

Tratamiento pasivo de aguas ácidas con residuos generados al tratar efluentes industriales

Passive treatment of acidic water with wastes generated from industrial effluents treatment

Ricardo Millán-Becerro, Sara Romero-Cruz, Rafael León y Rafael Pérez-López

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA).
Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España).
ricardo.millan@dct.uhu.es; sara.romero689@alu.uhu.es; rafael.leon@dct.uhu.es; rafael.perez@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

The "Ría de Huelva" estuary (SW Spain); is seriously polluted by acid mine leachates and phosphate fertilizer industry effluents. This work evaluates the effectiveness of calcite (CaCO_3)-rich solid wastes generated during the treatment of industrial effluents with the Dispersed Alkaline Substrate (DAS) technology, for the passive treatment of highly acidic and contaminated mine waters. The study consists of flowing the mine water through a column filled with a mixture of an alkaline reactive (i.e., calcite resulting from the treatment of phosphogypsum leachates) dispersed in an inert matrix (i.e., wood chips) to raise the pH of acidic water and consequently decrease the solubility of dissolved contaminants. The proposed treatment achieved the total removal of Al, Fe, Cu, Cd and rare earth elements and Y (REY). The solubility of the contaminants during the treatment was probably controlled by co-precipitation and/or adsorption processes onto Fe and Al oxyhydroxides-oxyhydroxysulfates. This work contributes to the minimization of the economic and environmental costs of mine water treatment with DAS technology.

Key-words: Acid Leachates, Dispersed Alkaline Substrate Technology, Column Experiment.

Geogaceta, 73 (2023), 59-62
<https://doi.org/10.55407/geogaceta95203>
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Introducción

El Estuario de la Ría de Huelva, formado por la confluencia de los ríos Odiel y Tinto (SO de España), es considerado uno de los sistemas acuáticos más contaminado en todo el mundo (Papaslioti *et al.*, 2018). Las principales fuentes de contaminación al estuario son lixiviados de residuos con alto contenido en sulfuros presentes en los distritos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y la balsa de fosfoyesos procedentes de la industria de fertilizantes fosfatados de Huelva (Pérez-López *et al.*, 2016; Cánovas *et al.*, 2021).

La FPI localizada en el suroeste de la Península Ibérica, es una de las provincias de sulfuros masivos más grandes y explotadas del mundo, con unas reservas originales del orden de 1700 Mt (Sáez *et al.*, 1999). La intensa actividad minera en

la región ha dejado como legado más de cien minas abandonadas y alrededor de unos 200 Mm³ de residuos en los que la presencia de sulfuros diseminados es evidente. La oxidación de estos residuos mineros origina lixiviados extremadamente ácidos y con alto contenido de SO_4 y metal(oid)es, conocidos como drenajes ácidos de mina (AMD). Estas aguas ácidas son recogidas por las cuencas de los ríos Odiel y Tinto, lo que provoca que ambos ríos estén fuertemente afectados por AMD, actuando como medios de transporte hacia el estuario de una elevada acidez y enormes cantidades de contaminantes tales como Fe, Zn, Cu, As o Cd (valores medios de 7922, 3475, 1721, 36, y 11 toneladas/año, respectivamente) (Olías *et al.*, 2006).

Otra fuente de contaminación al estuario es la balsa de fosfoyesos de Huelva, la cual contiene aproximadamente

RESUMEN

El estuario de la Ría de Huelva (SO de España); está seriamente contaminado por lixiviados ácidos de origen minero y efluentes de la industria de fertilizantes fosfatados. Este trabajo evalúa la eficacia de unos residuos sólidos ricos en calcita (CaCO_3) generados durante el tratamiento de efluentes industriales con la tecnología Sustrato Alcalino Disperso (DAS), para el tratamiento pasivo de aguas de mina altamente ácidas y contaminadas. El estudio consiste en hacer fluir el agua de mina a través de una columna rellena por una mezcla de un reactivo alcalino (i.e., calcita resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos) disperso en una matriz inerte (i.e., virutas de madera) para elevar el pH del agua ácida y así disminuir la solubilidad de los contaminantes disueltos. El tratamiento propuesto logró la eliminación total de Al, Fe, Cu, Cd y tierras raras e Y (REY). La solubilidad de los contaminantes durante el tratamiento fue probablemente controlada por procesos de co-precipitación y/o adsorción con oxihidroxidos-oxihidroxisulfatos de Fe y Al. Este trabajo puede contribuir a minimizar los costes económicos y ambientales del tratamiento de aguas de mina con la tecnología DAS.

