

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de los ensayos de tratamiento fisicoquímico llevados a cabo en el Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales de la Universidad de Sevilla, con el agua vertida tras la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar el pasado 25 de abril de 1998. El objeto de los ensayos era neutralizar la acidez inicial del agua y disminuir las elevadas concentraciones de metales pesados en solución.

Entre los tratamientos empleados, la combinación de hidróxido cálcico y policloruro de aluminio proporcionó el mejor rendimiento en términos de eficacia en la elevación del pH del agua y en la eliminación de metales pesados en solución. Los resultados obtenidos sugieren que una estrategia de tratamiento basada en el uso combinado de agentes correctores de pH y coagulantes químicos, contribuye eficazmente a romper la estabilidad de las partículas metálicas en disolución y a lograr su eliminación del agua por sedimentación. Tales procedimientos podrían resultar de gran utilidad en el tratamiento de aguas superficiales contaminadas por metales.

Palabras clave:

Guadamar, agua ácida, coagulación, metales pesados, hidróxido cálcico, policloruro aluminio.

Abstract

Physical and chemical treatment of the acid wastewater poured from Aznalcóllar quarry (Sevilla-Spain).

In this work, laboratory results of physical and chemical treatment of the acid wastewater poured from Aznalcóllar quarry (Sevilla, Spain) the last april 25, 1998, are presented. Experiments were carried out in the facilities of the Wastewater Treatment Research Group, University of Sevilla. Objectives were to adjust pH and to remove heavy metals from the water.

Comparative results showed application of calcium hydroxide and aluminium polychloride as the most effective physical and chemical treatment for the water, in terms of pH adjustment and heavy metal removal. Data suggest that treatment systems including preliminary adjustment of water pH followed by addition of chemical coagulants, significantly alter the physical state of dissolved heavy metals and facilitate their removal by sedimentation. Such procedures might be useful for the treatment of surface waters polluted with high concentrations of heavy metals.

Keywords:

Guadamar, acid wastewater, coagulation, heavy metals, calcium hydroxide, aluminium polychloride.

Tratamiento fisicoquímico de las aguas ácidas vertidas tras la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar (Sevilla)

Por: **Beatriz García Mediavilla, J. Miguel Medialdea, M^a Angeles Montes, Isabel García Martínez de Simón, Celia M^a López, M^a José Morón, Encarnación Escot, M^a Carmen Arnáiz y Julián Lebrato**
Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales, Escuela Universitaria Politécnica, Universidad de Sevilla.
C/ Virgen de África 7. 41011 Sevilla.
Tel 954 552 848 Fax: 954 282 777 e-mail: lebrato@cica.es

1. Introducción

El 25 de abril de 1998 tuvo lugar en el entorno del Parque Nacional de Doñana una catástrofe ecológica que, un año después, todavía continua amenazando al medio ambiente de la zona y a la situación socioeconómica de sus habitantes.

La rotura de una balsa de decantación, propiedad de la empresa sueca Boliden Apirsa, S. L., situada en la zona minera de Aznalcóllar (Sevilla) y utilizada para el almacenamiento de residuos procedentes de las labores de tratamiento de piritas, provocó el vertido de unos cinco hectómetros cúbicos de lodos tóxicos y agua ácida al cauce del río Guadamar. De ellos, casi 3 millones de metros cúbicos de agua permanecieron retenidos durante meses en la zona conocida como Entremuros del Guadamar, sección del cauce situada junto a los límites del Parque y que fue acondicionada de manera improvisada para frenar la avalancha de agua y lodo tóxico que bajaba por el río.

Los análisis iniciales llevados a cabo en Entremuros por el Ministerio de Medio Ambiente y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, mostraban una elevada acidez en el agua acumulada y la presencia de altas concentraciones de toda una gama de metales pesados (Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Hg, As...) generados en las reacciones de oxidación, precipitación, etc., que tienen lugar en las distintas fases del tratamiento de la piritas (Consejería de Medio Ambiente, 1998). Tales valores de contaminación se hallaban muy por encima de los límites para vertidos a cauces recogidos en el Anexo IV del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas).

