

Movilidad de contaminantes en fosfoyesos de la industria de fertilizantes de Huelva (SO España)

Mobility of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain)

María Santisteban ⁽¹⁾, Rafael Pérez-López ^(1,2) y José Miguel Nieto ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Campus 'El Carmen' s/n, 21071, Huelva.

⁽²⁾ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA - CSIC, Jordi Girona 18, 08034, Barcelona. rafael.perez@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

The dynamic of trace elements from phosphate rock ore to the environment in a phosphoric acid plant located in SW Spain and the impact of phosphogypsum wastes were investigated through total digestion and BCR-sequential extraction. Based on those concentrations that are likely to be most readily mobile in the environment, phosphogypsum acts as a higher emission source of contaminants than the original rock. About 100 million tonnes of phosphogypsum are stack-piled in a dump of 1200 ha over salt-marshes of an estuary formed by the confluence of the Tinto and Odiel rivers. Phosphogypsum capacity as a source of mobile contaminants in three environmental scenarios (water leaching, exposure to oxidising and reducing conditions) was quantified by combining sequential extraction and waste mass. The amounts of mobile contaminants that could be released for every tonne of phosphogypsum are approximately $7 \cdot 10^2$ g Sr, $1.1 \cdot 10^2$ g Fe, 55 g Y, 30 g Ce, 12 g Cr, 11 g Ti, 5 g Zn, 4 g each of Cu and Pb, 3 g each of V and Cd, 2 g each of As and Ni, and 1 g U. Multiplying these amounts by 100 Mt, it is possible to calculate risk assessments of phosphogypsum for estuarine zones.

Key words: Phosphogypsum; phosphate rock; element transfer factor; estuary pollution.

Geogaceta, 48 (2010), 115-118
ISSN: 0213-683X

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2010
Fecha de revisión: 21 de abril de 2010
Fecha de aceptación: 28 de mayo de 2010

Introducción

El fosfoyeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es un residuo que resulta del procesado de roca fosfatada para la producción de fertilizantes fosfatados a través de un tratamiento químico con ácido sulfúrico. Las rocas fosfatadas contienen altas concentraciones de impurezas, las cuales, durante el proceso industrial, pasan bien al fertilizante fosfatado o bien al residuo generado. Estas impurezas son tóxicas para la salud humana, y por ello solamente el 15% de la producción mundial de fosfoyeso se recicla. El 85% restante se deposita en grandes superficies causando enormes problemas ambientales (IFA, 1998).

En España, la producción de ácido fosfórico, y por tanto de fosfoyeso, se restringe a un gran complejo industrial situado en la ciudad de Huelva, en la confluencia entre los ríos Tinto y Odiel, una zona estuarina de marismas saladas con un alto valor ecológico conocida como Estuario de la Ría de Huelva.

En el complejo industrial de Huelva, la roca fosfatada que normal-

mente procesan procede de Marruecos. Aprox. 3 Mt de fosfoyesos se producen cada año y se depositan en una balsa situada a menos de 1 km de la ciudad, en el margen derecho del río Tinto. La balsa contiene unos 100 Mt de fosfoyesos, ocupa una superficie de 1200 ha y está situada en el prisma de marea del estuario. De este modo, los efluentes de la lixiviación de la balsa pueden afectar a zonas alejadas de los ríos como resultado de la acción mareal (Bolívar *et al.*, 2002).

Por tanto, es de gran importancia determinar el riesgo potencial de contami-

nación de la balsa de fosfoyeso y establecer un futuro y apropiado plan de gestión ambiental. El objetivo de este trabajo es determinar la dinámica de las principales impurezas tóxicas contenidas en la roca fosfatada y que se liberan durante el proceso de producción de fertilizantes en Huelva. Para ello, se pretende describir: (a) la transferencia de contaminantes, así como los cambios en el grado de movilidad, desde la roca fosfatada al fosfoyeso, y (b) el riesgo potencial de contaminación a escala regional de la balsa de fosfoyesos al medioambiente circundante.

