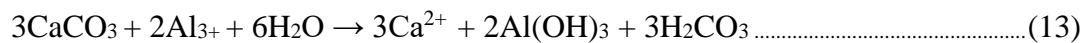
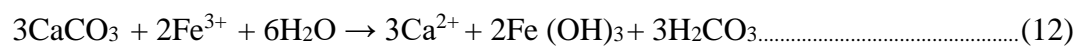
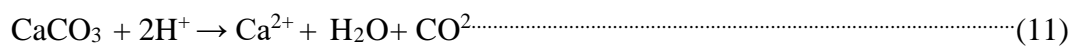
Además, las secciones perpendiculares al flujo son mucho mayores en el caso de los sistemas de flujo vertical en la producción de alcalinidad. Estos sistemas, normalmente están constituidos por capas alternas de compost y caliza. Los sistemas de caliza anóxica (ALD) consisten en una capa de caliza recubierta por diferentes materiales, y añaden alcalinidad al efluente a tratar. Las condiciones anóxicas permiten que la disolución de la caliza pueda tener lugar sin que ésta termine cubierta de óxidos e hidróxidos de hierro. La finalidad de los sistemas ALD es reducir la acidez mineral y generar alcalinidad y debe ser seguido por un sistema aerobio en el cual los metales sean eliminados mediante reacciones de oxidación e hidrólisis. (Dharmappa, Wingrove, & Sivakumur, 2000)

En los sistemas ALD la alcalinidad se produce cuando el DAM, entra en contacto con el material calcáreo en un ambiente cerrado, de baja concentración de oxígeno. Es importante utilizar un material calcáreo, con alto contenido en CaCO_3 a causa de su alta reactividad en comparación con una caliza con alto contenido en MgCO_3 ó $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. (Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019)

Las calizas utilizadas en sistemas ALD que tienen altos porcentajes de eficiencia de remoción, generalmente contienen de 80 a 95% de CaCO₃. Para Park, Baltazar, Jeon, & Li, (2019), en el caso de sistemas ALD, las posibles reacciones de incrementan la alcalinidad total del sistema son:



El incrementó de alcalinidad, se genera por reacciones que incrementan la concentración del ion carbonato (HCO₃⁻). Además se pueden generar las siguientes reacciones:



La acidez del agua de mina se reduce en los sistemas ALD mediante la neutralización de la acidez protónica (H⁺) y la precipitación de hierro, manganeso y aluminio. El hierro férrico y el aluminio precipitan como hidróxidos, mientras que el hierro ferroso y el manganeso lo hacen como carbonatos. Cuando un agua contiene elevada acidez, además un alto contenido catiónico y entran en contacto con la caliza, la primera reacción que ocurre es la neutralización de la acidez protónica; así se eleva el pH del efluente, esto disminuye la solubilidad de los hidróxidos metálicos. Con pH entre 3 y 4, el catión férrico precipita como hidróxido; a pH entre 4 y 5, el aluminio precipita como hidróxido y cuando el pH sube por encima de 5 el bicarbonato comienza a

acumularse y a medida que aumenta su concentración, puede ser rebasada la solubilidad de los carbonatos metálicos, causando la precipitación de siderita y rodocrosita (carbonatos de Fe y Mn). Los sistemas verticales al estar en condición de bajo contenido oxígeno (se recomienda una capa de arcilla), tienden a ser de alta eficacia en términos de incremento de la alcalinidad. (Heal & Seal, 2011)

El sistema se diseña para que la caliza siempre este recubierta de agua en todo momento. La masa requerida de compuestos carbonatados, para neutralizar un volumen de efluente, se determina a partir del de flujo de agua y suposiciones razonables sobre la capacidad de alcalinización del sistema, (Alcolea, et. al., 2012).

Para (Akcil & Koldas, 2006), señala que el tiempo mínimo de contacto para el incremento de la alcalinidad es de 10 horas. Se recomienda un sustrato orgánico a la entrada del sistema, así el sistema completo tendrá dos capas: una superior de materia orgánica (abono, compost, por ejemplo) y otra inferior de grava caliza (0,5 - 1 m de altura). El nivel de agua ácida debe estar por encima de ambas capas (por lo menos 0.5 m), de esta forma se garantiza un flujo del agua en sentido vertical, además el sistema de drenado debe estar a la altura del ingreso del efluente, de esta forma anulamos el efecto de la gravedad. La capa superior (sustrato orgánico), tiene por función transformar el Fe^{3+} a Fe^{2+} y eliminar el oxígeno disuelto del agua, de esta forma la caliza no se recubre con hidróxido de Fe^{3+} , de esta forma, la disolución del carbonato de cálcico se mantiene durante mucho tiempo, así se asegura incrementos de alcalinidad en el sistema, (Catherine, Davis , & Patrick, 2016).

Diseño de reactor de alcalinización

El agua de mina tiene un contenido en carbono orgánico disuelto muy bajo, por tanto la acidez orgánica es muy baja. La acidez de los efluentes de mina se debe a los protones libres (bajo pH) y a la acidez mineral por Fe, Mn y Al disueltos. Estos metales sufren reacciones de descomposición y producen H⁺, creando condiciones ácidas. Según (Labastida, et. al., (2019), una forma de cálculo de acidez total (At) es la siguiente:

$$At = 50 \left(\frac{2}{56} Fe^{+2} + \frac{3}{56} Fe^{+3} + \frac{1}{9} Al + \frac{2}{55} Mn + 1000(10^{-pH}) \right) \dots\dots\dots(16)$$

Dónde: At= mg/L de CaCO₃ / Concentraciones catiónicas = mg/L

Con el dato de At, se puede aproximar el valor de la sección transversal (diámetro), del reactor a utilizar:

$$D = \left(\frac{4 \cdot At \cdot Q}{50 \cdot \pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (17)$$

Dónde: D = diámetro de reactor / At = acidez total / Q = caudal de efluente.

El tiempo mínimo de residencia recomendada en este tipo de reactor se puede estimar de la siguiente forma:

$$T = \left(\frac{\pi \cdot D^2 \cdot h \cdot e}{4 \cdot Q} \right) \dots\dots\dots(18)$$

Donde T= Tiempo de residencia / D = Diámetro de reactor / h = altura de sustrato / he = porcentaje de porosidad / Q = Caudal de entrada de efluente. (Watzlafy et. al., 2004).

La masa del material calcáreo (incrementa la alcalinidad del efluente), se calcula a partir del tiempo de residencia

$$M = (T \cdot \gamma \cdot Q) / (V_v) \dots\dots\dots(19)$$

Dónde: M = masa de caliza / T = tiempo de residencia / γ = densidad de caliza /

Q = caudal de efluente / V_v = porcentaje de poros de material calcáreo.

En el presente trabajo se utilizó un reactor que consta de las siguientes partes:

