

Resumen

Se aplican los subproductos del proceso de depuración biológica anaerobia a las aguas ácidas de minería, como son el ácido sulfhídrico (H₂S) y los efluentes bicarbonatados, para la precipitación selectiva, en función del pH, de los metales pesados hierro, cinc, cobre y aluminio presentes en el agua residual. Como la obtención de la máxima cantidad posible de H₂S es prioritaria, se realizan varios estudios para encontrar la relación óptima de SO₄²⁻ y fuente de carbono para el tratamiento biológico que conduzca a esta producción de H₂S. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos utilizando un inóculo proveniente de un reactor anaerobio de purines de cerdo, y como fuente de carbono suero de quesería. Los mejores rendimientos conseguidos son, con una relación SO₄²⁻:DQO de 1:1,5 en un Tiempo de Retención Hidráulico de 12 días, un 65% de eliminación de sulfatos y una producción del 30% de ácido sulfhídrico en el biogás. Los porcentajes de eliminación de metales conseguidos fueron: Fe, 98.8%; Cu, 96.1%; Zn, 79% y Al, 99%.

La realización técnica la dirigió la empresa AYESA (Agua y Estructuras, S.A.), y forma parte del "Programa de Investigación para el tratamiento de aguas ácidas, en el río Tinto" de la Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Palabras Clave:

Tratamiento Biológico, Aguas ácidas, Minería, Proceso anaerobio, Bacterias sulfato-reductoras.

Abstract

Subproducts from a depurative process of acid mine water with organic residues used as carbon source. Part I

Subproducts from the biological depurative process of acid mine water, such as H₂S in the biogas and HCO₃⁻ in the effluents are applied for the selective precipitation of metallic sulphides of Pb, Zn, Cu, Al and Mn, as a function of pH. To obtain the maximum H₂S concentration is principal, so, several studies have been made to find the best working conditions between microorganisms and the carbon source choice. In this work, the results of the digestion process with an inoculum from the anaerobic digestion of swine manure and cheese whey as carbon source are showed. The optimal conditions obtained are: for a SO₄²⁻:COD of 1:1,5 in HRT of 12 days, 65% of sulphate reduction, 30% of H₂S in biogas. In the precipitation of metals, a reduction of 98,3% of Fe, 96,1% Cu, 79% Zn and 99% Al are obtained.

AYESA (Agua y Estructuras, S.A.) is developing the technical attendance. This study is being demonstrated under the Acid Water Treatment Program, conducted by the Consejería del Medio Ambiente (Junta de Andalucía).

Keywords:

Biological Treatment, Acid Water, Anaerobic System, Sulphate-reducing Bacteria.

Subproductos en la depuración de aguas ácidas de minería y empleo de residuos orgánicos como fuente carbonada. Parte I

Por: A. M. Jiménez-Rodríguez^(*); M. M. Durán-Barrantes^(**)
y F. J. Martel-Villagrán^(***)

^(*) Departamento de Ecología, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad Pablo de Olavide. Carretera de Utrera, km 1. 41013 Sevilla
E-mail: ajimrodr@dex.upo.es

^(**) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla. C/ Profesor García González, s/n. 41071 Sevilla

^(***) Departamento de Ingeniería Sanitaria e Instalaciones, Agua y Estructuras, S.A.(AYESA).
Pabellón de Checoslovaquia, Isla de la Cartuja 41092 Sevilla

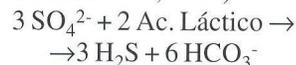
1. Introducción

El río Tinto ha sido tradicionalmente el de mayor carga contaminante de la cuenca pirítica de Huelva, presentando un pH extremadamente ácido y una alta concentración de metales disueltos, principalmente Fe, Cu y Zn. Estas características químicas corresponden a un agua totalmente inutilizable para cualquier tipo de consumo. El foco de contaminación se encuentra concentrado en la cuenca minera de Río Tinto, constituida prácticamente por una gran escombrera de 34 km² con unos efluentes de sólo 3 hm³ frente a los 1.071 km² que supone la cuenca aprovechable con un recurso potencial de 193,3 hm³. Una de las alternativas para aplicar las medidas correctoras activas que eviten la contaminación de sus aguas, es confinar estos efluentes mediante una pequeña presa de tierras y tratarlos, activamente, en una Planta de Tratamiento de Efluentes Ácidos a pie de presa, para su devolución al cauce una vez descontaminados.