FRACCIÓN	FASES SÓLIDAS	Extractante (1 g de sólido seco)	Tiempo de agitación y temperatura
F1	Soluble en agua/ácido e intercambiable	40 mL de 0.11 M CH_3COOH	16 h a TA
F2	Reducible	40 mL de 0.5 M $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ (pH 2)	16 h a TA
F3	Oxidable	10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2) + 10 mL de 8.8 M H_2O_2 (pH 2) en frío, añadir 50 mL de 1 M NH_4OAc (pH 2)	1 h a TA y 1 h a 85 °C; 1 h a 85 °C; y 16 h a TA
R	Residual ^a	10 mL de aqua regia 3:1 (12 M HCl + 15.8 M HNO_3)	Calentamiento hasta sequedad

^a La digestión del residuo no es un paso del protocolo BCR. TA: temperatura ambiente

Tabla I.- Extracción secuencial BCR usada para la especiación de elementos metálicos.

Table I.- The BCR-sequential extraction used for speciation of metallic elements.

	pH	ELEMENTOS METÁLICOS (mg/kg)																
		P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	As	Cd	Ce	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Ti	U	V	Y	Zn
RF	6.95	26.4	0.73	40.9	14.7	11.0	44.0	227	27.1	1706	36.0	11.0	536	77.0	99.0	209	198	197
FY (M)	3.49	0.70	31.4	29.8	2.49	1.93	37.2	10.9	4.92	239	1.46	4.46	532	11.7	7.45	5.18	122	5.63
(DE)	0.86	0.26	0.5	5.9	3.92	0.58	22.3	6.8	3.32	71	0.71	3.20	56	3.4	3.74	3.88	15	4.73

Tabla II.- Compilación de pH y análisis total de la roca fosfatada (RF) y los fosfoyesos (FY; media (M) y desviación estándar (DE) de n=6).

Table II.- Compilation of pH and total analysis in phosphate rock (RF) and phosphogypsums (FY; mean (M) and standard deviation (DE) for n=6).

Materiales y métodos

Recogida y preparación de muestras.- En este estudio, se seleccionaron seis muestras representativas de la balsa de fosfoyeso (Fig. 1), junto con una muestra representativa de la roca fosfatada. En el laboratorio, los materiales fueron molidos, secados a 40 °C, homogeneizados y tamizados (< 2 mm).

Determinación del pH.- El pH se determinó en la solución resultante de agitar durante 1 h las muestras con agua destilada en una proporción sólido:agua de 1 a 2.5.

Análisis de elementos totales.- La concentración total de elementos se determinó mediante la adición de 10 ml de agua regia (mezcla de 12 mol l⁻¹ HCl y 15.8 mol l⁻¹ HNO₃ en una relación 3:1) a 1 g de muestra en reactores de Teflón. Los reactores se colocaron durante 20 h en una cabina de gases, y después se calentaron a 100 °C en una placa calefactora durante 1 h.

Método de extracción secuencial.- El grado de movilidad de los contaminantes en las muestras se estudió aplicando el procedimiento de extracción secuencial BCR (Tabla I; Sahuquillo *et al.*, 1999). La peligrosidad de un material depende directamente de su capacidad para liberar los metales tóxicos. La fracción 1 está compuesta de metales intercambiables y solubles

en agua o en condiciones ligeramente ácidas. Esta es la fracción más móvil en las muestras y, por tanto, la más peligrosa y biodisponible para el medioambiente. Las fracciones 2 y 3 pueden también ser una amenaza dependiendo de las condiciones ambientales. La fracción 2 representa los metales ligados a los óxidos y que pueden ser liberados si las condiciones cambian de óxicas a anóxicas. La fracción 3 está compuesta por aquellos metales ligados a los compuestos orgánicos y sulfuros y que se pueden liberar bajo condiciones oxidantes. La suma de los tres pasos de la extracción secuencial corresponde al contenido total de metales asociados a la fracción móvil. La fracción no móvil o fracción 4 corresponde con aquellos metales asociados fuertemente a las estructuras cristalinas de los minerales, y que por tanto, es poco probable que se liberen, a menos que existan condiciones de meteorización extremas.

Resultados

Caracterización geoquímica.- La tabla II resume los valores de pH y el contenido total de P, S, Ca y elementos metálicos (EMs) analizados en la roca fosfatada y los fosfoyesos. Los resultados muestran diferencias significativas entre la roca madre y el residuo respecto a su caracterización geoquímica. El valor de pH de la roca fosfatada está muy cercano a la

neutralidad (6.95). Sin embargo, después de digerir la roca fosfatada con ácido sulfúrico, el pH del fosfoyeso resultó ácido con un valor promedio de 3.49.

