

# Aplicación del sistema de remediación pasivo Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para tratar lixiviados de fosfoyesos altamente ácidos y contaminantes

*Application of the passive Dispersed Alkaline Substrate (DAS) remediation system to treat highly acidic and polluted phosphogypsum leachates*

Ricardo Millán-Becerro, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías, Rafael Pérez-López y José Miguel Nieto

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](mailto:ricardo.millan@dct.uhu.es); [carlos.ruiz@dgeo.uhu.es](mailto:carlos.ruiz@dgeo.uhu.es); [francisco.macias@dgeo.uhu.es](mailto:francisco.macias@dgeo.uhu.es); [rafael.perez@dgeo.uhu.es](mailto:rafael.perez@dgeo.uhu.es); [jmnieto@uhu.es](mailto:jmnieto@uhu.es)

## ABSTRACT

This work studies the feasibility of the Dispersed Alkaline Substrate (DAS) technology for the passive treatment of highly acidic and polluted effluents from the phosphogypsum stack located on the Tinto river marsh soils (Huelva, SW Spain). The study consists of flowing the acidic water through a column filled with a mixture of an alkaline reagent (i.e.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) scattered on an inert matrix (i.e. wood chips) capable of raising the pH of the leachate and precipitating the dissolved pollutants. The  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -DAS treatment system achieved the total removal of  $\text{PO}_4$ , F, Fe, Zn, Al, Cr, U and As from the solutions. The precipitation of brushite [ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] and gypsum [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] seems to be the main mechanism responsible for the removal of contaminants. The solids collected from the DAS column were subjected to the EU EN 12457-2 leaching test for their classification and management according to their hazardousness. Some of these solids could be classified as hazardous wastes due to the high release of  $\text{SO}_4$ . This study may contribute to the design of an effective and sustainable treatment of leachates from the fertilizer industry.

**Key-words:** Phosphogypsum stack, column experiment, brushite, leaching test.

## RESUMEN

Este trabajo estudia la viabilidad de la tecnología conocida como Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para el tratamiento pasivo de efluentes extremadamente ácidos y contaminantes procedentes de la balsa de fosfoyesos localizada sobre las marismas del río Tinto (Huelva, SO España). El estudio consiste en hacer fluir el agua ácida a través de una columna rellena con una mezcla de un reactivo alcalino (i.e.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) disperso en una matriz inerte (i.e. virutas de madera) capaz de elevar el pH del lixiviado y precipitar los contaminantes disueltos. El sistema de tratamiento DAS- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  logró la retirada total de  $\text{PO}_4$ , F, Fe, Zn, Al, Cr, U y As de las soluciones. La precipitación de brushita [ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] y yeso [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] fue el principal mecanismo responsable de la eliminación de los contaminantes. Los sólidos retenidos en la columna DAS después del tratamiento fueron sometidos al test de lixiviación EN 12457-2 de la EU para su clasificación y gestión de acuerdo a su peligrosidad. Algunos de estos sólidos podrían ser clasificados como residuos peligrosos, debido a la alta concentración de  $\text{SO}_4$  lixiviado. Este estudio contribuye al diseño de un tratamiento efectivo y sostenible de los lixiviados procedentes de la industria fertilizante.

**Palabras clave:** Balsa de fosfoyesos, experimento en columna, brushita, test de lixiviación.

Geogaceta, 70 (2021), 31-34  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 28/01/2021  
Fecha de revisión: 23/04/2021  
Fecha de aceptación: 28/05/2021

## Introducción

El fosfoyeso es un residuo derivado de la producción de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en la industria de fertilizantes fosfatados. Este residuo es generado durante la disolución química de rocas fosfatadas (principalmente fluorapatito [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )).