Las alternativas de tratamiento propuestas se basaban en la adición al agua de algún reactivo químico inespecífico, del tipo del óxido o hidróxido cálcico, capaz de elevar rápidamente el pH del agua y de eliminar por decantación la mayor parte de los metales pesados en disolución. Tal reactivo debía ser sencillo

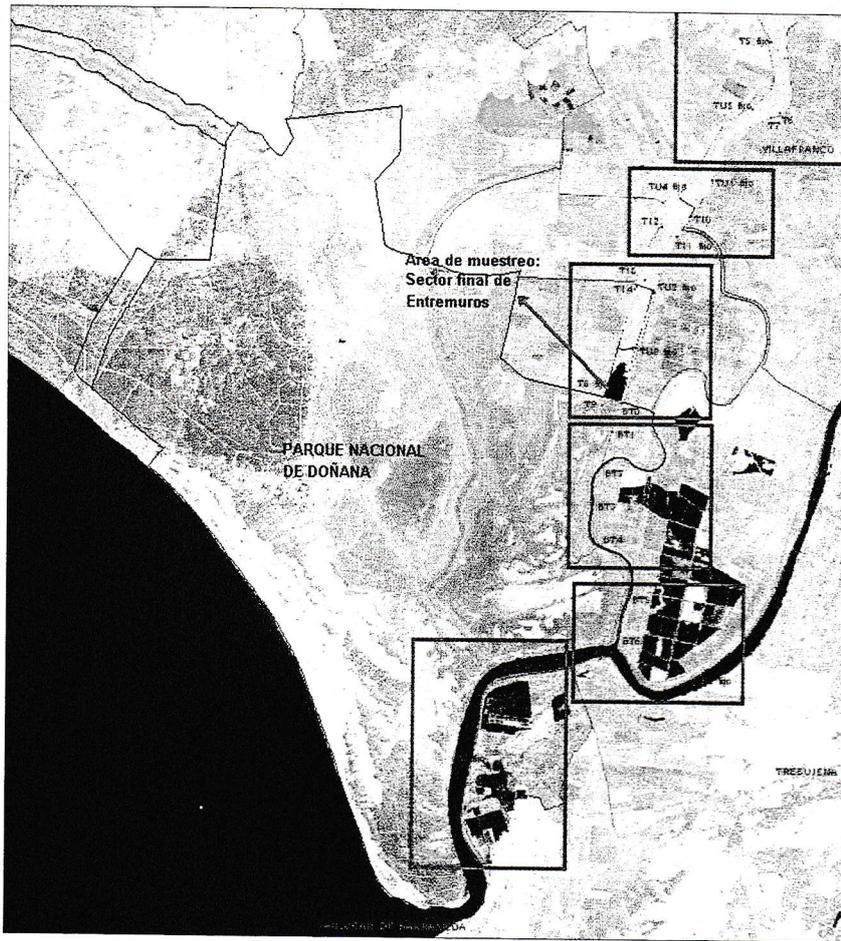


Fig. 1.- Área de estudio y localización de los puntos de muestreo.

*El análisis
del estado y calidad
del agua fue
realizado in situ*

2. Material y métodos

El agua utilizada en los ensayos procedía de varios puntos de muestreo situados en el tramo final de Entremuros del Guadiamar, junto al dique de tierra construido para frenar el avance del vertido y muy próximo a los límites del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1). Las razones de esta elección fueron dos: por una parte, los datos de análisis de aguas y lodos suministrados por el Ministerio de Medio Ambiente y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía indicaban una mayor acumulación de contaminantes en este sector en relación con otras zonas de Entremuros. Por otro lado, una vez se completase la depuración del agua e iniciase su desembalse, el agua acumulada junto al muro de defensa sería la primera en abandonar el encauzamiento, por lo que resultaba esencial conocer su respuesta al tratamiento propuesto con carácter prioritario frente a muestras recogidas aguas arriba.

El análisis del estado y calidad del agua fue realizado in situ utilizando un Sistema de Monitorización Medioambiental Yellow Spring YSI 600XL. El 600XL es un sistema multiparamétrico de toma de datos, ideal para análisis puntuales o en continuo de las condiciones del agua en efluentes de aguas residuales domésticas e industriales, lagos, ríos, marismas, estuarios, aguas costeras y aguas subterráneas. Los registros fueron realizados suspendiendo la sonda a 15 cm bajo la

en su manejo y económicamente rentable (muy reactivo a bajas dosis y no generador de residuos secundarios en cantidades significativas).

Sin embargo, dada la naturaleza coloidal y, por lo tanto, la extraordinaria estabilidad que presentan los metales pesados en disolución acuosa, parecía necesario complementar este tratamiento de choque con la utilización de productos químicos coagulantes que alterasen la estabilidad física de las partículas metálicas coloidales y contribuyesen eficazmente a su separación por sedimentación. De otro modo, tales elementos metálicos podrían permanecer disueltos en el agua por tiempo indefinido.

