

Estudio de la movilidad de contaminantes del depósito de fosfoyesos de Huelva

Study of the mobility of pollutants from the Huelva phosphogypsum stacks

Francisco Macías^{1,2}, Pablo Cruz-Hernández¹, Sergio Carrero¹ y José Miguel Nieto^{1,2}

¹ Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071 Huelva, España. pablo.cruz@dgeo.uhu.es; sergio.carrero@dgeo.uhu.es

² Research Center on Natural Resources, Health and the Environment (RENSMA), University of Huelva, 21071 Huelva, Spain.

francisco.macias@dgeo.uhu.e; jmnieto@dgeo.uhu.es

ABSTRACT

Phosphogypsum is the main waste generated by the phosphate fertilizer industry. Despite the high level of pollutants found in phosphogypsum and the proximity of stacks to cities, there are no specific regulations for the management of this waste. This study addresses this issue by applying to phosphogypsum, from a fertilizer plant in Huelva (SW Spain), the leaching tests proposed by the current European and US environmental regulations for wastes management and classification. Two main conclusions were obtained: 1) the anomalous metal and metalloid concentrations (e.g. As, Fe, Pb, Sb, Mn, V and Cu) and higher mobility observed in the Huelva phosphogypsum compared to other stacks worldwide, and 2) the discrepancies observed between EU and US regulations dealing with hazardousness classification of these materials.

Key-words: Phosphogypsum, leaching tests, hazardousness classification.

RESUMEN

El fosfoyeso es el principal residuo generado por la industria de los fertilizantes fosfatados. A pesar de los altos niveles de contaminantes que suele contener y la proximidad de las balsas a las ciudades no hay regulaciones específicas para la gestión de estos residuos. Este estudio aplica a los fosfoyesos de Huelva (SO España) los protocolos de lixiviación propuestos por las actuales normativas de Europa y Estados Unidos para la gestión y clasificación de residuos. Dos conclusiones han sido obtenidas: 1) las anómalas concentraciones de metales y metaloides (As, Fe, Pb, Sb, Mn, V y Cu) y la alta movilidad de éstos, en el fosfoyeso de Huelva comparado con otros del mundo, y 2) las discrepancias entre las normativas de Europa y Estados Unidos a la hora de clasificar estos residuos.

Palabras clave: Fosfoyeso, test de lixiviación, clasificación de peligrosidad.

Geogaceta, 62 (2017), 107-110
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 1 de febrero de 2017
Revisión: 21 de marzo de 2017
Aceptación: 26 de abril 2017

Introducción

Para mantener los actuales niveles de producción agrícola en el mundo es básica la obtención de fertilizantes fosfatados. Éstos son elaborados a partir de ácido fosfórico, el cual se obtiene por la digestión de rocas fosfóricas con ácido sulfúrico. Este proceso conlleva la generación de un subproducto residual: el fosfoyeso. Por cada tonelada de ácido fosfórico se generan 5 toneladas de fosfoyeso, cuya producción anual se estima en alrededor de 280 millones de toneladas al año (Tayibi *et al.*, 2009).

La composición química del fosfoyeso depende de la roca fosfórica usada, de la pureza del ácido utilizado y del comportamiento de las impurezas contenidas en ambos durante el proceso (Lottermoser,

2010). Este residuo es fundamentalmente yeso, pero contiene ácidos fosfórico, sulfúrico y fluorhídrico, metales y metaloides tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Zn, etc.), además de los radionúclidos U o Th, siendo dominante uno u otro en función del origen de la mena (Otero *et al.*, 2005). Debido a estas impurezas, solo el 15% del fosfoyeso mundial se recicla, el resto se deposita en grandes balsas cercanas a la planta. Sin embargo, a pesar del alto contenido en contaminantes, no hay regulaciones específicas para gestionar este tipo de residuos, no suelen utilizarse tests de lixiviación normalizados para su clasificación, y no se conoce correctamente su comportamiento ante posibles agentes meteorizantes.