El fosfoyeso está compuesto principalmente por yeso [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] y contiene elevadas cantidades de metal(oide)s (e.g. As y Cd) y radionúclidos de la serie de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  (i.e. U, Ra y Rn), que se transfieren de las materias primas (i.e. roca fosfatada y ácido sulfúrico) al residuo durante el proceso industrial (Rutherford *et al.*, 1994; Macías *et al.*, 2017). Además, el espacio intersticial del fosfoyeso está relleno de ácidos residuales altamente

contaminantes (i.e. ácidos fosfórico-sulfúrico-fluorhídrico), que forman parte de los reactivos y productos que no pueden ser recuperados durante el proceso de fabricación (Lottermoser, 2010). Sin embargo, a pesar de ser una importante fuente de contaminación, estos residuos generalmente son depositados en balsas cerca de zonas costeras, donde están expuestos directamente a procesos de meteorización (Tayibi *et al.*, 2009).

La producción de ácido fosfórico en la industria de fertilizantes de Huelva (SO España), durante 4 décadas (1968-2010), generó alrededor de 100 Mt de fosfoyesos. Estos residuos fueron depositados en una balsa situada directamente sobre el suelo de marisma del río Tinto, localizada en el estuario de la Ría de Huelva (Fig. 1). La balsa de fosfoyesos cubre un área apro-

ximada de 12 km<sup>2</sup> y se encuentra situada a menos de 300 m del centro de la ciudad.



**Fig.1.** Balsa de fosfoyesos de Huelva. Se indica el punto donde se tomó la muestra para este estudio. Ver figura en color en la web.  
*Fig.1.* Phosphogypsum stack located in Huelva. The point where the sample was taken for this study is indicated. See color figure in the web.

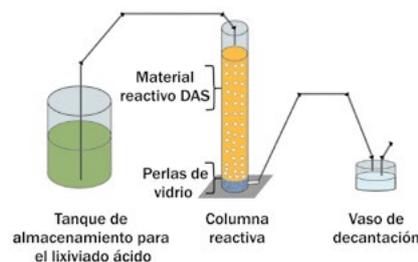
A pesar de estar bajo el control de la industria, la balsa de fosfoyesos de Huelva podría ser considerada en situación de abandono ya que su remediación parece estar obstaculizada por restricciones financieras, responsabilidades inciertas y el estado legal actual de las tierras. Así, la pila de residuo está sujeta a una fuerte presión social y a un sinfín de disputas políticas y legislativas; mientras tanto, vertidos ácidos y altamente contaminantes, resultantes de la lixiviación de los fosfoyesos, descargan continuamente grandes cantidades de contaminantes a la Ría de Huelva, e.g. 42 ton/año de Fe, 12 ton/año de Zn, 6.9 ton/año de As, 4.2 ton/año de U, 3.5 ton/año de Cr, 1.8 ton/año de Cu y 1.6 ton/año de Cd, entre otros (Pérez-López *et al.*, 2016). Además, la mayoría de los contaminantes disueltos en estas aguas ácidas se comportan de forma conservativa durante los procesos de mezcla con el agua del estuario (e.g. Zn, Cu, As, Cd y Sb), alcanzando finalmente el Océano Atlántico (Papaslioti *et al.*, 2018). Por este motivo, es importante diseñar estrategias de remediación efectivas para estos lixiviados contaminantes con el fin de evitar su llegada a las aguas estuarinas. En este sentido, Millán-Becerro *et al.* (2019) propusieron una serie de pautas para la instalación y mantenimiento de una planta de tratamiento activa para lixiviados de fosfoyesos, concluyendo que este sistema de tratamiento implica costes económicos y ambientales inasumibles. Sin embargo, una alternativa más económica y respetuosa con el medio ambiente podría ser la instalación de una planta de tratamiento pasivo con la tecnología conocida como Sustrato Alcalino Disperso (DAS). Este tipo de tratamiento emplea fundamentalmente energía gravitacional y su mantenimiento es infrecuente, por lo que resulta especialmente adecuado en zonas abandonadas. La eficacia de esta tecnología ha sido ampliamente demostrada en el tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina (Ayora *et al.*, 2013).

Por tanto, el objetivo principal de este estudio es diseñar un tratamiento eficaz y sostenible para los vertidos procedentes de la balsa de fosfoyesos de Huelva, con el fin de reducir la carga de contaminantes que alcanzan el estuario, y así evitar el deterioro de la calidad de las aguas circundantes. Para cumplir con este fin, esta investigación se centra en evaluar la posible aplicación del sistema DAS a una salida de borde de la balsa de fosfoyesos.