Las pésimas características de calidad presentes en el agua del río

hacen que la ictiofauna sea inexistente, sin embargo, este ambiente extremo da cobijo a una gran diversidad de microorganismos, destacando el *Thiobacillus ferrooxidans*, bacteria litotrófica responsable, en gran medida, del proceso de oxidación de la pirita, que produce ácido sulfúrico como producto final en condiciones aerobias (Mazuelos et al., 2000).

Por acción de bacterias sulfato reductoras de acción potenciadas en un reactor biológico, presentes únicamente en ausencia de oxígeno y con suficiente sulfato y carbono orgánico, los compuestos orgánicos simples son oxidados utilizando el oxígeno de los iones sulfato, generando ácido sulfhídrico e ión bicarbonato según la siguiente reacción (Christensen et al., 1996):



El sulfuro reacciona con los metales disueltos (cadmio, plomo, níquel, cinc, cobre, etc.) formando sulfuros metálicos insolubles según

el pH del medio. A su vez, los iones bicarbonatos reaccionan con los protones del medio para formar anhídrido carbónico y agua, con lo que disminuye la acidez y ejerce un efecto amortiguador de las variaciones del pH.

La precipitación como sulfuros metálicos es un campo en desarrollo. Se obtienen efluentes de mayor calidad frente a la precipitación convencional como hidróxidos, como es un mayor grado de eliminación de metales, mayor estabilidad del fango, mayor densidad y menor volumen de los mismos. La desventaja fundamental estriba en el elevado coste de los reactivos utilizados como fuente de sulfuros. Los tratamientos biológicos de aguas ácidas surgen en respuesta a la necesidad de encontrar un sistema de tratamiento, económicamente, viable como fuente alternativa y barata de sulfuros metálicos. Esta aplicación es un ejemplo de lo que podría ser una recuperación selectiva de precipitados metálicos basada en la variación de la solubilidad con el pH biogénico (Hammack et al., 1994; Kuyucak y St-Germain, 1994).

Uno de los factores condicionantes de la viabilidad económica de estos procesos es el coste de la fuente de carbono necesaria. Dvorak et al. (1992) han investigado dos grupos de materiales de desecho para ser utilizados como fuente de carbono: residuos celulósicos y residuos orgánicos. Entre los *residuos celulósicos* se encuentran: pulpa de madera, aserrín, corteza, hojas, paja, turba, etc. Se ha observado que estos residuos no pueden, por sí solos, promover el crecimiento bacteriano. Entre los *residuos orgánicos* se incluyen: estiércol, melazas, residuos de fabricación de cerveza, suero deshidratado, almidón, etc. Kuyucak y St-Germain (1994) consiguen la mezcla óptima con pulpa de madera, estiércol y residuos de cerveza, para el siguiente ratio C:N:P 110:7:1. Los posibles sustratos hidrocarbonados recomendados por la bibliografía para el tratamiento de

aguas ácidas de minería son los siguientes: melazas de remolacha o de caña de azúcar (Maree et al., 1991); suero de quesería (Christensen et al., 1996); compostaje para crecimiento de hongos (Canty, 1994; Hammack et al., 1993) y distintos tipos de sustratos sólidos (Drury, 1999). Distintos autores estudian relaciones SO_4^{2-} :DQO desde 1:0,5 (Omil y Hulshoff, 1995) hasta 1:4 (Briglia et al., 1995).

En los últimos años, para poder afrontar las cada vez mayores exigencias medioambientales del gobierno de los EEUU y las deficiencias de los sistemas convencionales de neutralización con cal, se ha desarrollado el *Proceso Biosulfuro* (Rowley et al., 1994) que integra en una misma línea de tratamiento, el proceso biológico de reducción bacteriana del sulfato y el proceso químico de precipitación de sulfuros metálicos. El agua bruta se alimenta al circuito químico en el que se pone en contacto con el sulfuro generado en el circuito biológico. Una fracción del caudal tratado se alimenta al reactor biológico como fuente de sulfato para la producción del sulfuro. De esta forma se separa el fango, conteniendo los sulfuros metálicos, de la biomasa. Utiliza como nutrientes del reactor biológico una mezcla de etano y metano para el carbono, cloruro amónico para el nitrógeno y bifosfato potásico como fuente de potasio.

Si se opera el circuito químico en multietapa, se obtiene una separación selectiva de los sulfuros metálicos actuando sobre el pH de cada etapa. La alcalinidad necesaria para adecuar el pH es producida a su vez por el reactor biológico en forma de bicarbonato (Hammack et al., 1994).

