

# Estudio preliminar del depósito de fosfoyesos de Huelva como fuente potencial de elementos de interés económico

*Preliminary study of Huelva phosphogypsum stacks as a potential source of elements of economic interest*

Carlos Ruiz Cánovas, Rafael Pérez López, Ricardo Millán y José Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071 Huelva, España.  
Research Center on Natural Resources, Health and the Environment (RENSMA), University of Huelva, 21071 Huelva, Spain.  
carlos.ruiz@dgeo.uhu.es; rafael.perez@dgeo.uhu.es; ricardo.millan@alu.uhu.es; jmnieto@dgeo.uhu.es

## ABSTRACT

*This paper addresses the potential of the phosphogypsum generated by a fertilizer plant in SW Spain as a source of elements of economic interest, estimating the available metal reserves and discussing the technological and economic pros and cons of this potential source of raw materials. In general, elements of economic interest are found in these wastes below the grades commonly reported in conventional deposits. However, the huge tonnage of wastes stockpiled constitutes a significant secondary source of elements. Around 30,400 t of B, 28,000 t of rare earth elements (REE), 1800 t of U, 1400 t of Cr, 1300 t of V and lesser amounts of other elements of economic interest (e.g. Cu, Ni, Sc and Ga) are enclosed in the phosphogypsum. The high market values for some of these elements could justify their exploitation. The recovery of these elements is technically feasible, although intense research in refining processes is needed in order to increase the purity of the final product.*

**Key-words:** *Phosphogypsum, critical raw materials, waste valorization.*

## RESUMEN

*Este trabajo trata de explorar el potencial de los fosfoyesos generados en una planta de fertilizantes en el SW España como fuente de elementos de interés económico, estimando las reservas disponibles y evaluando las limitaciones tecnológicas y económicas en la valorización de estos residuos. Las leyes de elementos de interés económico observadas en estos residuos están por debajo de las leyes explotadas actualmente en depósitos convencionales. Sin embargo, el gran volumen de residuos depositados (100 Mt) constituye una gran fuente secundaria de elementos. Alrededor de 30400 t de B, 28000 t de tierras raras, 1800 t de U, 1400 t de Cr, 1300 t de V y cantidades inferiores de otros elementos (Cu, Ni, Sc, Ga, etc.) están contenidas en los fosfoyesos de Huelva. El elevado precio en el mercado de alguno de esos elementos justificaría su explotación. La recuperación de estos elementos es técnicamente posible, aunque se precisan mejoras en los procesos de refinado para incrementar la pureza del producto final.*

**Palabras clave:** *Fosfoyeso, materias primas críticas, valorización de residuos.*

*Geogaceta*, 62 (2017), 103-106  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 1 de febrero de 2017  
Revisión: 30 de marzo de 2017  
Aceptación: 26 de abril 2017

## Introducción

La producción de ácido fosfórico por la industria fertilizante genera grandes cantidades de un subproducto conocido como fosfoyeso. El fosfoyeso está formado principalmente por yeso pero contiene otros minerales accesorios resultado del ataque ácido de la roca fosfática (fluorosilicatos, fluoruros, etc.), así como fosfatos no atacados, materia orgánica y minerales de la ganga (cuarzo, feldespato, etc.). Además, el fosfoyeso también contiene ácidos residuales del proceso alojados como agua intersticial que presentan elevadas concentraciones de metales, metaloides y radionucleidos (Pérez-López et

al., 2016). La presencia de estas impurezas limita drásticamente la reutilización de estos subproductos, de tal modo que suelen depositarse como residuos en balsas cercanas a la planta industrial. A este respecto, las prácticas destinadas a la gestión de este residuo han ido dirigidas siempre a mitigar la liberación de contaminantes mediante la implantación de materiales impermeables. Sin embargo, estos residuos pueden contener elevadas concentraciones de elementos de interés económico (Binnemans et al., 2013) cuya recuperación podría convertir este residuo en materia prima y ayudar a compensar los gastos generados en su gestión. En este sentido, Europa afronta el reto del ago-

tamiento progresivo de sus recursos minerales debido a la intensa explotación sufrida a lo largo de años. Aunque las materias primas son indispensables para la economía de la Unión Europea, su disponibilidad está en peligro por el aumento en la demanda a nivel mundial. El panel de expertos en materias primas identifica un grupo de materias primas críticas o 'Critical Raw Materials' (elementos de las tierras raras, Sb, Be, Co, Ga, Ge, Mg, In, Nb, Ta y elementos de los platinoides) que poseen un elevado valor económico por sus aplicaciones industriales y tecnológicas pero que presentan un alto riesgo de suministro para la economía de la UE (European Commission, 2014).

