

Electrochemical Remediation at Laboratory Scale of the Coal Dump in Paz de Rio (Colombia)

Julia C. Reyes Cuellar,^{1,*} Mario V. Vazquez²

¹ Grupo de Investigación en Química Ambiental, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

² Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia

Received 25 April 2008; accepted 3 February 2009

Abstract

Paz de Rio, municipality of the North of the department of Boyacá (Colombia), has a coal waste dump for the residues of washing of the coal produced by the preparation of this commodity and locates them without any treatment, action that originates the sterilization of the soil. The big volume produced of the waste causes environmental problems and a health risk for the nearby populations because the toxic metals contained, which flow and polluted the waters of the rivers Soapagua and Chicamocha, and decreases the suitable land for the agricultural uses. In consequence, it is necessary to apply a treatment that decreases the negative effects over the water and soil resources of the region. By this reason, it is required a treatment of the waste, such as the electrokinetic remediation, for applying a voltage gradient for a time (Zhou, 2004). The electric current acts as an agent that moves the contaminants to the anode or the cathode, in agreement with their charges and direction of flux (Acar y Alshawabkeh, 1993). This way, the research found the ability of the electrochemical remediation to handle 6 Kg of the waste, with a humidity of 30 %, applying a voltage of 30-40V.

Keywords: coal waste, electro-remediation, toxic metals, polarography.

Introducción

Paz de Río es un municipio de Colombia ubicado al noreste del departamento de Boyacá. En éste se encuentra la Planta Lavadora de Carbón Santa Teresa, donde se realizan la limpieza del carbón que se extrae en este municipio y en sectores aledaños como Samacá, Socha, Socotá y Tasco. En la planta se realiza una serie de procesos de separación del carbón de las impurezas que lo acompañan, con generación de una corriente de agua residual cargada de minerales metálicos (magnetita) y partículas finas en suspensión (arcillas del carbón). Se vierte ésta a

* Corresponding author. E-mail address: jcore14@hotmail.com

piscinas acondicionadas, para su separación con obtención de un material residual seco que finalmente se transporta y deposita en una escombrera a cielo abierto. Su composición impide el desarrollo de la vegetación, razón por la que se denomina estéril de carbón [3].

El material residual contiene, principalmente, compuestos de hierro y azufre y en cantidades menores presenta cobre, zinc, cromo, cadmio, manganeso, titanio y arsénico, que se consideran potencialmente peligrosos para el medio ambiente. Los iones de cobre, zinc, cadmio, cromo y arsénico, son lixiviados en el drenaje ácido a la intemperie, con contribuciones tóxicas probadas de cobre, y cromo, de acuerdo al ensayo de toxicidad (TCLP) [3].

La remediación electroquímica es una técnica innovadora que puede utilizarse como tratamiento efectivo para la separación de metales contenidos en el estéril de carbón, mediante la aplicación de un campo eléctrico. De la misma manera como los contaminantes metálicos se han eliminado, con buenos resultados, de suelos, cenizas de carbón y sedimentos [4-9].

La remediación electrocinética esencialmente involucra la instalación de electrodos y la aplicación de una corriente directa continua, o de un gradiente de potencial a través de éstos, durante cierto tiempo [1]. La corriente actúa como agente limpiador que moviliza los contaminantes hacia el ánodo o el cátodo, dependiendo de la carga y la dirección del flujo acuoso. Su actividad se atribuye a la electromigración, que consiste en el transporte de iones y moléculas polares en el campo eléctrico y la electroósmosis, que consiste en el flujo de un líquido iónico a través de una superficie, bajo la acción de un campo eléctrico [2].

La eliminación de contaminantes de una matriz usando este método, depende del gradiente de pH que se desarrolla entre los electrodos, por la electromigración del frente ácido y del frente básico que se genera debido a la electrolisis del agua y a otros procesos, como reacciones oxido-reducción, adsorción-desorción y precipitación, que ocurren durante el proceso. Los contaminantes aislados en la cercanía de los electrodos, pueden ser eliminados usando la precipitación, separación de la disolución cerca de los electrodos, o captura por resinas de intercambio iónico. Sin embargo, se pueden precipitar los hidróxidos de los metales de interés, lo que interrumpe su eliminación. Para evitarlo, se utiliza un agente mejorador, se controlan las condiciones del cátodo o se aplican agentes complejantes [10].

