

Atenuación de la oxidación del lodo pirítico de la balsa de lodos de Cueva de la Mora (Almonaster, Huelva): ensayos de laboratorio

Attenuation of the oxidation of pyritic sludge from the Cueva de la Mora tailings dam (Almonaster, Huelva): laboratory experiments

R. Pérez-López ⁽¹⁾, J. Cama ⁽²⁾, J.M. Nieto ⁽¹⁾ y C. Ayora ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus El Carmen, E - 21071, Huelva, España. ^(*) rafaél.pérez@dgeo.uhu.es

⁽²⁾ Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" (CSIC). Lluís Solé i Sabarís s/n, E - 08028, Barcelona, España

ABSTRACT

The addition of alkaline substances is a technique commonly used to prevent acid production generated by the weathering of sulphide-rich sludge. In this work, we show the effectiveness of fly ash, a waste of coal combustion, as an acid neutralizing residue, by means of the construction of a leaching saturated column fills with sulphide sludge and fly ash. In addition, in order to understand the behaviour of both wastes inside the column, a fly ash leaching test (leachates reach a pH > 10) and two flow-through experiments at pH 9 were carried out to calculate oxidative dissolution rates of pyritic sludge in presence of the fly ash.

Key words: sulphide sludge, fly ash, leaching test, flow-through experiments, column experiments

Geogaceta, 37 (2005), 239-242

ISSN:0213683X

Introducción

En condiciones superficiales, la disolución oxidativa de pirita y de otros sulfuros metálicos (calcopirita, esfalerita, galena, etc.) origina un drenaje extremadamente ácido y con elevadas concentraciones de sulfato, hierro y otros metales pesados denominado Drenaje Ácido de Mina (AMD).

El tratamiento más común para prevenir la producción de AMD es la adición de sustancias alcalinas tales como carbonatos. El aumento de pH que experimenta los lixiviados tiene un doble efecto positivo. Por un lado, se inhibe la oxidación bacteriana del Fe²⁺ (eficaz sólo a pH < 4.5), y por tanto disminuye la producción de Fe³⁺ que es el principal agente oxidante de la pirita. Y por otro lado, a pH superiores a 3.5 el Fe³⁺ generado abióticamente, precipita como hidróxido férrico alrededor de los granos de pirita formando un revestimiento que impide que la oxidación continúe (Parnell, 1983). A esta técnica se le conoce con el nombre de microencapsulación (Evangelou, 1995).

En este trabajo se muestra la eficacia de la utilización de cenizas volantes, "residuo" alcalino procedente de la combustión del carbón, en los procesos de microencapsulación y atenuación de la oxidación de residuos piríticos. Las cenizas volantes constituyen un importante residuo de las centrales térmicas, lo que supone un aliciente adicional del trabajo, ya que se pretende utilizar un residuo para neutralizar otro.

Materiales

En los experimentos realizados se han utilizado dos materiales químicamente distintos: un lodo pirítico procedente de una balsa de residuos de flotación de pirita situada en Cueva de la Mora (Almonaster, Huelva), y cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz). En ambos residuos se ha determinado el área superficial (por el método BET-N₂), la composición química (mediante Fluorescencia de Rayos X) y la composición mineralógica (mediante Difracción de Rayos X).

La composición química del lodo pirítico se caracteriza por presentar elevadas concentraciones de azufre (50.54 % SO₃) y hierro (30.93 % Fe₂O₃) debido a que este residuo está constituido principalmente por pirita (71.8 %). La presencia mayori-

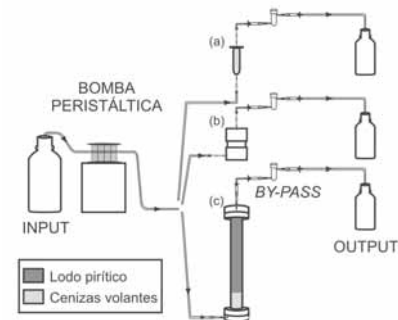


Fig. 1.- Esquema del experimento de lixiviación de las cenizas volantes (a), de los experimentos de flujo continuo (b) y de la columna saturada rellena de cenizas volantes y lodo pirítico (c).