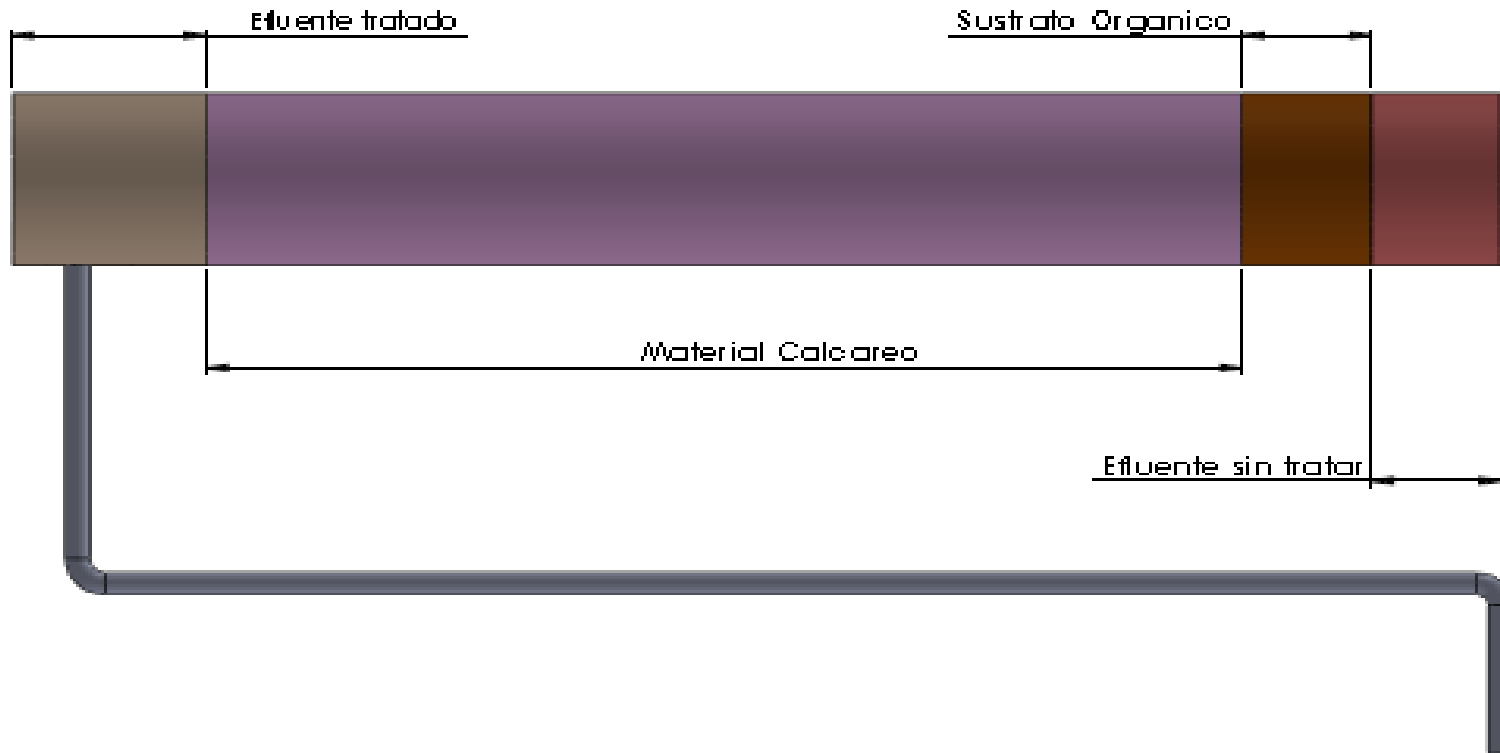


Figura 1.0 Esquema de reactor utilizado en la presente investigación

1.2. Formulación del Problema

¿Cuál es el efecto del tiempo de residencia, del efluente ácido, sobre su pH y concentración de Fe (II), mediante sistema de alcalinización en columna?

1.3. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Determinar el efecto del tiempo de residencia, del efluente ácido, sobre su pH y concentración de Fe (II), mediante sistema de alcalinización en columna.

1.5.2. Objetivos específicos

Diseñar reactor para proceso de alcalinización en columna.

Sistematizar mediante software ORIGIN Pro 9.1, los cambios de concentración de Fe (II) y de pH de las aguas ácidas tratadas.

Evaluar estadísticamente el efecto de la variación de tiempo de residencia caudal sobre los cambios de concentración de Fe (II) y de pH del agua ácida tratada.

1.4. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis general

El incremento del tiempo de residencia del efluente ácido, disminuirá la concentración de Fe (II), además de incrementar los valores pH iniciales, mediante el proceso de alcalinización en columna.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1. Tipo de Investigación

De acuerdo al fin que persigue: Investigación Aplicada.

En este tipo de investigación el problema está establecido y es conocido por el investigador, por lo que utiliza la investigación para dar respuesta o solución al problema establecido, llevando a la práctica las teóricas referidas al problema planteado.

De acuerdo a la técnica de contrastación: Explicativa Experimental

La investigación explicativa, se orienta a revelar las causas y efectos de lo estudiado a partir de una explicación del fenómeno de forma deductiva a partir de teorías o leyes.

Este tipo de investigación utiliza en la mayoría de veces procedimientos experimentales a fin de corroborar las posibles causas y consecuencias.

2.2. Población y Muestra (Materiales, Instrumentos y Métodos)

Población muestral: La población utilizada en la presente investigación fue el drenaje ácido.

Material de Estudio: Estuvo constituido por las aguas ácidas del Distrito de Mala, Provincia Cañete, Departamento de Lima.

Muestras a ensayar:

Volumen de estudio : 250 Litros

Tipo de muestreo : Aleatorio

La tabla 2.1 muestra los resultados del análisis físico químico de parte de la muestra a utilizado en la presente investigación.

Tabla 2.1. Análisis físico químico muestra de agua ácida a evaluar.

PH	Fe ⁺²	Al ⁺³	Mn ⁺²	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Solidos Totales
3.1	78.92 (mg/l)	3.75 (mg/l)	28.75 (mg/l)	5.68 (mg/l)	0.978(mg/l)	985.68 (mg/l)

Materiales adicionales:

Componentes del reactor de alcalinización:

Desechos animales (guano de vaca):	5.0 Kg.
Humus:	5.0 Kg.
Travertinos:	35.0 Kg.

Equipos e instrumentos

Balanza digital SARTUS. 500 g. Max. +/- 0.01 g
 Computadora portátil
 Impresora
 Cámara fotográfica
 pH metro digital METROOHM
 Estufa
 Baldes de muestreo
 Guantes de seguridad descartables.
 Frascos plásticos x 1 Lt.
 Papel filtro x 100
 Cinta adhesiva.
 Matraces x 500 cc.
 Marcador indeleble.
 Agua destilada.

Instalaciones:

Laboratorio de Química de la escuela de Ingeniería Mina de la Universidad Privada del Norte.

2.3. Técnicas e instrumentos de recolección y análisis de datos

Modelo experimental:

El modelo desarrollado para la contratación de hipótesis fue el efecto de una variable sobre otra y la definimos por regresión lineal.

VARIABLES:

Variable Independiente: Tiempo de residencia

Variable Dependiente:

Variable 1: Concentración catiónica Fe^{+2}

Variable 2: pH

Métodos desarrollados

Sólidos totales S. T. (mg/l)

El método consiste en colocar la muestra en un vaso de precipitación, previamente secado y tarado, evaporarla y secarla a 105°C. El aumento de peso en el vaso representa a los sólidos totales.

Materiales y equipo.

Vaso de precipitación de 100ml.

Pipeta de 25 ml.

Desecador.

Balanza analítica.

Estufa.

Procedimiento

Pipetar 50 ml. de la muestra y transferirla al vaso de precipitación completamente seco y tarado.

Colocar el vaso en la estufa a 105 °C y dejar hasta sequedad.

Colocar el vaso en el desecador.

Pesar.

Alcalinidad - pH.

El método consiste en anotar directamente el valor marcado por el equipo medidor de pH a intervalos de tiempo.

Materiales y equipo.

Equipo medidor de pH.

Procedimiento

Colocar el medidor de pH sobre la base de la muestra extraída y anotar los respectivos datos.

Determinación de la concentración de metales disueltos

Este método se realiza en un equipo de espectrofotometría de emisión y absorción atómica, en este equipo las muestras se llevan a altas temperaturas y se descomponen en átomos e iones que absorben o emiten radiación visible o ultravioleta, con niveles de energías característicos de los elementos implicados.

Recolección de muestras

Se recolectó muestras de drenajes ácidos de mina en depósitos de plásticos.

De los depósitos se extrajeron 3 muestras de control para su análisis inicial.

El drenaje ácido de mina se vertió en el reactor vertical construido.

Las muestras para análisis químico e identificación de hierro y pH, se extrajeron en tiempos 10 horas.

2.4. Procedimiento

Para la ejecución del siguiente trabajo de tesis se ha seguido la siguiente metodología:

Etapa preliminar

Coordinaciones en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Mina a fin de tener las facilidades del caso.

Recopilación, clasificación de la información previa referidas al tema de investigación.

Planificación del trabajo de campo y toma de datos.

Diseño preliminar del reactor de alcalinización a utilizar: los parámetros de diseño dependen del caudal de efluente, tiempo de retención.

Etapa de campo

Se seleccionó un lugar adecuado, para la instalación del reactor de alcalinidad.

Caracterización del agua de mina, de las cuales se realizaron los principales parámetros químicos necesarios para la realización de la investigación.

