

Tratamiento de aguas de mina con residuos generados al depurar lixiviados de la industria de los fertilizantes

Ricardo Millán-Becerro (*), Sara Romero-Cruz, Rafael Pérez-López, Rafael León, Jonatan Romero-Matos, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías

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: Lixiviados ácidos, Tecnología sustrato alcalino disperso, Experimento en columna. **Key Words:** Acid leachates, Dispersed alkaline substrate technology, Column experiment.

INTRODUCCIÓN

Los lixiviados de la balsa de fosfoyesos procedentes de la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva, junto con los drenajes ácidos de mina (AMD) generados durante la oxidación de los residuos ricos en sulfuros presentes en los distritos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), son las principales fuentes de contaminación al Estuario de la Ría de Huelva. Recientemente, Millán-Becerro et al. (2022) trató de forma exitosa lixiviados de fosfoyesos ácidos y ricos en contaminantes (e.g., PO_4 , F, Fe, Al, Zn, Cr, Cu, As, Cd o U) mediante la tecnología pasiva conocida como Sustrato Alcalino Disperso (DAS), utilizando como reactivo portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Durante el tratamiento DAS- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se generó un residuo sólido compuesto principalmente por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), este último es el principal reactivo en el tratamiento de AMD mediante la misma tecnología (Orden et al., 2021). El objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento de la acidez y los principales contaminantes presentes en el AMD durante un tratamiento pasivo DAS usando la calcita resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos como reactivo alcalino. El agua tratada procede de la parte media de la cuenca del Río Odiel, gravemente afectada por AMD, justo en el punto que alimentará a la futura presa de Alcolea, donde se pretende acumular agua para su uso en regadío. No hay discusión desde el punto de vista científico respecto a la mala calidad del futuro agua que almacenará la presa de Alcolea (Olías et al., 2011). La idea es especialmente atractiva desde un punto de vista ambiental ya que se pretende utilizar el residuo sólido resultante del tratamiento de un lixiviado industrial para a su vez tratar un lixiviado de origen minero, fomentando una economía circular.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó una muestra de 25 L de AMD en un recipiente de polietileno. Los parámetros físico-químicos fueron analizados in situ con un equipo multiparamétrico portátil (CRISON MM40+). En el laboratorio, se construyó un sistema DAS constituido por las siguientes partes: (1) un tanque de almacenamiento (5000 cm^3) para el lixiviado ácido conectado a una bomba peristáltica que conduce el agua a razón de $0,3 \text{ mL/min}$ por una tubería hasta (2) una columna reactiva con un volumen de 568 cm^3 rellena con material reactivo DAS (mezcla 80 % virutas de madera y 20 % residuo sólido rico en calcita resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos), la cual está conectada en serie con (3) un decantador, con una capacidad de 486 cm^3 . Se han realizado muestreos diarios en diferentes puntos a lo largo del sistema de tratamiento (tanque de almacenamiento, salida de la columna DAS y decantador). En todos los muestreos se midieron los parámetros físico-químicos y se obtuvieron muestras para su análisis mediante ICP-OES/MS. Se mostrarán los resultados obtenidos en los primeros 14 días de experimento. Los índices de saturación (IS) de las principales fases minerales que intervienen en la reacción entre AMD y calcita se calcularon mediante el código PHREEQC 3.0 (Parkhurst & Apello, 2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El AMD muestra un valor promedio de pH de 2,73, una conductividad eléctrica (CE) de $3,24 \text{ mS/cm}$, y concentraciones altas de contaminantes disueltos tales como SO_4 (2090 mg/L), Al (100 mg/L), Zn (26 mg/L), Fe (14 mg/L), Cu (9 mg/L), además de otros contaminantes minoritarios como Co, Ni y Cd, en concentraciones que varían entre $844 \text{ }\mu\text{g/L}$ y $125 \text{ }\mu\text{g/L}$. El lixiviado ácido también contiene elementos de alto interés económico, tales como tierras raras e Y (REY), con concentraciones de $488 \text{ }\mu\text{g/L}$ y $347 \text{ }\mu\text{g/L}$ para el sumatorio de tierras raras ligeras (ΣLREE ; La-Gd) y sumatorio de tierras raras pesadas (ΣHREE ; Tb-Lu, más Y), respectivamente.