El objetivo de este estudio consistió en investigar la eliminación de los metales pesados contaminantes del estéril de carbón. A escala laboratorio, se aplicó el tratamiento de remediación electrocinética a muestras de 6 Kg de estéril de carbón, bajo condiciones de humectación con/sin ácido acético, que sirve como agente mejorador para la obtención de un producto recuperado que se puede reutilizar, o disponer como enmienda de suelos pobres en carbón.

Materiales y métodos

Condiciones experimentales

La celda de electro-remediación estática se presenta en la Fig. 1 y consta de un recipiente para el estéril, dos electrodos de grafito y una fuente de voltaje (Protek

modelo DF1760SL5A). Las dimensiones de la celda de vidrio fueron 15 cm de ancho, 25 cm de largo y 18 cm de alto y la distancia entre los electrodos fue de 15 cm.



Figura 1. Celda de electro-remediación utilizada.

Preparación de la muestra

La muestra se tomó de las piscinas de estéril generadas por la Planta Lavadora de Carbón Santa Teresa en Paz de Río (Boyacá – Colombia). Las principales características del estéril se presentan en la Tabla 1. La muestra se secó al aire libre, homogenizó y tamizó (<2 mm). Finalmente se humectó al 30% con agua desionizada durante 24 horas, valor que corresponde al agua de saturación del suelo [11].

Tabla 1. Características del estéril de carbón analizado.

Propiedades del estéril	Valor
Humedad (%) (ASTM D4230-02)	0,,56
Cenizas (%) (ASTM D3173-87)	18,21
Volátiles (%) (ASTM D3174-00)	16,42
Carbón fijo (%) (ASTM D3175-89a)	64,81

Experimentos de la remediación electrocinética

Se realizaron un total de cuatro experimentos. Para ello, se tomaron 6 Kg de estéril de carbón que se depositaron en la celda. Se aplicó una diferencia de potencial de 30 y 40 V, durante un tiempo de remediación de 5 días. A fin de evaluar la influencia del agente humectante, éste se modificó incluyendo un agente mejorador (ácido acético). Durante el proceso electroquímico se midió la corriente diariamente y se tomaron muestras de estéril remediado en tres puntos de la celda (1, 7,5 y 14 cm desde el ánodo). En estas muestras se analizaron: el pH, la conductividad y los metales Cd y Zn. En la Tabla 2 aparecen las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 2. Condiciones experimentales para cada experimento.

Tratamiento	Potencial	Electrolito	Tiempo
T1	30 V	H ₂ O al 30%	5 Días
T2	30 V	CH ₃ COOH pH 3,5	5 Días
T3	40 V	H ₂ O al 30%	5 Días
T4	40 V	CH ₃ COOH pH 3,5	5 Días

Cuantificación de los metales

Las muestras tomadas durante el tratamiento electroquímico se calcinaron a 450 °C, con posterior digestión ácida para extraer los metales presentes y se diluyeron con agua desionizada. La concentración de cadmio y zinc se determinó por voltametría de redisolución diferencial de pulsos, en un equipo polarográfico BAS CV-50W, equipado con un analizador voltamperométrico y un controlador de crecimiento de gotas de mercurio, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino.

Resultados y discusión

Variación del pH y de la corriente, durante el tratamiento electrocinético

La Fig. 2 muestra la variación de pH en cada frente, a diferentes valores de voltaje aplicados a la celda de remediación, durante un tiempo de tratamiento de 120 horas.