Construcción del reactor vertical de alcalinización:

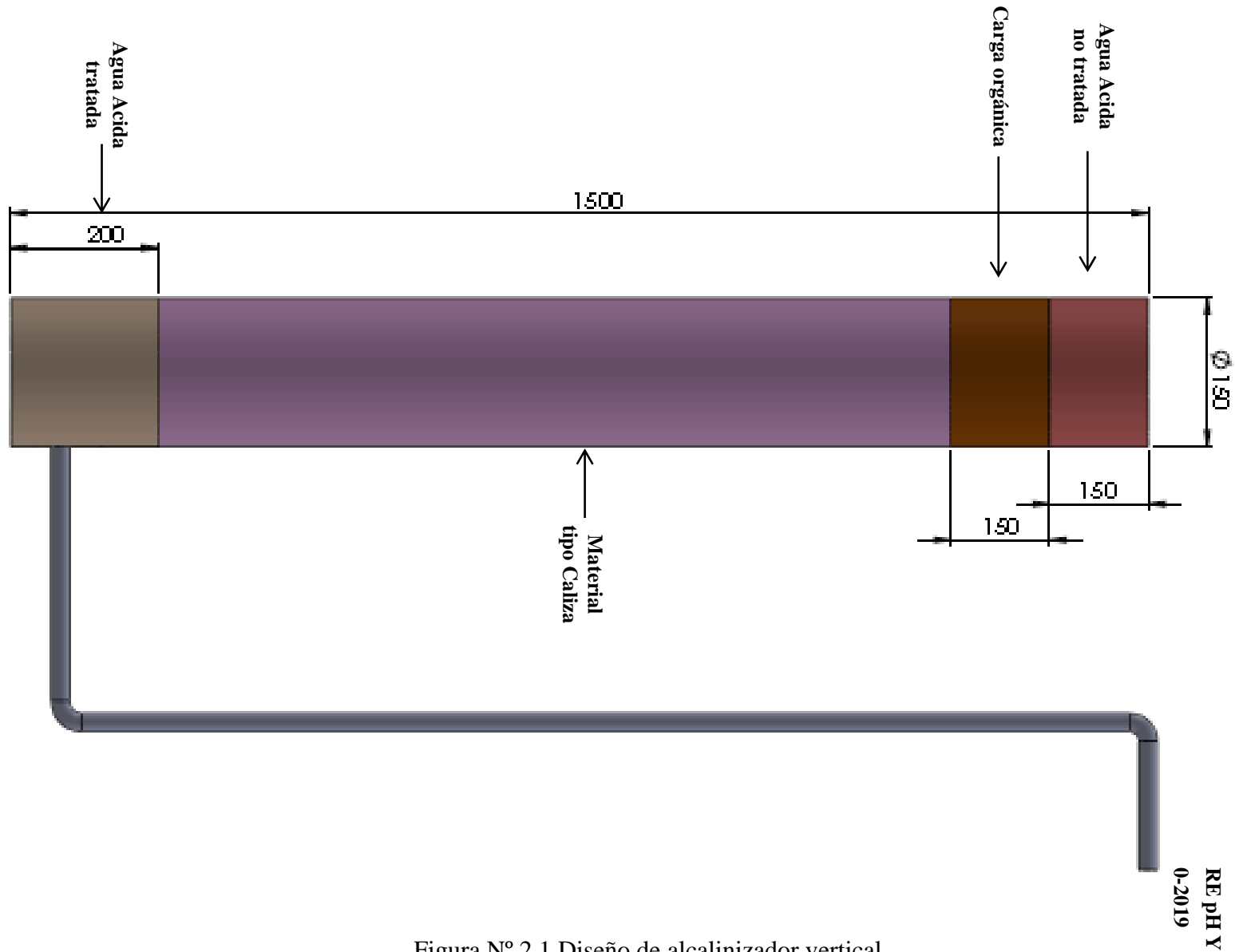


Figura N° 2.1 Diseño de alcalinizador vertical.

Estimación de costos de instalación de sistema de tratamiento de drenaje ácido de mina por alcalinización en columna.

La estimación de los costos de instalación del sistema en evaluación del presentetrabajo se realizó teniendo las siguientes consideraciones, las cuales deben de tenerse en cuenta al querer tomarlo como sistema de tratamiento.

- a) Los valores de concentración catiónica son constantes en el tiempo.
- b) La concentración catiónica es invariable en función del tiempo para el caso de los tipos de cationes que se presenten en el efluente.
- c) Los valores de pH iniciales del efluente a tratar son constantes en el tiempo.
- d) El valor de pH inicial se considerara en este caso de 3.
- e) El volumen de efluente a tratar es constante en función del tiempo.
- f) El costo del sistema de tratamiento es dependiente del diseño del mismo.
- g) Se debe de considerar que se utiliza la gravedad como fuerza de desplazamiento del cuerpo de agua del efluente.
- h) Para este caso se considerara un tiempo de residencia 04 días.

Finalmente mencionaremos que los cambios de concentración catiónica del efluente en términos de tipo y cantidad, además del pH inicial necesariamente necesitan de una evaluación preliminar para el cálculo de tiempo de residencia y volumen de efluente a tratar.

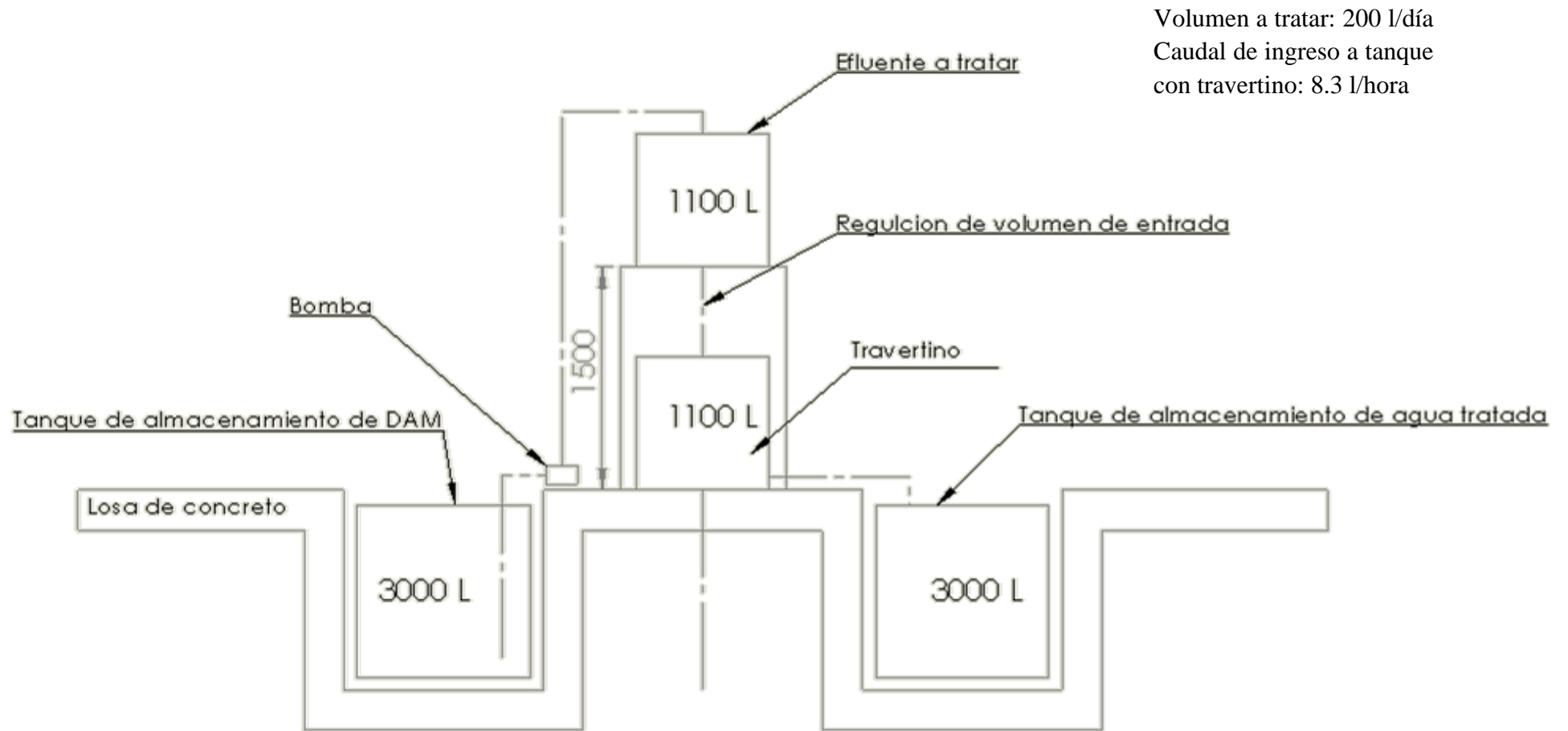


Figura AA.1 Propuesta de instalación de sistema de alcalinización mediante travertino.

