

# Efecto del Blindaje en la Cinética de Disolución Mineral

/ CARLOS AYORA (1), JORDI CAMA (1), MARIA-PILAR ASTA (1), PATRICIA ACERO (2)

(1) Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC, c/ Lluís Solé Sabarís s/n, 08028 Barcelona (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, c/Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza (España)

## INTRODUCCIÓN.

Para evaluar el impacto de una contaminación, su evolución futura y el diseño de medidas de remedio es muy útil disponer de modelos cuantitativos de predicción, como los de transporte reactivo. Estos modelos se basan en el cálculo acoplado de ecuaciones de transporte y de reacciones químicas. De forma sencilla, la ecuación de transporte reactivo unidimensional para un soluto *i* sería:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} = -q \frac{\partial C_i}{\partial x} + \phi D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \sum_m v_{im} \sigma_m r_m \quad (1)$$

donde *c<sub>i</sub>* es la concentración del soluto *i*,  $\phi$  es la porosidad, *q* es el flujo de Darcy, *D* es el coeficiente efectivo de difusión/dispersión, *r<sub>m</sub>* es la velocidad de disolución (-) o precipitación (+) del mineral *m*,  $\sigma_m$  es su superficie reactiva y *v<sub>im</sub>* es el coeficiente estequiométrico de *i* en el mineral *m*. El término de la izquierda es la variación de la masa de soluto con el tiempo, los términos de la derecha representan la variación de masa debida a lo que transporta el agua, lo que se difunde o dispersa y el aporte de soluto debido a la interacción con las rocas. La medida de *r* es el objetivo de este resumen.

El método más usual para obtener el valor de *r* es un experimento de flujo continuo, donde una masa conocida de mineral se coloca en un vaso reactor con un flujo de agua también conocido. El agua se agita para homogeneizar la concentración y minimizar el impacto de la difusión. Se mide la concentración de soluto a la entrada, *c<sub>0</sub>*, y a la salida, *c*, hasta que alcanza un estado estacionario (Fig. 1, pH 3). En este caso, igualando a cero el primer término de la ecuación (1) se puede despejar el valor de *r* ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ):

$$r = \frac{q(C - C_0)}{v\sigma} \quad (2)$$

Este sistema funciona siempre que la cinética del proceso de disolución esté controlada por la superficie del mineral, es decir, no haya involucrado ningún obstáculo, es decir, ningún proceso que sea más lento.

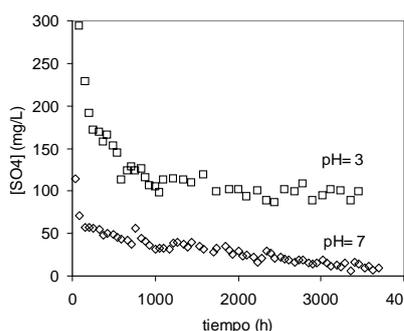


fig. 1: Evolución de la concentración de sulfato en dos experimentos de disolución de arsenopirita, a pH 3 (estado estacionario, sin precipitación de óxidos de hierro) y a pH 7 (formación de blindaje).

## MODELIZACION DEL BLINDAJE.

Sin embargo hay muchas reacciones de disolución mineral que llevan aparejadas otras de precipitación. Esta precipitación se suele producir en la superficie misma del mineral que se disuelve donde las concentraciones de los solutos son mayores. El resultado es el recubrimiento del mineral por una cubierta o blindaje del nuevo mineral. Este proceso dificulta el progreso de la disolución llegando a anularla prácticamente y debe tenerse en cuenta en las predicciones sobre el comportamiento de los sistemas. Por ejemplo, la disolución de calcita en los tratamientos de aguas ácidas ricas en sulfato termina con su recubrimiento por yeso y pasivación (Fig. 2).

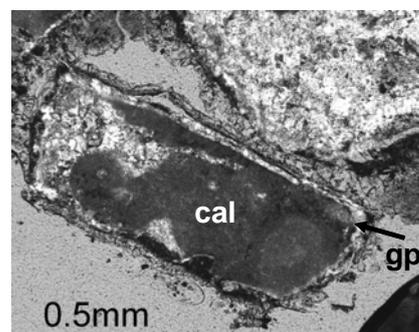


fig. 2: Grano de calcita (cal) blindado por yeso (gp) en un tratamiento de aguas ácidas (Rötting et al., 2008).

