Depuración natural de las Aguas Ácido Férricas afluentes al Pantano del Río Odiel[1]

[1] Fué otorgada la concesión de este Pantano a D. Juan Quintero Báez, por R. O. fecha 5 de Agosto de 1930 (Gaceta 14 del mismo mes.)

Imp. R. Mojarro.-Huelva

Depuración natural de las Aguas Ácido Férricas afluentes al Pantano del Río Odiel[1]

[1] Fué otorgada la concesión de este Pantano a D. Juan Quintero Báez, por R. O. fecha 5 de Agosto de 1930 (Gaceta 14 del mismo mes.)

Imp. R. Mojarro.-Huelva

Depuración natural

de las

AGUAS ÁCIDO FÉRRICAS

afluentes al

Pantano del Río Odiel

El buen aprovechamiento de las aguas pluviales para riegos y para fuerza constituye una de las bases más sólidas para el engrandecimiento de un país. Hace ya varios años, en un Congreso de Ingeniería, el Ingeniero que suscribe el presente informe presentó un modesto trabajo cuya esencia consistía, precisamente, en llamar la atención de técnicos y Gobiernos sobre la conveniencia de aprovechar los saltos de agua y descubrir yacimientos carboníferos ocultos. Preciso es confesar que en aquélla época eran muy pocos en España los aprovechamientos de aguas superficiales en relación con los hoy existentes.

El actual Ministro de Fomento, en la fecha de este informe Excmo. Sr. Conde de Guadalhorce, con su reconocida competencia en este linaje de cuestiones, ha dado un impulso insospechado a los aprovechamientos hidráulicos. Su obra personal como técnico es por sí sola notable y bastante para acreditar sobradamente al Ingeniero, pero ello sería poco si por desgracia no hubiera podido llegar al sitio que tan merecidamente ocupa, dirigiendo e impulsando desde el mismo, toda una organización sabiamente dispuesta para el aprovechamiento Nacional ordenado y metódico de tan importantes energías naturales.

Con el presente proyecto se trata de dar vida propia a una provincia que como la de Huelva, disfruta de un movimiento económico puramente efímero debido a la influencia actual y pasajera de la minería provincial, la cual, con ser clásica e importantísima dista mucho de producir esa riqueza permanente e inagotable que se deriva de la Agricultura llevada al máximum grado de intensidad.

Con el presente proyecto se trata de convertir en regable toda la zona litoral de Huelva y pueblos limítrofes, bien entendido, por lo que respecta a las aguas ácido-férricas, que la simple dilución natural basta, como demostraremos más adelante, para hacerlas perfectamente inócuas en su aplicación a la Agricultura.

Bien hubiéramos deseado nosotros que, aparte esa dilución que las hace inofensivas, las reacciones naturales que forzosamente han de desarrollarse entre las mismas no convirtieran las sales de hierro en sales de calcio; por que, las pequeñas dosis de sales férricas y ferrosas (y de ello pueden certificar los Agrónomos) son beneficiosas en la mayoría de los cultivos, pero nosotros no podemos contrariar esas reacciones naturales y habremos de conformarnos con tener, al fin de esa estabilización natural, agua ligeramente sulfutado cálcicas.

Apuntábamos antes que este pantano constituye la base más sólida para el futuro engrandecimiento de Huelva y zonas afectadas por el regadío, por que la minería, sólida y eficaz ayuda de momento, tiene una vida efímera, mientras que estas adquisiciones hidráulicas, aplicadas a la Agricultura, tienen un caracter permanente y esparcen, por doquiera que su influjo alcanza, una riqueza intensa y permanente también.

Entrando ahora en el examen de nuestro cometido veamos cual puede ser, en definitiva, el caracter de las aguas destinadas al riego.

En realidad son pocas las aguas de Cementaciones afluentes al vaso. Ya es sabido que las Cementaciones son los parajes y aparatos donde se benefician, por vía húmeda, las piritas ferro-cobrizas o menas explotadas desde la más remota antigüedad en esta provincia.