Palabras clave: Lixiviados Ácidos, Tecnología Sustrato Alcalino Disperso, Experimento en Columna.

Fecha de recepción: 27/06/2022
Fecha de revisión: 28/10/2022
Fecha de aceptación: 02/12/2022

100 Mt del residuo apilados sobre 12 km² de suelos de marismas del río Tinto. Esta pila de residuos libera importantes volúmenes de efluentes ácidos (i.e., alrededor de 335,000 m³/año), resultantes de la lixiviación de los fosfoyesos, con alta carga de contaminantes disueltos (e.g., 42 ton/año de Fe, 12 ton/año de Zn, 6.9 ton/año de As, 1.8 ton/año de Cu y 1.6 ton/año de Cd, entre otros (Pérez-López *et al.*, 2016).)

Recientemente, Millán-Becerro *et al.* (2022) demostraron el éxito de la tecnología pasiva Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para la eliminación de la acidez y los contaminantes disueltos en los lixiviados de fosfoyesos, utilizando como reactivo portlandita (Ca(OH)_2). Durante el tratamiento DAS- Ca(OH)_2 , se originaron dos tipos de residuos sólidos separados físicamente a lo largo del sistema DAS; por un lado, un sólido compuesto fundamentalmente por brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),

que contiene altas concentraciones de impurezas tóxicas, y por otro lado, un sólido constituido principalmente por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), y con nulo contenido en impurezas metálicas. La calcita es el principal reactivo alcalino utilizado en el tratamiento de aguas de mina altamente ácidas y contaminadas mediante la tecnología DAS (Orden *et al.*, 2021). Tecnología actualmente considerada como la mejor opción pasiva para tratar AMD severamente contaminado según criterios ambientales y económicos (Ayora *et al.*, 2013).

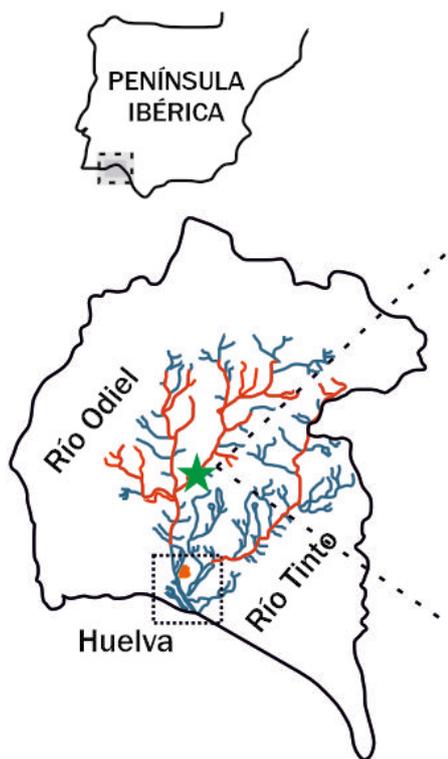
Debido a las fuertes presiones sociales y legislativas que rodean a la construcción del embalse de Alcolea, donde se pretende acumular agua para su uso en regadío, pese a las controversias existentes entre sus promotores que presuponen la buena calidad química de las aguas almacenadas y la comunidad científica que advierte sobre la acumulación de aguas ácidas y contaminadas (Oliás *et al.*, 2011); así como a la necesidad de cumplir con la Directiva Marco del Agua Europea (WFD, 2000/60/CE) para el año 2027, en la cuenca del río Odiel se pretenden implementar diversas plantas de tratamiento pasivo DAS, similares a las actualmente localizadas en Mina Con-

cepción y Mina Esperanza (Martínez *et al.*, 2019, Orden *et al.*, 2021). Como se mencionó anteriormente, la calcita es uno de los principales reactivos alcalinos utilizados en las plantas de tratamientos pasivos DAS. Sin embargo, su uso implica costes tanto económicos como ambientales debido a que se trata de un recurso comerciable que debe ser extraído. Por lo tanto, el uso de residuos alcalinos de bajo coste que pudiesen sustituir a los reactivos comerciales sería especialmente atractivo, mejorando la sostenibilidad ambiental y económica del tratamiento.

El objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento de la acidez y los principales contaminantes disueltos en el AMD durante un tratamiento pasivo DAS utilizando como reactivo alcalino, calcita neoformada durante el tratamiento de lixiviados de fosfoyesos. El lixiviado tratado fue muestreado en la parte media de la cuenca del río Odiel, justo en el punto que alimentará a la futura presa de Alcolea (Fig. 1), donde se desea almacenar agua para su empleo en regadío. La idea propuesta en este trabajo es especialmente atractiva desde un punto de vista ambiental ya que se pretende utilizar el residuo sólido procedente del tratamiento de un lixiviado de origen industrial para a su vez depurar un lixiviado minero, fomentando una economía circular.

Metodología y materiales

En el laboratorio, se realizó un experimento en columna para tratar AMD



Sotiel Coronada
37°35'N; 6°50'O

Fig. 1.- Localización geográfica del punto donde se tomó la muestra de AMD para este estudio. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- Geographic location of the point where the AMD sample was taken for this study. See color figure in the web

(Fig. 2). El sistema consistió en un tanque de almacenamiento de 5 L conectado a una bomba peristáltica que condujo el agua ácida con un caudal constante de 0.3 mL/min hasta la parte superior de la columna reactiva (40 cm de altura y 6 cm de diámetro), rellena con 20 cm de material reactivo DAS (80% (v/v) virutas de madera y 20% (v/v) residuo sólido rico en calcita resultante del tratamiento de lixiviados relacionados con los fosfoyesos). El AMD fluyó a través de la columna y salió por una tubería de drenaje hacia un vaso de decantación (7 cm de altura y 9 cm de diámetro), con una capacidad de 445 cm³. La parte inferior de la columna se relleno con una capa de 3 cm de perlas de vidrio (3 mm de diámetro) para favorecer el drenaje.

Se tomaron muestras de agua diarias en diferentes puntos del sistema de tratamiento; entrada y salida de la columna DAS y recipiente de decantación. Se midieron in situ diferentes parámetros físico-químicos tales como pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura con un equipo portátil multiparamétrico CRISON MM 40*.

Las soluciones muestreadas se filtraron y se acidularon con HNO_3 ultrapuro (2%) a $\text{pH} < 1$ para el análisis de cationes. Las concentraciones de los elementos mayoritarios fueron determinadas por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y los elementos trazas fueron analizados por espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Se mostrarán los resultados obtenidos en los primeros 14 días de experimento.

Los índices de saturación (IS) de fases minerales sobresaturadas que podrían estar controlando la solubilidad de los contaminantes durante el experimento se estimaron con el código geoquímico PHREEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 2013).

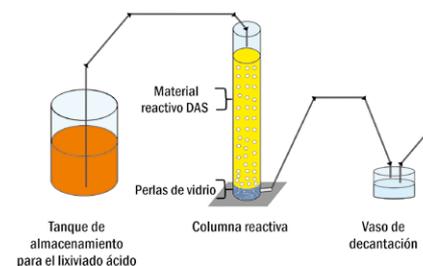


Fig. 2.- Esquema del sistema de tratamiento DAS. Ver figura en color en la web

Fig. 2.- Sketch of the DAS treatment system. See color figure in the web.

Resultados y discusión

Evolución química durante el tratamiento DAS

El AMD muestreado mostró alta acidez (pH 2.73) y altas concentraciones de contaminantes disueltos, *i.e.*, SO_4 (2090 mg/L), Al (100 mg/L), Zn (26 mg/L), Fe (14 mg/L), Cu (9 mg/L), Co (844 $\mu\text{g/L}$), Ni (406 $\mu\text{g/L}$) y Cd (125 $\mu\text{g/L}$). El lixiviado ácido también contiene elementos de alto interés económico, los llamados metales tecnológicos, tales como tierras raras e Y (REY), con concentraciones de 488 $\mu\text{g/L}$ y 347 $\mu\text{g/L}$ para el sumatorio de tierras raras ligeras (ΣLREE ; La-Gd) y sumatorio de tierras raras pesadas (ΣHREE ; Tb-Lu, más Y), respectivamente.