## Metodología y materiales

En el laboratorio, se construyó un sistema DAS para tratar lixiviados de fosfoyesos, que consta de las siguientes partes (Fig. 2): (1) un tanque de almacenamiento (5000 cm<sup>3</sup>) para el lixiviado ácido de partida, conectado a una bomba peristáltica que conduce el agua con un caudal de 0.3 mL/min hasta (2) una columna reactiva (568 cm<sup>3</sup>) rellena con 20 cm de material reactivo DAS (80% (v/v) de virutas de madera y 20% (v/v) de Ca(OH)<sub>2</sub>), la cual está conectada con (3) un vaso de decantación (445 cm<sup>3</sup>). El caudal de entrada al sistema ha sido establecido para lograr un tiempo de residencia del agua en cada etapa de entorno a las 24 h (en base a una porosidad del 31% en la columna reactiva DAS).

Una vez preparado, se tomaron 25 L de aguas de salida de borde de la balsa de fosfoyesos (Fig. 1) con un recipiente de polietileno estéril, procediendo a operar el sistema.



**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.*

Se tomaron muestras diarias en diferentes puntos del sistema de tratamiento (i.e. solución de entrada, salida de la columna DAS y recipiente de decantación). En todos los muestreos se determinaron diferentes parámetros físico-químicos como pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura con un equipo portátil multiparamétrico CRISON MM 40+. Posteriormente, las soluciones muestreadas fueron filtradas y divididas en dos alícuotas, una no acidificada para aniones y la otra acidificada a pH < 1 con HNO<sub>3</sub> suprapur para el análisis de cationes.

Una vez finalizado los experimentos, se recogieron muestras de los precipitados sólidos a lo largo de la columna reactiva DAS y en el vaso de decantación. La composición mineralógica de los sólidos fue determinada mediante difracción de

rayos X (DRX) y por microsonda electrónica (EPMA-WDS). Los índices de saturación (IS) de las soluciones muestreadas con respecto a ciertas fases minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los contaminantes durante el experimento se calcularon con el código geoquímico PHREEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 2005). Además, los sólidos muestreados en la columna DAS fueron sometidos a un test de lixiviación estándar propuesto por la Unión Europea (EN 12457-2, 2002). Este test de lixiviación es utilizado para evaluar el depósito de residuos en vertederos europeos, de acuerdo a la concentración lixiviada de varios contaminantes: vertedero para residuos inertes, no peligrosos y peligrosos (EC Decision 2003/33/CE). El test de lixiviación EN 12457-2 consiste en lixiviar los residuos sólidos con agua destilada en una relación sólido:líquido 1:10, en agitación durante 24 h.

