

Uso potencial de residuos de industria papelera para la recuperación de aguas ácidas en cortas mineras de la Faja Pirítica Ibérica

Potential use of paper factory waste for recovery of acid water in open pits of the Iberian Pyrite Belt

Estefanía Bonnail¹, Aguasanta Miguel Sarmiento², Rafael Pérez-López³ y José Miguel Nieto³

¹ UNESCO UNITWIN/WiCop. Departamento de Química-Física, Universidad de Cádiz. Polígono Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real, Cádiz, España. estefania.bonnail@uca.es

² Departamento de Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, España. aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es

³ Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, España. rafael.perez@dgeo.uhu.es, jmnieto@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

The problem of acid mine drainage is especially tangible in water stored in open pits in the Iberian Pyrite Belt. Recent research studies focus on remediation using alkaline materials. This work presents the results of an experiment carried out with low cost waste coming from the paper industry for the recovery of water and its subsequent use as irrigation. Few samples of acid mine drainage from open pits were collected and subjected to tests in order to verify the neutralizing power of the different alkaline residues (biomass combustion ash, recovery boiler ash and lime mud). Positive results were obtained for the three reagents, the lime mud showed the most significant values.

Key-words: Remediation, acid mine drainage, neutralization, Iberian Pyrite Belt.

RESUMEN

El problema del drenaje ácido de mina se hace especialmente tangible en el agua embalsada en las cortas mineras de la Faja Pirítica Ibérica. Los últimos estudios en investigación para la remediación se centran en el uso de materiales alcalinos. En este trabajo se presentan los resultados de un trabajo realizado con residuos de bajo coste, procedentes de la industria papelera, para la recuperación de aguas ácidas. Se tomaron muestras de agua en cortas mineras, y se sometieron a ensayos para comprobar el poder de neutralización de diferentes residuos alcalinos (cenizas de combustión de biomasa, cenizas de caldera de recuperación y lodos calizos). Se obtuvieron resultados positivos para los tres reactivos, siendo los lodos calizos los que mostraron valores más significativos.

Palabras clave: Remediación, drenaje ácido de minas, neutralización, Faja Pirítica Ibérica.

Geogaceta, 58 (2015), 123-126
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 2 de febrero de 2015
Fecha de revisión: 29 de abril de 2015
Fecha de aceptación: 15 de mayo de 2015

Introducción

Actualmente, en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) en la provincia de Huelva (Suroeste de España), existen más de 25 cortas mineras, de las cuales, la mayoría se encuentran abandonadas e inundadas debido a las precipitaciones, escorrentías y/o infiltraciones. La presencia de mineralizaciones de sulfuros en dichas cortas origina un lixiviado ácido con altas concentraciones de elementos tóxicos y sulfatos que se denomina drenaje ácido de mina (AMD: *acid mine drainage*). Así, las aguas que inundan las cortas poseen estas características, convirtiendo estos lagos mineros en importantes focos de contaminación produciendo la degradación de

las principales cuencas fluviales en la provincia de Huelva (Sarmiento *et al.*, 2009).

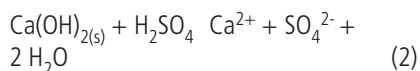
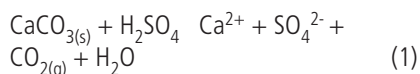
El tratamiento activo consiste en la mejora de la calidad del agua mediante métodos que requieren de la participación de fuentes de energía artificiales y/o reactivos químicos y/o bioquímicos (Younger *et al.*, 2002). Uno de los sistemas de tratamiento para la neutralización y eliminación de metales en AMD puede realizarse mediante la adición de reactivos alcalinos. Sin embargo, los tratamientos convencionales requieren un elevado coste de ejecución y mantenimiento.

El presente estudio evalúa la posibilidad de recuperar un importante volumen de las aguas que inundan las cortas mediante el

uso de residuos sólidos alcalinos procedentes de la industria papelera, con el objeto de evaluar la posibilidad de ser utilizadas en regadío. Estos residuos, cuya utilización no implica ningún coste económico para el tratamiento, son: cenizas de combustión de biomasa, cenizas de caldera de recuperación y lodos calizos, los cuales están formados principalmente por calcita y portlandita.