La roca fosfatada posee una concentración de P₂O₅ y CaO de 26.4 y 40.9 wt%, respectivamente. Esto es debido a que el apatito es el mineral principal. Mientras que S (31.4 wt% de SO₃) y Ca (29.8 wt% de CaO) dominan la composición del fosfoyeso debido a que más del 90% de este residuo es yeso. El contenido total de EMs en la roca fosfatada es mucho más alto que en el fosfoyeso (Tabla II).

Datos de la extracción secuencial.- En la tabla III se muestra el contenido extraído en la roca fosfatada y en los fosfoyesos en cada paso de la extracción secuencial. En la roca fosfatada, las concentraciones de EMs en la fracción móvil se encuentran en el orden siguiente: Cd (33%) > Cu (26%) > Sr (21%) > Zn (8%) > Ni (5%), y 0% para los elementos restantes. Esta fracción se refiere a la fracción biodisponible (soluble en agua, es decir, F1) y a la fracción reducible (asociada a óxidos, es decir, F2), puesto que no hay EMs en la fracción oxidable (asociada a materia orgánica y sulfuros, es decir, F3). El contenido total de Cu y Ni de la fracción móvil se libera en la fracción biodisponible, y por tanto, la más peligrosa para el medioambiente. Asimismo, el porcentaje de Sr, Cd y Zn libera-

		ELEMENTOS METÁLICOS (mg/kg)													
		As	Cd	Ce	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Ti	U	V	Y	Zn
RF	F1	0.00	0.73	0.00	0.00	6.97	0.00	1.83	0.00	62.4	0.00	0.00	0.00	0.00	10.6
	F2	0.00	2.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	47.7	0.00	0.00	0.00	0.00	4.77	
	F3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	R	14.7	7.34	44.0	227	20.2	1706	34.1	11.0	426	77.0	99.0	209	198	181
FY	F1	2.19±3.39	0.64±0.55	1.46±1.48	1.66±2.07	0.73±1.16	29.3±24.3	0.61±0.65	0.13±0.33	60.0±7.8	1.33±0.41	0.80±1.19	2.12±3.70	1.26±1.65	3.59±4.85
	F2	0.00±0.00	0.59±0.11	6.84±3.72	2.30±2.24	0.00±0.00	41.9±35.3	0.04±0.10	0.16±0.25	175±22	2.05±0.65	0.00±0.00	0.33±0.41	14.8±9.8	0.05±0.12
	F3	0.00±0.00	1.44±0.19	18.1±8.0	7.97±4.25	3.30±3.33	41.3±9.5	0.95±0.51	3.39±2.52	460±74	7.73±1.63	0.00±0.00	0.89±1.05	38.5±15.9	1.65±0.53
	R	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	126±76	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	6.65±3.14	1.71±1.34	67.2±40.3

Tabla III.- Resultados obtenidos en la extracción secuencial BCR para la roca fosfatada (RF) y los fosfoyesos (FY; media ± desviación estándar de n=6).

Table III.- Results obtained for BCR sequential extraction for phosphate rock (RF) and phosphogypsums (FY; mean ± standard deviation for n=6).