La explendidez, siempre creciente, de la principal de esas minas, o sea la de Río-Tinto, ha dado fama mundial a la región la cual constituye, en el día, el principal mercado de piritas de hierro y ferro-cobrizas

Este procedimiento por vía húmeda o Cementación es muy sencillo en teoría y práctica. Los sulfuros de hierro y cobre, entre otros, son compuestos insolubles y de poco calor de formación. Los sulfatos, en cambio, son compuestos solubles y de gran calor de formación.

La Naturaleza tiende a estabilizarse químicamente por medio de reacciones centrífugas o exotérmicas, de suerte que allí donde hay varios elementos capaces de reaccionar químicamente lo hacen siempre formando aquellos compuestos que desarrollan o desprenden mayor suma de calor, y así los sulfuros de hierro y cobre en presencia de aire húmedo pasan a sulfatos.

La pirita de hierro $Fe\ S^2$, tanto por acción de masa (es la dominante en las menas) por el mayor calor de formación del sulfato de hierro con relación al de cobre, en presencia de 0 y aire húmedo, se oxida y transforma en sulfato según la siguiente reacción:

(1) $Fe\ S^2 + 7\ 0 + H^2\ 0 = Fe\ So^4 + So^4\ H^2 + 277{,}4$ calorías.

El sulfato ferroso $Fe\ So^4$ es fácilmente oxidable para pasar a férrico según la reacción.

(2) $2\ Fe\ So^4 + So^4\ H^2 + 0 = Fe^2\ (\ So^4\ )^3 + H^2\ 0 = 39{,}6$ c.

El sulfato férrico así formado sirve para atacar a las menas de cobre de oxidación natural no tan fácil como la pirita de hierro. La calco pirita $Cu\ Fe\ S^2$ se ataca según reacción.

(3) $Fe^2\ (\ So^4\ )^3 + Cu\ Fe\ S^2 + 7\ 0 + H^2\ 0 = {}^3Fe\ So^4 + Cu\ So^4 + H^2\ So^4 + 358$ c. La covelina o sulfuro de cobre monoatómico o cuproso, se ataca.

(4) $Fe^2\ (\ So^4\ )^3 + Cu\ S + 3S0 + H^2 = 2Fe\ So^4 + Cu\ So^4\ H^2\ So^4 + 147{,}8$ c. La calcosina sulfuro diatómico de cobre o cúprico, se ataca del siguiente modo:

(5) $Fe^2\ (\ So^4\ )^3 + Cu^2\ S + 4.0 = 2Fe\ So^4 + 2\ Cu\ So^4 + 162{,}4$ c.

(6) $Fe^2\ (\ So^4\ ) + Fe\ S\ Cu^2\ S + 8.0 = 3Fe\ So^4 + 2\ Cu\ So^4 + 383{,}3$ c, reacciones todas exotérmicas.

Como productos finales de todas estas reacciones tenemos: Sulfato de cobre que se trata de aprovechar, sulfato ferroso, sulfato férrico y ácido sulfúrico libre.

Como los calores de formación de los sulfatos ferroso y cubroso son respectivamente 234,9 y 197,5 es decir, que el de

hierro es más elevado que el de cobre, se deduce que si en una solución de sulfato de cobre queremos aprovechar este metal bastará colocar hierro porque este substituirá al cobre según la siguiente reacción exotérmica.

(7) $Cu\,So^4 + Fe = Fe\,So^4 + Cu + 37{,}4$ c.

Y esto es lo que se hace en la práctica dejando discurrir las aguas por canales donde, previamente, se colocan lingotes o retazos de hierro, de modo que quedan en definitiva, como impurezas que van al río, ácido sulfúrico libre y sulfatos ferroso y férrico.

Veamos ahora las cantidades que se vierten en los cáuces que pueden llegar al vaso de estas impurezas según datos que nos han suministrado las mismas Compañías mineras. Hagamos notar de pasada que las cementaciones de mayor importancia, como son las de «Sotiel-Coronada» y «La Torerera», vierten aguas abajo de la presa y por lo tanto no hay que considerarlas.