El fundamento químico de este tratamiento se basa en una reacción de neutralización. El AMD contiene una elevada concentración de sulfatos en un medio ácido, el cual, al interactuar con aditivos alcalinos, provoca la disolución de la calcita (1) y/o portlandita (2), disminuyendo su acidez y liberando Ca^{2+} . Este proceso se puede re-

presentar mediante las respectivas ecuaciones:



Metodología

Caracterización de reactivos

Los tres reactivos utilizados en esta investigación han sido cenizas de combustión de biomasa (CB), cenizas de caldera de recuperación (CR) y lodos calizos (LC). La elección de estos materiales se hizo en base a: i) el bajo coste de obtención al tratarse de residuos; ii) la cercanía del origen de los residuos, debido a que la papelera se encuentra instalada en la misma provincia; y finalmente iii) debido a la idónea composición mineralógica. La determinación de la composición mineralógica de los reactivos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) (Tabla I). La presencia de fases relativamente solubles como calcita y portlandita hace que los residuos papeleros presenten las características apropiadas para los procesos de neutralización. Además, se observó que los metales tóxicos liberados por los residuos no suponen un significativo adicional de contaminantes teniendo en cuenta

| Reactivo | Calcita % | Portlandita % | Hidroxiapatita % | Cuarzo % |
|----------|-----------|---------------|------------------|----------|
| CB | 97,5 | - | 2,5 | - |
| CR | 21,7 | 8 | 3,5 | 66,8 |
| LC | 40,1 | 45,1 | 14,8 | - |

Tabla I.- Constituyentes cristalinos de los reactivos determinados mediante difracción de rayos X (CB: cenizas de combustión de biomasa; CR: cenizas de caldera de recuperación; LC: lodos calizos).

Table I.- Crystalline constituents of the reactants as determined by X-ray diffraction (CB: biomass combustion ashes; CR: recovery boiler ashes; LC: lime mud).

las altas concentraciones existentes en el AMD.

Puntos de muestreo

El estudio se centró en las muestras ácidas tomadas de dos cortas inundadas de la FPI con aguas de diferentes conductividades eléctricas: la corta de Mina Concepción y la corta de la Mina de San Telmo. Se utilizó una tercera muestra procedente de las aguas ácidas de las minas de Tharsis cuyo grado de contaminación es mucho mayor que las dos muestras anteriores. De cada una de ellas se tomaron 5 litros de agua y se midieron los parámetros fisicoquímicos *in situ* (pH y conductividad eléctrica) (Tabla II). Alícuotas de estas muestras fueron filtradas mediante filtros de teflón de 0,45 µm de tamaño de poro y aciduladas con HNO₃ suprapur para su posterior análisis mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La composición química de estas muestras se muestra en la tabla II (muestras ST).

Ensayos de neutralización

Para la preparación de los agentes neutralizantes, se molieron y homogeneizaron los tres reactivos y se preparó una dispersión de 20 gramos de sólido por cada 1000 ml de agua destilada para cada uno de ellos. Después se agitaron (10 rpm) durante 15 minutos.

Se llevaron a cabo diferentes ensayos con objeto de observar la evolución de los parámetros fisicoquímicos de las muestras de AMD al interactuar con los reactivos neutralizantes y buscar la cantidad óptima para cada uno de ellos. Además de los tres reactivos utilizados se realizó una cuarta experiencia usando como agente neutralizante una disolución de NaOH 3M. Todos los ensayos se realizaron adicionando las dispersiones y/o disoluciones desde una bureta