En este trabajo se han aplicado al fosfoyeso de Huelva los tests de lixiviación pro-

puestos por las normativas europea (EN 12457-2, 2002) y norteamericana (US EPA, 1998) para la gestión y clasificación de residuos. Los resultados obtenidos se han comparado con otros residuos a nivel mundial y con el único caso publicado que aplica los mismos tests de lixiviación, el depósito gigante de Mulberry (Florida, EEUU).

El depósito de fosfoyesos de Huelva

En las balsas de fosfoyeso de Huelva hay almacenadas unas 100 Mt de este residuo subdivididas en 4 zonas (Fig. 1). Las zonas 1 y 4 están actualmente restauradas mediante cubiertas secas, mientras que las zonas 2 y 3 siguen expuestas. En todas las zonas existen descargas de aguas contami-

nadas a pesar de la restauración (Pérez-López *et al.*, 2016). Existen dos circunstancias excepcionales en las balsas de Huelva que la diferencian del resto de la mayoría de casos conocidos: 1) el fosfoyeso fue depositado sobre la marisma del estuario del Río Tinto sin ningún tipo de aislamiento, y 2) está localizado sobre el prisma mareal del estuario. Según el perfil redox observado, la parte superficial de los fosfoyesos de Huelva está sometida a meteorización por agua de lluvia en condiciones oxidantes (al menos en las zonas 2 y 3), mientras que la parte más profunda está sometida a condiciones reductoras por el contacto directo con el suelo de la marisma.

Materiales y métodos

Muestreo y análisis

Las muestras de fosfoyeso fueron obtenidas mediante un sondeo en la zona 3 (Fig. 1). Las muestras superficiales corresponden a la zona no saturada de la balsa, y el resto a la zona saturada. La muestra más profunda representa el contacto directo entre el residuo y el suelo de la marisma. La composición química de todas las muestras se obtuvo mediante digestión con agua-regia. Los protocolos de lixiviación se describen a continuación.

Protocolos de lixiviación

El test de lixiviación EN 12457-2 de la UE (EN 12457-2, 2002) evalúa la idoneidad de un residuo para ser aceptado en diferentes tipos de vertederos. Los resultados son comparados con valores límite establecidos por la UE (EC Decision, 2003) para aceptar el residuo en vertederos de residuos inertes, no-peligrosos o peligrosos. El test utiliza agua destilada, con lo que nos permite estimar la potencial liberación de contaminantes por agua de lluvia.

El test de lixiviación TCLP, método 1311 adoptado por la EPA de los EEUU (US EPA, 1998) clasifica residuos en peligrosos o no-peligrosos, e identifica si un residuo debe ser tratado previamente a su depósito en vertedero a partir de los límites "universal treatment standard" (UTS) (US EPA, 2017). El test utiliza un ácido orgánico (ácido acético), simulando el ambiente que actualmente encontramos en el fondo de los depósitos, donde contactan el fosfoyeso y los suelos de marismas ricos en materia orgánica.