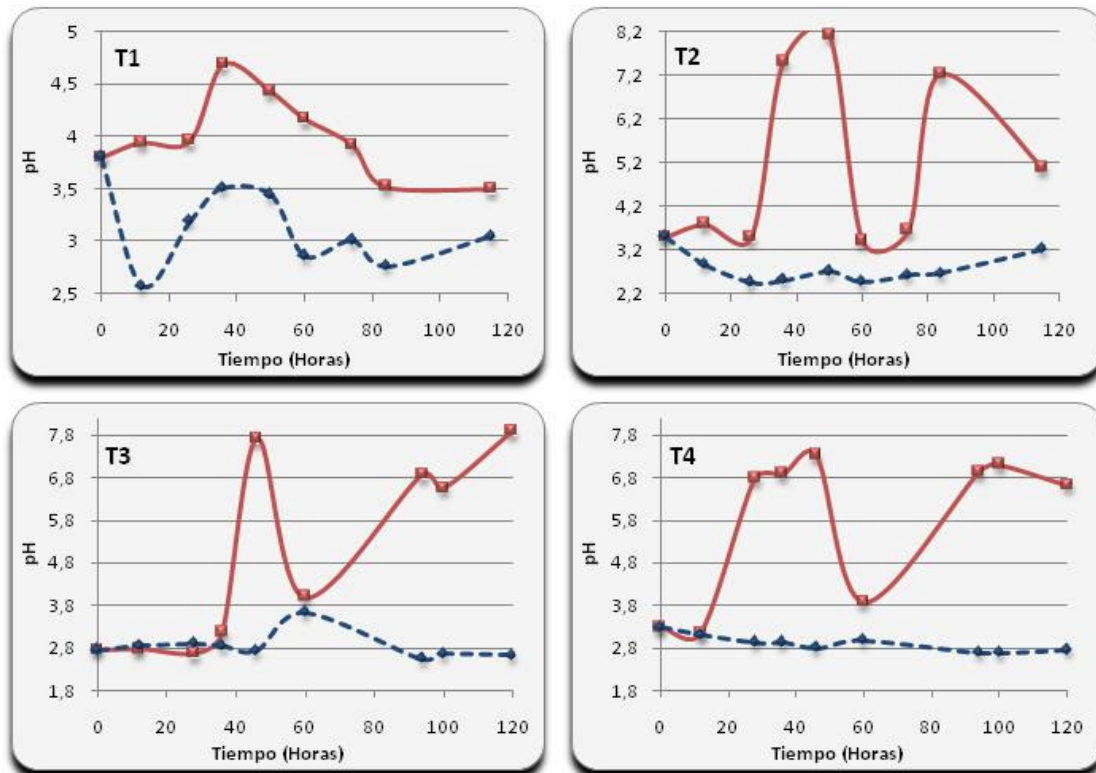


Figura 2. Variación del pH en la celda de estéril. La línea continua representa el frente básico y la punteada el frente ácido.

El pH determina el grado de adsorción de iones por las partículas del suelo, afectando así su solubilidad, movilidad, disponibilidad y formas iónicas de un contaminante y otros constituyentes del suelo [12]. La solubilidad de muchos contaminantes inorgánicos cambia en función del pH y normalmente su movilidad disminuye con valores altos de pH. En la Fig. 2 se observa que existe mayor separación, en unidades de pH, entre los dos frentes para el tratamiento con el agente mejorador, por lo que se promueve la movilidad selectiva de los

iones al adicionar el ácido acético. Sin embargo, también en el frente básico se depositan más fácilmente los hidróxidos de los metales, condición que dificulta el proceso de remediación electrocinético [10].

Se destaca que el pH difícilmente se controla en un experimento de remediación electrocinética, debido al fenómeno de electroósmosis, que promueve un flujo desde el ánodo hacia el cátodo, con la consiguiente pérdida de humedad en la región anódica.

Además, al aumentar el potencial aplicado hasta 40 V, no se evidencia diferencia en el comportamiento de los frentes del agente mejorador a 30 V.

La corriente eléctrica es proporcional a las especies presentes disueltas en la disolución, que son movilizadas tanto por la electromigración a través del fluido de poro [2] durante el tratamiento electrocinético, como por la adición del agente mejorador que contribuye con hidrogeniones. En la Fig. 3 se presentan los resultados obtenidos al analizar la corriente durante el proceso electrocinético. El tratamiento 2 exhibe el mayor incremento inicial de la corriente hasta un valor máximo de 80 mA, seguido de una disminución gradual hasta la estabilización en torno a 15 mA, a las 100 h de tratamiento. Los demás experimentos alcanzaron un valor de la corriente entre 0-10 mA. Este comportamiento de la corriente en presencia del ácido acético indica que se mejora el proceso de electroremediación a 30 V [13].

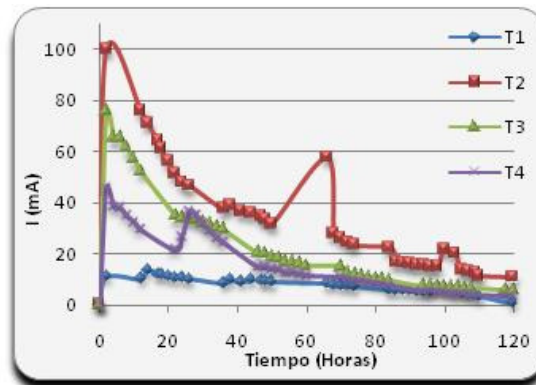


Figura 3. Variación de la corriente durante el tratamiento electroquímico.