Las cementaciones que vierten en el Río Odiel o afluentes, aguas arriba de la presa, son las siguientes: «Concepción», «Poderosa» y «Cueva de la Mora» y las cantidades son las siguientes:

«Concepción»	400.000 m³ anuales con		
	Ácido sulfúrico	2500	gr. por m³
	Sulfato ferroso	24000	" " "
	Sulfato férrico	1607	" " "
	o sea por año		
	Ácido sulfúrico	1.000	Toneladas
	Sulfato ferroso	9.600	"
	Sulfato férrico	640	"
	Total impurezas	11.240	Toneladas
«Poderosa»	80.000 m³ anuales		
	Ácido sulfúrico	150	gr. por m³
	Sulfato ferroso	18.000	" " "
	Sulfato férrico	2.680	" " "
	anualmente		
	Ácido sulfúrico	12	Toneladas
	Sulfato ferroso	1.440	"
	Sulfato férrico	214	"
	Total impurezas	1.666	Toneladas

«Cueva de la Mora»: vierte 175.308 m³ por año con las cantidades totalizadas de

Ácido sulfúrico.....	110	Toneladas
Sulfato ferroso	4.353	»
Sulfato férrico.....	295	»
Total impurezas	4.758	Toneladas

Totales generales por substancias:

ÁCIDO SULFÚRICO.

«Concepción»	1.000	Toneladas
«Poderosa»	12	»
«C. Mora».....	110	»
Total.....	1.122	Toneladas

SULFATO FERROSO

«Concepción»	9.600	Toneladas
«Poderosa»	1.440	»
«C. Mora»	4.353	»
Total	15.393	Toneladas

SULFATO FÉRRICO

«Concepción»	640	Toneladas
«Poderosa»	214	»
«C. Mora»	295	»
Total	1.149	Toneladas

CANTIDAD GLOBAL DE IMPUREZAS

Ácido sulfúrico	1.122	Toneladas
Sulfato ferroso.....	15.393	»
Sulfato férrico	1.149	»
Total	17.664	Toneladas

Esta cantidad global de impurezas la vamos a suponer redondeada a 20.000 toneladas para tener en cuenta los desagües naturales de la Mina «La Zarza» y alguna otra. Desde luego estas aguas son también ácido férricas, pero no tienen, ni remotamente, la proporción de impurezas de las aguas sometidas en las cementaciones a una captación de sales solubles cuya sulfa-

tización se provoca; formemos pues, en número redondo, la cantidad de 20.000 toneladas anuales de impurezas.

Tratemos de determinar ahora el grado de dilución.

La cuenca de recepción del pantano tiene una extensión superficial de 740 km.^{2} que con 600 m/m de lluvia media anual dá un volumen de agua de 444 millones de metros cúbicos.

Como la capacidad del pantano que ha de construirse se ha calculado muy prudentemente en la «Memoria» del proyecto de ejecución de las obras en 200.000.000 m^3, y aunque la dilución pueda llevarse a efecto en mayor volumen, toda vez que los 244 millones m^3 restantes no han de invertirse ni mucho menos, en evaporación y filtraciones dada la impermeabilidad del terreno que comprende la cuenca y el vaso, tendremos para coeficiente de dilución de impurezas.

$$\frac{20.000}{200.000.000} = \frac{2}{20.000} = \frac{1}{10.000}$$

o sean 100 miligramos de impurezas por litro de agua, lo que dá un agua perfectamente potable.

Ya veremos después que la Naturaleza convierte estas impurezas en sales cálcicas y magnésicas, y lo veremos por mera curiosidad y por ser fieles intérpretes de los fenómenos químicos que la Naturaleza realiza inexorablemente, pero no porque nos importe desde el punto de vista biológico, porque, si así fuera, lejos de desear esa neutralización, deberíamos de desear que se conservaran las sales de hierro que, en esas pequeñas proporciones son útiles, como ya hemos dicho, para la Agricultura.

Los 100 mgr. por litro de impurezas se distribuyen aproximadamente: Ácido libre 7 mgr. por litro. Sulfato férrico 7 ídem, id., y sulfato ferroso 86 mgr.

> «El agua potable no debe contener más de 500 mgr. de sales disueltas por litro según G. T. de Guillén».
>
> «El agua y sus aplicaciones a la Agricultura». «Las aguas para riegos pueden contener hasta DOS POR MIL (dos gramos por litro) de substancias disueltas «Corrado Ruggier. Utilizzazione delle acque per irrigazione. Pág. 69.»