La realización del presente estudio se basa en dicho proceso biosulfuro, con la modificación de emplear suero de quesería como fuente de carbono para el proceso biológico, subproducto que hoy día se trata como residuo a depurar.

Objetivos

Se va a tratar anaerobiamente un agua con elevada concentración en

sulfatos, utilizando como fuente de carbono agua residual de quesería, variándose la relación SO_4^{2-} :DQO y el Tiempo de Retención Hidráulico. Finalmente, se realiza un estudio de la precipitación de metales en el agua del río Tinto con el efluente alcalino y los sulfuros generados en el reactor.

2. Materiales y métodos

2.1. Equipo experimental

Se ha seleccionado un reactor tipo lecho fijo (Staub y Cohen, 1993), de volumen total 7.8 L, volumen útil 7 L, de flujo descendente, cuyo diseño y ejecución se ha desarrollado específicamente para este proyecto. El reactor es de metacrilato y consta de una zona superior semiesférica donde se acumula el biogás producido y desde la que es evacuado hacia el gasómetro. En esta zona también se sitúan las bocas de alimentación y de recirculación. La zona cilíndrica intermedia es donde se sitúa el relleno que ocupa un volumen de 5 L quedando limitado por una rejilla inferior y un plato perforado superior que actúa como distribuidor de la alimentación y recirculación evitando caminos preferentes y homogeneizando, además, ambos flujos. Bajo la zona correspondiente al relleno se sitúa una zona cónica que permite la decantación de la materia orgánica que se desprende del lecho (materia muerta) que puede ser retirada del reactor o recirculada para su uso como fuente de carbono. La recirculación del fango se realiza con una bomba peristáltica de 30 r.p.m. con flujo de 2,25 L/h, activada durante 15 min/hora.

Entre el lecho y la zona cónica existe una pequeña zona cilíndrica donde se ubica un difusor de nitrógeno que permite el burbujeo de nitrógeno gas en el seno del reactor, con el fin de favorecer la descarga de efluente o manipular las condiciones anóxicas en el interior del mismo.

La elección del relleno se realiza sobre la base de la viabilidad económica del reactor industrial. El relleno

Tabla 1

Sólidos Totales	141,4 g/L	141,7g/L	140,8 g/L
Sólidos Totales Minerales	66,3 g/L (47%)	66,7 g/L (47%)	67,7 g/L (48%)
Sólidos Totales Volátiles	75,1 g/L (53%)	75,0 g/L (53%)	73,1 g/L (52%)

Tabla 1. Composición de los lodos anaerobios.

Tabla 2

pH	6,3	ST	53,1 g/L
DQO _T	82,6 g/L	SM	5,3 g/L
DQO _S	65,7 g/L	SV	47,7 g/L
Alcalinidad (CaCO ₃)	0,7 g/L	SST	9,6 g/L
N _T	1,8 g/L	SSM	0,0 g/L
Grasas	2,0 g/L	SSV	9,6 g/L
P _T	0,4 g/L	Azúcares (Lactosa)	50,0 g/L

Tabla 2. Características del agua residual de Suero de quesería.

seleccionado es de propileno, de tipo anillos tabicados de 1", que ofrece una superficie específica de 205 m²/m³ y un volumen vacío del 90%.

2.2. Inoculo

Los lodos anaerobios que se seleccionan para inocular los reactores provienen de una balsa anaerobia de tratamiento de aguas residuales de purines de cerdo de la granja "El Cerro", en el término municipal de Los Alcores (Sevilla) (Durán-Barrantes et al., 2001). Estos lodos se caracterizan por presentar una población bacteriana rica en bacterias hidrolíticas, acidogénicas y metanogénicas, donde las bacterias sulfato reductoras son susceptibles de manifestar una actividad importante si se las potencia adecuadamente (Li et al., 1996). El estudio de la composición de estos lodos se hizo por triplicado y los datos aparecen en la **Tabla 1**.

Estos lodos se recogen con un medio isotónico (medio LB) y de pH 7 (Durán-Barrantes, 2001) hasta obtener una concentración de biomasa de 10 g/L en cada reactor, expresada como SSV. La mezcla LB posee una concentración de sulfatos de 2,02 g SO₄⁼/L y una DQO de 14,05 g O₂/L.