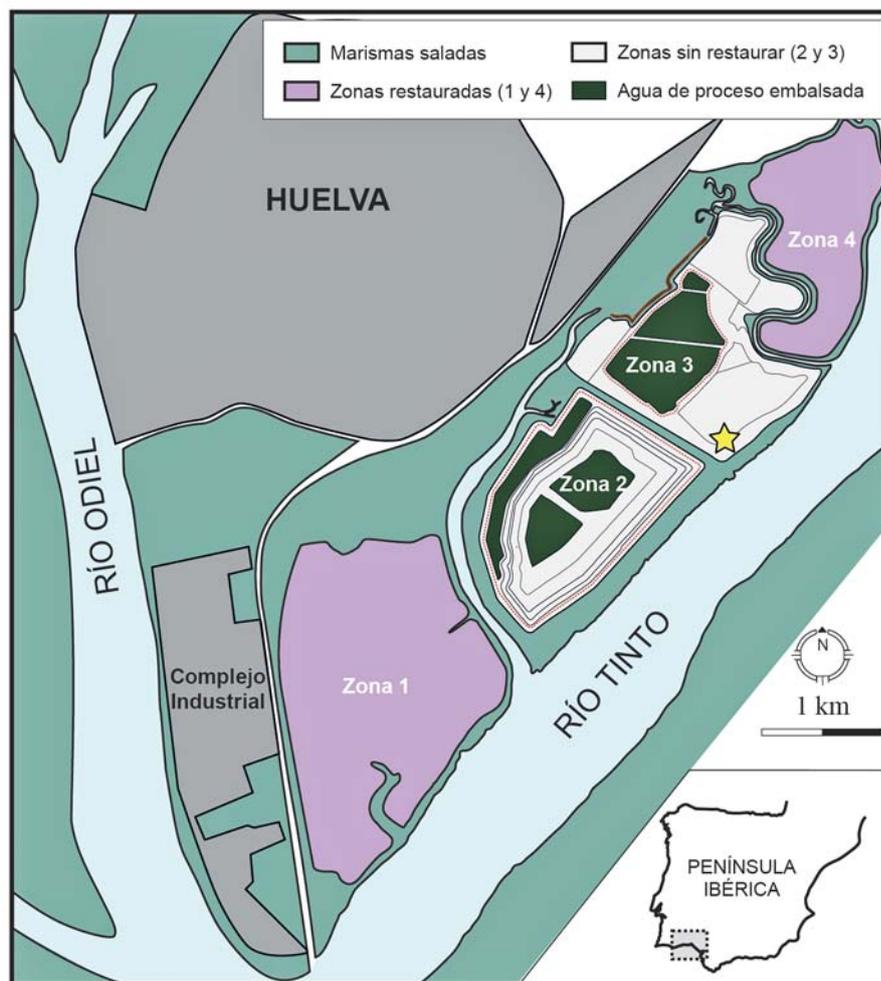


Fig. 1.- Mapa de localización de la balsa de fosfoyesos. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- Localization map of the phosphogypsum stacks. See color figure in the web.

Comparación con otros fosfoyesos del mundo

La composición química del fosfoyeso de Huelva ha sido comparada con otros fosfoyesos localizados en EEUU (Mostary, 2011; Luther *et al.*, 1993; Carbonell-Barrachina *et al.*, 2002); Brasil (Oliveira *et al.*, 2012; da Conceicao y Bonotto, 2006); Canadá (Rutherford *et al.*, 1995); Túnez (Choura *et al.*, 2015) y Jordán (Abad *et al.*, 2008).

Además, la existencia de datos disponibles de lixiviación mediante los tests EN 12457-2 y TCLP en Mulberry (EEUU) (Mostary, 2011) nos permite una comparación de la movilidad de contaminantes entre los diferentes fosfoyesos. Este depósito de fosfoyeso es uno de los 25 depósitos gigantes (60 m de altura, 2 km² de extensión) localizados en Florida, donde se genera hasta el 40% del fosfoyeso mundial.

Resultados y discusión

Composición química y comparación con otros fosfoyesos

El depósito de fosfoyeso de Huelva actúa como un acuífero antropogénico, con una zona no saturada (de 0 a 2 m) y otra zona saturada (de 2 m hasta el contacto con la marisma); esta última está sometida a un fuerte ambiente reductor, especialmente en el fondo por el contacto con la marisma.

Esta característica genera un gradiente químico en profundidad, que puede afectar a la movilidad de los contaminantes. Como se puede observar en la figura 2 los elementos analizados alcanzan su mayor concentración en el fondo, esto se debe a procesos de sulfato-reducción que favorecen la precipitación de sulfuros.

La composición química de estas zonas identificadas en profundidad en el fosfoyeso de Huelva ha sido comparada con otros fosfoyesos del mundo (Fig. 2). Como se puede

observar las zonas no-saturada y saturada del fosfoyeso de Huelva presentan el mismo rango de concentración para la mayoría de los elementos analizados; a excepción del fondo de la balsa de Huelva donde hay un enriquecimiento en Cu, Pb, V, Co y Ni (además de Fe, Sb, Mn y Cr, no mostrados en la figura). Sin embargo, la característica más llamativa es la elevada concentración de As en todo el perfil de meteorización (Fig. 2), con uno o dos órdenes de magnitud mayor que el resto de fosfoyesos del mundo. El origen más probable de esta anómala concentración de As en el fosfoyeso de Huelva puede estar relacionado con la calidad del ácido sulfúrico utilizado en el proceso industrial, que se obtenía fundamentalmente de la tostación de pirita (Sainz, 2005) pro-

cedente de las minas de Tharsis. Esta pirita podía alcanzar valores superiores al 0,4% en As, que pudieron ser transferidos al fosfoyeso durante el ataque ácido de la roca fosfática.