Durante el tratamiento, la disolución de la calcita elevó el pH del AMD a valores promedios de 7.9. Este fuerte aumento de pH provocó una disminución en la concentración de la mayoría de los contaminantes contenidos en el lixiviado ácido. El ambiente alcalino logró la retención total del Al, Fe, Cu, Cd y REY los 14 días del experimento (Fig. 3A y B). Además, se alcanzaron porcentajes de eliminación próximos al 100% para el Zn durante los 4 primeros días, sin embargo, este porcentaje disminuyó hasta valores cercanos al 50% durante el resto del experimento (Fig. 3A). Por otra parte, las tasas de eliminación de Co y Ni fueron cercanas al 100% los 2 primeros días, sin embargo, las concentraciones en solución permanecieron altas durante el resto del experimento (Fig. 3B).

Modelización geoquímica

La disminución en las concentraciones de Fe y Al disueltas en el AMD durante el tratamiento alcalino, puede ser debido a la precipitación de oxihidróxidos y oxihidrosulfatos, *i.e.*, schwertmanita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$), lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$), sobresaturados en las soluciones resultante del tratamiento de acuerdo al código PHREEQC (Fig. 4). Además, el descenso en la concentración de Al podría ser también atribuido a la precipitación de basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) (Orden *et al.*, 2021). La precipitación de estas fases minerales de Fe y Al podrían estar también controlando, al menos parcialmente, la retención 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