Los expertos advierten de que otras materias primas, como Cr, V, Ni, Zn, Mn, Al, Fe, Mo, Re o Se, que actualmente no están en un riesgo crítico, podrían estarlo a corto plazo si cambian las variables que controlan su suministro. Los mayores productores de estos 'Critical Raw Materials' se encuentran fuera de la UE, especialmente China, y esta dependencia no hará más que aumentar en el futuro, ya que las necesidades de materias primas están llamadas a crecer bajo el efecto de las tecnologías emergentes. Por consiguiente, la Unión Europea recomienda la investigación de nuevas fuentes de recursos minerales y el desarrollo de técnicas eficientes de aprovechamiento. Una de las fuentes más prometedoras de materias primas es la valorización de residuos. La obtención de materias primas a partir de residuos reduce la presión sobre la demanda de estas materias, el volumen de residuos generado y el consumo energético derivados de las actividades de extracción y procesado del mineral. En este sentido, este estudio explora la posibilidad de usar el fosfoyeso de Huelva como una fuente de elementos de interés económico, estimando las reservas disponibles y discutiendo los pros y contras de esta fuente potencial.

## Materiales y métodos

Durante varios muestreos se recogieron muestras superficiales y en profundidad de fosfoyeso ( $n=49$ ) debido a la heterogeneidad química del material (Desviación estándar relativa promedio de 81%). Las muestras se secaron en el laboratorio (30°C), se molieron y preservaron en botes esterilizados hasta su análisis. Se determinó la composición total de las muestras mediante ICP-AES e ICP-MS tras digestión con agua regia; se añadieron 10 mL de agua regia (12 mol/l de HCl y 15.8 mol/l de HNO<sub>3</sub> en una relación 3:1) a 1 g de muestra en reactores de Teflón. La digestión tuvo lugar durante 20h en una campana extractora a temperatura ambiente y posteriormente durante 1 h a 100°C hasta la completa disolución de la muestra. Por otra parte, la extracción de los diferentes metales de interés económico (tierras raras, B, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Ni, Nb, Se, Sc, Sb, Ta, U y Zn) se realizó mediante ensayos de lixiviación con ácidos comerciales en una relación sólido:líquido 1:20 a temperatura ambiente. Se han estimado las reservas de elementos de interés económico en la balsa de fosfo-

	Concentración mg/kg	Precio USD/kg	Reservas estimadas ton	Valor estimado Millones USD
			100 Mt	8721
<b>MPC</b>				
B	304	4,6	30425	12
LREE	160	35	16005	584
HREE	123	206	12297	1116
Cr	14	17	1374	24
Co	11	28	109	3,0
Sb	0,38	8,4	38	0,32
Be	0,22	508	22	11
Nb	0,12	42	13	0,53
<b>OEI</b>				
Zn	159	1,4	15897	23
U	18	61	1807	111
V	13	8,8	1278	11
Cu	11	4,9	1126	5,5
Se	4,1	53	518	27
Ni	5,2	8,6	405	3,5
Sc	3,2	15000	316	4738
Ga	1,5	197	151	30
Ge	1,1	1906	104	198
Mo	0,82	18	82	1,5
Ta	0,45	320	45	14

**Tabla I. Reservas estimadas (toneladas) y valor estimado (millones USD) de materias primas críticas (MPC) y otros elementos de interés económico (OEI) en el fosfoyeso de Huelva.**

*Table I. Estimated reserves (tonnes) and valuation (million USD) of critical raw materials and other elements of economic interest in the Huelva phosphogypsum.*

yesos de Huelva a partir de las concentraciones medias de cada elemento y la cantidad de fosfoyesos depositada (100 Mt). El valor de mercado de estas reservas se calculó a partir del precio establecido por la U.S Geological Survey (USGS, 2016) y el London Exchange Metal Market (LME, 2016).