| | pH | CE | Al | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Zn | SO ₄ | Cd | Co | Cr | Li | Ni |
|---|-----|-------|--------|-----|---------|---------|--------|------|------|------|------|-----------------|-------|------|-------|-------|-------|
| | | mS/cm | mg/L | | | | | | | | | | | µg/L | | | |
| Muestra de Corta Mina Concepción | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST | 2,8 | 0,65 | 9,30 | 16 | 1,65 | 3,47 | < 0,92 | 17,0 | 1,40 | 10,0 | 2,40 | 207 | 6,40 | 109 | < 0,7 | < 7,2 | 22,0 |
| CB | 8,4 | | 0,79 | 51 | 0,58 | < 0,003 | 7,80 | 15,0 | 1,10 | 11,0 | 1,60 | 201 | 3,40 | 78,0 | < 0,7 | < 27 | 17,0 |
| CR | 6,1 | | 1,90 | 34 | 0,80 | 0,02 | < 0,42 | 17,0 | 1,30 | 25,0 | 1,80 | 195 | < 4,1 | 91,0 | < 0,7 | 19,0 | 19,0 |
| LC | 7,1 | | 0,36 | 71 | 0,15 | < 0,003 | < 0,91 | 11,0 | 0,64 | 11,0 | 0,93 | 180 | < 2,1 | 50,0 | < 3,9 | < 13 | 12,0 |
| NaOH | 6,4 | | 7,60 | 15 | 1,29 | 1,29 | < 0,77 | 15,0 | 1,20 | 26,0 | 2,00 | 198 | 4,90 | 95,0 | < 0,7 | 21,0 | < 18 |
| Muestra de Corta Mina de San Telmo | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST | 2,0 | 3,97 | 102 | 102 | 12,0 | 92,0 | 4,60 | 235 | 20,0 | 12,0 | 45 | 2211 | 108 | 467 | < 16 | 157 | 236 |
| CB | 6,7 | | 0,16 | 400 | 0,20 | < 0,003 | 47,0 | 219 | 14,0 | 20,0 | 9,4 | 1953 | 30,0 | 237 | < 8,1 | 156 | 108 |
| CR | 7,4 | | < 0,06 | 290 | 0,21 | < 0,003 | 14,0 | 247 | 20,0 | 77,0 | 17 | 1998 | 53,0 | 347 | < 0,7 | 149 | 196 |
| LC | 7,4 | | < 0,14 | 543 | 0,28 | < 0,003 | 3,40 | 138 | 6,10 | 18,0 | 7,9 | 2073 | 37,0 | 99,0 | < 0,7 | 105 | 48,0 |
| Muestra de Mina de Tharsis | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST | 1,8 | 14,34 | 833 | 179 | 58,0 | 1919 | 1,60 | 1391 | 109 | 36,0 | 324 | 16545 | 601 | 6656 | 155 | 1156 | 5350 |
| CB | 6,6 | | < 0,06 | 553 | 0,02 | < 0,003 | 257 | 728 | 54,0 | 48,0 | 18 | 4449 | 95,0 | 1518 | 6,60 | 324 | 1017 |
| CR | 6,4 | | < 0,06 | 417 | 0,02 | 54,0 | 53,0 | 993 | 118 | 352 | 124 | 7509 | 279 | 4721 | 24,0 | 754 | 3386 |
| LC | 7,2 | | < 0,06 | 550 | < 0,004 | < 0,003 | 7,90 | 295 | 0,39 | 69,0 | 0,01 | 3108 | < 1,3 | < 1 | < 0,7 | 764 | < 1,1 |

Tabla II.- Composición química y pH de las muestras originales de AMD (ST) y de las muestras después del tratamiento con los diferentes reactivos neutralizantes (CB: cenizas de combustión de biomasa; CR: cenizas de caldera de recuperación; LC: lodos calizos).

Table II.- Chemical composition and pH of the original AMD samples (ST) and after the treatment with the neutralizing agents (CB: biomass combustion ashes; CR: recovery boiler ashes; LC: lime mud).

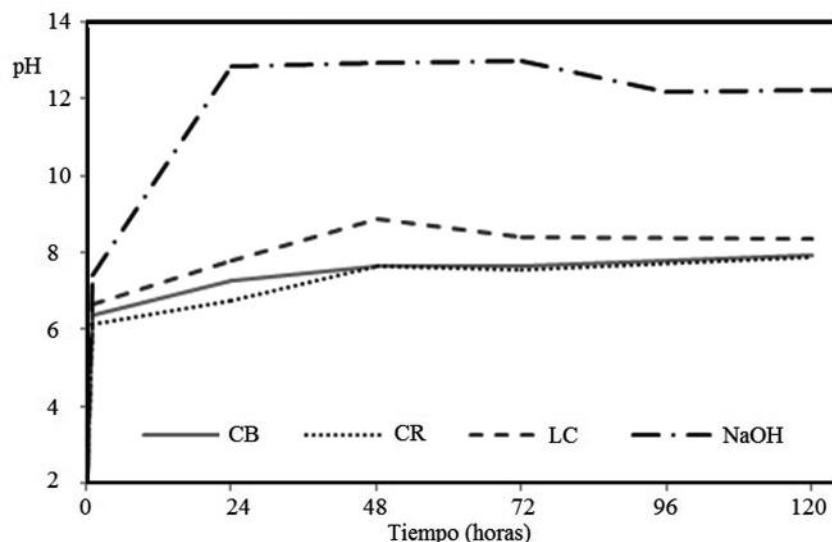


Fig. 1.- Evolución del pH a lo largo del tratamiento de la muestra de AMD de la corta de San Telmo con los reactivos neutralizantes.