En el presente trabajo se muestran los resultados, a nivel de laboratorio, de los ensayos de tratamiento fisicoquímico que fueron lleva-

dos a cabo en las instalaciones del Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales de la Universidad de Sevilla con el agua ácida procedente del vertido de Aznalcóllar. Los rendimientos de los diferentes tratamientos empleados son comparados en términos de eficacia en el incremento del pH del agua y en la reducción de la concentración de metales pesados en solución.

Estos ensayos formaron parte del conjunto de estudios realizados después del accidente por diferentes instituciones de investigación y administraciones públicas, con el doble objeto de proponer medidas para la minimización de los efectos inmediatos del vertido y de aportar conocimientos que pudieran resultar de utilidad en la prevención de futuros desastres del mismo tipo.

Tabla 1

Análisis fisicoquímico del agua retenida en la zona de Entremuros

Punto de muestreo	T (°C)	pH	OD (mg/l)	STD (g/l)	REDOX MV	CND (mS/cm)	SAL (g/l)
D1	17,8	3,3	2,5	6,3	15	8,3	5,5
D2	17,6	2,5	1,9	6,3	28,9	8,3	5,4
M1	20,4	2,8	4,6	6,8	23,7	9,5	5,9
M1A	20,2	3,1	4,2	6,8	18,1	9,6	6
M1B	20,3	3	4,2	6,9	20,5	9,5	6
M1C	20,3	2,9	4,3	6,8	23,1	9,3	5,8
M2A	18,8	2,5	3	6,7	28	8,5	5,5
M2B	18,7	2,5	3,5	6,3	29,6	8,6	5,5
M2C	18,8	2,6	2,2	6,3	27	8,6	5,5
IZ1	18,5	3,4	5,8	6,3	19,7	8,5	5,5
IZ2	18	3,1	6,5	6,3	21	8,5	5,5

superficie, siendo la profundidad media de la lámina de agua en la zona de muestreo de 55 cm. Los parámetros muestreados fueron: temperatura, pH, oxígeno disuelto (OD), sólidos totales disueltos (STD), potencial de óxido/reducción (REDOX), conductividad (CND) y salinidad (SAL).

Muestras de agua recogidas en la misma zona y a igual profundidad fueron transportadas al laboratorio y sometidas a ensayos de "jar tests" (APHA-AWWA-WPCF, 1992) se usó un corrector de pH seguido de un agente coagulante. El prontuario consistió en la adición del corrector de pH elegido hasta alcanzar valores de entre 8,0 y 11,0 (por encima de 11,0 la mayoría de los metales precipitados se redisuelven, Burriel et al., 1998), seguida de adición del coagulante y agitación rápida de la muestra (150 r.p.m.) durante 10 minutos. Las muestras fueron posteriormente filtradas a través de papel de filtro Whatman-42 y analizadas en relación a su contenido en metales pesados.

La elección del corrector de pH más adecuado para los ensayos fisicoquímicos fue realizada comparando los comportamientos observados en el pH de diferentes mues-

tras de agua bruta, tras la adición de disoluciones al 10% de los reactivos: hidróxido sódico -NaOH-, óxido cálcico -CaO-, hidróxido cálcico -Ca(OH)₂- y carbonato cálcico -CaCO₃-.

Los coagulantes utilizados en las pruebas de "jar test" fueron: sulfato de alúmina -Al₂(SO₄)₃-, policloruro básico de aluminio -PCBA-, cloruro de aluminio -AlCl₃- y cloruro férrico -FeCl₃- en disoluciones comerciales de 10g/l.

Las concentraciones de Fe, Mn, Zn, Cd y Pb en disolución fueron analizadas por la empresa GesLab, S. Coop. And. mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian Espectra 100 de llama de aire+acetileno. Los niveles de Hg y As fueron determinados en las mismas instalaciones por generación de hidruros mediante un Generador de Hidruros Varian-VGA.

3. Resultados y discusión

En la **Tabla 1** se recogen algunas características físicas y químicas del agua retenida en Entremuros del Guadiamar. Los valores corresponden a los muestreos realizados en los últimos 200 metros de Entremu-

ros el día 5 de mayo de 1998, menos de un mes después de la rotura de la balsa.