El sistema de tratamiento DAS provoca una reducción de la concentración de la mayoría de los contaminantes (Fig. 1). La disolución de la calcita es capaz de elevar el pH a valores promedio de 7,9 (Fig. 1). El ambiente alcalino logra la eliminación total del Al, Fe, Cu, Cd y REY durante los 14 días del experimento (Fig. 1). Se obtuvieron porcentajes de retención cercanos al 100 % para el Zn los 4 primeros días, sin embargo, la tasa de eliminación de este metal divalente disminuyó hasta el 50 % durante el resto del experimento. Por otra parte, las concentraciones de Ni y Co alcanzaron porcentajes de eliminación cercanos al 100 % los 2 primeros días, sin embargo, las concentraciones en solución se mantuvieron altas durante el resto del experimento.

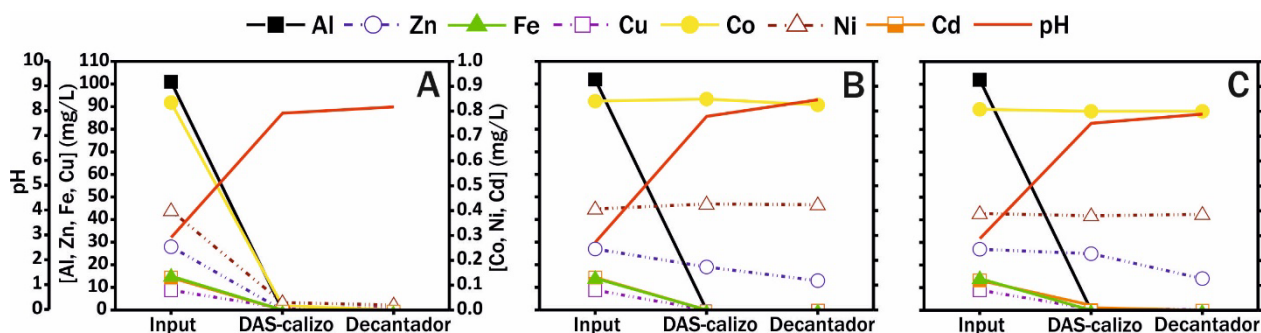


Fig 1. Evolución de la concentración de los principales contaminantes en los diferentes puntos del sistema de tratamiento DAS. Muestreo realizado a 1 día (A), a los 7 días (B) y a los 14 días (C) del experimento.

El descenso en las concentraciones de Fe y Al presentes en el AMD puede ser atribuido a la precipitación de oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos tales como schwertmannita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), sobresaturados en las muestras líquidas de acuerdo al código PHREEQC. Además, basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) podría estar también controlando la retención de Al según Orden et al. (2021). La precipitación de estas fases de Fe y Al podría también jugar un papel en la retención de otros metales tales como Zn, Cu, Co, Ni, Cd y REY, debido a procesos de co-precipitación y/o adsorción (Orden et al., 2021). Además, la disminución en la concentración de Zn y Cu podría estar también asociada a la precipitación de fases carbonatadas (e.g., hidrocinquita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) y malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)), sobresaturadas según el código PHREEQC.

CONCLUSIONES

Los resultados logrados en este estudio muestran la eficacia de la calcita neoformada durante el tratamiento de efluentes industriales para tratar drenajes ácidos de mina. De hecho, el tratamiento propuesto ha logrado la retirada prácticamente total de Al, Fe, Cu y Cd, durante los 14 días de experimento. Así como porcentajes de retención cercanos al 100 % para Zn durante los primeros 4 días, reduciéndose a la mitad durante el resto del experimento. Sin embargo, las concentraciones de Co y Ni sólo fueron afectadas por el tratamiento durante los primeros días de experimento. Por otra parte, el tratamiento produce la retirada total de REY, de alto interés económico, previsiblemente mediante la precipitación de oxihidróxidos-oxihidroxisulfatos de Al.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Universidad de Huelva a través del proyecto EMFHA-SIST (FEDER; UHU-1253533).

REFERENCIAS

- Millán-Becerro, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Pérez-López, R., Fuentes-López, J.M. (2022): Environmental management and potential valorization of wastes generated in passive treatments of fertilizer industry effluents. *Chemosphere*, **133876**.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749.
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ayora, C. (2021): Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *J. Environ. Manage.* **280**, 111699.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geological Survey Techniques and Methods*, **6**, A43, 497 p.