Puesto que el objetivo fundamental en esta fase de arranque es el enriquecimiento de bacterias sulfato-reductoras en el fango, se procedió a introducir junto al medio LB (2,02 g SO₄⁼/L) una alta concentración de sulfatos (8 g SO₄⁼/L) para favorecer el crecimiento de éstas. La concentración óptima de sulfatos a adicionar en la fase de aclimatación de un reactor anaerobio está por determinar a falta de datos bibliográficos. Dado que el tiempo de que se dispone para la realización de los experimentos es limitado, se optó por comenzar la aclimatación en condiciones extremas de concentración de sulfatos, y observar así la respuesta del sistema. Esta concentración de 10 g SO₄⁼/L se escogió por ser similar a la existente en el río Tinto. La relación SO₄⁼: DQO en esta etapa es de **1:1,4**.

Tras este período de aclimatación, 38 días, las condiciones de partida en el interior del reactor son: pH de 7,1; alcalinidad, 7,5 g CaCO₃/L; DQO, 0,15 g/L y SO₄²⁻ de 1,60 g/L.

2.3. Fuente de Carbono

Se emplea suero de queserías como fuente carbonada. En la elección de la fuente de carbono se ha tenido en cuenta los costes de adquisición

del sustrato, la abundancia de éste, el contenido en materia orgánica y la cercanía de dicha fuente al lugar de ubicación de la planta. El suero de queserías proviene de la fábrica Vega e Hijos S.A. de San José de la Rinconada (Sevilla) y sus características se muestran en la **Tabla 2**.

De las características del agua residual de suero de queserías, es de destacar la elevada concentración en materia orgánica de carácter soluble, su pH próximo al neutro, el 90% de los sólidos totales son volátiles (orgánicos) y contenidos en proteínas, grasas, azúcares y minerales en concentraciones óptimas para el crecimiento microbiano. Estas características hacen de este sustrato una buena fuente orgánica para la degradación biológica.

2.4. Análisis

Diariamente se realizaron análisis de pH, alcalinidad (g CaCO₃/L), Demanda Química de Oxígeno (DQO, como g O₂/L), Sólidos Totales, Minerales y Volátiles (ST, SM y SV) y Sólidos en Suspensión Totales, Minerales y Volátiles (SST, SSM y SSV) de acuerdo a los procedimientos analíticos descritos en "Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales" APHA-AWWA-WPCF, así como análisis de SO₄⁼, HS⁻, Fe, Al, Cu y Zn por técnicas fotométricas (fotómetro LASA 20, de NEURTEK). El volumen de biogás generado se midió indirectamente en un gasómetro tipo Boyle-Mariotte. Este se encuentra lleno de agua previamente saturada en H₂S y CO₂, de manera que, el biogás generado desplaza el agua de los depósitos, y conocido este volumen, se tiene la cantidad de gas producido. El H₂S y CO₂ en el biogás se miden según el método

ORSAT. Dicho método consiste en hacer pasar 100 mL del biogás por una cámara de borboteo donde hay una solución de sulfato de plomo saturada, el sulfhídrico reacciona con el plomo y precipita dándose una diferencia de volumen en la recuperación del gas. Seguidamente, se hace pasar por otra cámara de borboteo donde existe una solución de potasa saturada que retiene el CO₂ que se mide por diferencia de volumen después.

2.5. Procedimiento

Las características medias del agua ácida del río Tinto, a la altura del municipio de Nerva (Huelva) donde se habría de ubicar el reactor, figuran en la **Tabla 3**.

Las aguas ácidas del drenaje de la actividad minera tienen una importante concentración de hierro como Fe²⁺, que, debido al proceso oxidati-

Fe	2830,0 mg/L
Zn	120,0 mg/L
Cu	168,0 mg/L
Ni	2,2 mg/L
Mn	56,0 mg/L
Cr	0,2 mg/L
Cd	1,9 mg/L
Pb	0,0 mg/L
SO ₄ ²⁻	8,5 g/L

Tabla 3. Características medias del agua del río Tinto.

vo desarrollado a lo largo del curso del río, pasa a la forma oxidada Fe³⁺.

Los reactores operan en régimen semicontinuo durante un período total de 13 meses, durante los cuales se repiten cada TRH hasta 3 veces para asegurar la estabilidad del reactor.

TRH	SO ₄ ²⁻ :DQO Añadida	%SO ₄ ²⁻ -elim	%DQOelim	SO ₄ ²⁻ :DQO Consumida
25	1:1	60,0	44,0	1:0,73
25	1:2	76,0	46,0	1:0,60
17	1:0,8	62,7	41,8	1:0,66
17	1:1	64,5	45,0	1:0,69
17	1:1,5	66,5	46,7	1:0,70
12	1:1,5	65,4	55,8	1:0,85
6	1:1	35,0	16,0	1:0,46

Tabla 4. Valores medios de rendimientos en eliminación de sulfato y DQO para cada TRH (d) y relación SO₄²⁻:DQO.