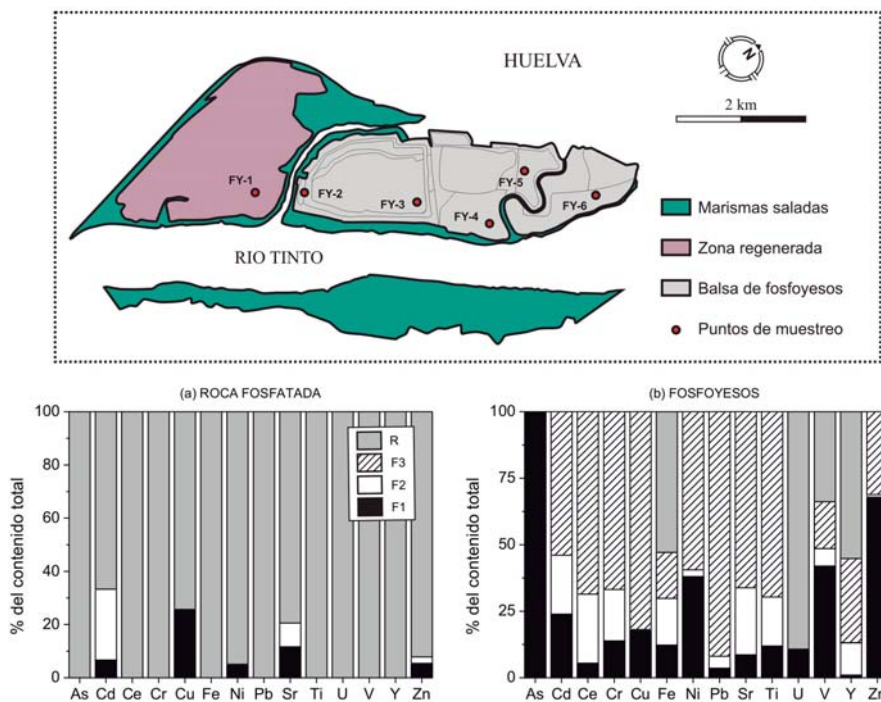


Fig. 1.- Porcentaje de elementos metálicos extraídos en cada paso de la extracción secuencial para (a) la roca fosfatada y (b) los fosfoyesos (promedio de las seis muestras).

Fig. 1.- Percentage of metallic elements extracted in each step of the sequential extraction procedure for (a) phosphate rock and (b) phosphogypsums (average of six samples).

do en la fracción biodisponible con respecto al total es 12, 7 y 5%, respectivamente. Existen contenidos significativos de Cd (27%), Sr (9%) y Zn (2%) que se lixivian en la fracción reducible (F2). Finalmente, el contenido total de As, Ce, Cr, Fe, Pb, Ti, V, Y y U se asocia fuertemente a las estructuras cristalinas (fracción residual, es decir, F4), y por tanto, no se libera en solución (Fig. 1).

En el fosfoyeso, el contenido medio de EMs en la fracción móvil es del 100%, exceptuando V (66%), Fe (47%), Y (45%) y U (11%). Por tanto, los elementos de la fracción no móvil son U (89%), Y (55%), Fe (53%) y V (34%). La fracción más tóxica para el ambiente, es decir, la fracción biodisponible se compone de As (100%), Zn (68%), V (42%), Ni (38%), Cd (24%), Cu (18%), Cr (14%), Fe = Ti (12%), U (11%), Sr (9%), Ce (6%), Pb (4%) e Y (1%). Asimismo, este residuo presenta altos contenidos de Ce (26%), Sr (25%), Cd (22%), Cr (19%), Fe = Ti (18%) e Y (12%) asociados a la fracción reducible, así como altos contenidos de EMs en la fracción oxidable: Pb (92%) > Cu (82%) > Ti (70%) > Ce (69%) > Cr (67%) > Sr (66%) > Ni (59%) > Cd (54%) > Y (32%) > Zn (31%) > V (18%) > Fe (17%) (Fig. 1).

Discusión

Dinámica de contaminantes desde la roca fosfatada al fosfoyeso.- Para evaluar la transferencia de EMs entre la roca madre y el residuo, se calculó un factor de transferencia de metales (FTM) como el cociente entre el total de metales en el fosfoyeso y en la roca fosfórica. El valor de FTM fue corregido considerando que 1 g de roca fosfórica genera 1.5 g de fosfoyeso. Los valores de FTM fueron bajos, oscilando entre 2 y 12%, excepto para Sr (66%), Ce (56%), Y (41%) y Pb (27%). Estos resultados indican que la roca fosfórica, debido a un mayor contenido de impurezas tóxicas, puede resultar un material más peligroso que el fosfoyeso. Sin embargo, el potencial real de contaminación no depende del contenido total de metales sino del contenido de metales móviles.