Fig. 1.- Scheme showing the fly ash leaching test (a), the flow-through experiments (b) and the saturated column fill with fly ash and sulphide sludge experiment (c).

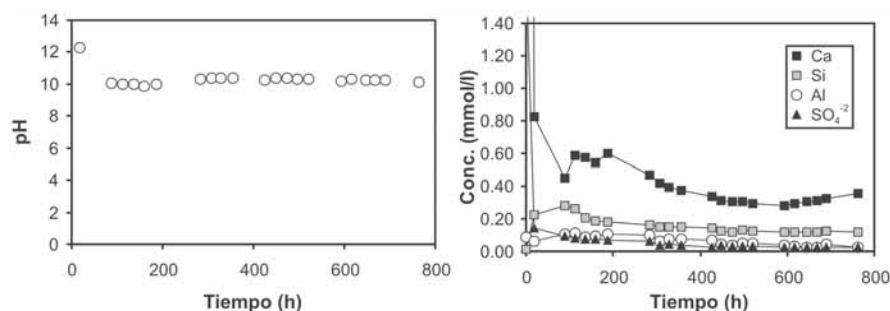


Fig. 2.- Variación temporal del pH y de las concentraciones de Ca, Si, Al y SO_4^{2-} en el experimento de lixiviación de las cenizas volantes.

Fig. 2.- Variation in the pH and in the output concentrations of Ca, Si, Al and SO_4^{2-} as a function of time in the fly ash leaching test.

taria de sulfuros hace que sea un residuo potencialmente productor de acidez, ya que estos minerales son inestables en condiciones superficiales y tienden a oxidarse. El tamaño medio de partícula es de $14 \mu m$ y la superficie específica es de $1.4 \pm 0.15 m^2/g$.

Las cenizas volantes están constituidas por partículas mayoritariamente esféricas que presentan un tamaño medio de grano de $25 \mu m$ y una superficie específica de $0.6 \pm 0.06 m^2/g$. Desde el punto de vista mineralógico, están constituidas fundamentalmente por vidrio (69.4 %), mullita (20.8 %), cuarzo (4.5 %), portlandita (4.1 %) y anhidrita (4.3 %). La presencia de elevadas concentraciones de álcalis, fundamentalmente Ca (6.4 % CaO), en las fases más solubles (vidrio y portlandita), hace que las cenizas volantes sean un residuo potencialmente neutralizador de acidez.

Diseño experimental

Los ensayos que se han realizado en este trabajo son (a) un experimento de lixiviación en columna de las cenizas volantes, (b) experimentos de disolución de flujo continuo de lodo pirítico y (c) una columna saturada rellena de cenizas volantes y lodo pirítico (Fig. 1). El diseño experimental de estos ensayos consistió en hacer circular una solución de entrada desde un reservorio (INPUT) con una velocidad de flujo de $0.050 \pm 0.005 mL/min$ mediante una bomba peristáltica a través del material de la celda o columna, según el experimento. La solución de salida (OUTPUT) se recoge periódicamente (aprox. 24 h) después de atravesar un filtro Millipore de $0.45 \mu m$ para su análisis (Fig. 1). Las soluciones de salida de los experimentos son tan alcalinas ($\gg 10$) que en presencia del CO_2 atmosférico sufren un proceso de carbonatación que supone una reducción del pH. Por tanto, para medir el pH de reacción sin que interfiera

el CO_2 atmosférico se colocó un *by-pass* completamente aislado del exterior antes de la salida de la muestra (Fig. 1).

De las muestras de salida se analizó la concentración total de Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, S, Si y Zn mediante espectroscopia óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES). Además, una vez finalizados los experimentos se caracterizaron mineralógicamente los residuos del lixiviado mediante un microscopio electrónico de barrido con un sistema de dispersión de energía (SEM-EDS).