Nosotros sólo tenemos 100 mgr. por litro o sea la vigésima parte de lo tolerado, y además vamos a ver como se nos convierten, de un modo necesario, en sales cálcicas. Dijimos, al hablar de la cementación, que el hierro substituye al cobre en

sus sales por que las reacciones naturales son más exotérmicas para el hierro que para el cobre. Del mismo modo; el cálcio y el magnesio substituyen al hierro en sus sales.

Tanto el cálcio como el magnesio, y más especialmente el primero, son abundantes en la Naturaleza en forma de carbonatos y estas sales reaccionarán con el ácido libre y las sales de hierro para transformarlas en sulfato cálcico o magnésico. El ácido libre reaccionará así, suponiendo como reactivo el carbonato de cal por ser más abundante.

$$So^4 H^2 + Co^3 Ca = So^4 Ca + Co^2 + H^2 0 + 137{,}7 \text{ c.}$$

Como la relación de pesos moleculares del ácido sulfúrico al sulfato de cal es de $\frac{98}{136}$ los 7 milígramos de ácido sulfúrico se convertirán en

$$\frac{So^4 H^2}{So^4 Ca} = \frac{98}{136} = \frac{7}{x} \quad x = 9{,}7. \text{ mgr de } So^4 Ca$$

que quedarán en disolución en el agua.

El sulfato ferroso se convertirá así:

$$So^4 Fe + Co^3 Ca = So^4 Ca + Co^3 Fe + 17{,}1 \text{ c.}$$

Como la relación de pesos moleculares entre los sulfatos de hierro y cálcio es de $\frac{So^4 Fe}{So^4 Ca} = \frac{152}{136}$ los 86 mgr de sulfato ferroso se nos convertirán:

$$\frac{So^4 Fe}{So^4 Ca} = \frac{152}{136} = \frac{86}{x} \quad x = 77 \text{ mgr de } So^4 Ca$$

El sulfato férrico se transforma:

$$Fe^2 (So^4)^3 + 3 Ca Co^3 = 3 So^4 Ca + Fe^2 0^3 + 3 Co^2$$

El peso molecular del sulfato férrico es 300. El del sulfato de calcio es 136, y tendremos:

$$\frac{Fe^2 (So^4)^3}{3 So^4 Ca} = \frac{300}{3 \times 136} = \frac{7}{x} \quad x = 9{,}52 \text{ mgr de } So^4 Ca$$

o lo que es lo mismo, en vez de los 100 mgr de impurezas

$$S0^4 H^2 = 7 \text{ mgr } Fe^2 (So^4)^3 = 7 \text{ y } So^4 Fe = 86$$

tendremos ahora 96,22 mgr de sulfato cálcico. Estos 96,22 mgr valorados en óxido de calcio contendrán:

$$\frac{So^4 Ca}{Ca0} = \frac{136}{56} = \frac{96{,}22}{x} \quad x = 40 \text{ mgr de } Ca0$$

Las aguas potables pueden contener de 100 a 200 mgr. de cal y magnesia y hasta 100 mgr, de ácido sulfúrico, cifras muy distantes de las nuestras. Son aguas duras las que contienen más de 200 mgr. de CaO por litro. Las nuestras poseen 4° hidrotrimétricos alemanes equivalentes a 7°,12 franceses o españoles (grado alemán = 1°,78 franceses). No se clasifican como duras, en nuestra nomenclatura, mientras no pasen de 27 los grados hidrotrimétricos. Estamos pues, aproximadamente, en el cuarto de la dureza inicial.

Hemos dicho anteriormente que aun cuando estas impurezas constitucionales, evaluadas en ácido sulfúrico y sulfatos de hierro, no se transformaran de un modo natural en sales de calcio y magnesio las aguas serían perfectamente potables, y aún útiles para la Agricultura, por que la cantidad de 100 milígramos por litro queda muy por bajo de los límites asignados para la impotabilidad. Ello no obstante vamos a demostrar, de un modo que no deja lugar a dudas, la seguridad completa de la transformación arriba mencionada.