Es de esperar que la precipitación de carbonato produzca el mismo efecto sobre los silicatos en la inyección geológica de CO<sub>2</sub>. Como describen Pérez-López et al. (2007). Este blindaje también puede tener efectos positivos para el medio ambiente, como el cese de la producción de aguas ácidas al detenerse la meteorización de los sulfuros de hierro por el blindaje con óxidos (Fig. 3).

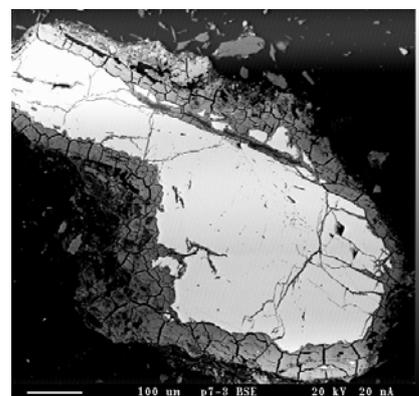


fig. 3: Blindaje de óxido de hierro sobre un cristal de arsenopirita.

El 'shrinking core model' (SCM) permite describir adecuadamente el proceso de blindaje de un grano sólido. Este modelo fue desarrollado por Wen (1968) para describir la combustión de partículas de

carbón, y ha sido aplicado posteriormente a la disolución de pirita (Nicholson *et al.*, 1990). El modelo supone partículas esféricas y el proceso de disolución-recubrimiento puede dividirse en tres estadios sucesivos: 1) difusión del reactante ( $H^+$  en el caso de la calcita,  $O_2(aq)$  en el de los sulfuros) de la disolución a la superficie externa del blindaje, 2) difusión del reactante a través del blindaje y finalmente 3) la disolución de la superficie del mineral primario. El consumo del reactivo en la superficie del mineral genera un gradiente a través del blindaje. Para simplificar suponemos que la difusión en la solución acuosa es mucho más rápida que el resto, lo que viene acentuado por la agitación de la solución en los experimentos. Excepto al principio de la disolución, la formación del blindaje actúa como una barrera a la difusión que retarda todo el proceso. Como consecuencia, a medida que se forma el blindaje la velocidad de disolución del mineral disminuye y nunca se llega a un estado estacionario (Figura 1, pH 7).

De acuerdo con Wen (1968), el tiempo requerido para reaccionar una fracción molar de mineral,  $X$ , puede calcularse dependiendo de cual sea el proceso más lento, que controla el proceso general: -disolución de la superficie (antes de que el blindaje sea significativo):

$$t = \frac{vR\rho}{kC} [1 - (1-X)^{1/3}] \quad (3)$$

- difusión a través del blindaje:

$$t = \frac{vR^2\rho}{6D'C} [1 - 3(1-X)^{2/3} + (1-X)] \quad (4)$$

donde  $v$  es el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción de disolución del mineral,  $\rho$  es la densidad molar del mineral,  $k$  es la constante de disolución de la superficie del mineral ( $m\ s^{-1}$ ) y  $C$  es la concentración del reactivo en la solución externa ( $mol\ m^{-3}$ ) y  $D'$  es el coeficiente efectivo de difusión a través del blindaje ( $m^2\ s^{-1}$ ). Para cada tiempo, la fracción molar de mineral disuelto se puede calcular integrando la concentración de soluto que ha salido hasta ese tiempo respecto a la masa inicial de mineral.

El valor del radio inicial de las partículas,  $R$ , tiene una influencia decisiva en el resultado. Podemos estimar un valor equivalente a partir de la superficie reactiva,  $\sigma$ , medida para el mineral:

$$R = \frac{3}{\sigma\rho M} \quad (5)$$

donde  $M$  es la masa molecular del mineral ( $mol\ m^{-3}$ ).