Experimento de lixiviación de cenizas volantes

Este ensayo consistió en una columna saturada de aproximadamente $5 cm^3$ de volumen rellena completamente de cenizas volantes (7.5 g) que es atravesada por un flujo ascendente de agua Millipore MQ (18.2 MW) (Fig. 1a).

Experimentos de flujo continuo de lodo pirítico

La lixiviación de las cenizas volantes origina drenajes con valores de pH de aproximadamente 10 (Querol *et al.*, 2000). Esto supone que en el interior de la columna saturada rellena de cenizas volantes y

lodo pirítico, la pirita se va a oxidar a un pH básico. Para conocer cuál es la cinética de disolución oxidativa del lodo pirítico a elevados valores de pH se realizaron experimentos de flujo continuo similares a los realizados por Domènech *et al.* (2002).

El diseño experimental del ensayo de flujo continuo consistió en un reactor de metacrilato de $40 cm^3$ de volumen en el que se sitúa aproximadamente 1 g de lodo pirítico (Fig.1b). Para simular la oxidación del lodo pirítico a pH básico la solución de entrada se preparó con un pH de 9 mediante la adición de tetraborato sódico decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) y ácido clorhídrico (HCl) grado análisis (Merck), y agua Millipore MQ (18.2 MW). Se realizaron dos ensayos paralelos, uno agitado magnéticamente y el otro sin agitación.

En un experimento de flujo continuo, la velocidad de una reacción se obtiene cuando las concentraciones en la solución de salida alcanzan el estado estacionario (eq. 1) (Nagy *et al.*, 1991).

$$(1) \quad r = \frac{q \cdot (c_i - c_i^0)}{v_i \cdot A}$$

donde r es la velocidad de la reacción ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), q es la velocidad de flujo ($L \cdot s^{-1}$), c_i es la concentración del elemento i (mol/L) en la solución de salida en el estado estacionario, c_i^0 es la solución del elemento i (mol/L) en la solución de entrada, v_i es el coeficiente estequiométrico del elemento i y A es el área superficial del mineral (m^2).

El lodo pirítico está constituido mayoritariamente por pirita ($\gg 72\%$), por lo que se considera que su velocidad de oxidación es igual a la velocidad de oxidación de este sulfuro, tal como proponen Domènech *et al.* (2002) con el lodo pirítico de Aznalcóllar. La velocidad de

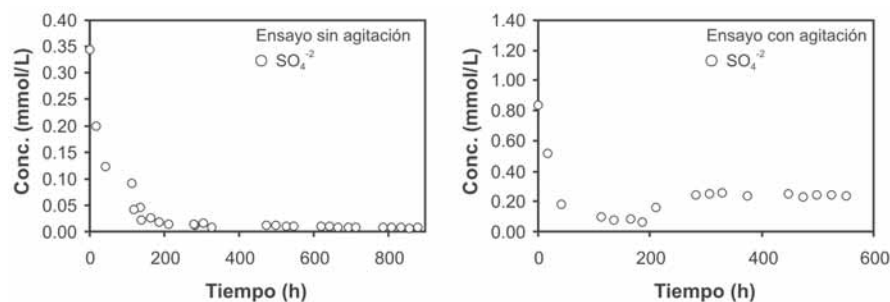


Fig. 3.- Variación temporal de la concentración de SO_4^{2-} en los experimentos de flujo continuo (sin agitación y agitado magnéticamente).

Fig. 3.- Variation in the output concentrations of SO_4^{2-} in the flow-through experiments (non-stirred and magnet stirred).

disolución del lodo se calculó a partir de la concentración de sulfato (SO_4^{2-}) en el estado estacionario.