Tabla AA.1 Estimación de costos de instalación de sistema de alcalinización.

Soles			
	Cantidad	Precio unitario	Costo Total
Tanque cisterna y accesorios	2	750	1500
Tanque elevado y accesorios	2	650	1300
Tubos PVC	5	3	15
Llaves de paso de PVC	5	5	25
Pegamentos y adhesivos para PVC	2	25	50
Travertino	100 kg	2.5	250
Bomba para cisterna y accesorios	1	750	750
Instalación de sistema			5500
Preparación de suelo y losa			6500
Costo total de sistema instalado			15890

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1 Diseño de reactor en columna.

Para el diseño del reactor en columna para el proceso de alcalinización se consideró los parámetros de diseño de la tabla 3.1, con estos datos se procedió a estimar algunos datos para el diseño final del reactor utilizado en la presente investigación.

pH de efluente		3.1
Altura (m) de zona del travertino		1
Porosidad (%) del travertino		0.45
Caudal (m ³ /día) de efluente		0.003
		6
Concentración (mg/l)	Fe	72.98
Concentración (mg/l)	Al	3.75
Concentración (mg/l)	M	28.75
	n	
Densidad (Kg/m ³) del travertino		1600

Cálculo de acidez total: (Ecuación 16)

Se tomó el escenario de que la concentración de hierro, en su estado de valencia de mayor formación de capacidad ácida (trivalente), de esta manera el valor de la acidez total fue de 308.28 mg/CaCO₃; este valor sobrepasa la capacidad de alcalinización de los reactores en columna (300 mg/L de CaCO₃), por lo que se acondiciono en la entrada del reactor compost orgánico (guano de vaca y humus de lombrices), con la finalidad disminuir la posibilidad de formación de cationes de hierro trivalente.

Cálculo de diámetro de reactor: (Ecuación 17)

Para el uso de la ecuación 17, el caudal se reemplaza en unidades de m³/día; de esta el diámetro expresado en metros es de 0.16m o su equivalente 16 cm.

Cálculo del tiempo de residencia mínimo: (Ecuación 18)

El tiempo mínimo de residencia para el proceso de neutralización es de 2.51 días, o su equivalencia de 60.31 horas.

Cálculo de la masa del travertino: (Ecuación 19)

La masa del travertino estimada para la presente investigación fue de 32.16 Kg;

3.2 Variación del pH y concentración de hierro divalente

La tabla 3.2 muestra los valores y valores promedios de la variación de pH y concentración de hierro divalente del efluente tratado. El pH inicial fue de 3.1 y la concentración inicial de hierro divalente fue de 72.98 mg/l

Tabla 3.2 Datos de pH y concentración de Fe (II), después del tratamiento de alcalinización

TIEMPO (horas)	pH 1	pH 2	pH 3	PROM.	C1	C2	C₃	PROM. (mg/L)
12	4.9	5.2	5	5.03	55.89	53.45	54.08	54.47
24	5.7	5.9	5.8	5.80	46.59	44.23	46.13	45.65
36	6.2	6.4	6.4	6.33	37.56	40.15	40.80	39.50
48	6.5	6.6	6.5	6.53	27.63	30.14	27.09	28.29
60	6.8	6.9	6.9	6.87	17.52	14.23	14.91	15.55
72	7.2	7.4	7.4	7.33	10.56	12.57	10.67	11.27
84	7.4	7.6	7.6	7.53	7.12	5.69	5.71	6.17
96	7.5	7.7	7.6	7.60	3.96	4.81	3.82	4.20

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1 Discusión

La figura 4.1, muestra de forma gráfica la variación de pH promedio, que se generó en el efluente ácido de mina tratado, debido al proceso de alcalinización del reactor en columna utilizado, de esta figura, se parecía el incrementó del pH hasta valores ligeramente superiores a 7, siendo el punto de partida de 3.1, tendencia que solo corrobora lo esperado en términos de incrementó de la alcalinidad de la solución, ello sería además, el primer indicio del proceso de disminución de la acidez del efluente tratado.

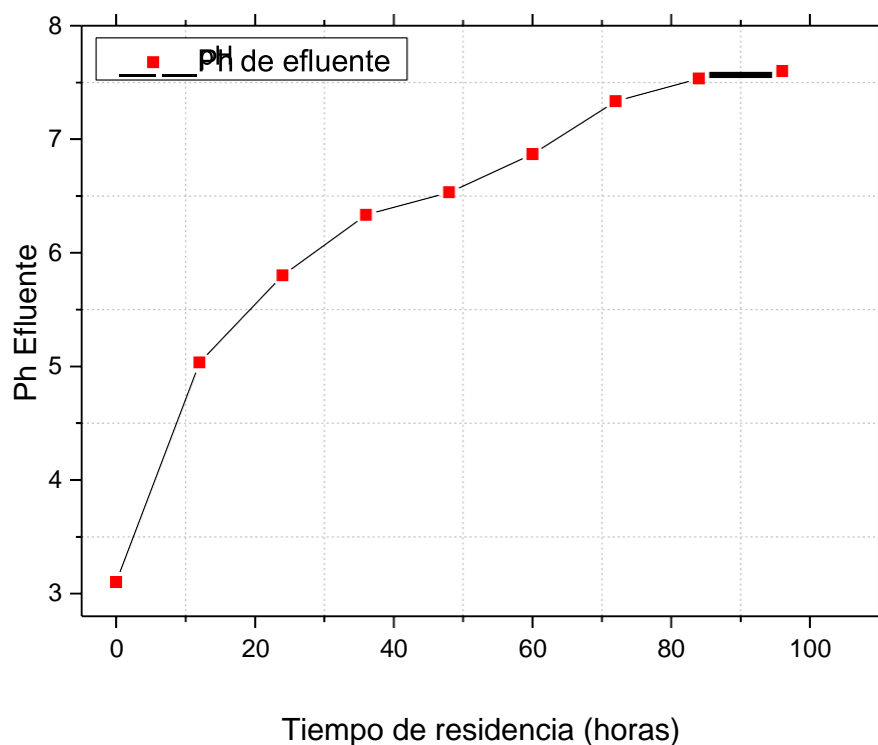


Figura 4.1 Variación de pH de efluente ácido tratado mediante alcalinización en columna.

La figura 4.2 muestra de forma gráfica los valores promedio de la concentración de Fe⁺², en los efluentes ácidos, tomados a intervalos de tiempo después del proceso de alcalinización en columna desarrollado en la presente investigación.

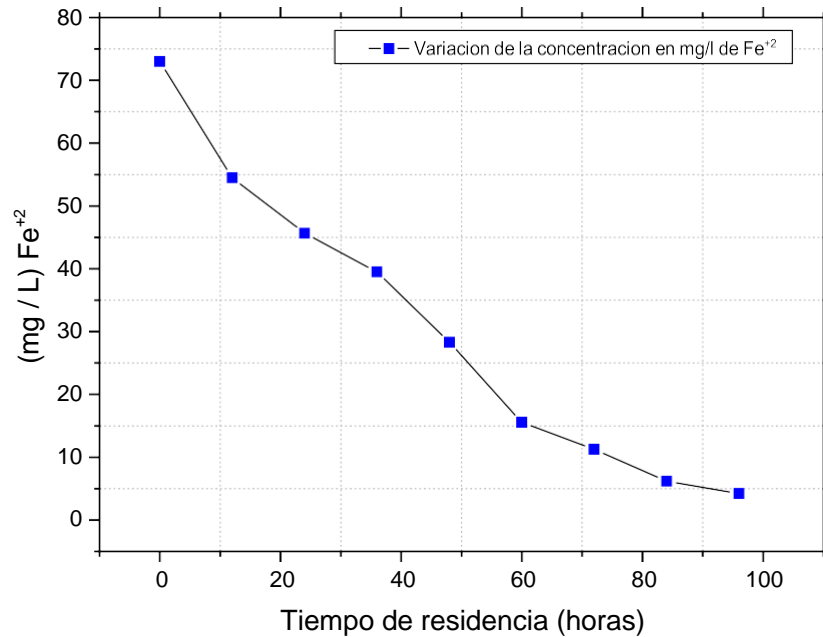
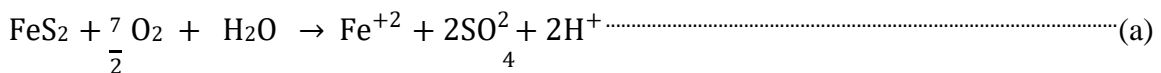


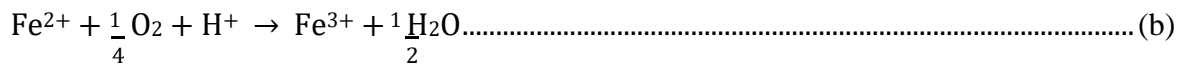
Figura 4.2 Variación de la concentración de Fe⁺² de efluente ácido mediante tratamiento de alcalinización en columna.