Clasificación basada en normativas internacionales

Teniendo en cuenta la anómala concentración de As en todo el perfil y las altas concentraciones de metales y metaloides en el fondo en comparación con otros fosfoyesos a nivel mundial, es necesario realizar una clasificación de su peligrosidad. La tabla I muestra los límites establecidos por la normativa europea para depósito de residuos en vertederos (EC Decision, 2003) y los resultados del

test de lixiviación EN 12457-2 aplicado a los fosfoyesos de Huelva y Mulberry.

De acuerdo a estos resultados la zona no-saturada de Huelva debe considerarse como no peligrosa ya que Cd y sulfato exceden los límites para vertederos de residuos inertes (Tabla I). En cuanto a la zona saturada, la alta concentración de As lixiviado implica que debe considerarse como material peligroso, al igual que el fosfoyeso depositado en el fondo debido a la liberación de As y Cd (Tabla I). Por lo tanto, este material debería depositarse en un vertedero de tales características o estabilizarse para ser depositado en un vertedero de categoría inferior.

Por otro lado, el residuo de Mulberry se consideraría como no peligroso por la liberación de Cu, Mo, Ni y Zn (Tabla I). A diferencia de Huelva, As y Cd están por debajo del límite de detección en Mulberry. Respecto a la normativa de EEUU tanto el fosfoyeso de Huelva como el de Mulberry se clasificarían como no peligrosos pues ningún límite TCLP es superado (Tabla I). En el caso de Mulberry tampoco se supera ningún límite UTS, sin embargo el fosfoyeso depositado en el fondo de la balsa de Huelva supera el límite UTS para Cd, con lo que debería ser tratado previamente al depósito en vertedero según las normativas de EEUU. La mayoría de los elementos considerados por el test TCLP, principalmente los más tóxicos (As, Cd o Pb) se encuentran por debajo del límite de detección en Mulberry, sin embargo son liberados de forma significativa en Huelva.

Estas discrepancias entre normativas para la clasificación de residuos sugieren la necesidad de generar nuevos protocolos de evaluación para poder caracterizar y clasificar correctamente estos residuos.

Conclusiones

Según estos resultados el fosfoyeso de Huelva situado en el fondo de la balsa presenta enriquecimiento en metales y metaloides comparado con otros fosfoyesos del mundo. Este enriquecimiento puede deberse a la falta de impermeabilización original entre el residuo depositado y el suelo de la marisma, que favorece los procesos de sulfato-reducción. Sin embargo, lo más destacable es la elevada concentración de As encontrada en todo el perfil, entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que los datos bibliográficos consultados. Esto puede ser atribuido a la calidad del ácido sulfúrico utilizado.