Columna de lixiviación de cenizas volantes y lodo pirítico

Este ensayo consistió en una columna de lixiviación saturada de 3 cm de diámetro y 30 cm de longitud rellena por un nivel continuo de cenizas volantes situado en la parte inferior y el resto por una mezcla homogénea de lodo pirítico – arena silíceo (1:10) (Fig. 1c). En este caso, la solución de entrada es agua Millipore MQ (18.2 MW) que atraviesa la columna desde la parte inferior a la superior, por lo que primero lixivia el nivel de cenizas volantes y posteriormente el de lodo pirítico.

Resultados y discusión

Experimento de lixiviación de cenizas volantes

Los lixiviados de la columna saturada rellena de cenizas volantes se caracterizan por presentar un pH muy alcalino ($\gg 10$) y concentraciones relativamente elevadas de Ca, Si, Al y S con respecto al total de elementos analizados (0.33 mmol/L, 0.13 mmol/L, 0.04 mmol/L y 0.03 mmol/L respectivamente en el estado estacionario) (Fig. 2).

Experimentos de flujo continuo de lodo pirítico

El proceso de oxidación de la pirita en medio acuoso esta expresado por la siguiente reacción:

(2)



La velocidad de esta reacción de oxidación depende de dos factores catalíticos, la concentración de oxígeno disuelto en agua y el pH. Williamson y Rimstidt (1994) proponen la siguiente ley cinética de disolución de pirita para valores de pH de 2 a 10:

(3)

$$r \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = 10^{-8.19 \pm 0.10} \cdot [\text{O}_2(\text{aq})]^{0.5 \pm 0.04} \cdot [\text{H}^+]^{0.11 \pm 0.01}$$

En los dos experimentos de flujo continuo realizados (agitado y sin agitar) la solución de entrada se encontraba en condiciones ambientales, por lo que la concentración de oxígeno disuelto estaba en equilibrio con la atmósfera (0.20 atm de O_2 o 0.25 mmol/L de O_2 disuelto). Por otra parte, a pesar de que esta solución presentaba un pH de 9, el pH de la reacción medido en el *by-pass* fue de 8.9 aproximadamente.

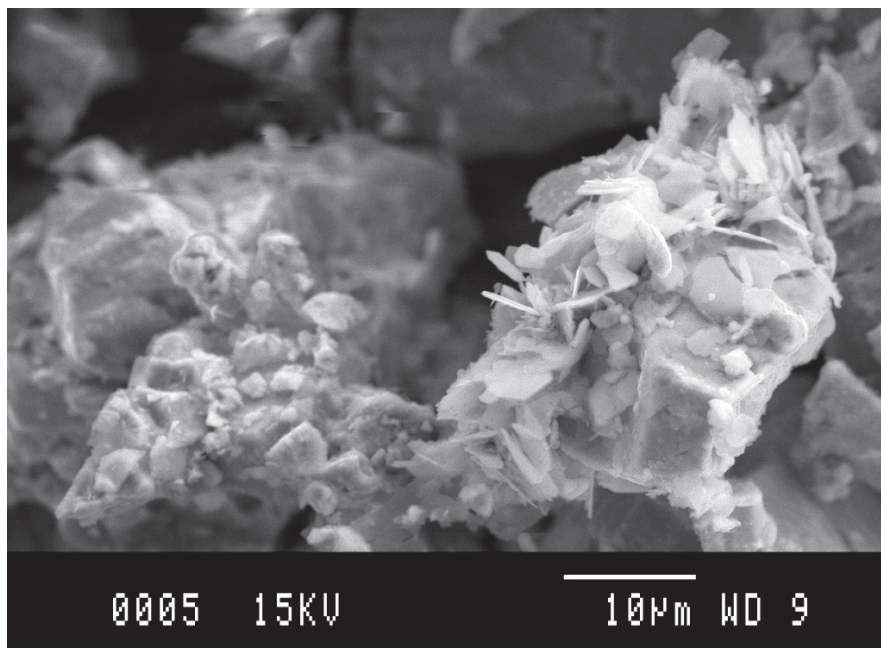


Fig. 4.- Fotografía de SEM de los precipitados originados sobre la superficie de la pirita después del experimento de flujo continuo no agitado.

