Tratamiento de lixiviados ácidos de la industria de fertilizantes mediante cenizas de biomasa

Ricardo Millán-Becerro (1*), Francisco Macías (1), S. Orden (1), Rafael León (1), Pedro Borrego-Rodríguez (1)

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Fosfoyeso, Agua de Proceso, Tratamiento Alcalino | **Key Words:** Phosphogypsum, Process Water, Alkaline Treatment

INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva en los últimos 50 años ha generado la acumulación de 100 Mt de un residuo conocido como fosfoyeso (principalmente yeso) sobre 1200 ha de marisma en el estuario del río Tinto. Este residuo sólido es una fuente de contaminación continua para el estuario de la Ría de Huelva (Pérez-López et al., 2016). Otro residuo derivado de la manufacturación del ácido fosfórico es el agua de proceso, asociado al transporte y depósito del fosfoyeso, que posee un elevado poder de contaminación debido a su extrema acidez y elevada concentración de contaminantes.

En un estudio preliminar (Millán et al., 2019), se obtuvieron resultados exitosos en el tratamiento del agua de proceso mediante la adición de un reactivo alcalino convencional ($Ca(OH)_2$). Sin embargo, el uso continuo de estos reactivos tiene un elevado coste económico. Este estudio se enmarca en la búsqueda de tratamientos sostenibles para las descargas procedentes de la balsa de fosfoyesos. A continuación, se estudia la aplicación de un tratamiento alcalino para el agua de proceso mediante la adición de cenizas de biomasa (principalmente Al_2O_3, CaO, K_2O, Fe_2O_3 y MgO), un residuo generado en la industria energética.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Para este estudio se tomaron 2 L de agua de proceso en un recipiente de polietileno estéril. Diferentes parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura) se midieron in situ con un equipo portátil multiparamétrico CRISON©. En el laboratorio, se realizaron experimentos batch consistentes en la mezcla de cenizas de biomasa con agua de proceso en un ratio L:S 10:1 en agitación durante diferentes periodos de tiempo (5 y 15 min; 1, 3, 6, 12, 24, 48 y 96 h). Una vez finalizado cada experimento batch, los parámetros físico-químicos fueron medidos y las soluciones resultantes así como los residuos sólidos generados fueron separados por centrifugación (3000 rpm, 5 min) y almacenados para una posterior caracterización. Las soluciones fueron filtradas a 0.45 µm y divididas en dos alicuotas; sin acidular para el análisis de aniones mediante cromatografía iónica (IC) y acidulada con HNO_3 (1%) para el análisis de cationes mediante ICP-OES/MS. Los sólidos generados durante el tratamiento alcalino fueron congelados y posteriormente liofilizados para su caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución química

El agua de proceso se caracteriza por su extrema acidez (pH 1.47) y contenido en sólidos disueltos (CE 29.8 mS/cm), con elevadas concentraciones de contaminantes como PO_4 (57223 mg/L), SO_4 (5985 mg/L), Fe (169 mg/L), Al (125 mg/L), Cu (120 mg/L), Zn (118 mg/L), Cr (53 mg/L), As (53 mg/L) y U (48 mg/L). Además, el lixiviado ácido también contiene elevadas concentraciones de elementos de alto interés económico, como tierras raras e Y (REY), con concentraciones de 4.01 mg/L, 1.36 mg/L y 3.78 mg/L para el sumatorio de tierras raras ligeras (ΣLREE; La-Gd), sumatorio de tierras raras pesadas (ΣHREE; Tb-Lu) e Y, respectivamente.

El tratamiento provocó un aumento de pH desde 1.47 hasta valores próximos a 3.00, acompañado de un descenso relativo en la concentración de la mayoría de los contaminantes (Fig. 1). De hecho, las concentraciones de Fe y Cr decrecen significativamente durante el tratamiento, alcanzando porcentajes de eliminación del 95% y 87%, respectivamente. El U redujo su concentración inicial un 57% durante el tratamiento, mientras que las concentraciones de PO_4, SO_4, Cu, Zn y As se mantuvieron prácticamente constantes, obteniéndose porcentajes de retención de

alrededor de 5-30%. En cuanto a Al, a pesar de la existencia de un incremento en su concentración inicial, debido al contenido de Al_2O_3 en las cenizas de biomasa, el tratamiento alcalino muestra un porcentaje de eliminación del 70%, respecto al valor máximo de concentración durante el tratamiento (Fig. 1a). Por otra parte, las concentraciones de REY decrecen hasta alcanzar valores por debajo del límite de detección. Estos valores suponen porcentajes de retención del 100% (Fig. 1b,c).