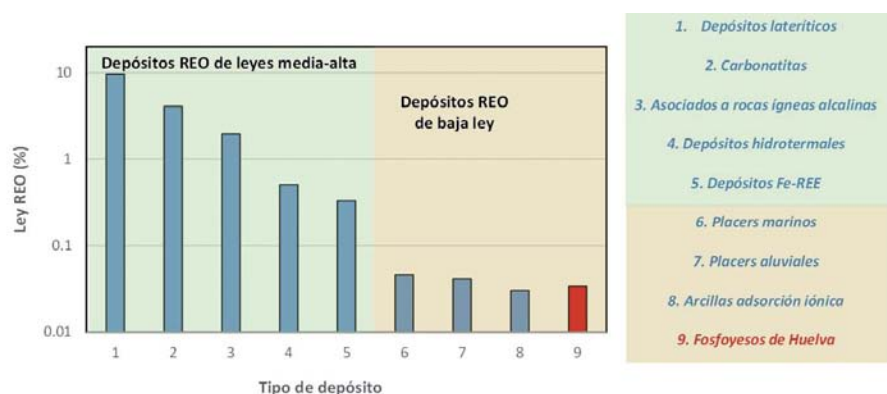
## Resultados y discusión

### *Estimación de leyes y comparación con depósitos convencionales*

La tabla I muestra la abundancia de elementos de interés económico en los fosfoyesos de Huelva. La materia prima crítica más abundante es el B (contenido medio de 304 mg/kg), seguido de las tierras raras ligeras (LREE, La-Sm; 160 mg/kg) y pesadas (HREE, Eu-Lu e Y; 123 mg/kg). Menores cantidades de otras materias primas críticas como Cr (14 mg/kg), Co (11 mg/kg), Sb (0,38 mg/kg), Be (0,22 mg/kg) o Nb (0,18 mg/kg) fueron encontradas en el fosfoyeso. Este residuo también alberga concentraciones significativas de otros elementos de interés económico como el Zn (156 mg/kg), U (18 mg/kg), V (13 mg/kg) y Cu (11

mg/kg). El contenido medio en otros elementos de interés económico como Ni, Sc, Ga, Ge o Ta es inferior a 10 mg/kg en el fosfoyeso. La viabilidad económica de una explotación depende principalmente de la ley del elemento de interés en el mineral. Si consideremos un valor medio de 283 mg/kg de tierras raras en el fosfoyeso, obtendríamos una ley de 0.034% de óxidos de tierras raras (REO). Comparando este valor con aquellos comúnmente encontrados en depósitos convencionales como carbonatitas, depósitos asociados con rocas ígneas alcalinas o depósitos lateríticos, estaría uno o dos órdenes de magnitud por debajo (Fig. 1) de dichos valores (0,33-9,7%). Sin embargo, si consideramos los valores de depósitos de baja ley actualmente explotados como yacimientos de tipo placer, estos valores serían comparables a los encontrados en el fosfoyeso (Fig. 1).

El contenido en otros elementos también se encontraría en niveles inferiores a los observados en depósitos convencionales. Por ejemplo la ley de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el fosfoyeso sería del 0,1%, un valor considerablemente inferior al encontrado en depósitos de colemanita y ulexita (20-45%; Kistler y Helvaci, 1994). En el caso del Cr, la ley en



**Fig. 1. Comparación de la ley en óxidos de tierras raras (REO) en el fosfoyeso de Huelva con los depósitos convencionales comúnmente explotados. A partir de datos de BGS (2011). Ver figura en color en la web.**

*Fig. 1. Comparison of the rare earth oxide (REO) grade in Huelva Phosphogypsum with those reported in conventional deposits commonly exploited. Data from BGS (2011). See color figure in the web.*

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  es del 0,002%, muy inferior a los valores encontrados en depósitos de cromita (45%; Mosier *et al.*, 2012). Por tanto, los elementos contenidos en el fosfoyeso de Huelva se encuentran en uno o varios órdenes de magnitud por debajo de los depósitos actualmente explotados. Sin embargo, el largo periodo de actividad industrial en Huelva ha causado la acumulación de un gran volumen de residuos (alrededor de 100 Mt) que podrían recuperarse si se desarrollan métodos de extracción efectivos. Esta posibilidad es especialmente interesante para países con escasez de depósitos minerales de estos elementos, como es el caso de España.

#### *Estimación de reservas contenidas en los fosfoyesos de Huelva y valoración económica*

La tabla I muestra las reservas estimadas de los elementos de interés económico y su valor teórico en el mercado. El fosfoyeso de Huelva constituye una gran reserva de elementos de interés económico; alrededor de 30400 t de B, 16000 t de tierras raras ligeras y Zn, 12000 t de tierras raras pesadas, 1800 t de U, 1400 t de Cr, 1300 t de V y cantidades inferiores de otros elementos como Cu, Ni, Sc and Ga se acumulan en los fosfoyesos. Estas reservas tienen un indudable interés económico, su valor teórico de acuerdo al precio actual en el mercado es de alrededor de 8721 millones USD. A pesar de estar en bajas concentraciones, las reservas de Sc son las más valoradas (*i.e.* 4738 millones USD) debido al alto precio del Sc en el mercado (15000 USD/kg, Tabla I). Otros elementos cuya explotación podría ser rentable son las tierras raras con un

valor aproximado de 1116 y 584 millones USD, Ge (198 millones USD) y U (111 millones USD). El resto de elementos de interés económico posee un valor que no excede de los 30 millones USD.