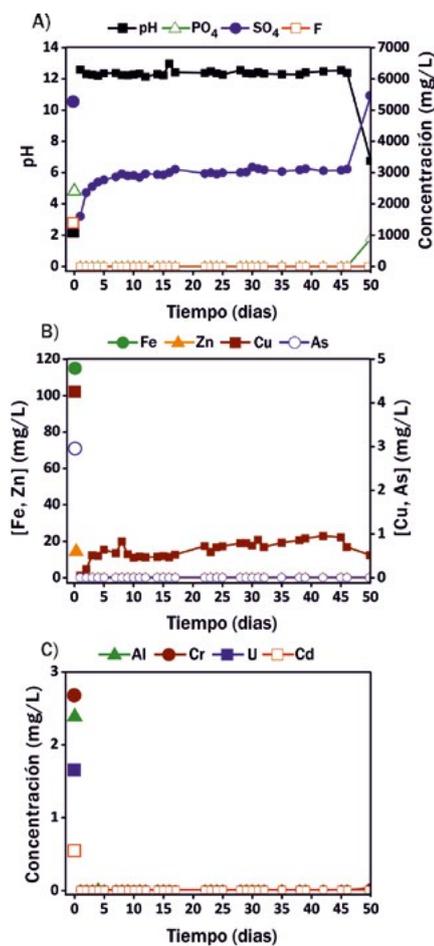
## Resultados y discusión

### *Evolución química durante el tratamiento DAS.*

La salida de borde muestreada para este estudio presentó alta acidez (pH 2.24) y concentraciones extremadamente altas de contaminantes disueltos, i.e. PO<sub>4</sub> (2513 mg/L), SO<sub>4</sub> (5321 mg/L), F (1328 mg/L), Fe (102 mg/L), Zn (16 mg/L), Cu (5.5 mg/L), As (3.0 mg/L), Al (2.8 mg/L), Cr (2.8 mg/L), U (1.8 mg/L) y Cd (0.7 mg/L), entre otros.

El sistema de tratamiento DAS-Ca(OH)<sub>2</sub> trató eficazmente 20 L de lixiviados ácidos, equivalentes a 46 días de tratamiento. Durante el experimento, la disolución del Ca(OH)<sub>2</sub> elevó el pH a valores promedio de 12 (Fig. 3A). Este fuerte aumento del pH provocó una drástica disminución de la carga contaminante de los lixiviados ácidos. De hecho, este sistema de tratamiento alcalino logró la eliminación total de PO<sub>4</sub>, F, Fe, Zn, As, Al, Cr, U y Cd (Figs. 3A, B y C). Además, el tratamiento mostró altas tasas de retención para el Cu con valores promedio alrededor del 73% (Fig. 3B). Sin embargo, un menor rendimiento fue logrado para el SO<sub>4</sub> (valores promedio de retención del 45%; Fig. 3A).

La modelización geoquímica con el código PHREEQC de las soluciones resultantes del sistema de tratamiento DAS permitió inferir los diferentes pro-



**Fig. 3. Evolución del pH y de la concentración de salida de los principales contaminantes disueltos en los lixiviados de fosfoyesos durante el tratamiento alcalino con el sistema DAS-Ca(OH)<sub>2</sub>. Ver figura en color en la web.**

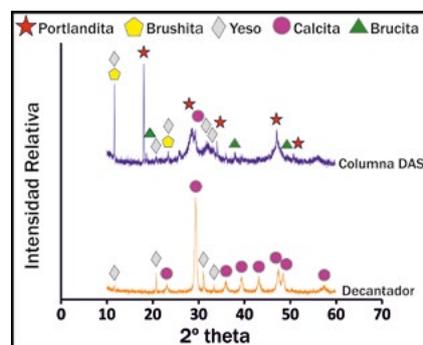
*Fig. 3. Evolution of pH and main pollutant concentrations in the output waters after the alkaline treatment with the Ca(OH)<sub>2</sub>-DAS system. See color figure in the web.*

cesos de retención de los contaminantes disueltos en los lixiviados ácidos. Según los cálculos de PHREEQC, las soluciones mostraron sobresaturación con respecto a fosfatos cálcicos (*i.e.* hidroxiapatito [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)] y fluorapatito [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F]). La precipitación de estas fases podría también estar controlando la solubilidad de otros contaminantes tales como F, Fe, Zn, Cu, As, Al, Cr, U y Cd mediante procesos de co-precipitación y/o adsorción. Además, el descenso en la concentración de algunos metales como Fe y Cu podría ser también atribuido a la precipitación de oxihidróxidos (*e.g.* goethita [FeO(OH)], lepidocrocita [FeO(OH)], akaganeita [Fe(OH)<sub>2.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>] y spertiniita [Cu(OH)<sub>2</sub>], sobresaturados en las aguas resultantes del tratamiento alcalino según PHREEQC. Además, según este código geoquímico, las solucio-

nes resultantes del tratamiento alcalino con el sistema DAS-Ca(OH)<sub>2</sub> estuvieron sobresaturadas con respecto a brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>]. Por otro lado, la disminución en la concentración inicial de F podría estar también relacionada con la precipitación de fluorita, sobresaturada según el código PHREEQC. Con respecto al SO<sub>4</sub>, el yeso [CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] estuvo sobresaturado durante todo el tratamiento alcalino. Finalmente, las soluciones procedentes del sistema DAS mostraron sobresaturación con respecto a calcita [CaCO<sub>3</sub>].