TRH	SO ₄ ²⁻ :DQO	pH	Alcalinidad	Biogás	%H ₂ S	H ₂ S/CO ₂
25	1:1	6,8	6,1	182	28,2	2,5
25	1:2	6,9	5,1	255	41,2	2,7
17	1:0,8	6,8	4,2	333	28,5	2,4
17	1:1	6,7	3,5	296	28,9	2,2
17	1:1,5	6,4	2,6	328	29,6	2,6
12	1:1,5	6,5	2,8	669	30,0	3,1
6	1:1	5,1	1,7	257	32,4	3,0

Tabla 5. Valores medios de pH y alcalinidad (g/L) en los efluentes, así como del biogás (mL) obtenido y sus porcentajes en H₂S y CO₂, para cada TRH (d) y relación SO₄²⁻:DQO.

Se aplican concentraciones iniciales de cargas de SO₄²⁻ de 8,15 g/L y suero como sustrato carbonado. Los TRHs estudiados son de 25, 17, 12 y 6 días. La alimentación se adiciona en 10 tiempos a lo largo de las 24 horas (cada 2 1/2 horas), recirculando el efluente durante 5 minutos una vez al día. Se aplican relaciones SO₄²⁻:DQO de 1:2, 1:1,5 y 1:1.

La temperatura de trabajo es de 25°C, conseguida termostatizando la habitación. Se ha escogido esta temperatura debido a que la media ambiental en esta región de Huelva en donde se ubica el curso del río Tinto es superior a 20°C.

2.6. Precipitación escalonada de metales

Se trata de realizar una precipitación selectiva de los metales como hidróxidos, sulfuros, etc., en un rango estricto de pH. En este caso, se persigue una precipitación previa del Fe como hidróxido férrico, para continuar con la precipitación de Zn y Cu como sulfuros (con H₂S generado por el reactor anaerobio) y finalmente el Al como hidróxido.

3. Resultados y discusión

A continuación se exponen, en las **Tablas 4 y 5**, los valores de los parámetros determinados en el biogás y en el efluente, una vez alcanzado el equilibrio en cada TRH ensayado.

El reactor presenta un alto grado de estabilidad en los TRHs de 25, 17, y 12 días en cuanto a los parámetros analizados, como puede observarse en la **Figura 1**, expuesta como representación. Se escoge el TRH de 12 días como el valor más conveniente para el diseño del reactor, el cual implica un menor volumen de reactor y en el que se observa la velocidad máxima de transformación de sulfatos (0.374 gSO₄²⁻/L d). Se calcula la relación SO₄²⁻:DQO consumidos en el reactor obteniéndose un valor medio de 1:0,7. Esto indica, en principio, que la cantidad de materia orgánica que necesitan para transformar los sulfatos a sulfuros es menor de la añadida.

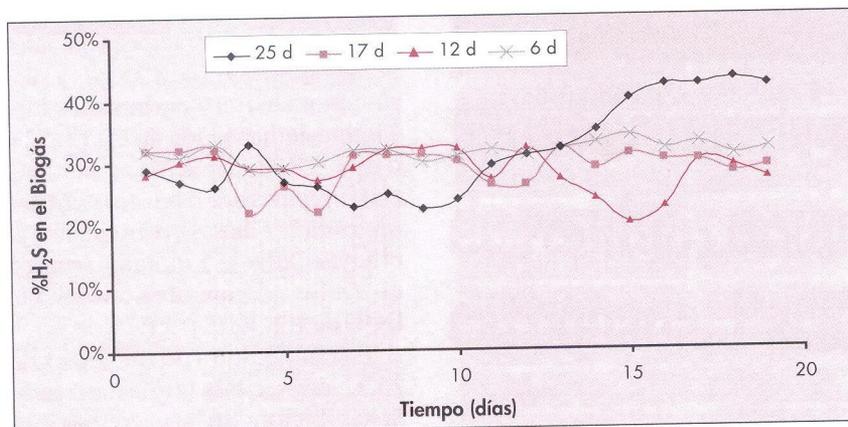


Figura 1. Evolución de la producción del %H₂S en el biogás, en los últimos 20 días, para cada TRH ensayado.