Fig. 4.- SEM photograph of the precipitates on pyrite surface after the non-stirred flow-through experiment.

Según la ley cinética propuesta (eq. 3), la velocidad de oxidación del lodo pirítico para estos valores de pH y $\text{O}_2(\text{aq})$ debe ser de entorno a $10 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, la velocidad de disolución del lodo pirítico, calculada a partir de la concentración de sulfato en el estado estacionario (Fig. 3), es de $6.05 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0.25 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ en el estado estacionario) para el reactor que se agitó magnéticamente, mientras que en el reactor no agitado el proceso de oxidación prácticamente cesa ($[\text{SO}_4^{2-}]$ en el estado estacionario están por debajo del límite de detección del ICP-OES).

Las observaciones con SEM-EDS de las muestras de lodo pirítico después del ensayo de flujo continuo mostraron la presencia de fases neoformadas. A elevados valores de pH el hierro y los metales que se lixivian de la oxidación de los sulfuros precipitan fundamentalmente como ferrihidrita. Además, las elevadas concentraciones de álcalis de la solución de entrada favoreció también la precipitación de minerales del grupo de la jarosita.

En el experimento realizado sin agitación, los granos de pirita aparecen microencapsulados por la precipitación de ferrihidrita y jarosita (Fig. 4). Este revestimiento de la pirita ha favorecido que con el tiempo los granos dejen de estar en contacto con el oxígeno disuelto, anulándose de esta forma el proceso de oxidación. Por ello, la concentración de sulfato

en el estado estacionario tiende a estar por debajo del límite de detección del ICP-OES.

Sin embargo, el proceso de agitación constante en el otro experimento de flujo continuo ha impedido la microencapsulación total de la pirita. A pesar de que también precipitan ferrihidrita y jarosita estas fases se desprenden de la superficie de los granos, lo que favorece que el proceso de oxidación no se interrumpa. Por otro lado, la precipitación de jarosita retiene parte del sulfato que se lixivia de la oxidación de la pirita, por ello la velocidad de oxidación calculada en este ensayo no coincide con la velocidad teórica propuesta por Williamson y Rimstidt (1994).

Columna de lixiviación de cenizas volantes y lodo pirítico

En un medio saturado donde no existe difusión de oxígeno atmosférico, la oxidación de los sulfuros está limitada por la concentración de oxígeno disuelto en agua. Al igual que en los experimentos de flujo continuo, como la solución de entrada está en equilibrio con la atmósfera, la concentración de oxígeno disuelto que entra en la columna es de 0.25 mmol/L. Por tanto, el oxígeno es un factor limitante en la reacción de oxidación de pirita. Según la estequiometría de dicha reacción, la máxima concentración de sulfato y hierro que puede lixiviarse es de 0.143 mmol/L y 0.0714 mmol/L respectivamente.

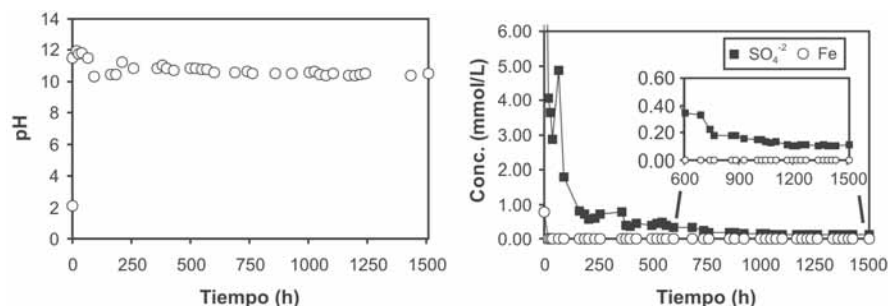


Fig. 5.- Variación temporal del pH y de las concentraciones de SO_4^{2-} y Fe en la columna saturada rellena de cenizas volantes y lodo pirítico.