En la Fig. 4 se presenta la variación de la conductividad durante el tratamiento electrocinético, medida en los frentes ácido y básico de la celda, para los tratamientos a 30 V.

La conductividad fue mayor para el frente ácido originado en el ánodo, durante cada uno de los tratamientos tanto bajo humectación como en presencia del agente mejorador. Resultado que indica un mayor movimiento neto de iones en el frente catódico, respecto a la región anódica y la menor presencia de especies cargadas en esta zona.

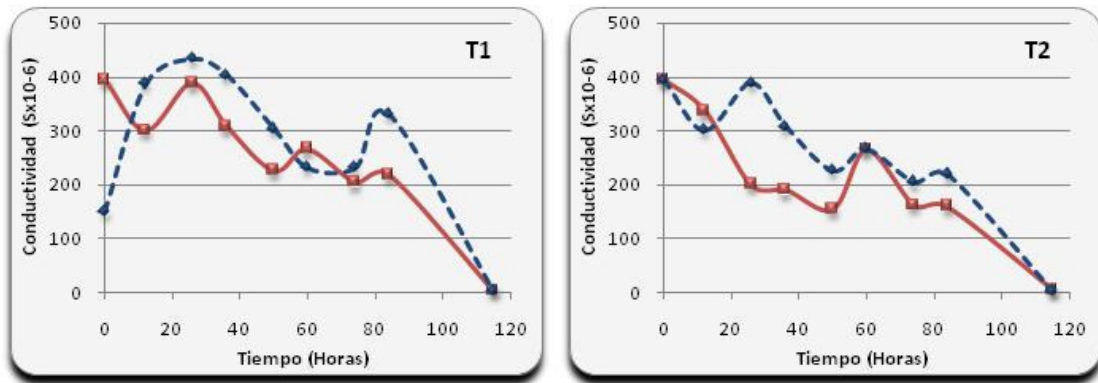


Figura 4. Variación de la conductividad en la celda de estéril. La línea continua representa el frente básico y la punteada el frente ácido.

La Fig. 5 presenta la relación de la concentración final con respecto a la inicial de cadmio (a) y de zinc (b), después de 5 días de tratamiento. La concentración de Cd en el estéril tratado disminuyó en la región anódica de la celda, mientras que la concentración aumentó en el cátodo para los tratamientos humectados. El comportamiento del tratamiento 1 y 3 se justifica en el hecho de que el valor del pH en el sector del ánodo se mantuvo alrededor de 3,5, por lo que el ión de interés se mantuvo en la fase disuelta y electroemigró hacia el cátodo. Por otra parte, el cadmio se acumuló en la zona catódica del tratamiento 3 debido al valor de pH=8 en este frente, con formación de hidróxido de cadmio, especie insoluble. Otra diferencia se presenta en la zona media de la celda, donde con el tratamiento 4 existe una acumulación del ión de interés, mientras que para el potencial de 30 V, esta zona se limpia, junto con la zona anódica.

Para los tratamientos 2 y 4, con adición del agente mejorador, la tendencia tiene un comportamiento opuesto, produciéndose una mayor concentración en la región anódica, que presentó un incremento ligero del ión cadmio respecto a la región catódica. Teniendo en cuenta que el pH de esta zona es similar para los cuatro tratamientos, podría suponerse la formación de una especie con el ión acetato, poco móvil, como se ha sugerido por otros autores [10].