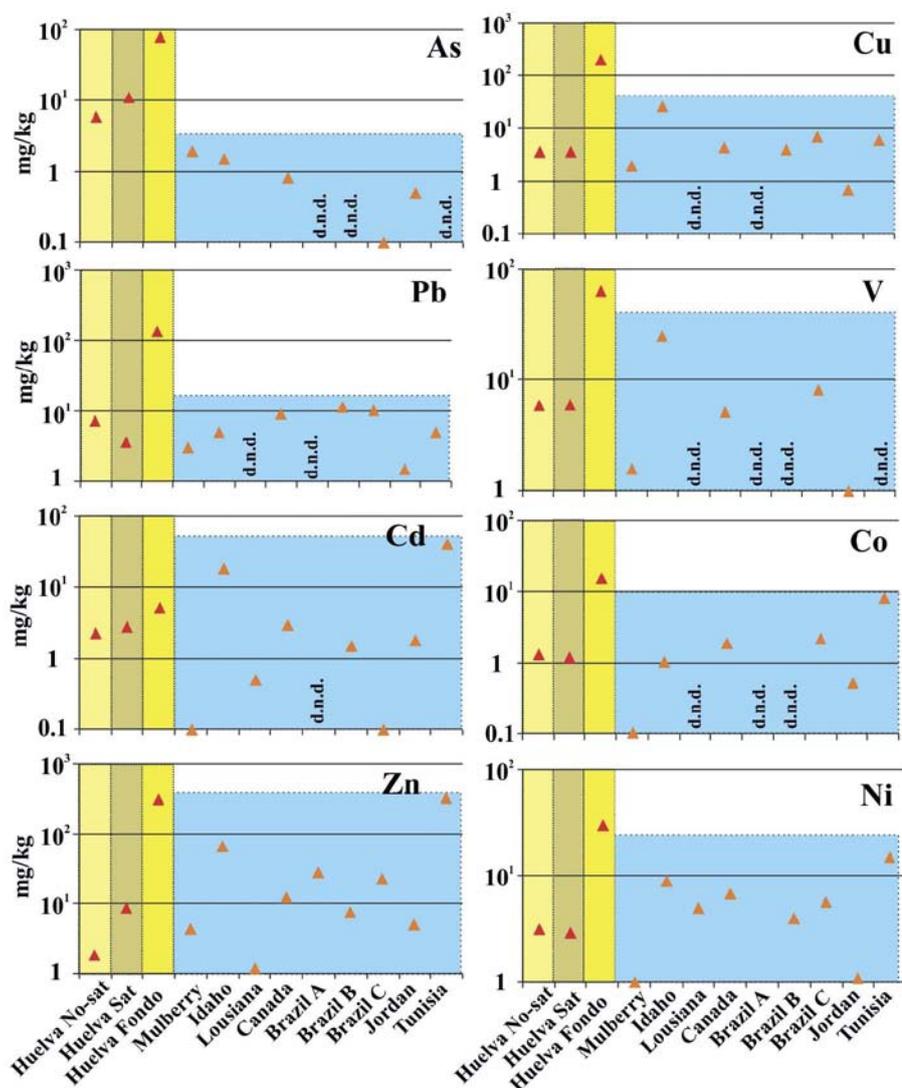


Fig. 2.- Contenido de contaminantes en el perfil del fosfoyeso de Huelva -zona no saturada, zona saturada y suelo de marisma - y comparación con otras balsas del mundo. Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- Contaminant content in the phosphogypsum profile of Huelva -unsaturated zone, saturated zone and marsh soil - and comparison with other stacks worldwide. See color figure in the Web.

| | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Zn | V | SO ₄ |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| Vertederos ¹ : (mg/kg) | | | | | | | | | | | | | |
| Inertes | 0,5 | 20 | 0,04 | 0,5 | 2 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,06 | 0,1 | 4 | n.e | 6000 |
| No-peligrosos | 2 | 100 | 1 | 10 | 50 | 10 | 10 | 10 | 0,7 | 0,5 | 50 | n.e | 20000 |
| Peligrosos | 25 | 300 | 5 | 70 | 100 | 30 | 40 | 50 | 5 | 7 | 200 | n.e | 50000 |
| Huelva No-sat | 0,06 | 0,19 | 0,12 | l.d | 0,04 | 0,05 | 0,1 | 0,02 | l.d | 0,07 | 0,32 | - | 13912 |
| Huelva Sat | 4,27 | 0,3 | 0,37 | 0,31 | 1,07 | 0,02 | 0,43 | 0,14 | 0,04 | 0,02 | 4,73 | - | 16166 |
| Huelva Fondo | 6,76 | 0,23 | 1,78 | 0,03 | 1,78 | 0,18 | 1,06 | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 24,7 | - | 18028 |
| Mullberry | l.d | 0,8 | l.d | l.d. | 2,4 | 1 | 0,4 | l.d | l.d | l.d | 3,6 | - | d.n.d |
| Límites ² : (mg/L) | | | | | | | | | | | | | |
| TCLP | 5 | 100 | 1 | 5 | n.e | n.e | n.e | 5 | n.e | 1 | n.e | n.e | n.e |
| UTS | 5 | 21 | 0.11 | 0.6 | n.e | n.e | 11 | 0,75 | 1,15 | 5,7 | 4,3 | 1,6 | n.e |
| Huelva No-sat | 0,004 | 0,026 | 0,009 | l.d | - | - | 0,011 | 0,003 | l.d | 0,004 | 0,023 | l.d | - |
| Huelva Sat | 0,215 | 0,034 | 0,021 | 0,006 | - | - | 0,027 | 0,005 | 0,002 | l.d | 0,219 | 0,023 | - |
| Huelva Fondo | 0,4 | 0,03 | 0,127 | 0,008 | - | - | 0,068 | 0,008 | 0,004 | 0,004 | 1,591 | 0,075 | - |
| Mullberry | l.d | 0,11 | l.d | 0,03 | - | - | 0,03 | l.d | l.d | l.d | 0,14 | l.d | - |