Como puede observarse en la tabla, el grado de acidez del agua era muy alto durante los días posteriores al accidente, manteniéndose en todos los puntos de muestreo por debajo de 3,4. Ello contrasta con el valor de pH propio de las aguas superficiales en condiciones de normalidad, generalmente situado en el rango 6-8 (Burriel et al., 1998). La salinidad presentaba valores por encima de lo habitual aun tratándose de un agua retenida en una zona de marisma y, por lo tanto, naturalmente salobre. Por el contrario, los bajos niveles de oxígeno disuelto no parecían indicar la presencia de una concentración elevada de materia orgánica en el agua. Finalmente, llamaban la atención las continuas emisiones de gas, fuertemente irritantes para nariz y ojos, y el desagradable olor mostrado por el agua (obs. pers.).

Las concentraciones de metales pesados en disolución, particularmente Mn y Zn, se mostraban muy superiores a los límites para vertidos que se establecen en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Anexo al título IV). En la **Fig.**

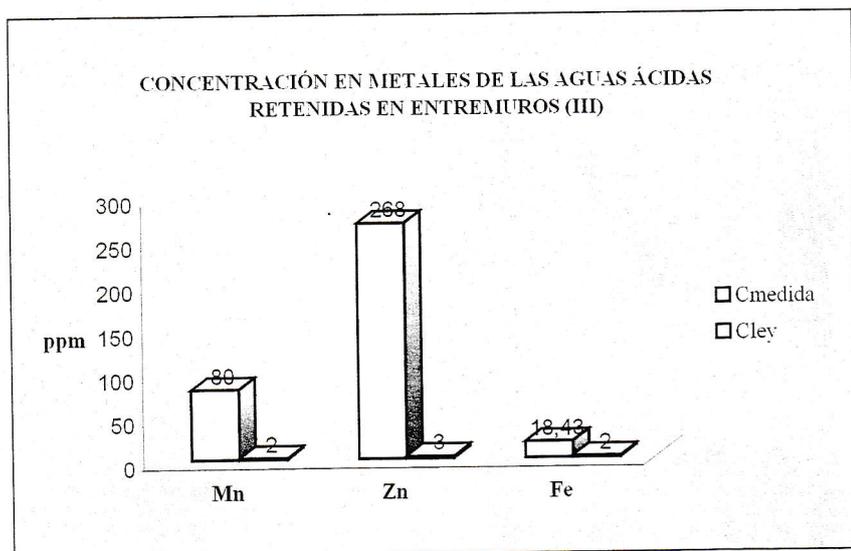


Fig. 2.- Concentraciones de Mn, Zn y Fe medidas en el agua de Entremuros (5/05/98), en relación con los límites recogidos en el Anexo al título IV del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas) (Datos suministrados por GesLab, S. Coop. And.).

2 se comparan los valores de Mn, Zn y Fe obtenidos en el laboratorio tras el análisis de muestras de agua obtenidas el 5 de mayo de 1998 con los máximos admitidos por el citado reglamento.

Al tratar diferentes muestras de agua bruta con las disoluciones de los distintos agentes correctores de pH, se observó que el hidróxido cálcico -Ca(OH)₂- era el reactivo más idóneo en términos de poder neutralizante, rapidez de reacción y mi-

nimización en la producción de residuos. El CaCO₃ no incrementaba de forma significativa el pH del agua, produciéndose la saturación antes de alcanzar el valor deseado. El empleo de CaO, aun cuando eficaz en la elevación de pH, tenía el inconveniente de desprender calor como resultado de una reacción exotérmica. El NaOH mostró igualmente un rendimiento inferior al hidróxido cálcico. Se procedió, por lo tanto, a utilizar Ca(OH)₂ como corrector de pH

en los ensayos posteriores de "jar test".

En las Fig. 3 y 4 se recogen los resultados de varios ensayos de tratamiento fisicoquímico del agua de Entremuros realizados aplicando Ca(OH)₂ al agua, seguido de coagulante.

De todos los tratamientos utilizados, el que combinaba el uso de Ca(OH)₂ con el coagulante PCBA (tratamiento T5) proporcionó los mejores rendimientos en cuanto a neutralización del agua y eliminación de metales pesados en solución, siendo también significativamente superiores a los obtenidos utilizando sólo el corrector de pH. Aunque los menores volúmenes de fango se obtuvieron empleando FeCl₃ (Fig. 5), la decantabilidad y consistencia de los fangos generados utilizando PCBA lo convierten de nuevo en el coagulante más idóneo. Por otro lado, el empleo de FeCl₃ contribuía a incrementar los niveles de Fe en disolución.