Fig. 1.- Evolution of pH during treatment of the AMD-San Telmo sample with the neutralizing agents.

graduada y manteniendo la muestra en reposo.

A lo largo de los experimentos se determinaron los parámetros físico-químicos: pH y conductividad eléctrica. Se tomaron muestras de agua que fueron filtradas y aciduladas para análisis de cationes mediante ICP-OES. Finalmente, los precipitados fueron caracterizados mediante DRX y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados

Las muestras de AMD en campo presentaron valores de pH y conductividad eléctrica de: 2,8 y 645 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en Mina Concepción; 2,0 y 3970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en San Telmo; y 1,8 y 14340 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en las Minas de Tharsis. Los resultados analíticos de las muestras sin tratar poseen elevadas cantidades de metales y sulfatos en disolución, como por ejemplo: 9,3, 102 y 833 mg/L de Al, 1,7, 12 y 58 mg/L de Cu, 3,5, 92 y 1900 mg/L de Fe y 207, 2200 y 16500 mg/L de sulfatos en las muestras de Mina Concepción, San Telmo y Tharsis, respectivamente (Tabla II).

Los tres reactivos presentaron capacidad para neutralizar aguas ácidas debidas, fundamentalmente, a su composición mineralógica en calcita y/o portlandita (Tabla II). Al inicio de la neutralización se observa un aumento de pH casi instantáneo en todos los casos, tal y como muestra la figura 1 para el experimento realizado con las aguas de la corta de San Telmo. En este caso se observa como la neutralización con NaOH provoca una subida brusca del pH al-

canzando valores superiores a 12 unidades, mientras que con los residuos de papelería el pH se estabiliza entre 7–8.

Los resultados obtenidos con los diferentes reactivos revelan que la conductividad eléctrica de las muestras de AMD originales sin tratar tienen una importante relación lineal con la cantidad de reactivo necesaria para neutralizarlas hasta obtener un pH entre 6-8 (Fig. 2). Así, una muestra de AMD de una conductividad eléctrica de 8 mS/cm necesitará alrededor de 5 g/L de residuo de lodos calizos, 9 g/L de cenizas de cordera de recuperación o 12 g/L de cenizas de combustión de biomasa.

La composición química analizada para todas las muestras obtenidas al final de cada experimento se encuentra recogida en la Tabla II. En ella se observa que todos los reactivos utilizados poseen un elevado poder neutralizante, retirando de la muestra hasta el 80-90% de metales tales como Al, Fe, Cu y Cr; de un 60-80% de Zn, Ni, Cd y sulfatos y superiores al 40% de Mg, Mn, Li y Co. Estos valores superan incluso a los obtenidos con el tratamiento con NaOH. Debido a la naturaleza de los reactivos, se produce un incremento en las concentraciones de Ca, K y Na en las muestras tratadas. Los resultados revelan que el reactivo que mejor se adapta a los objetivos buscados son los residuos de lodos calizos (LC) por dos motivos: 1) es el que menores cantidades de sólido necesita para que la muestra tratada llegue al pH deseado (entre 6 y 8), y 2) frente a la remoción de metales del medio acuoso, es el que mayor capacidad tiene para extraerlos.

Los resultados de los análisis de precipitados finales mediante DRX revelaron la presencia de calcita residual y yeso, entre otras sales solubles de menor consideración. Precipitados de oxi-hidróxidos y/o oxihidrosulfatos de Fe y Al de baja cristalinidad fueron también observados mediante SEM (Fig. 3).

Conclusiones

La remediación de las aguas ácidas que inundan las cortas mineras de la Faja Pirítica