De la figura 4.2, se aprecia la disminución de la concentración de cationes de hierro divalente, siendo este el propósito inicial de la investigación, ello se debería al proceso de alcalinización del mismo en columna desarrollado; así por ejemplo, recordemos que:

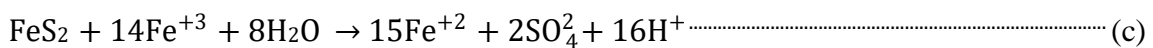


La descomposición del sulfuro de hierro en contacto con oxígeno y agua, genera la formación de cationes divalentes de hierro, la disminución de estos, es el equivalente de la disminución de la descomposición de este sulfuro y por ende la disminución de los iones provenientes del azufre y del hidrógeno, promotores directos de la acidificación del agua donde se realizó la descomposición mencionada. Además de lo mencionado, la formación

de cationes divalentes de hierro puede promover el incremento de la acidificación del cuerpo de agua mediante las siguientes reacciones que ocurren en forma simultánea:



En la reacción se evidencia el incremento del número de oxidación del hierro en presencia de oxígeno y de acidez del medio, ello genera cationes de hierro trivalente y agua; este último catión es otro promotor del incremento de acidez del cuerpo de agua a bajos valores de pH, mediante la reacción:



Se debe de mencionar en este punto que la formación de cationes de hierro divalente iniciales, generan cationes trivalentes de la misma especie y estos a su vez incrementan la acidez del cuerpo de agua y generan nuevamente cationes divalente de hierro, esto hace un ciclo de acidificación interminable de forma espontánea, lo cual obliga a buscar métodos de disminución de acidificación, como el proceso desarrollado en la presente investigación; por otro lado existe la posibilidad de formación de hidróxido de hierro trivalente en condiciones ácidas, pues es termodinámicamente más estable que su similar en estado de oxidación divalente, esto se aprecia en el diagrama de estabilidad de la figura 4.3, en el cual solo se promueve la formación de hidróxidos de hierro divalente a valores de pH cercanos a 7. Esto indicaría la posibilidad de disminución de la formación de hidróxido de hierro trivalente con el incremento del pH registrado y además concuerda con lo reportado por (Catherine, Davis , & Patrick, 2016); (Kastyuchik, Karam, & Aïder, 2016); (Park, Baltazar, Jeon, & Li, 2019), quienes hacen referencia a que las formas de disminución de la acidificación del sulfuro de hierro, está en la disminución de las reacciones promotoras de acidez, o en su defecto agregando sustancias que las inhiban, de esta forma se disminuye la posibilidad de acidificación espontánea de las mismas.

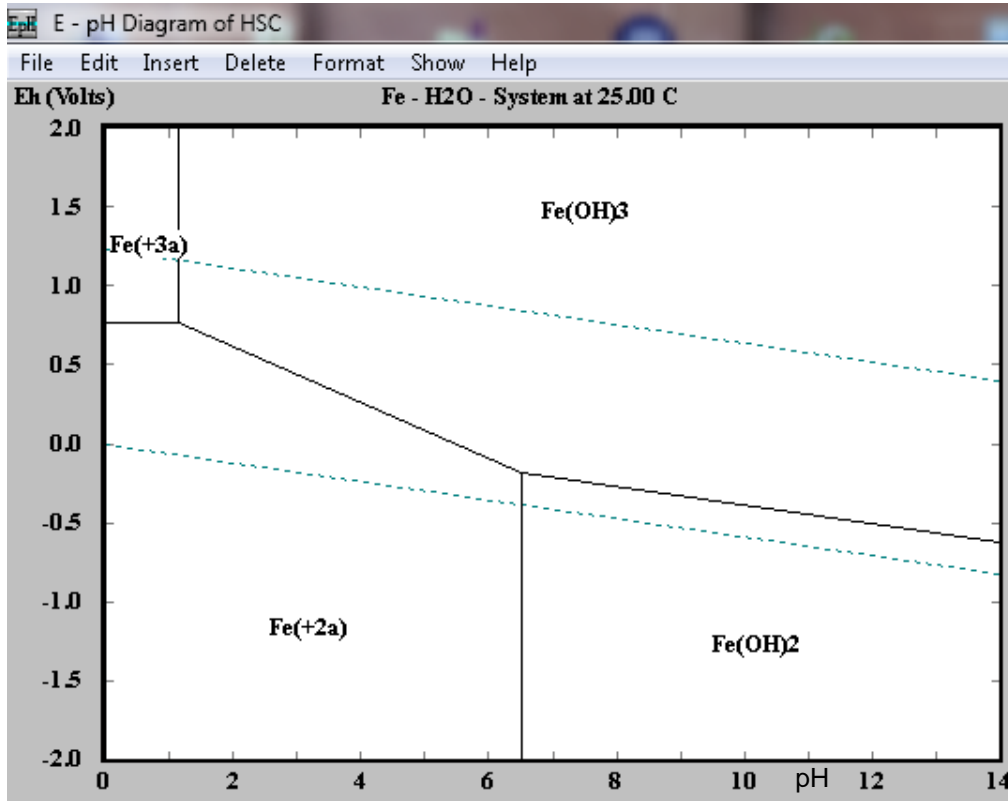
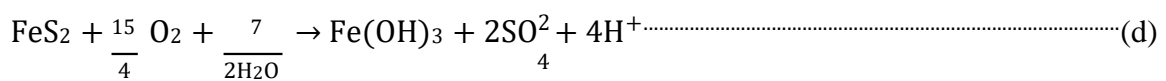
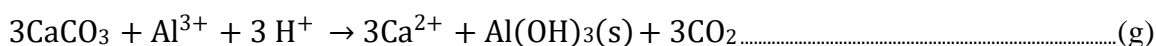
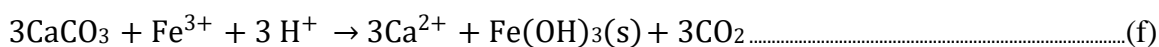
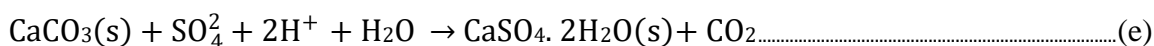


Figura 4.3 Diagrama de estabilidad de Pourbaix para especies de hierro, oxígeno e hidrógeno. Fuente: Software HSC Chemistry

De esta forma el incrementó del pH inhibe la siguiente reacción de acidificación espontánea:



Pues según el diagrama de estabilidad, el incrementó del pH, promueve la formación de Fe (OH)₂. De este modo teniendo claro la función de cada elemento en el proceso de acidificación espontáneo en el proceso de descomposición de la pirita (FeS₂), podemos incluir el efecto de los compuestos alcalinos, en este caso el travertino, el cual es un compuesto químico a base de carbonato de calcio de alto porcentaje de porosidad (45%), porosidad que incrementa el área de contacto con el efluente a tratar y hace por lo tanto de alta eficiencia su uso en estos sistema de alcalinización; la acción del travertino se puede resumir en las siguientes reacciones:



De esta forma, el travertino, inhibe de forma gradual la acidificación del cuerpo de agua durante la descomposición de la pirita, pues la reacción (e), ahora compite con las reacciones (a, c y d), las cuales consumen el ion sulfato; mientras que las reacción (f), compite con la reacción (c), por el consumo de cationes trivalentes de hierro, finalmente la reacción (g), de estar presente los cationes de aluminio, estos formarían hidróxido de aluminio, el cual es un excelente coagulante químico, que además de participar en la alcalinización del proceso, tiene la posibilidad de disminuir la turbidez final efluente. Las reacciones señaladas en (e, f y g), están referenciadas en (Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019); (Rios, Williams, & Roberts, 2008). Finalmente podemos mencionar que el proceso de alcalinización, es un proceso viable en términos de su alta eficiencia de remoción (figura 4.4, barras de color azul), que inhiben de forma gradual en el tiempo el proceso de acidificación de cuerpos de agua ácida espontánea como es el caso de las denominados drenajes ácidos de mina. La figura 4.4 resume lo alcanzado en la presente investigación, el incremento gradual en función del tiempo del pH (barras de color rojo), disminución de la concentración de cationes de hierro divalente (barras de color verde) y el alto porcentaje de remoción de cationes divalentes, del proceso de alcalinización en columna usando como inhibidor de reacción de acidificación al travertino.

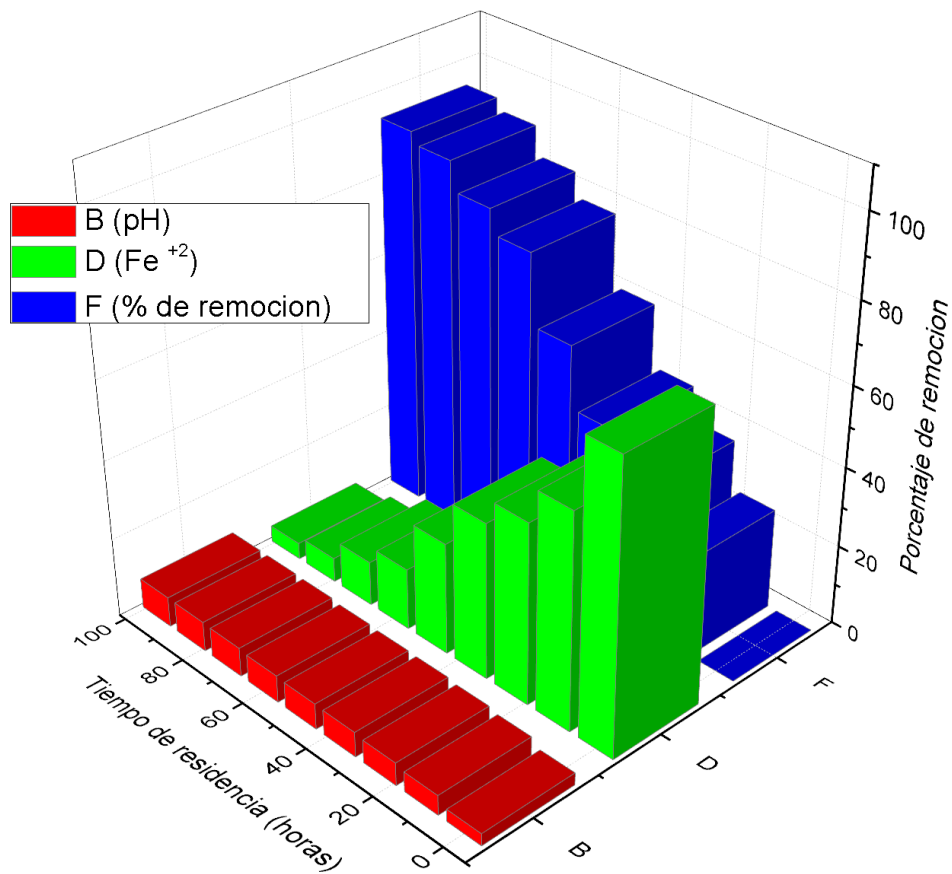


Figura 4.4 Grafico 3D de las variaciones de pH, concentración de Fe²⁺ y porcentaje de remoción de los mismos.

Los cálculos teóricos de aproximación del diseño de reactor son de amplia utilidad, pues en este caso definieron, el diámetro de reactor, masa de travertino, estos fueron calculados en el capítulo tres, mediante las ecuaciones (16, 17, 18 y 19), usando los parámetro definidos en la tabla 3.1.

4.2 Conclusiones

El proceso de alcalinización en columna utilizando travertino, incrementó en función del tiempo de residencia los valores de pH iniciales del efluente ácido, en este caso desde 3.1 hasta 7.6, en 96 horas.

El proceso de alcalinización en columna utilizando travertino, disminuyó la concentración de Fe^{+2} , con el incremento del tiempo de residencia, en este caso la concentración disminuyó de 72.98 mg/l hasta 4.20 mg/l en promedio, esto significó que el porcentaje de reducción fue, en el mejor de los casos del 94.25%.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (DAM): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 1139-1145.
- Alcolea, A., Vasquez, M., Ibarra, A., & Garcia, C. (2012). Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, 86 - 98.
- Catherine, J., Davis , E., & Patrick, H. (2016). Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. *El Sevier*, 179-185.
- Dharmappa, H., Wingrove, K., & Sivakumur, M. (2000). Wastewater and stormwater minimisation in a coal mine. *Journal of Cleaner Production*, 23–34.
- Epov, M., Yurkerich, N., & Bortnikova, S. (2017). Analysis of mine waste by geochemical and geophysical methods (a case study of the mine tailing dump of the Salair ore-processing plant). *Russian Geology and Geophysics*, 1543-1552.
- Heal, V., & Seal, T. (2011). Treatment of acidic metal-rich drainage from reclaimed ironstone mine spoil. *IWA Publishing*, 39, 01.
- Kastyuchik, A., Karam, A., & Aïder, M. (2016). Effectiveness of alkaline amendments in acid mine drainage remediation. *Environmental Technology & Innovation*, 49 - 59.
- Kefeni, K., Msagati, T., & Mamba, B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 475-493.
- Labastida, I., Armienta, A., Lara, R., & Briones, R. (2019). Kinetic approach for the appropriate selection of indigenous limestones for acid mine drainage treatment with passive systems. *Science of the Total Environment*, 404 - 417.

- Leonardo, A. H. (2006). Influencia del tiempo de retención en un humedal. Tesis de postgrado. Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo.
- Macias, F., Caraballo, M., & Nieto, J. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 93-100.
- Menendez, J., Ordoñez, A., Alvarez, R., & Loreda, J. (2019). Energy from closed mines: Underground energy storage and geothermal applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 498 - 512.
- Ouakibi, O., Hakkou, R., & Benzaazoua, M. (2014). PHosphate Carbonated Wastes Used as Drains for Acidic Mine Drainage Passive Treatment. *Procedia Engineering*, 407 - 414.
- Park, I., Baltazar, C., Jeon, S., & Li, X. (2019). A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. *Chemosphere*, 89 - 115.
- Rios, C., Williams, J., & Roberts, L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (DAM) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 23-35.
- Shepherd, J., Joseph, S., Sohi, S., & Heal, K. (2017). Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties. *Chemosphere*, 57-74.
- Skousen, J., Ziemkiewicz, P., & McDonald, L. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society*, 241 - 249.

ANEXO 1: REGISTRO FOTOGRAFICO DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Figura A.1 Compra y acondicionamiento de tubo PVC de 6 pulgadas de diámetro.



Figura A.2 Selección y ubicación del travertino dentro del reactor de alcalinización.



Figura A.3 Acondicionamiento de las secciones del reactor de alcalinización.



Figura A.4. Reactor de alcalinización terminado.



Figura A.5. Puesta a punto sistema de alcalinización en columna desarrollado



Figura A.6. Ensayos realizados y caracterización de los mismos.