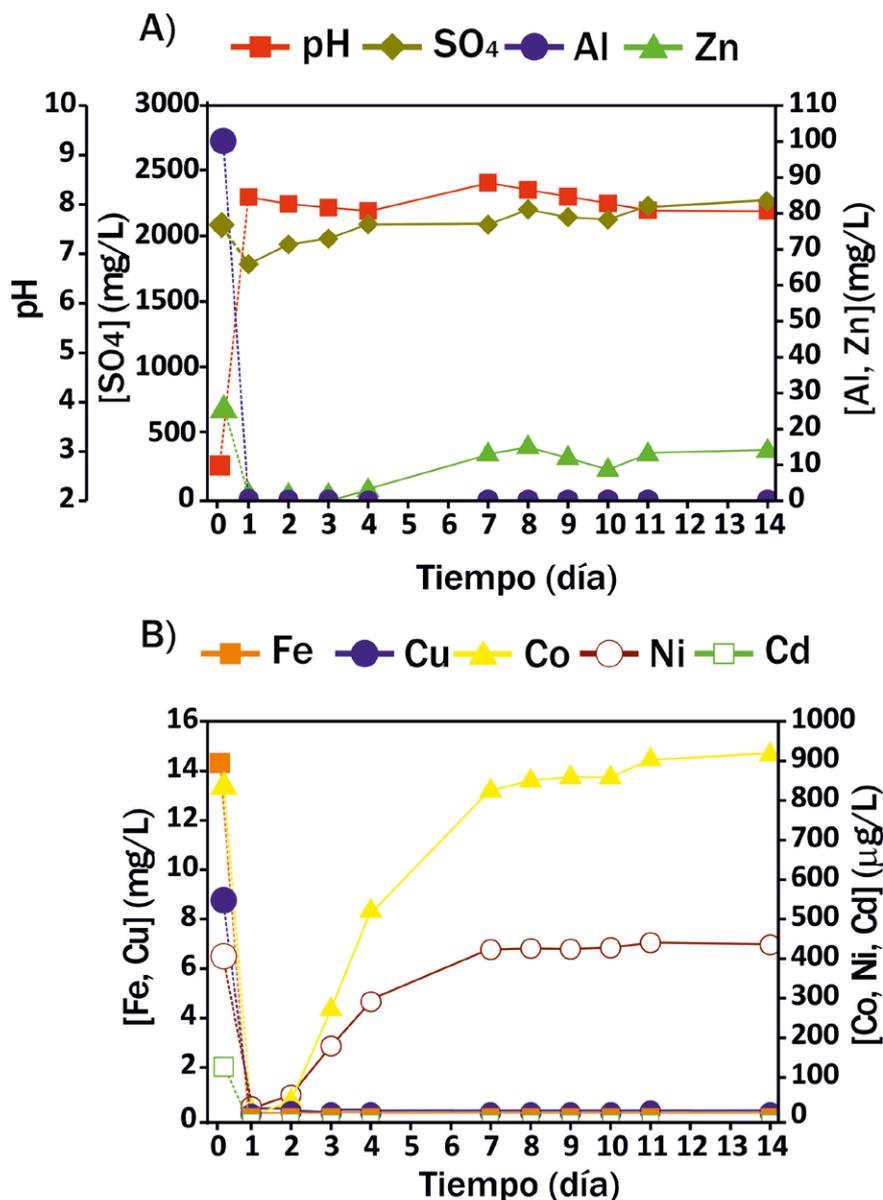


Fig. 3.- Evolución del pH y de la concentración de salida de los principales contaminantes disueltos en el AMD durante el tratamiento DAS. Ver figura en color en la web.

Fig. 3.- Evolution of pH and main pollutant concentrations dissolved in the AMD during the DAS treatment. See color figure in the web.

la concentración de Zn y Cu podría estar controlada por la precipitación de fases carbonatadas (e.g., hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) y malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), sobresaturadas según PHREEQC (Fig. 4).

Evaluación de la calidad del agua

Para mostrar la mejora en la calidad del agua obtenida durante el tratamiento DAS, se ha empleado un diagrama Ficklin modificado (Fig. 5), comúnmente utilizado para clasificar AMD en función del pH y su contenido metálico (Ficklin *et al.*, 1992; Ríos *et al.*, 2008). El AMD antes del tratamiento se clasificó como altamente ácido y extremadamente metálico (AA-EM). Una vez el lixiviado ácido fluyó

a través del sistema de tratamiento DAS, se produjo una mejora en su calidad química, alcanzando el campo circumneutral aunque con alto contenido metálico como valores promedios (Fig. 5).

En este mismo sentido, las concentraciones medias de los principales contaminantes analizados a la salida del sistema de tratamiento DAS fueron comparados con los valores umbral para esos elementos en agua de regadío (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO); Ayers y Westcot, 1985). El agua tratada mostró concentraciones de Fe, Al, Cu y Cd por debajo de los niveles umbral recomendados por la FAO para aguas de regadío. Sin embargo, se requieren tratamientos adicionales

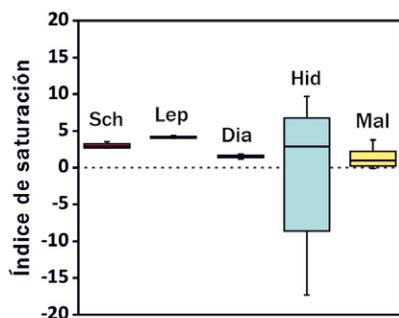


Fig. 4.- Diagrama de caja y bigotes que muestra los índices de saturación de los minerales sobresaturados según PHREEQC para las soluciones derivadas del tratamiento DAS. Sch: schwermannita, Lep: lepidocrocita, Dia: diásporo, Hid: hidrocincita, Mal: malaquita. Ver figura en color en la web.

Fig. 4.- Box and whisker diagrams showing saturation indices of the supersaturated minerals calculated according to PHREEQC code for the solutions derived from the DAS treatment. Sch: schwermannite, Lep: lepidocrocite, Dia: diaspore, Hid: hydrozincite, Mal: malachite. See color figure in the web.

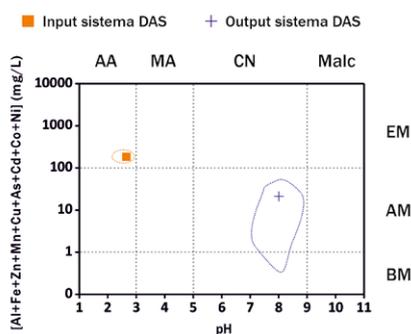


Fig. 5.- Diagrama de Ficklin modificado para el sistema de tratamiento DAS. AA: alta acidez, MA: moderada acidez, CN: circumneutral, Malc: moderada alcalinidad. EM: extremadamente metálica, AM: alto contenido metálico, BM: bajo contenido metálico. Los símbolos son los valores medios y las áreas definidas por líneas discontinuas son los datos correspondientes a 14 días de experimento. Ver figura en color en la web.