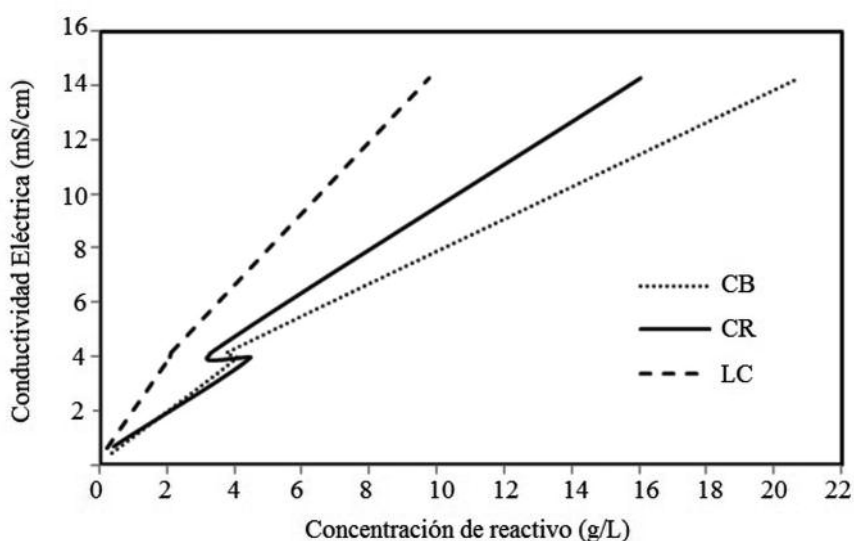


Fig. 2.- Relación entre la conductividad eléctrica de las muestras de AMD originales de la Mina Tharsis y la concentración de reactivo a utilizar para alcanzar un pH entre 6 y 8.

Fig. 2.- Relationship between the electrical conductivity of the original AMD samples from Tharsis mine and the agent concentration to be used to reach a pH between 6 and 8.

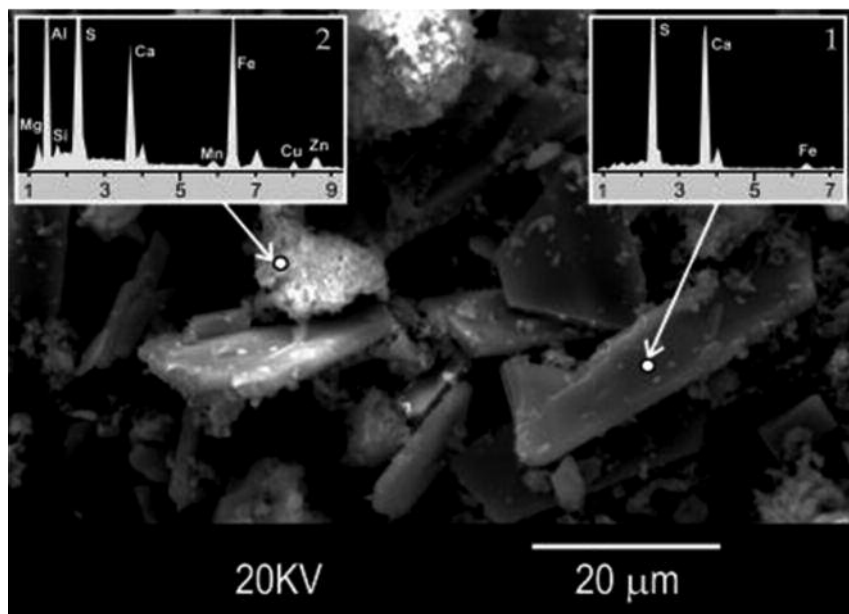


Fig. 3.- Imágenes de SEM de los productos sólidos finales después del tratamiento de AMD con los residuos de papelera y espectros EDS (1: cristales de yeso, 2: agregados de fases de Fe-Al formados).

Fig. 3.- SEM images of the solid products after interaction with AMD and EDS spectra (1: gypsum crystals, 2: aggregates of newly formed Fe-Al phases).

Ibérica es factible mediante el uso de residuos sólidos procedentes de la industria papelera. Los tres reactivos utilizados (cenizas de biomasa, cenizas de caldera de recuperación y lodos calizos) presentan un fuerte

poder neutralizador de la acidez de las muestras estudiadas procedentes del drenaje ácido de minas (AMD), fundamentalmente debido a su composición química (calcita y portlandita). De entre ellos, el re-

activo de lodos calizos (LC) es el que mejores resultados presenta debido a que, con menores concentraciones, alcanza unos valores de pH adecuados y provoca la remoción de metales del agua tratada.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación. AM sarmiento ha sido financiada por el Programa de Fortalecimiento de las Capacidades en I+D+I de la Universidad de Huelva. R. Pérez-López también agradece al Subprograma 'Ramón y Cajal' (MICINN-RYC 2011). Los autores quieren agradecer a los revisores del artículo (Dra. Patricia Acero y Dr. Carlos Liesa) por sus contribuciones para la mejora del trabajo.

Referencias

- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M, Olías, M. y Cánovas, R.C. (2009). *Applied Geochemistry* 24, 697-714.
- Younger, P.L., Banwart, S.A. y Hedin, R.S. (2002). *Mine Water: Hidrology, Pollution, Remediation*. Ed. Kluwer. Academic Publishers.