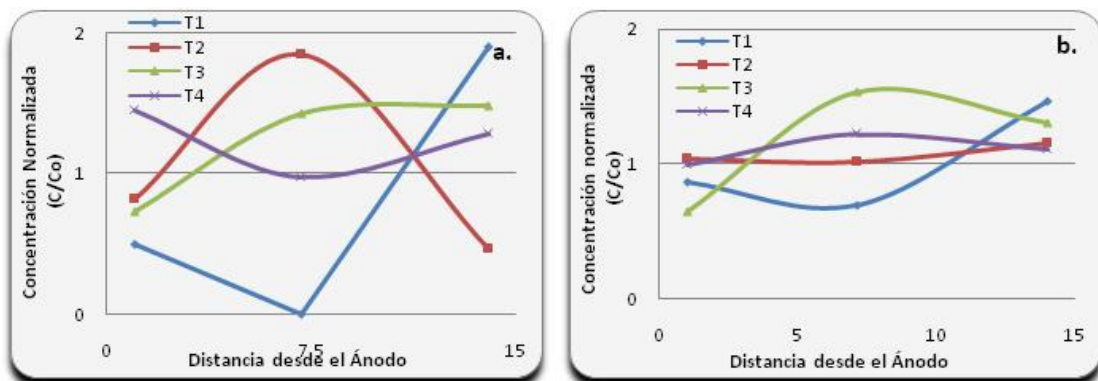


Figura 5. Variación de la concentración de: a) cadmio y b) zinc, después del tratamiento.

La Tabla 3 presenta el incremento porcentual en la concentración final de Cd y Zn que se movilizó y transportó hacia el cátodo, donde se acumuló, comparado con la disminución porcentual de la concentración final en el ánodo.

Los tratamientos humectados presentaron un aumento en la concentración del cadmio en el cátodo, donde se acumuló; este ión se movilizó y transportó desde el ánodo y el punto intermedio. El incremento en la acumulación, del 84% respecto a la concentración inicial, se obtuvo con la aplicación de un potencial de 30 V y 30% de humectación, consiguiendo la eliminación del 51% del contaminante del ánodo y del punto intermedio.

Para el ión zinc, todos los tratamientos presentan acumulación de este metal en el cátodo, con la mayor eficiencia para el tratamiento 1, seguido del 3. Sin embargo, en el primero existe una eliminación adicional del metal de interés en el punto medio de la celda. Esto se explica considerando que el valor del pH en el sector del ánodo se mantuvo por debajo de 3,5; en estas condiciones el metal se quedó en la fase disuelta y electroemigró hacia el cátodo. Por otra parte, en presencia del agente mejorador no se presenta una tendencia de migración del contaminante, como se evidencia por la mínima variación en la concentración del metal en las regiones anódica y catódica, sin efectos de eliminación del contaminante.

Tabla 3. Incremento de cadmio y zinc al final del tratamiento.

Metal	Tratamiento	Cátodo (incremento %)	Ánodo (disminución %)
Cadmio	T1	84,154	51,392
	T2	52,793	18,491
	T3	46,096	28,289
	T4	28,126	- 44,871
Zinc	T1	47,53	26,38
	T2	27,86	3,76
	T3	40,43	43,86
	T4	4,15	0,01

De los tratamientos estudiados, el cadmio se concentró alrededor del frente básico, o cátodo, en el tratamiento 1 y lo mismo ocurrió con el zinc. También se eliminaros más eficientemente estos metales del ánodo, produciéndose asimismo un efecto de limpieza en el punto intermedio. Por tanto, dos terceras partes del residuo contenido en la celda de estéril de carbón, en condiciones de tratamiento 30 V y 30% de humectación, se seleccionó como el de mayor eficiencia y viabilidad al reducirse la contaminación a la mitad.

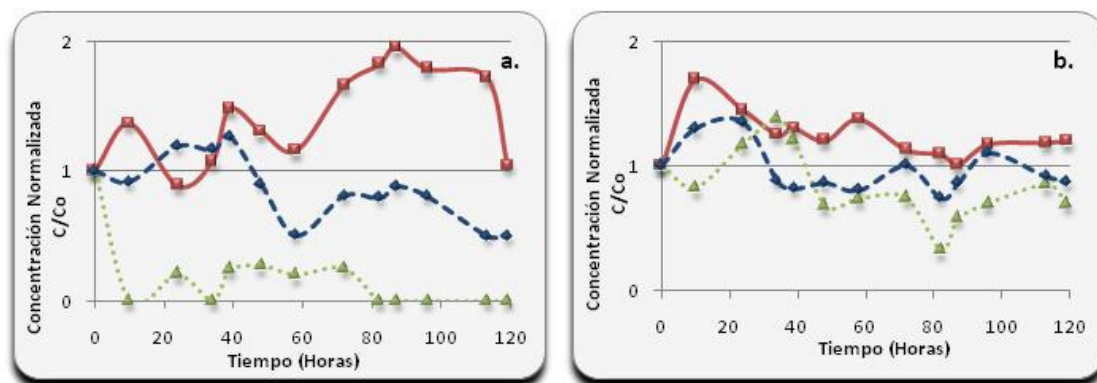


Figura 6. Variación de la concentración de: a) cadmio y b) zinc, durante el tratamiento electrocinético seleccionado (30 V, 30% humectación).