#### *Consideraciones tecnológicas y económicas*

Sin embargo, esta valoración está basada en los precios actuales de mercado, asumiendo un producto final de elevada pureza y una recuperación total de los elementos contenidos en el fosfoyeso. Ambas condiciones son actualmente difíciles de alcanzar en un proceso industrial. La figura 2 muestra los porcentajes de recuperación de los elementos de interés económico contenidos en el fosfoyeso mediante ácidos comerciales. La lixiviación con  $\text{HNO}_3$  3M obtuvo una eficiencia del 70-99% para tierras raras, Cr, Sb, Be, Se y Sc, y valores inferiores al 60% para el resto de elementos. La lixiviación con HCl 1M fue menos eficiente, especialmente para tierras raras (65-70%), mientras la menor eficiencia fue obtenida usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M con una recuperación del 50-60% para tierras raras, Sb, Cr y Se. Lo más destacable es la elevada eficiencia en la lixiviación de Sc (alrededor del 100%) independientemente del ácido usado.

Sin embargo, una vez en solución, los elementos de interés han de ser concentrados y separados selectivamente para obtener un producto de elevada pureza que cumpla los requerimientos del mercado. Este último aspecto es crítico en el proceso de valorización de los fosfoyesos, tal y como resaltaron Kulczycka *et al.* (2016) en una planta de fertilizantes en Polonia donde se probó la recuperación de tierras raras a par-

tir de la lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y concentración posterior. Sin embargo, la baja pureza del concentrado resultó en un bajo precio de venta, a pesar de lo cual, resultó ser una actividad rentable. Sin embargo, la fuerte inversión inicial y las fluctuaciones en el precio de las tierras raras evitaron la comercialización del producto.

En los últimos años la investigación en métodos selectivos de separación de elementos de interés económico y procesos de refinado en la industria fertilizante ha sido intensa, especialmente para U y REE (*e.g.* Mayyas *et al.*, 2014; Rollat, 2016). Sin embargo, menos atención han recibido otros elementos contenidos en el fosfoyeso (*e.g.* Sc, Ga, Ge, B, Cr o Mo), aunque sí se han desarrollado métodos de extracción y purificación en otras matrices que podrían ser aplicadas de manera exitosa a los fosfoyesos a corto plazo.

## Conclusiones

Este estudio resalta la existencia de reservas de elementos de interés económico en fosfoyesos generados por la industria fertilizante que podrían ser explotadas. Alrededor de 30400 t de B, 28000 t de tierras raras, 16000 t de Zn, 1800 t de U, 1400 t de Cr, 1300 t de V y cantidades inferiores de otros elementos de interés económico (Cu, Ni, Sc, Ga, etc.) están contenidos en los fosfoyesos de Huelva. El elevado precio de elementos como Sc, las tierras raras o el U podría fomentar la valorización de este tipo de residuos. La recuperación de estos elementos es técnicamente factible debido al avance en los métodos selectivos de recuperación en los últimos años. Sin embargo, aún se requieren avances en los procesos de refinado para conseguir un producto con la pureza requerida por el mercado. Este aspecto es crítico dado que controla el precio de mercado, y por tanto la viabilidad del proceso de valorización.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del proyecto FOREVER (P12-RNM-2260) y el Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto SCYRE (CGL2016-78783-C2-1-R). Los autores agradecen además la financiación recibida para el trabajo del Comité de Expertos para el "Diagnóstico

ambiental y propuestas de restauración de las balsas de fosfoyesos de Huelva". Los autores quieren agradecer a Lucas Va-

dillo y un revisor anónimo por la revisión del manuscrito, que mejoró notablemente la versión inicial.