Al atacar con ácido sulfúrico la roca fosfatada se producen los siguientes cambios en el estado de movilidad de los EMs: (1) la mayoría de los EMs pasan de estar fuertemente asociado a la estructura cristalina de los minerales fosfatados de la roca madre a estar presentes en la fracción móvil del residuo fosfoyeso; (2) dentro de la fracción móvil, el fosfoyeso presenta mayores concentraciones relativas

y absolutas de EMs que la roca fosfatada; (3) la mayoría de los EMs móviles en el fosfoyeso están enlazados a la fracción oxidable, a diferencia de la roca fosfatada, que no contiene EMs asociados a esta fracción; y (4) los EMs asociados a la fracción oxidable en el fosfoyeso están contenidos en materia orgánica y precipitados de sulfuros metálicos que se originan bajo condiciones reductoras en la balsa (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2002).

Por consiguiente, sería crucial también definir la transferencia de EMs entre la roca madre fosfatada y el residuo fosfoyeso usando solamente la fracción móvil (factor de transferencia de metales móviles, FTMV). Excepto Ni, Cd, Cu y Zn, la fracción móvil de los EMs restantes presenta un contenido más alto en el fosfoyeso que en la roca fosfatada (FTMV > 100%). De hecho, el contenido móvil de As, Ce, Cr, Fe, Pb, Ti, U, V e Y es prácticamente nulo, o al menos está por debajo del límite de detección en la roca fosfatada. Sin embargo, una parte de estos elementos está asociada a la fracción móvil en el fosfoyeso. Así, asumir que el fosfoyeso es relativamente inerte en comparación con la roca fosfatada debido a la baja transferencia de metales totales sería totalmente erróneo. La concentración total de la suma de todos los EMs móviles en el fosfoyeso es aprox. 9 veces más elevada que en la roca fosfatada. Por tanto, el sub-producto de yeso supone una mayor amenaza al medioambiente circundante que la roca fosfatada de la cual procede.

Dinámica de contaminantes del fosfoyeso al medioambiente.- La balsa de fosfoyeso se encuentra expuesta a condiciones de meteorización. El clima regional mediterráneo presenta inviernos lluviosos y veranos secos y cálidos. Esto significa que las fracciones potencialmente más contaminantes para el medioambiente en los fosfoyesos son la biodisponible y la oxidable. En periodos lluviosos, los EMs asociados a la fracción biodisponible, formada por sales evaporíticas sulfatadas y fosfatadas solubles en agua de lluvia, se liberan en solución. Por lo contrario, en periodos cálidos, la alta porosidad de los residuos favorece la entrada continua de oxígeno atmosférico y la liberación de EMs asociados a la materia orgánica y a los sulfuros (fracción oxidable) principalmente en la zona superficial de la balsa. Estos EMs son retenidos otra vez por la precipitación de sales evaporíticas, las cuales se lixiviarán posteriormente con las precipitaciones del otoño, ya que los periodos cálidos son también secos.

Balsa de fosfoyesos (100 Mt)	Elementos metálicos (t)													
	As	Cd	Ce	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr	Ti	U	V	Y	Zn
Fracción soluble en agua	219	64	146	166	73	2932	61	13	6001	133	80	212	126	359
Fracción reducible	0	59	684	230	0	4187	4	16	17541	205	0	33	1478	5
Fracción oxidable	0	144	1812	797	330	4134	95	339	46044	773	0	89	3854	165
IMPACTO TOTAL	219	266	2642	1193	403	11254	160	368	69586	1110	80	335	5457	529

Tabla IV.- Cantidades totales de elementos metálicos asociados a las fracciones bio-disponible, reducible y oxidable en la balsa de fosfoyeso calculadas en base a los resultados medios absolutos de la extracción secuencial (Tabla III) y la masa total de residuo (aprox. 100 Mt).

Table IV.- Total amounts of metallic elements bound to bio-available, reducible and oxidizable fractions in phosphogypsum stack calculated based on both absolute mean results of the sequential extraction (Table III) and mass total of waste (ca. 100 Mt).

La precipitación y redisolución de sales eflorescentes formadas directamente por la oxidación de la fracción oxidable se repite estacionalmente, causando una auto-alimentación y liberación anual de la fracción biodisponible. Así, la contaminación está asegurada cada año.

Los efluentes de la lixiviación del fosfoyeso presentan altas concentraciones de estos EMs, pero también de partículas «móviles». En el estuario de Huelva es común la existencia de ambientes reductores que favorecen la precipitación de piritita diagenética (Monterde, 2004), y en consecuencia, la liberación de EMs asociados a los óxidos de las partículas de fosfoyeso (fracción reducible). Además, en las zonas más profundas de la balsa con estancamiento o bajo flujo, el agua llega a ser anóxica, lo cual también provoca la liberación de los metales asociados a esta fracción.