ANEXO 2: CALCULOS DEL DISEÑO DE REACTOR

A.2.1 DETERMINACION DE LA ACIDEZ TOTAL

$$At = 50 \left(\frac{2}{56} Fe^{+2} + \frac{3}{56} Fe^{+3} + \frac{1}{9} Al + \frac{2}{55} Mn + 1000(10^{-pH}) \right)$$

Fe	72.98	mg/litro
Al	3.75	mg/litro
Mn	28.75	mg/litro

Se consideró el escenario de mayor acidez, esto es, todo el hierro en su forma de mayor oxidación (+3), y un pH inicial de 3.1, de esta manera se reemplazan valores:

$$At = 50 \left(\frac{3}{56} * 72.98 + \frac{1}{9} * 3.75 + \frac{2}{55} * 28.75 + 1000(10^{-3.1}) \right) = 308.28 \frac{mg}{l}$$

A.2.2 DETERMINACION DEL DIAMETRO DEL REACTOR

En este caso se estimó en ensayos preliminares el caudal del efluente a incorporar en reactor, esto se realizó estimado el tiempo de vaciado de embudo, es este caso fue de necesario reducir la salida de este hasta lograr 2.5 ml/min, lo que equivale a 0.0036 m³/día. Por lo que la aproximación del diámetro $A = \pi r^2$ del reactor a utilizar fue de:

$$D = \left(\frac{4 * At * Q}{50 * \pi} \right)^{1/2}$$

$$D = \sqrt{\frac{4 * 308.28 * 0.0036}{50 * \pi}} = 0.16 \text{ m} = 16 \text{ cm}$$

A.2.3 TIEMPO MINIMO DE RESIDENCIA

Este criterio de tiempo se establece en función de lograr un pH cercano al valor del pH del agua, para esta data se tuvo que estimar la porosidad real del travertino ($e = 0.45$), además de fijar la altura de la zona de alcalización del reactor ($h = 1\text{ m}$); de esta forma se utilizó la siguiente ecuación:

$$T = ((\pi * D^2 * h * e) / (4 * Q))$$

$$T = (\pi * 0.16^2 * 1 * 0.45) / (4 * 0.0036) = 2.51 \text{ días} = 60.31 \text{ horas}$$

A.2.4 MASA DEL TRAVERTINO.

Este dato se estimó por aproximación, teniendo como datos de referencia la densidad del travertino ($d = 1600 \text{ Kg/m}^3$), de esta forma el cálculo de la masa de travertino a utilizar fue:

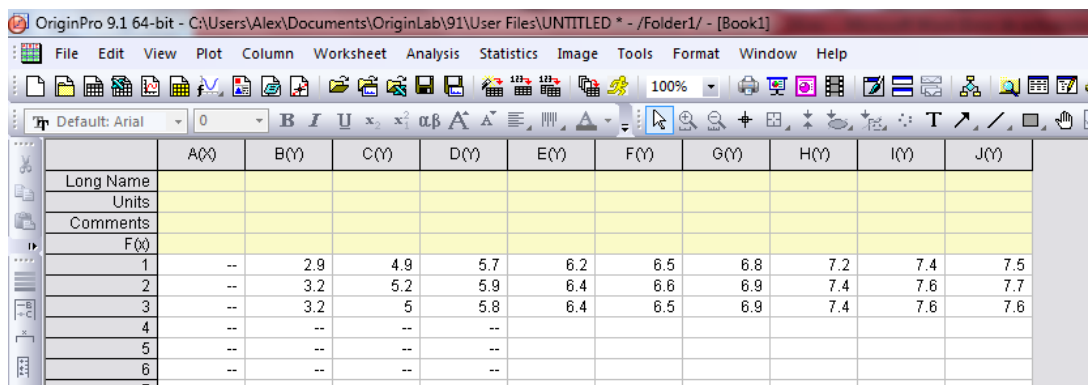
$$M = (T * d * Q) / (e)$$

$$M = \frac{2.51 * 1600 * 0.0036}{0.45} = 32.1 \text{ Kg}$$

De esta forma se tiene una primera aproximación al diseño del reactor a utilizar, ayudando a delimitar el tiempo de residencia de la presente investigación, así el caudal de $0.0036 \text{ m}^3/\text{día}$, es equivalente a 3.6 litros/día , lo cual significa que en el rango de tiempo estimado de evaluación de 4 días (96 horas), se necesita un mínimo de aproximadamente 15 litros de efluente.

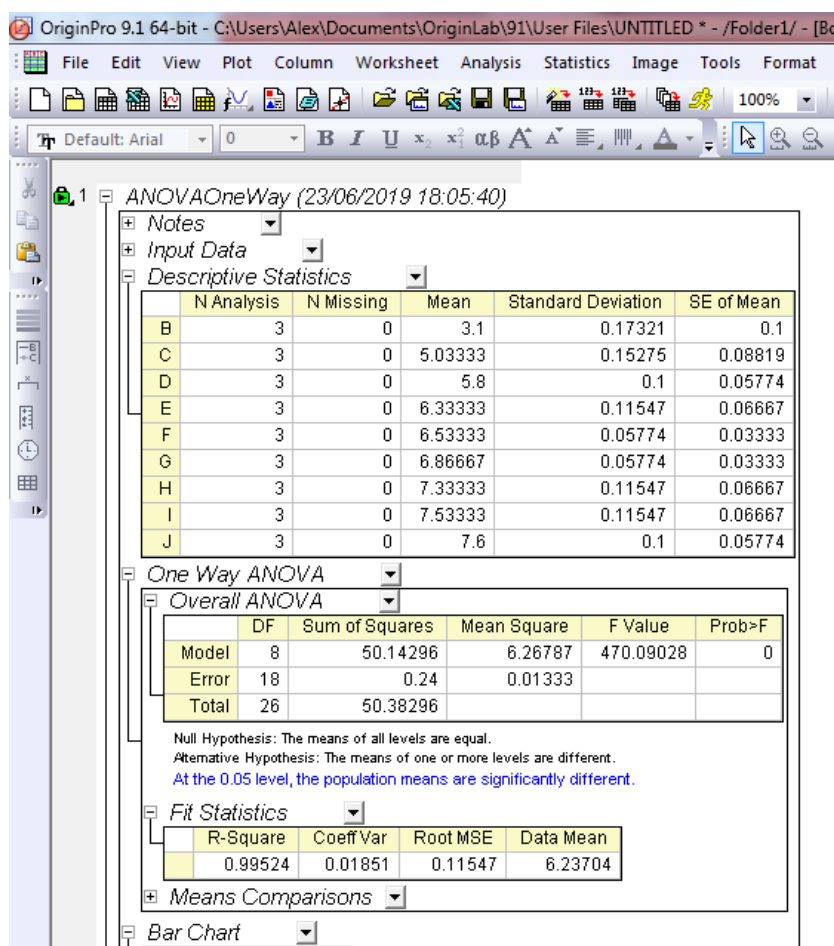
ANEXO 3: ANALISIS DE VARIANZA DE DATOS OBTENIDOS

A3.1 ANALISIS DE VARIANZA: VARIACION DE pH



	A(J)	B(J)	C(J)	D(J)	E(J)	F(J)	G(J)	H(J)	I(J)	J(J)
Long Name										
Units										
Comments										
F(J)										
1	--	2.9	4.9	5.7	6.2	6.5	6.8	7.2	7.4	7.5
2	--	3.2	5.2	5.9	6.4	6.6	6.9	7.4	7.6	7.7
3	--	3.2	5	5.8	6.4	6.5	6.9	7.4	7.6	7.6
4	--	--	--	--						
5	--	--	--	--						
6	--	--	--	--						
7	--	--	--	--						

Figura A.3.1 Ingreso de datos al software ORIGIN 9.1 para evaluación estadística ANOVA



ANOVAOneWay (23/06/2019 18:05:40)

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
B	3	0	3.1	0.17321	0.1
C	3	0	5.03333	0.15275	0.08819
D	3	0	5.8	0.1	0.05774
E	3	0	6.33333	0.11547	0.06667
F	3	0	6.53333	0.05774	0.03333
G	3	0	6.86667	0.05774	0.03333
H	3	0	7.33333	0.11547	0.06667
I	3	0	7.53333	0.11547	0.06667
J	3	0	7.6	0.1	0.05774

One Way ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	8	50.14296	6.26787	470.09028	0
Error	18	0.24	0.01333		
Total	26	50.38296			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0.99524	0.01851	0.11547	6.23704