Las aguas del Odiel, aguas arriba de las minas, poseen, según análisis efectuados, 22 mgr. de Ca 0 por litro. Es este un mínimum de contenido en cal porque se refiere a aguas corrientes después de las avenidas. El régimen normal de alimentación de un pantano es de avenidas, cuando las aguas llevan no solo en disolución, sino también en suspensión, gran cantidad de sedimentos (cuatro y cinco kilogramos por m^3) entre los cuales bastarían unos miligramos de Ca 0 para operar la transformación mencionada.

En las avenidas hay cal para transformar 10 a 12 veces mayor cantidad de impurezas de las que nosotros tenemos, tanto más si se tiene en cuenta que en la Sierra de Aracena, donde el Odiel nace, hay zonas calizas pertenecientes al terreno estrato cristalino. Pero si todavía para extremar la argumentación, quisiéramos atenernos a los 22 mgr. de Ca 0 contenidos, según análisis, en m^3 de agua observaremos los siguientes hechos.

En la cuenca llueven anualmente 444 millones de m^3 de los cuales 200 corresponden a la capacidad del embalse y los 244 restantes a filtración natural, evaporación y escape de los aliviaderos. Pero los metros cúbicos que se evaporan en el pantano y los que se escapan por el aliviadero rinden su cal a la

neutralización y resulta en definitiva que los 22 mgr. por m^3 bastan para neutralizar las impurezas naturales contenidas en las aguas férricas del Odiel, todo ello, repetimos, lo ponemos de manifiesto como tributo debido a la verdad, porque ya hemos dicho, sin que sea sobrada la repetición, que la simple dilución natural nos dá excelentes aguas potables desde el punto de vista biológico.

Es pues, evidente, que estamos muy lejos de los límites necesarios para sospechar siquiera el que las aguas captadas para el riego pudieran quedar sin neutralizarse, lo cual como ya hemos dicho anteriormente, no sería de lamentar.

Hemos supuesto además que las aguas arrojadas por las minas llegan íntegramente al pantano, y la realidad no es esa. Esas aguas en su recorrido se ponen en contacto con los cáuces y se neutralizan en parte. Se oxidan y precipitan óxido de hierro que forman tobas en los lechos de ríos y arroyos.

$$12\ Fe\ So^4 + 6\ 0 + 6\ H_2\ 0 = 4\ Fe_2\ (SO_4)_3 + 2\ Fe_2\ (OH)_6$$

A veces en esta oxidación se precipita una sub sal poco soluble de hierro llamada Coquimbita.

$$6\ Fe\ So_4 + 0_3 = {}^3\ Fe_2\ 0_3\ (SO_3)_2$$

de color amarillo.

Todo esto contribuye a disminuir por precipitación y transformación el grado original de impurezas.

A título de curiosidad vamos a mencionar un hecho conocido por los profesionales y por los aficionados a la Avicultura.

El sulfato de hierro adicionado en el bebedero a la dosis de 0,500 gr. por litro es un magnífico desinfectante. En épocas de epidemias se puede llegar hasta 2 gramos por litro. Hay autores que preconizan hasta 8 gramos por litro. Esto nos parece exagerado y significa 80 veces la dosis de impurezas contenidas originalmente en nuestro pantano.

Digamos para terminar, que la transformación total de las impurezas en sulfato cálcico es útil para la Agricultura. En las zonas regables hay partes que corresponden geológicamente al Silúrico y al Culm, uno y otro desprovistos de calizas. El sulfato de cal contenido en las aguas sirve como enmienda caliza para los terrenos comprendidos en esa zona.

En resumen: nuestras aguas no sólo son útiles para la Agricultura donde se toleran hasta 2 por mil de impurezas, sino que quedan todavía muy por bajo de los límites de potabilidad. Podrían servir, accesoriamente, para el abastecimiento de las villas comprendidas en la zona regable y por de contado para la población agrícola que ha de desarrollarse considerablemente a expensas del gran desarrollo de la riqueza pública inherente a este linaje de obras.

Nosotros tenemos la convicción, plena e íntima, de que el porvenir de la provincia de Huelva está latente en la realización de este proyecto.

Huelva 19 Noviembre 1928.

El Ingeniero de Minas,

Juan Hereza Ortuño.

13