Tabla 1.- Comparación de los resultados de los test de lixiviación con límites establecidos por la normativa europea¹ y estadounidense² para depósito de residuos en vertederos (l.d: límite de detección; n.e: valor no establecido en normativa; d.n.d: dato no disponible). Los límites de detección son 0,2 µg/L para todos los elementos salvo el SO₄ con un límite de 0,6 mg/L.

Table 1.- Comparison of results obtained in different leaching tests with EU and US regulations on landfill waste disposal (l.d: detection limit; n.e: non-established value; d.n.d: no available data). Detection limits are 0,2 µg/L for all elements with the exception of SO₄ with a limit of 0,6 mg/L.

La movilidad de As y Cd hacen que el fosfoyeso de Huelva se clasifique como peligroso según las normativas de la UE, lo cual implicaría su almacenamiento en vertederos peligrosos. Para las normativas de EEUU sería no peligroso, aunque el fosfoyeso acumulado en el fondo debería ser tratado previamente a su depósito en vertedero. Para confirmar los resultados preliminares obtenidos sería conveniente realizar un estudio más exhaustivo de las balsas de fosfoyeso de Huelva.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del proyecto FOREVER (P12-RNM-2260). Los autores 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". También agradecemos las aportaciones de un revisor anónimo y del Dr. José Borrego Flores cuyas revisiones han mejorado la calidad final de este trabajo.

Referencias

Abed, A.M., Sadaqah, R. y Kuisi, M.A. (2008). *Mine Water and Environment* 27, 171-182.

Carbonell-Barrachina, A., DeLaune, R.D. y Jugujinda, A. (2002). *Waste Management* 22, 657-665.

Choura, M., Keskes, M., Cherif, F. y Rouis, J. (2015). *Jacobs Journal of Civil Engineering* 1, 001.

da Conceicao, F.T. y Bonotto, D.M. (2006). *Environmental Pollution* 139, 232-243.

EC Decision, (2003). *Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of an Annex II to Directive 1999/31/EC*, Official Journal L 011, 16/01/2003, 0027-0049.

EN 12457-2, *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, CEN/TC 292, 12/02/2002, 28.

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

Luther, S.M., Dudas, M.J. y Rutherford, P.M. (1993). *Water Air & Soil Pollution* 69, 277-290.

Mostary, S. (2011). *Trace metals leachability characterization of phosphogypsum*.

University of Florida. (last accessed 30.01.2017)

Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Izquierdo, M., Sampaio, C.H. de Brum, I.A.S., Kautzmann, R.M., Sabedot, S.C., Querol, X. y Silva, L.F.O. (2012). *Science of the Total Environment* 430, 34-47.

Otero, N., Vitória, L., Soler, A. y Canals, Á. (2005). *Applied Geochemistry* 20, 1473-1488.

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 Arocena, J.M. (1995). *Waste Management Resources* 13, 407-423.

Sainz, A. (2005). *El SO₂ en Huelva: la historia de una contaminación*. Consejería de Medio Ambiente, Dirección general de Prevención y Calidad Ambiental, 182 pp.

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

US EPA (US Environmental Protection Agency), *Land Disposal Restrictions, Rules and Regulations*. (last accessed 30.01.2017).

US EPA. (2008). *Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to Mineral Processing Wastes*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, April 1998, p. 28.