#### APLICACIÓN.

Una representación gráfica de las ecuaciones 3 y 4 y de la suma de ambas se halla en la Figura 4. Como es de esperar, los valores iniciales son sensibles a  $k$ , mientras que la influencia de  $D'$  aumenta con el tiempo. El efecto del

blindaje es evidente. Después de 1500 h, solo el 7.5 % molar de la arsenopirita original se ha disuelto, mientras que hubiese sido el 17.7 % si no se hubiese blindado, y esta diferencia aumenta con el tiempo. Los experimentos a pH ácido no permiten la precipitación de óxido de hierro. Como consecuencia los valores experimentales se alinean según una recta en los ejes  $X-t$  (no representado).

El ajuste de los valores experimentales con la suma de las ecuaciones 3 y 4 permite obtener los valores de  $k$  y  $D'$ . Para la disolución de arsenopirita, los valores de  $D'$  que obtenemos están entre  $10^{-20}$  y  $10^{-15}\ m^2s^{-1}$ . Los valores más altos ya son muy bajos para un medio poroso, y los valores inferiores se acercan a los coeficientes esperables de sólidos cristalinos, por lo que sugieren que el blindaje se asemeja a un sólido poco cristalino. Los análisis de  $\mu$ -Raman revelan picos de goethita y compuestos de  $Fe-O$  y  $As-O$ , pero no son más concluyentes.

De acuerdo con los supuestos del SCM (Wen, 1968), el valor de la velocidad de disolución ( $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ) puede obtenerse a partir de  $k$ :

$$r = \frac{1}{v} kC \quad (6)$$

Los valores resultantes son comparables a los obtenidos para experimentos en condiciones donde no forma blindaje y se alcanza el estado estacionario (ecuación 2).

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTM2006-28151-E y CTM2007-66724-C02/01/TECNO.

#### REFERENCIAS.

- Nicholson R.V., Guillham R.W. y Reardon E.J. (1990): *Pyrite oxidation in carbonated-buffered solution: Rate control by oxide coatings. Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 395-402.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J.M. y Ayora, C. (2007): *The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 1921-1934.
- Rötting TS, Thomas RC, Ayora C. y Carrera J. (2008): *Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using Dispersed Alkaline Substrate. J Environ Qual*, in press.
- Wen C.Y. (1968): *Noncatalytic solid-fluid reaction models. Ind. Eng. Chem.* **60**, 34-54.

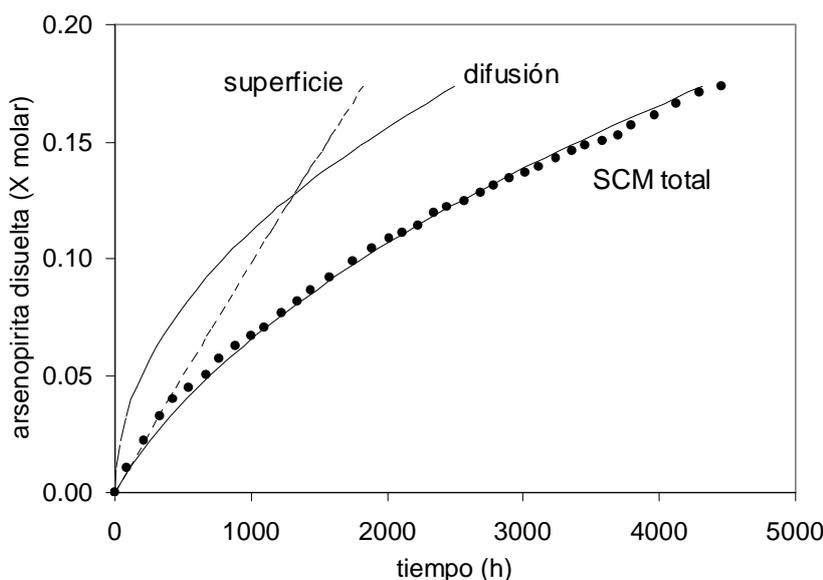


fig. 4. Evolución de la fracción molar de mineral disuelto para un modelo de disolución controlado por la superficie ecuación 3), por la difusión a través del blindaje (ecuación 4) o por la suma de ambos. Los resultados de un experimento a pH 10 se hallan representados por puntos.