Aunque la eficacia del tratamiento con Ca(OH)₂ y PCBA se aprecia con mayor nitidez en la disminución de las concentraciones de Mn, Zn y Fe (Fig. 3), los metales presentes en menor cantidad en el agua (As, Cd y Hg) ven igualmente reducida su presencia en disolución de forma significativa (Fig. 4). La excepción es el Pb, elemento que se mostró particularmente refractario a cualquier tratamiento.

4. Conclusiones

En ensayos de laboratorio, la utilización de un tratamiento fisicoquímico basado en la combinación del hidróxido cálcico como agente corrector de pH y policloruro de aluminio como coagulante, para la depuración del agua ácida retenida en Entremuros del Guadiamar, consiguió elevar rápidamente el pH del agua y reducir drásticamente la concentración de metales pesados en disolución.

Los valores residuales obtenidos tras el tratamiento con Ca(OH)₂ y PCBA se hallaban por debajo de los

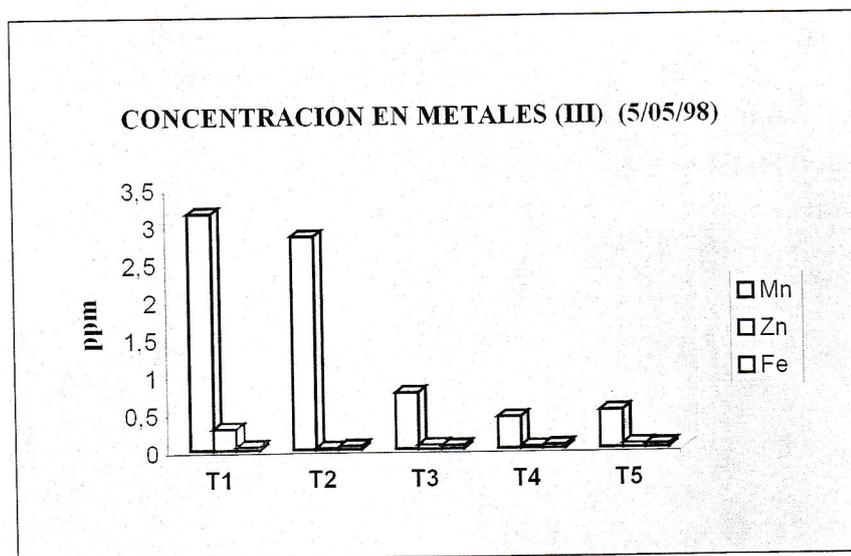


Fig. 3.- Concentraciones de Mn, Zn y Fe medidas tras someter varias muestras del agua de Entremuros a diversos ensayos de tratamiento. T1: Corrección de pH con Ca(OH)₂, seguida de adición de AlCl₃; T2: Ca(OH)₂ + FeCl₃; T3: Ca(OH)₂ + Al₂(SO₄)₃; T4: Ca(OH)₂ + PCBA; T5: Sólo adición de Ca(OH)₂ (según datos suministrados por GesLab, S. Coop. And.).