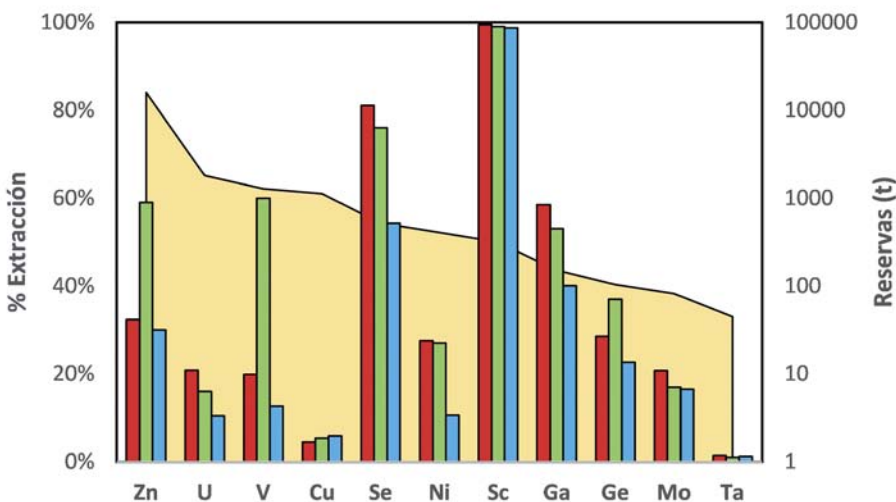
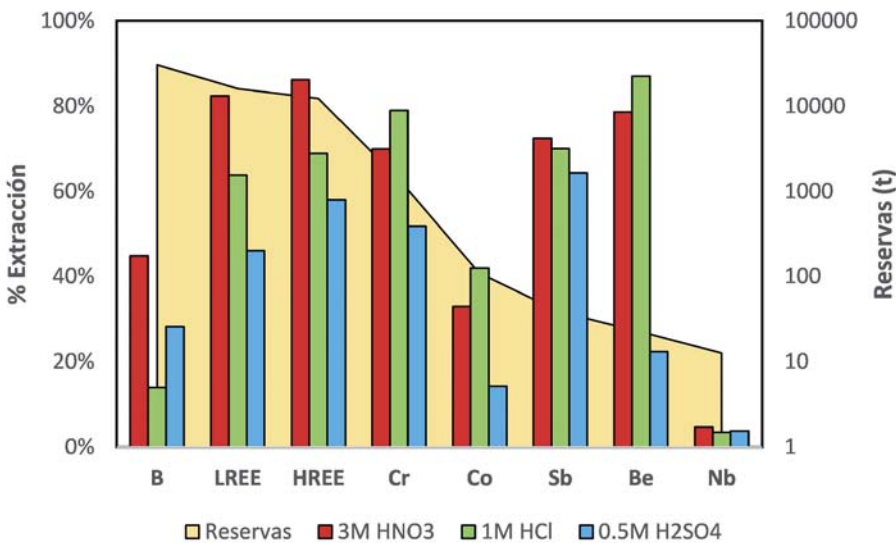


Fig. 2. Comparación en la eficiencia de extracción de los diferentes elementos de interés económico en el fosfoyeso de Huelva usando diferentes ácidos comerciales. Ver figura en color en la web.

Fig. 2. Comparison of leaching rates for different elements of economic interest enclosed in the Huelva phosphogypsum using different commercial acid solutions. See color figure in the web.

## Referencias

BGS (2011). *Rare Earth Elements Profile*. British Geological Survey 54p. <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638>

Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A. y Buchert, M. (2013). *Journal of Cleaner Production* 51, 1-22.

European Commission (2014). *Critical Raw Materials for the EU*. European Commission, Brussels, Belgium. [http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm).

LME (2016). *London Metal Exchange Official Prices for Metal Global Market*. <https://lme.com/pricing-and-data/lme-live/>

Kistler, R.B. y Helvacı, C. (1994). En: *Industrial Mineral and Rocks, sixth ed.* (D.D. Carr, Ed.). Soc. Min. Eng. Inc., Littleton, CO, 171-184.

Mayyas, M., Al-Harashsheh, M. y Wei, X.Y. (2014). *Hydrometallurgy* 149, 41-49.

Mosier, D.L., Singer, D.A., Moring, B.C. y Gallowsay, J.P. (2012). *Podiform Chromite Deposits-database and Grade and Tonnage Models*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012-5157, 45 p. and database.

Kulczycka, J., Kowalski, Z., Smol, M. y Wirth, H. (2016). *Journal of Cleaner Production* 113, 345-354.

Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M. y Pérez-Moreno, S.M. (2016). *Science of the Total Environment* 553, 42-51.

Rollat, A. (2016). *Procedia Engineering* 138, 273-280.

USGS (2016). *Mineral Commodity Summaries 2016*. U.S. Geological Survey, 202 p.