Means Comparisons

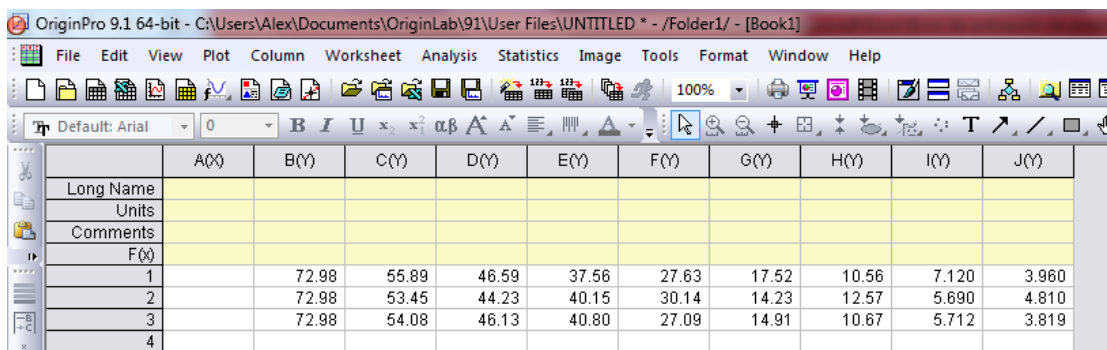
Bar Chart

Figura A.3.2 Reporte de ANOVA de los datos de variación de pH de efluentes.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Fo	Ftabla
pH	50.14	8	6.267	470.1	2.96
Error	0.24	18	0.013		
Total	50.38	26			

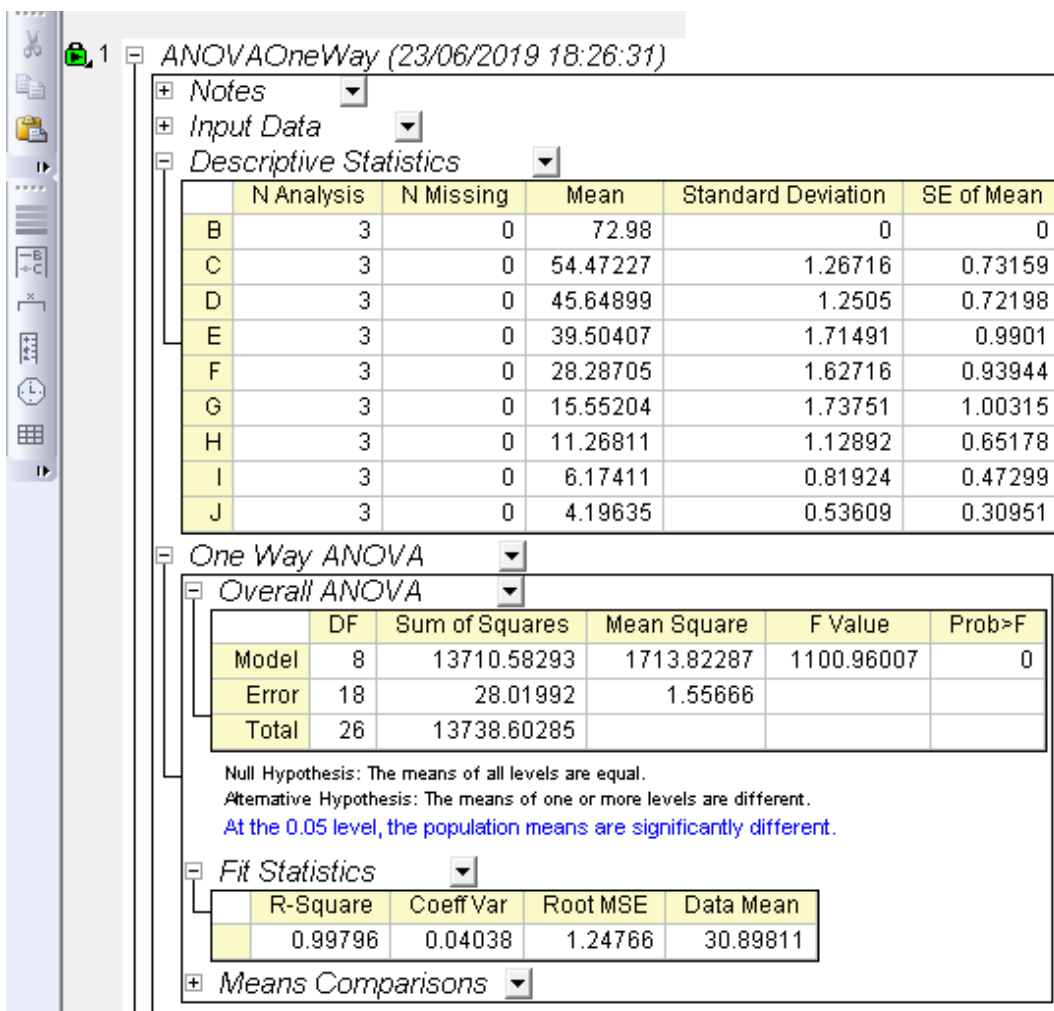
Del reporte de ANOVA podemos concluir que el tiempo de residencia del efluente influye de forma significativa sobre los cambios de pH del efluente tratado por alcalinización.

A3.1 ANALISIS DE VARIANZA: VARIACION DE CONCENTRACION DE Fe



	A(J)	B(J)	C(J)	D(J)	E(J)	F(J)	G(J)	H(J)	I(J)	J(J)
Long Name										
Units										
Comments										
F(J)										
1		72.98	55.89	46.59	37.56	27.63	17.52	10.56	7.120	3.960
2		72.98	53.45	44.23	40.15	30.14	14.23	12.57	5.690	4.810
3		72.98	54.08	46.13	40.80	27.09	14.91	10.67	5.712	3.819
4										

Figura A.3.3 Ingreso de datos al software ORIGIN 9.1 para evaluación estadística ANOVA



ANOVAOneWay (23/06/2019 18:26:31)

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
B	3	0	72.98	0	0
C	3	0	54.47227	1.26716	0.73159
D	3	0	45.64899	1.2505	0.72198
E	3	0	39.50407	1.71491	0.9901
F	3	0	28.28705	1.62716	0.93944
G	3	0	15.55204	1.73751	1.00315
H	3	0	11.26811	1.12892	0.65178
I	3	0	6.17411	0.81924	0.47299
J	3	0	4.19635	0.53609	0.30951

One Way ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	8	13710.58293	1713.82287	1100.96007	0
Error	18	28.01992	1.55666		
Total	26	13738.60285			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0.99796	0.04038	1.24766	30.89811

Means Comparisons

Figura A.3.4 Reporte de ANOVA de los datos de variación de concentración de hierro.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F_o	F_{tabla}
Fe (II)	13710.58	8	1713.827	1100.9 6	3.86
Error	28.019	18	1.556		
Total	13738.60	26			

Del reporte de ANOVA podemos concluir que el tiempo de residencia del efluente influye de forma significativa sobre los cambios de la concentración de cationes divalentes de hierro, del efluente tratado por alcalinización.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

Facultad de Ingeniería

Departamento Académico de Ingeniería de Materiales

REPORTE DE ANALISIS FISICO DE TRAVERTINO

SOLICITANTE: Ulises Manuel Torrel Aparicio

Muestras puestas en laboratorio.

MATERIAL	DENSIDAD (g/cm ³)	POROSIDAD APARENTE (%)	PORSIDAD REAL (%)
TRAVERTINO	1.6	27.5	45.0

REPORTE DE ANALISIS QUIMICO DE AGUA

SOLICITANTE: Ulises Manuel Torrel Aparicio

Muestras puestas en laboratorio.

	pH			[Fe ²⁺] mg/l		
	E1	2.9	3.2	3.2	72.98	
E2	4.9	5.2	5.0	55.89	53.45	54.08
E3	5.7	5.9	5.8	46.59	44.23	46.13
E4	6.2	6.4	6.4	37.56	40.15	40.80
E5	6.5	6.6	6.5	27.63	30.14	27.09
E6	6.8	6.9	6.9	17.52	14.23	14.91
E7	7.2	7.4	7.4	10.56	12.57	10.67
E8	7.4	7.6	7.6	7.12	5.69	5.71
E9	7.5	7.7	7.6	3.96	4.81	3.82

LABORATORIO: Materiales Compuestos

JEFE DE LABORATORIO: Mg. Alexander Vega Anticona