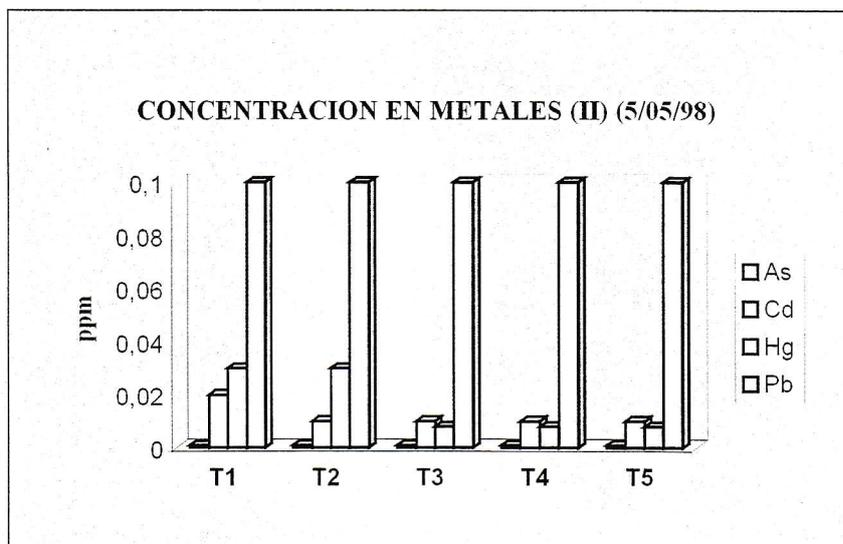


Fig. 4.- Concentraciones de As, Cd, Hg y Pb medidas tras someter varias muestras del agua de Entremuros a diversos ensayos de tratamiento. T1: Corrección de pH con Ca(OH)_2 , seguida de adición de AlCl_3 ; T2: Ca(OH)_2 + FeCl_3 ; T3: Ca(OH)_2 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; T4: Ca(OH)_2 + PCBA; T5: Sólo adición de Ca(OH)_2 (según datos suministrados por GesLab, S. Coop. And.).

límites para vertidos a cauces recogidos en la reglamentación técnico-sanitaria vigente.

De estos resultados se concluye que los tratamientos fisicoquímicos, y en especial aquellos basados en el uso de hidróxido cálcico y policloruro de aluminio a diferentes concentraciones y tiempos de contacto, pueden ser utilizados con eficacia en la depuración de aguas naturales que han sufrido un proceso agudo de acidificación y contaminación con metales pesados proce-

denes de algún tipo de actividad industrial. En la depuración de tales aguas, el objetivo prioritario es provocar la precipitación de los metales y su inmovilización en el sedimento. Esto puede lograrse elevando inicialmente el pH del agua mediante un procedimiento químico, que implique el uso de reactivos del tipo del Ca(OH)_2 , y complementando el tratamiento con la utilización de un producto coagulante (particularmente PCBA), capaz de romper la estabilidad de las partículas metáli-

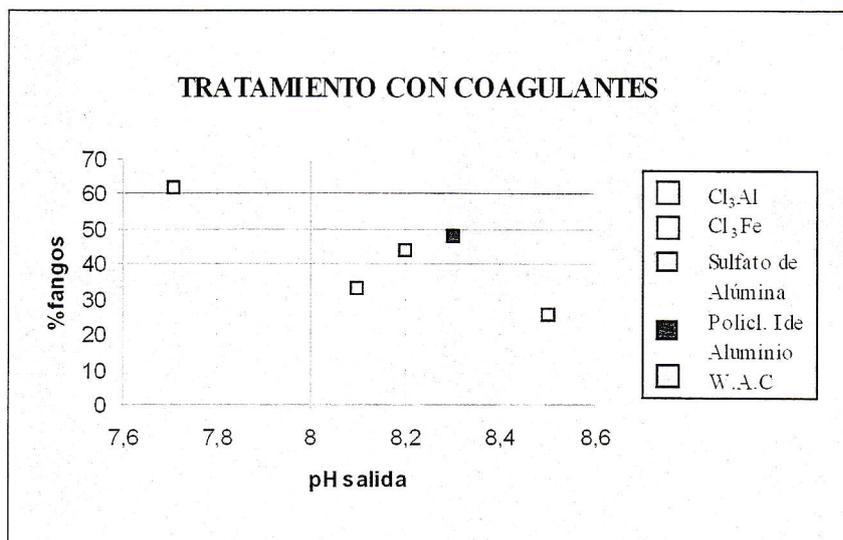


Fig. 5.- Volúmenes de fango generados tras la aplicación de los diversos tratamientos fisicoquímicos al agua de Entremuros.

El objetivo prioritario es provocar la precipitación de los metales

cas coloidales y asegurar su separación por decantación.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a las autoridades del Parque Natural de Doñana por toda la ayuda ofrecida durante la recogida de muestras en Entremuros. Así mismo, agradecen a la empresa GesLab, S. Coop. And. los servicios prestados en relación a los análisis de las concentraciones de metales pesados en el agua antes y después de cada tratamiento.

Bibliografía

- APHA-AWWA-WPCF. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed Díaz de Santos, S.A. Madrid.
- Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J. (1998). Química analítica cualitativa. Ed. Paraninfo. Madrid.
- Centro de Análisis de Agua (1991). Reglamento de la ley de Aguas. Murcia.
- Consejería de medio Ambiente, Junta de Andalucía. 1998. <http://www.cma.es>.
- Torra, A.; Valero, F.; Bisbal, J.L.; Tous, J.F. (1998). Policloruro de aluminio en el proceso de potabilización de aguas superficiales. Tecnología del Agua, N°117, págs 58-67.