

Recuperación selectiva pH-dependiente de Zn-Cu-REE en un tratamiento activo de drenaje ácido de mina

Jonatan Romero-Matos (1*), Jose Miguel Nieto (1), Małgorzata Szlachta (2), Karlsson Teemu (2), Carlos Ayora (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Minerales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva, 21007, Huelva (España)

(2) Circular Economy Solutions Unit. Geological Survey of Finland, 70211, Kuopio (Finland).

(3) Departament de Geociències. Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDÆA-CSIC), 08034, Barcelona (España)

* corresponding author: jonatan.romero@dct.uhu.es

Palabras Clave: Lixiviado ácido, Mina Los Frailes, Tratamiento de aguas, Hidrometalurgia. **Key Words:** Acidic leachate, Los Frailes Mine, Water treatment, Hydrometallurgy.

INTRODUCCIÓN

La minería de sulfuros es una actividad económica de gran importancia, sin embargo, puede generar impactos ambientales significativos como el drenaje ácido de mina (AMD). Se trata de un proceso donde la interacción agua-roca da lugar a la oxidación de sulfuros liberándose una extrema acidez, sulfatos y metal(oid)es, hacia el medio acuoso (Nordstrom et al., 2015). No obstante, del conjunto de metales que se ponen en disolución algunos son de un gran interés económico, como el Zn, Cu y tierras raras (REE). La búsqueda de fuentes secundarias de materias primas críticas (CRM) ha centrado su atención recientemente en los residuos de tratamiento de AMD, donde se observa una retención preferencial. De especial atención son las concentraciones de CRMs de algunos de los lixiviados ácidos del entorno minero de Mina Los Frailes (Sevilla). Se propuso un ensayo de tratamiento activo simulando una planta piloto diseñada específicamente para propiciar la retención preferencial de estos metales. La posible recuperación de CRMs de los residuos de tratamiento supone un potencial económico retroactivo que fomenta la recuperación de la inversión inicial necesaria para la restauración medioambiental de las zonas mineras. Se evaluará la eficacia del tratamiento en cuanto a la retención de metales en cada paso del mismo.

METODOLOGÍA

Los ensayos de tratamiento activo se realizaron en una columna con un dosificador acoplado para agregar los reactivos, mediante una bomba peristáltica; un módulo de agitación para realizar una mezcla efectiva; y un desagüe del que recoger muestras de agua y residuo en cada paso. Previamente, se realizó una modelización hidrogeoquímica para predecir el comportamiento del AMD y optimizar los diferentes pasos del tratamiento. Por motivos de simplificación se expondrán los pasos y las dosis de reactivos que han dado los mejores resultados finales. Previamente, el AMD se dejó equilibrar con la atmósfera un tiempo provocando la oxidación del Fe y consecuente precipitación, disminuyendo la concentración inicial en torno a un 65-70%. El AMD se hace reaccionar con H₂O₂ en un paso previo oxidativo y con NaOH en dos pasos consecutivos para aumentar el pH. Los resultados que se exponen aquí se centran en el sobrenadante tras cada paso de tratamiento (C1 y C2) y en el AMD original. Se midieron los parámetros fisicoquímicos con una sonda multiparamétrica y se realizaron análisis químicos con ICP-OES y MS.

RESULTADOS

La hidroquímica del AMD presenta concentraciones de 553 mg/L de Zn, 49.7 mg/L de Cu y 21.2 mg/L de REE (+ Sc e Y) como elementos de gran interés económico, y 613 mg/L de Al y 72.7 mg/L de Fe. Las concentraciones de Zn y REE están por encima de la media de los AMD de la FPI (León et al., 2021), proporcionándole un especial interés a este lixiviado. La primera dosificación de reactivo alcalino aumenta el pH desde 2.45 hasta 4.21 (Fig. 1a), eliminándose todo el Fe disuelto, gracias al primer paso de oxidación por H₂O₂, y prácticamente todo el Al (de 613 a 38.6 mg/L), manteniéndose en disolución el Zn, Cu y REE (con pequeños descensos en concentración por

coprecipitación y/o absorción a las fases minerales de Fe y Al). El resto de ensayos, además, demuestra que esta primera precipitación si se realiza en un rango de pH de 4 a 4.5 se consigue una solución rica en Zn, Cu y REE (535, 42.5 y 20.3 mg/L respectivamente), quedando prácticamente todo el Fe y Al precipitado y retenido en el residuo.