Fig. 5.- Modified Ficklin diagram for the DAS treatment systems AA: high acidity, MA: moderate acidity, CN: near neutral, Malc: moderate alkalinity, EM: extreme metallic, AM: high metallic, BM: low metallic. The symbols are the average values and the areas defined by dashed lines are the values measured during 14 days of experiment. See color figure in the web

para disminuir Zn, Co and Ni por debajo de los niveles regulados.

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha sido evaluar la efi-

ciencia de unos residuos ricos en calcita, generados durante el tratamiento de lixiviados de la industria de fertilizantes fosfatados, para la depuración de drenajes ácidos de mina. El tratamiento propuesto ha logrado la retirada total de Al, Fe, Cu y Cd, durante los 14 días de experimento. Así como porcentajes de retención próximos al 100% para Zn durante los 4 primeros días, disminuyéndose a la mitad durante el resto del experimento. Sin embargo, las concentraciones de Co y Ni sólo se vieron afectadas por el tratamiento durante los primeros días de experimento. Por otra parte, el tratamiento alcalino logró la retirada total de REY, de alto valor económico. La solubilidad de estos elementos podría estar controlada por la precipitación de oxihidróxidos-oxihidrosulfatos de Fe y Al.

En resumen, este trabajo muestra de manera preliminar la viabilidad del tratamiento de AMD mediante el uso de la tecnología DAS, utilizando como reactivo alcalino un residuo sólido resultante del tratamiento de lixiviados de fosfoyesos. Así, esta investigación podría fomentar una economía circular, además de contribuir a mejorar la sostenibilidad tanto ambiental como económica del tratamiento de AMD con la tecnología DAS.

Contribución de los autores

Millán-Becerro: investigación/análisis, edición, figuras. **Romero-Cruz:** metodología, adquisición de datos. **León:** adquisición de datos, edición. **Pérez-López:** coordinación, supervisión, revisión del manuscrito.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Universidad de Huelva a través del proyecto EM-FHA-SIST (FEDER; UHU-1253533). Nos gustaría también dar las gracias a Aitor Cambeses (Editor adjunto) y a dos revisores anónimos por las correcciones y comentarios aportados, los cuales nos han ayudado a mejorar la calidad del manuscrito original.

Referencias

- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1985). Water Quality for Agriculture, vol. 29. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Olías, M., Pérez-López, R., Ayora, C. y Nieto, J.M. (2021). *Science of the Total Environment*, 764, 143796. <https://doi.org/kgb7>
- Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S. y McHugh, J.B. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. Proceedings of the 7th International Symposium on Water Rock Interaction, pp. 381-384. Park City, Utah.
- Martínez, N.M., Basallote, M.D., Meyer, A., Cánovas, C.R., Macías, F. y Schneider, P. (2019). *Journal of Cleaner Production*, 211, 1100-1111. <https://doi.org/kgb8>
- Millán-Becerro, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Pérez-López, R. y Fuentes-López J.M. (2022). *Chemosphere*, 133876. <https://doi.org/kbsf>
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2006). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749. <https://doi.org/chjt5n>
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R. y Galván, L. (2011). *Water Resources Management*. 25(1), 201-215. <https://doi.org/dbm984>
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R. y Ayora, C. (2021). *Journal of Environmental Management*, 280, 111699. <https://doi.org/h2km>
- Papaslioti, E.M., Pérez-López, R., Parviainen, A., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Marchesi, C. y Garrido, C.J. (2018). *Marine Pollution Bulletin*, 127, 695-703. <https://doi.org/gc9xfx>
- Parkhurst, D.L. y 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. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>
- 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. <https://doi.org/f8hnpj>
- Ríos, C.A., Williams, C.D. y Roberts, C.L. (2008). *Journal of Hazardous Materials*, 156, 23-35. <https://doi.org/cdrd3w>
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 549-570. <https://doi.org/cm364>