

Tratamiento de los lixiviados ácidos contaminantes de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro *, Rafael Pérez-López, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Fosfoyesos, Lixiviados, Tratamiento Alcalino | **Key Words:** Phosphogypsum, Leachate, Alkaline Treatment

INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en el Polo Químico de Huelva, ha generado un residuo conocido como fosfoyeso. Este residuo es una mezcla de yeso y ácido fosfórico residual que no puede ser separado en el proceso industrial. El fosfoyeso ha sido depositado en una balsa localizada sobre las marismas del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad. La balsa, con una extensión de 1200 ha, contiene unos 120 Mt de fosfoyesos. Este residuo sólido es una fuente de contaminación continua para el Estuario de Huelva (Pérez-López et al., 2016).

El fosfoyeso está depositado directamente sobre suelo de marisma, de naturaleza fangosa, el cual provoca que el agua intersticial ácida y cargada de contaminantes se retenga en profundidad y fluya lateralmente hasta emerger como 'salidas de borde' que impactan en el medioambiente circundante (Pérez-López et al., 2016). Otro lixiviado con un elevado poder de contaminación es el agua de proceso, asociada con el transporte y depósito de los fosfoyesos, que se encuentra almacenada en estanques sobre la propia pila residual.

Este estudio se enmarca en la búsqueda necesaria de estrategias de remediación para las descargas procedentes de la balsa. En un estudio preliminar (Millán et al., 2015), se obtuvieron resultados positivos en el tratamiento de una salida de borde de una de las zonas sin restaurar de la balsa, mediante la adición de un reactivo alcalino. A continuación, se extiende la aplicación de dicho tratamiento para una salida de borde de una zona de la balsa previamente restaurada y para el agua de proceso, a fin de verificar la eficacia del tratamiento en los lixiviados generados o acumulados en todas las zonas de la balsa de fosfoyesos.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Aprox. 2 L de las muestras (salida de borde de una zona restaurada y agua de proceso) fueron tomados en recipientes de polietileno previamente descontaminados. El pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura se midieron in situ con un equipo portátil multiparamétrico CRISON®. En el laboratorio,

se hicieron experimentos de valoración mediante la adición gota a gota de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0.01 M. Se midieron los parámetros físico-químicos de forma continua durante el experimento.

Realizada la valoración, el experimento se repitió varias veces en similares condiciones para cada lixiviado, con la finalidad de recoger muestras de solución y de sólido precipitado a determinados valores de pH. Las muestras líquidas fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes. La caracterización de los sólidos fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Los sólidos han sido sometidos a un test de lixiviación de la Unión Europea (EN 12457-2). Este test se ha usado para discernir qué tipo de vertedero es más adecuado para ellos, en base a la concentración lixiviada de varios metales: vertedero para residuos inertes, no peligrosos y peligrosos (EC Decision 2003/33/CE). El test consiste en lixiviar los sólidos con agua destilada en un ratio líquido-sólido 10:1 en agitación durante 24 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución química

El lixiviado de salida de borde se caracteriza por su alta acidez (pH 2.20) y CE (33.5 mS/cm). Estos valores se correlacionan con concentraciones extremadamente altas de aniones, tales como fosfatos (2601 mg/L), sulfatos (5664 mg/L) y fluoruros (1639 mg/L) y cationes tales como Fe (183 mg/L) y Zn (16.5 mg/L), así como otros contaminantes minoritarios como Cu, Cr, As, Al, U y Cd, en concentraciones que varían entre 5.81 mg/L y 0.76 mg/L. La curva de valoración obtenida durante el tratamiento consume 335 mL de la solución neutralizante para elevar el pH desde 2.20 a 10.0 a un volumen inicial de 50 mL de lixiviado ácido.

El incremento del pH causa un descenso en la concentración de la mayoría de los contaminantes contenidos en el lixiviado de partida. De hecho, las concentraciones de fosfatos y fluoruros decrecen hasta alcanzar valores por debajo del límite de detección y 110

mg/L, respectivamente, al final del experimento. Estos valores suponen un porcentaje de eliminación del 100% para fosfato y del 93% para fluoruro. No obstante, las concentraciones de sulfatos permanecen prácticamente constantes durante el experimento. En cuanto a la concentración de metales, el porcentaje de eliminación en solución alcanza valores cercanos al 100% para Fe, Zn, Al, Cr, Cu, Cd y U (Fig. 1a). El As reduce su concentración inicial un 82% durante el experimento.