Para establecer el comportamiento del tratamiento 1, éste se evaluó en un nuevo montaje, con los resultados de eliminación que se presentan en la Fig. 6 para cadmio y zinc, confirmandose la concentración de las especies evaluadas en el frente catódico de la celda electroquímica.

Conclusiones

La remediación electrocinética es una técnica viable para la eliminación de los iones de los metales pesados Cd y Zn presentes en el residuo denominado estéril del lavado del carbón. Las condiciones óptimas de este sistema, a escala laboratorio, se encontraron aplicando 30 voltios durante un tiempo de 5 días, al estéril humectado previamente con agua desionizada al 30% durante 24 horas. El tratamiento electroquímico aplicado permitió la recuperación de dos terceras partes del residuo estéril de carbón, que de ese modo se revalorizó con posibilidades de ser usado en otras aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” - COLCIENCIAS la financiación a través del Proyecto “Electroquímica para remediación a escala piloto del suelo contaminado con estéril de carbón en el municipio de Paz de Río” Código 1109341-19370.

Remediación electroquímica, a escala laboratorio, del estéril de carbón en Paz de Río (Colombia)

Resumen

Paz de Río, municipio del norte del departamento de Boyacá (Colombia), recibe residuos de lavado del carbón (estéril del carbón) producidos durante la preparación de esta materia prima y los ubica, sin tratamiento alguno, en terrenos de su propiedad, acción ésta que origina la esterilización del suelo. El volumen de estéril en esa zona es muy grande y ocasiona problemas ambientales y riesgos para las poblaciones cercanas, tales como contaminación de las aguas de los ríos Soapagua y Chicamocha a partir del flujo superficial proveniente del depósito y disminución de tierras aptas para el uso

agrícola. Por esta razón, se requiere de un tratamiento que minimice el impacto ambiental sobre el recurso hídrico y el suelo de la región. Para ello se planteó la remediación electrocinética que involucra la aplicación de un gradiente de voltaje a través de estos, durante cierto tiempo [1]. La corriente actúa como un agente que mueve los contaminantes hacia el ánodo o el cátodo, dependiendo de la carga y la dirección del flujo acuoso [2]. Se demostró la utilidad del tratamiento de remediación electrocinético, para manejar 6 Kg de estéril de carbón humectado al 30%, aplicando un gradiente de voltaje de 30-40 V.

Palabras Clave: Estéril de carbón, electro-remediación, metales tóxicos, polarografía.

Referencias

1. D. Zhou, C. Deng, L. Cang, *Chemosphere* 56 (2004) 265–273.
2. Y. Acar, A. Alshwabkeh, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2638-2647.
3. J. Reyes, K. Barrera, U. Piratoba, in *Memorias del III Simposio Nacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible*, Funlaci Eds., Vol 3, UNAL, Bogotá, 2007, p.204.
4. L. Ottosen, *Electrokinetic soil remediation. Application to soil polluted from wood preservation*, Technical University of Denmark, Lyngby, 1995.
5. H. Hansen, *Practical and theoretical aspects concerning the use of ion exchange membranes and resins in electrokinetics soils remediation*, Technical University of Denmark, Lyngby, 1997.
6. A. Pedersen, *Electrodialytic removal of heavy metals from fly ashes*, Technical University of Denmark, Lyngby, 2002.
7. A. Ribeiro, *Use of electro-dialytic remediation technique for removal of selected heavy metals and metalloids from soil*, Technical University of Denmark, Lyngby, 1998.
8. R. Jakobsen, S. Fritt-Rasmussen, L. Ottosen, *J. Hazard. Mater.* 106B (2004) 119-126.
9. M. Vazquez, L. Hernández, M. Lemus, C. Arbelo, *Port. Electrochim. Acta* 22 (2004) 387-398.
10. K.H. Gardner, *Electrochemical remediation and stabilization of contaminated sediments*, CICEET, NH, 2005.
11. J.D. Rhoades, in *Methods of soil analysis*, D.L. Sparks, Ed., Vol 3, ASA and SSSA, Madison, 1996, p. 417.
12. M. Alexander, *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, San Diego, 1994
13. A. Giannis, E. Gidaracos, A. Skouta, *J. Environ. Manage.* 86 (2007) 535–544.