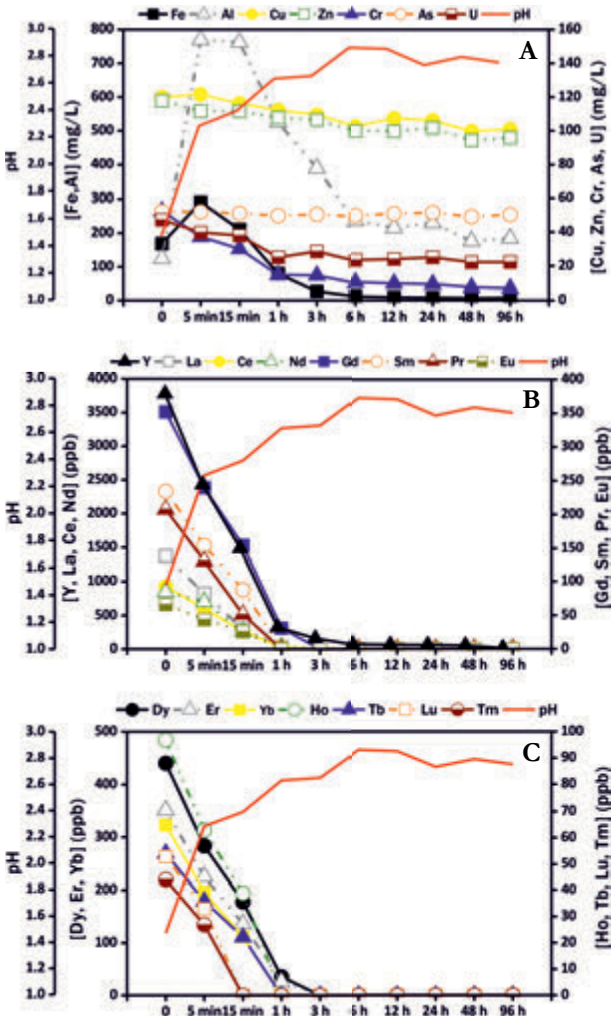

Fig 1. *Evolución de la concentración de los principales contaminantes(a), de las LREE e Y (b) y de las HREE (c) con respecto al pH.*

Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX muestra que los sólidos neoformados durante el tratamiento alcalino del agua de proceso presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, picos de baja intensidad parecen indicar la presencia de diadochita ($Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH)\cdot 6H_2O$). El estudio detallado del sólido al SEM no confirma la presencia de esta fase mineral, sin embargo, reveló la presencia de agregados granulares de fosfatos de Al, con pequeñas cantidades de otros elementos como F, Fe, Mg, Ti y Cr (Fig. 2).

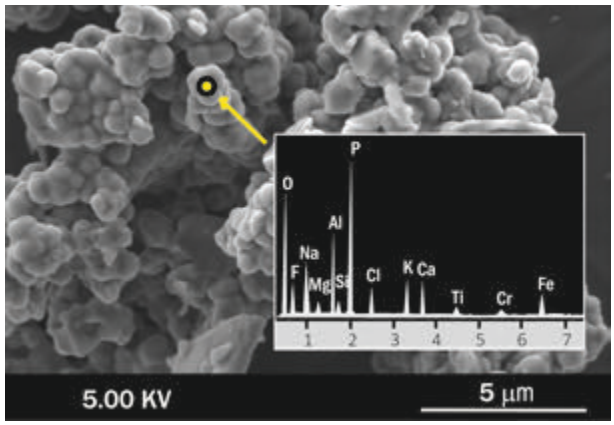

Fig 2. *Imagen de SEM con espectro de EDS de los precipitados obtenidos durante los ensayos batch.*

CONCLUSIONES

El tratamiento planteado para el lixiviado ácido permite la retirada prácticamente total de Fe y Cr. Sin embargo, las concentraciones de PO_4, SO_4, Cu, Zn y As son ligeramente afectadas por el tratamiento, probablemente debido a los bajos valores de pH alcanzados (pH 3). Por tanto, sería necesario aumentar la proporción de cenizas de biomasa, para de este modo, incrementar la alcalinidad necesaria para neutralizar la extremada acidez del agua y provocar la precipitación e inmovilización de la mayoría de los elementos contaminantes que se encuentran en solución. Por otra parte, durante el tratamiento se produce la retirada total de las REY, de alto interés económico, mediante la precipitación de fosfatos de Al y Fe. Este estudio demuestra que la precipitación secuencial de estas fases minerales permitiría obtener materiales ricos en materias primas críticas y un bajo nivel de impurezas, cuya explotación podría compensar los costes del tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

REFERENCIAS

Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Papaslioti, E. M., Basallote, M. D. (2019): Assessment of metals mobility during the alkaline treatment of highly acid phosphogypsum leachates. Science of the Total Environment, 660, 395-405.

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.