Fig. 5.- Variation in the pH and in the output concentrations of SO_4^{2-} y Fe as a function of time in the saturated column experiment fill with fly ash and sulphide sludge.

Los lixiviados que drena la columna se caracterizan por presentar elevados valores de pH (>10), una concentración de sulfato en el estado estacionario de aproximadamente 0.13 mmol/L y ausencia de hierro y otros metales en solución (Fig. 5).

El flujo de agua Millipore MQ (18.2 MW) ascendente en el interior de la columna saturada primero lixivia el nivel de cenizas volantes, lo que favorece que el lodo pirítico se oxide a pH muy alcalinos. La ausencia de hierro y metales en solución se debe a que a pH elevados estos elementos precipitan inmediatamente formando oxihidróxidos. De la misma forma que sucedía en el experimento de flujo continuo del lodo pirítico a pH 9 y sin agitación, los oxihidróxidos que precipitan, fundamentalmente ferrihidrita, originan una patina o revestimiento que recubre a los granos de pirita. Este proceso de microencapsulación favorece que con el tiempo los granos de pirita dejen de estar en contacto con el oxígeno disuelto anulándose, por tanto, el proceso de oxidación.

La atenuación del proceso de oxidación hasta su completa anulación se puede apreciar en la evolución de la concentración de sulfato en los lixiviados. La

concentración de sulfato observada en el estado estacionario corresponde, en principio, con la máxima concentración de sulfato que la pirita puede lixiviar en un medio saturado, lo que supondría que a pesar de la precipitación de ferrihidrita, el proceso de oxidación se produce favorablemente. Sin embargo, la concentración de sulfato en el estado estacionario en realidad no se corresponde con el sulfato proveniente de la oxidación de la pirita (que queda anulada por completo debido a la microencapsulación) sino con la propia lixiviación de las cenizas volantes que también tienen azufre en su matriz vítrea. De hecho si 5 cm³ de cenizas volantes lixivian aproximadamente 0.03 mmol/L de sulfato (apartado 4.1), 45 cm³ (volumen de cenizas volantes en este ensayo) pueden lixiviar las concentraciones de sulfato que se analizan en el estado estacionario (0.13 mmol/L).

Conclusiones

La adición de cenizas volantes a lodo pirítico en un ensayo de lixiviación en columna, induce un aumento de pH en los lixiviados que favorece la precipitación de los metales (fundamentalmente

hierro) que se producen por la oxidación del lodo. Estos metales precipitan formando un revestimiento sobre los granos de pirita, que evita que se siga produciendo la oxidación. Si se produce la encapsulación total de la pirita se dejaría de producir Drenaje Ácido de Mina. La extrapolación de este ensayo a un ensayo de campo podría suponer un importante avance para la recuperación de numerosos focos de contaminación y la disminución del aporte de contaminantes que llegan a la red de drenaje natural de la Faja Pirítica Ibérica.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de los proyectos REN2003-09590-C04-02 y 03. RPL agradece además la ayuda concedida por la Junta de Andalucía para la realización de una estancia en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC), así como la hospitalidad y disponibilidad mostrada por los investigadores de este centro durante su estancia.

Referencias

- Domènech C., de Pablo J. y Ayora C. (2002). *Chemical Geology*, 190, 339-353.
- Evangelou V. P. (1995). *Pyrite Oxidation and Its Control*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Nagy K.L., Blum A.E. y Lasaga A.C. (1991). *American Journal of Science*, 291, 649-686.
- Parnell Jr. R.A. (1983). *Environmental Geology* 4, 209-215.
- Querol X., Umaña J. C., Alastuey A., Ayora C., Lopez-Soler A. y Plana F. (2000). *Fuel*, 80, 801-813.
- Williamson M. A. y Rimstidt J. D. (1994). *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454.