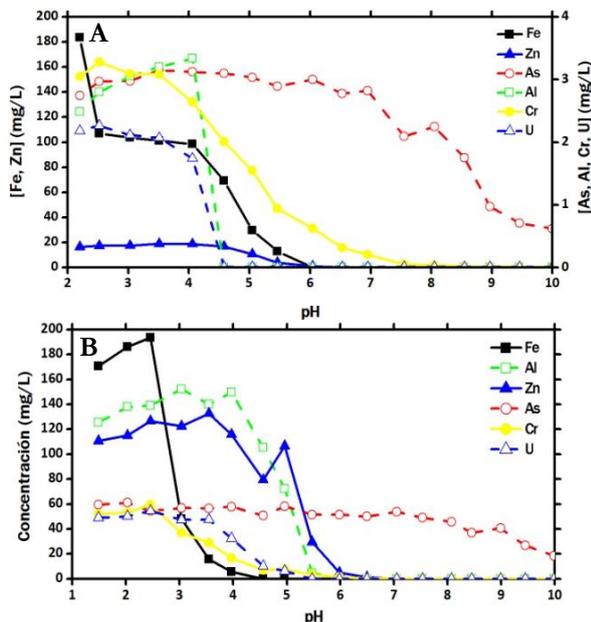


Fig 1. Evolución de la concentración de cationes con el pH durante el tratamiento alcalino de la salida de borde (a) y del agua de proceso (b). Las concentraciones están corregidas según el factor de dilución.

La acidez y CE es mucho más extrema para el agua de proceso (pH 1.49 y 57.0 mS/cm), ya que contiene en solución concentraciones de fosfato y metales uno o dos órdenes de magnitud mayor que la muestra de salida de borde previamente descrita. Esto es debido a la fuerte evaporación a la que están sometidos los embalses que la contienen. Durante el tratamiento alcalino, se consumieron 407 mL de la solución neutralizante, para eliminar la acidez y elevar el pH del lixiviado hasta valores próximos a 10, a un volumen inicial de solución ácida de 5 mL. El incremento del pH también retira la mayoría de los contaminantes (Fig. 1b) de estas aguas, alcanzando porcentajes de eliminación similares a los obtenidos en el tratamiento de la salida de borde, aunque con porcentajes de retirada de As algo inferiores (69%).

Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX muestra que los sólidos neoformados durante el tratamiento alcalino de la salida de borde presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo picos de baja intensidad parecen corresponder con hidroxiapatito y fluorita. La presencia de estas fases ha sido constatada al SEM. Por otra parte, los difractogramas pertenecientes a los sólidos neoformados durante el tratamiento del agua de proceso, se corresponden con

brushita, lo cual ha sido ratificado por el estudio de estos sólidos al microscopio electrónico de barrido (Fig. 2).

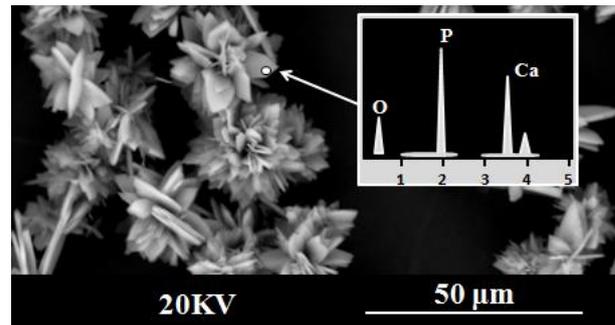


Fig 2. Brushita con hábito en forma de rosa del desierto.

De acuerdo con el test EN 12457-2, los sólidos originados durante el tratamiento alcalino de la salida de borde y el agua de proceso deberían ser depositados en un vertedero para residuos no peligrosos (Sulfato (16615 mg/kg), As (0.94 mg/kg), Cr (0.57 mg/kg) y Sb (0.18 mg/kg)) y peligrosos (As; 13.3 mg/kg), respectivamente.

CONCLUSIONES

El tratamiento planteado para las aguas contaminadas asociadas a la balsa de fosfoyesos, permite la práctica retirada de la totalidad de fosfatos, fluoruros, Fe, Zn, Al, Cr, Cu, Cd y U en solución. Sin embargo, el tratamiento parece no ser tan efectivo para el As, cuyas concentraciones se mantienen elevadas al finalizar el procedimiento, para la salida de borde (0.4 mg/L) y el agua de proceso (18.5 mg/L) valores que se corresponden con 18% y 31% del total respectivamente. Para el As, se requiere un estudio más detallado, que permita plantear un tratamiento adicional para este elemento altamente tóxico.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto de la Junta de Andalucía FOREVER (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

- EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills. Official Journal L. 011, 16/01/2003, pp. 0027-0049.
- Millán, R., Cruz-Hernández, P., Carrero, S., Pérez-López, R. (2015): Movilidad de contaminantes en lixiviados de la balsa de fosfoyesos: Estrategia de tratamiento. Macla, 20, en prensa.
- Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Sarmiento, A. M., Pérez-Moreno, S. M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. Science of the Total Environment, 553, 42-51.