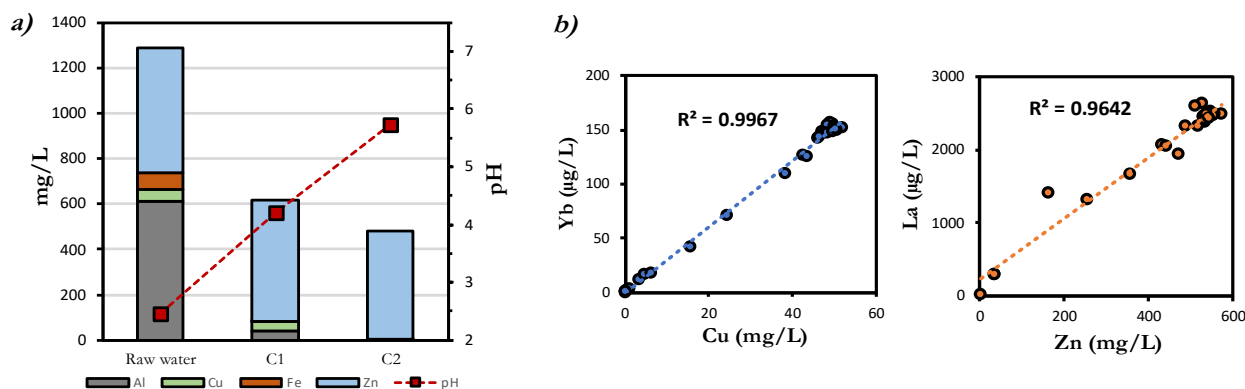


Fig. 1. a) Evolución hidroquímica del AMD durante el tratamiento; b) Correlación Cu-Yb (Cu-HREE) y Zn-La (La-LREE).

El siguiente paso de tratamiento eleva el pH hasta 5.73 (Fig. 1a) retirándose un 90% de Cu (de 42.5 a 4.63 mg/L) y un 10% de Zn (de 535 a 473 mg/L). Se observa además un descenso en la concentración más pronunciado para las HREE que las LREE, correlacionando muy bien con el Cu ($r > 0.99$) en el resto de ensayos (Fig. 1b), por lo que se retiran junto al Cu quedando en el residuo sólido. Por otro lado, el Zn correlaciona con las LREE ($r > 0.96$) (Fig. 1b), que en este ensayo la mayor parte queda en disolución (Fig. 1a), pero en ensayos donde se supera un pH de 6 comienzan a precipitar. Esto evidencia una solubilidad menor para las HREE en este tratamiento y para estas aguas, pero que en general coincide con el rango de pH propuesto por Lozano et al. (2020) (i.e. pH > 4.5) para REE (+Y). Estos autores observaron que las REE sufren procesos de sorción en basaluminita (fase metaestable de Al) en tratamientos pasivos, sin embargo, en estos ensayos de tratamiento activo las REE comienzan a precipitar tras la retirada de Al y muy probablemente con una retirada secuencial de parte de las HREE junto al Cu a pH 5-6 y el resto junto al Zn a pH > 6, evidenciando la complejidad de la cinética de precipitación que ocurre en los tratamientos de AMD.

CONCLUSIONES

Se ha conseguido obtener en el tratamiento un “licor” de Zn, Cu y REE con un potencial económico interesante, estableciéndose como una fuente alternativa de estos metales, sumado a la mejora de la calidad del agua al final del proceso. Se debe realizar un estudio mineralógico y ensayos de extracción de los residuos para determinar su grado de disponibilidad. Además, habría que atender a los mecanismos de retención que sufren las REE, que da lugar al fraccionamiento de las HREE junto al Cu y las LREE junto al Zn. Los resultados infieren que son varios los factores que controlan el comportamiento y evolución de la hidroquímica del AMD en los tratamientos y su potencial revalorización posterior de los residuos generados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el programa H2020 EIT Raw Materials a través del proyecto MORECOVERY "Modular recovery services for hydrometallurgy and water treatment (H2020-EIT-PN 18190)". Jonatan Romero-Matos es beneficiario de un contrato FPU (Ministerio de Universidades, ref. FPU20/04441).

REFERENCIAS

- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo-Michel, H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science & technology*, **50**(15), 8255-8262.
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., Olías, M. (2021): Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Geochemical Exploration*, **224**, 106742.
- Lozano, A., Ayora, C., Fernández-Martínez, A. (2020): Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. *Applied Geochemistry*, **113**, 104499.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (2015): Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, **57**, 3-16.