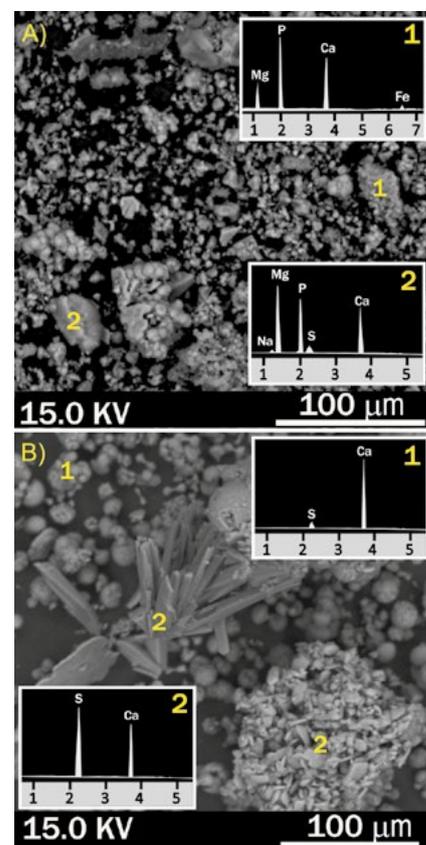
**Caracterización mineralógica**

El análisis mineralógico realizado por DRX a los residuos sólidos de la columna reactiva DAS, mostró que la portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>], reactivo inicial aun sin reaccionar, fue la fase dominante en todas las muestras sólidas tomadas a lo largo de la columna (Fig. 4). Por otra parte, los sólidos neoformados estuvieron constituidos principalmente por brushita [CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] y yeso (Fig. 4). Además, diferentes fases alcalinas como calcita y brucita fueron identificadas mediante DRX. La precipitación de estas dos fases fue sugerida por la modelización termodinámica. Por un lado, la alta concentración de grupos OH procedentes del reactivo alcalino (*i.e.* Ca(OH)<sub>2</sub>) y el Mg procedente de los lixiviados de fosfoyesos debe favorecer la precipitación de brucita. Por otro lado, la calcita probablemente se originó a partir de la disolución de CO<sub>2</sub> atmosférico en soluciones con altos valores de pH y ricas en Ca. Con respecto a los precipitados neoformados en el vaso de decantación, los patrones de DRX mostraron la presencia de calcita y yeso (Fig. 4).



**Fig. 4. Espectro de DRX de los residuos sólidos generados en el sistema de tratamiento alcalino. Ver figura en color en la web.**  
*Fig. 4. XRD spectra of solid wastes generated in the alkaline treatment system. See color figure in the web.*

Un análisis adicional de los sólidos recogidos en la columna DAS mediante EPMA reveló la presencia de agregados granulares compuestos principalmente por P, Ca, Mg y S (Fig. 5A), lo que sugiere la precipitación de brushita, brucita y yeso. Por otro lado, el estudio mineralógico realizado a los sólidos precipitados en el vaso de decantación mediante EPMA mostró agregados granulares sub-redondeados constituidos principalmente por Ca (Fig. 5B), indicativo de calcita. Además, las imágenes de EPMA mostraron la existencia de agregados tabulares químicamente compuestos por S y Ca, característicos del yeso.



**Fig. 5. Imágenes EPMA y espectros WDS de los residuos sólidos generados en la columna DAS (a) y en el vaso de decantación (b). Ver figura en color en la web.**

*Fig.5. EPMA images and WDS spectra of the solid wastes generated in the DAS column (a) and in the decantation vessel (b). See color figure in the web.*

**Evaluación de peligrosidad y gestión de los residuos sólidos originados durante el tratamiento alcalino**

Los sólidos recogidos en la columna DAS después del tratamiento fueron sometidos al test de lixiviación EN-12457-2 de la Unión Europea. Según este test de lixiviación estándar, la peligrosidad de es-

tos residuos decrece en profundidad. De este modo, los residuos sólidos retenidos en los primeros 5 cm deben ser considerados como residuos peligrosos, debido a que la concentración lixiviada de  $\text{SO}_4$  (24508 mg/kg) excede los límites para ser almacenado en otro tipo de vertedero. En cuanto a los sólidos recogidos a profundidades entre los 5 y 10 cm deben ser depositados en vertederos para residuos no peligrosos, puesto que las concentraciones lixiviadas de  $\text{SO}_4$  (11050 mg/kg) y Sb (0.12 mg/kg) exceden los valores límites para su clasificación como un residuo inerte. Con respecto a las muestras sólidas tomadas a profundidades de 10 a 20 cm, estos sólidos son clasificados como residuos inertes.

## Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue desarrollar un sistema de tratamiento eficaz y sostenible para lixiviados ácidos procedentes de balsas de fosfoyesos. Los resultados obtenidos en este estudio prueban la eficacia de la tecnología pasiva DAS en este tipo de aguas, reduciendo significativamente la carga contaminante de los lixiviados. El tratamiento alcalino permite la retirada de la totalidad de  $\text{PO}_4$ , F, Fe, Zn, Al, Cr, U y As en solución. No obstante, el sistema de tratamiento DAS no fue tan efectivo para el Cu (valores promedio de eliminación del 73%) y  $\text{SO}_4$  (45%). Las evidencias mineralógicas señalan que la precipitación de brushita y yeso podría estar controlando la solubilidad de estos contaminantes.

Sin embargo, el tratamiento generaría también residuos sólidos cuya peligrosidad habría que evaluar. De acuerdo con la legislación europea, la peligrosidad de

los residuos del tratamiento decrecería en profundidad, debido principalmente a la lixiviación de  $\text{SO}_4$  y en menor medida Sb, de la siguiente manera: < 5 cm, residuos peligrosos; 5-10 cm, residuos no peligrosos, y > 10 cm, residuos inertes.

En general, este estudio constituye la base de un tratamiento sostenible para los lixiviados ácidos originados en la industria de los fertilizantes fosfatados. El tratamiento propuesto podría aplicarse en otras áreas del mundo que sufren las implicaciones ambientales de un residuo tan peligroso, provocando un impacto significativo y positivo en la industria de fertilizantes y especialmente en la sociedad, que comúnmente asume las responsabilidades ambientales de las actividades industriales.

## Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por los proyectos del Ministerio Español de Economía y Competitividad CAPOTE (MINECO; CGL2017-86050-R) y VALOREY (MINECO; RTI2018-101276-J-I00). Los autores también agradecen 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". Nos gustaría también dar las gracias a Aitor Cambeses (Editor adjunto) y a Annika Parviainen y Carlos Ayora (revisores) por las correcciones y comentarios aportados, los cuales nos han ayudado a mejorar la calidad del manuscrito original.

## Referencias

Ayora, C., Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Carrera, J. y Nieto, J.M. (2013). *Environmental Science and Pollution Re-*

*search*, 20(11), 7837-7853.

EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills. *Official Journal L*. 011, 16/01/2003. pp. 0027-0049.

EN 12457-2, 2002. Characterization of Waste, Compliance Test for Leaching of Granular Wastes Materials and Sludges, Part 2: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 l/kg-1 for Materials with Particle Size Below 4 mm (without or with Size Reduction). European Committee of Standardization, p. 28 CEN/TC 292,12/02.

Lottermoser, B.G. (2010). In: *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (third ed. Springer-Verlag). Berlin, Heidelberg.

Macías, F., Cánovas, C.R., Cruz-Hernández, P., Carrero, S., Asta, M.P., Nieto, J.M. y Pérez-López, R. (2017). *Journal of Hazardous Materials*, 331, 99-108.

Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C.R., Papaslioti, E.M. y Basallote, M.D. (2019). *Science of the Total Environment*, 660, 395-405.

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.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (2005). PHREEQC-2 Version 2.12: a Hydrochemical Transport Model.

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.

Rutherford, P.M., Dudas, M.J. y Samek, R.A. (1994). *Science of the Total Environment*, 149, 1-38.

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J. y Lopez-Delgado, A. (2009). *Journal Environmental Management*, 90, 2377-2386.