La capacidad de la balsa como reservorio y fuente de contaminantes móviles en 3 escenarios ambientales (exposición total del residuo a agua, condiciones oxidantes y condiciones reductoras) puede cuantificarse multiplicando la cantidad media absoluta de cada contaminante liberado para todas las muestras (Tabla III) por la masa total del residuo (aprox. 100 Mt) que amenaza a los sistemas ambientales circundantes (Tabla IV). Esto ofrecería una aproximación del potencial de contaminación de la balsa a escala regional.

El total de contaminantes móviles presentes en los 100 Mt de fosfoyesos que se liberarían gradualmente al Estuario de Huelva por lixiviación sería: $7 \cdot 10^4$ t Sr, $1.1 \cdot 10^4$ t Fe, $5 \cdot 10^3$ t Y, $3 \cdot 10^3$ t Ce, $1.2 \cdot 10^3$ t Cr, $1.1 \cdot 10^3$ t Ti, $5 \cdot 10^2$ t Zn, $4 \cdot 10^2$ t Cu y Pb, $3 \cdot 10^2$ t V y Cd, $2 \cdot 10^2$ t As,

$1.6 \cdot 10^2$ t Ni y 80 t U (Tabla IV). Estos contaminantes podrían también liberarse de repente si se produce el colapso de la balsa y el vertido del residuo. Si bien, la ruptura de la balsa no sería una idea demasiado descabellada. Estudios geotécnicos sobre la estabilidad de la pila muestran coeficientes de seguridad aceptables, aunque el sustrato fangoso podría causar asentamientos diferenciales aumentando el riesgo de colapso (Ramos, 2007). De hecho, el 31 de Diciembre de 1998 una fuerte tormenta sacudió la ciudad de Huelva y generó olas de varios metros de altura que causaron el derrumbe de uno de los módulos de la balsa de fosfoyesos. Como resultado, 50000 m³ de aguas ácidas y ricas en metales se vertieron al Estuario de Huelva.

Conclusiones

Análisis total y extracción secuencial se realizaron en roca fosfatada y fosfoyeso para: (1) determinar la dinámica de contaminantes desde la roca madre al residuo durante la producción de ácido fosfórico y (2) evaluar el impacto ambiental negativo causado por las impurezas móviles. Las principales conclusiones son:

- 1) Basado en el análisis total, entre el 2 y 12% de la mayoría de las impurezas de la roca fosfatada se transfieren al fosfoyeso.
- 2) Mientras que la roca fosfatada contiene los elementos trazas fuertemente asociados a las estructuras cristalinas minerales, el fosfoyeso tiene un mayor potencial de contaminación ya que las impurezas están asociadas a la fracción móvil.

- 3) El riesgo de los fosfoyesos se debe a que la balsa no es estanca y su lixiviación, junto con colapsos parciales durante tormentas, alcanzan el Estuario de Huelva. Las cantidades totales de metales móviles que podrían liberarse en el caso de total exposición por un hipotético colapso de la balsa se muestran en la tabla IV.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología a través de los proyectos CTM2007-66724-C02/TECNO y CGL2010-21956-C02.

Referencias

- Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L. y Vaca, F. (2002). *Environ. Int.* 27, 639-645.
- Carbonell-Barrachina, A., DeLaune, R.D. y Jugsujinda, A. (2002). *Waste Manage.* 22, 657-665.
- IFA (1998). *The fertilizer industry's manufacturing process and environmental issue*. Report 28, UN Publications, Paris.
- Monterde, J.R. (2004). *Ambientes sedimentarios y morfología de la piritita diagenética temprana en los sedimentos recientes de la Ría de Huelva (S.O. España)*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva. 291 p.
- Ramos, J.L., 2007. *Profundización en el diagnóstico de la situación ambiental del entorno de la ría de Huelva*. Junta de Andalucía y Consejo Superior de Investigación Científicas. 80 p.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M. y Ure, A.M. (1999). *Anal. Chim. Acta.* 382, 317-327.