Los valores de pH permanecen estables, entorno a un valor de 6,6 y en este TRH es donde mayor estabilidad se alcanza en la alcalinidad a lo largo de los días de funcionamiento del reactor. Al disminuir el tiempo de nuevo a 6 días, el reactor sufre en general una bajada drástica de los valores medios de los principales parámetros, si bien el %H₂S en el biogás aumenta. Esto último se debe a la bajada de pH del reactor, el cual presenta un valor medio de 5,1. La forma en que el sulfuro está presente en el medio depende de su pH, debido al equilibrio siguiente:



pH Ácido Neutro Básico

La bajada en el porcentaje de eliminación de sulfatos así como del pH y de la alcalinidad, valores en torno a 1,7 g CO₃Ca/L, determinan que la velocidad de degradación no es suficiente para mantener el reactor dentro de la estabilidad anteriormente vista.

La disminución progresiva tanto en el pH como en la alcalinidad media del reactor, conforme disminuye el TRH se basa en dos conceptos:

- El suero, mientras está siendo cargado al reactor, se mantiene a la temperatura de la habitación termostaticada (25°C), suficiente para que, por su composición rica en ácidos de cadena media y corta, se den procesos fermentativos que comiencen a bajar el pH.
- La otra cuestión es que este sustrato no posee una alcalinidad suficiente (0,75 g/L) que pueda ser aportada al reactor con la alimentación.

En los ensayos expuestos y en otros realizados independientemente de este estudio, aunque no publicados, se ha observado que la disminución en la proporción de materia orgánica a favor de la concentración de sulfatos no ha favorecido la actuación de las bacterias sulfato reductoras. Sin embargo, adiciones momentáneas de hasta 3 y 5 veces la concentración de sulfato inicial, sin adición de materia orgánica, sí ha supuesto una recuperación de la actividad de dicha población bacteriana, lo que favoreció el %H₂S en el biogás.

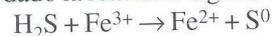
3.1. Precipitación de metales

Se borbotea el biogás generado a través del agua ácida del río, a la vez que se le añade efluente del reactor para subir de forma escalonada el pH de la misma. De esta forma se precipitan todos los metales ya sea formando hidróxidos o sulfuros.

Procedimiento: 100 mL del agua del río Tinto se mezclan con 70 ml del efluente alcalino obtenido del reactor anaerobio más 0,1 mL de KOH saturada, necesario para alcanzar el pH de 3,5 (Tabla 6, Parte A). A continuación, se vuelve a llevar a pH 5,5 con 0,28 mL de dicha disolución de potasa, y se borbotea en el medio 100 mL del biogás obtenido del reactor, con un 31% de H₂S (Tabla 6, Parte B).

Finalizada la parte B del experimento anterior, la disolución queda incolora (el color amarillo del Tinto proviene de los distintos complejo

que forma el Fe³⁺ en solución), pero la concentración de hierro es aún de 160 mg/L, por lo que se supone que se ha dado la reacción siguiente:



Esto significa que se ha consumido H₂S en esta reacción que ya no sería útil para la precipitación de los sulfuros metálicos, formando un precipitado de azufre elemental. El Fe²⁺ formado no precipita ni como sulfuro ni como hidróxido a este pH de 5,5, sino que lo hace a partir de un pH de 7 en adelante.

A la vista de estos resultados se decide eliminar el hierro (Fe³⁺) desde el principio, neutralizando con KOH saturada hasta el pH de 3,5. Los resultados obtenidos en esta parte C se muestran en la **Tabla 7**, donde se observa una mayor eliminación de Fe³⁺.

Como se observa en las **Tablas 6 y 7**, el porcentaje de eliminación de los metales es muy alto, si bien, debido a las altas concentraciones de partida, aún están bastante alejadas de los requerimientos que la Ley de Aguas determina.

4. Conclusiones

El rendimiento más alto del proceso anaerobio se produce a TRH de 12 días, con un valor medio de eliminación de sulfatos del 65,4%, equivalente a una velocidad máxima de transformación de sulfatos de 0,374 g SO₄=/L.d, y una producción de H₂S del 30% en el biogás. El descenso paulatino en los niveles de alcalinidad y pH conforme disminuye el TRH es debido a las características propias del residuo: el suero no posee una alcalinidad suficiente que pueda ser aportada al reactor con la alimentación.

Se alcanzan elevados porcentaje de eliminación de metales: Fe, 98,8%; Cu, 96,1%; Zn, 79% y Al, 99% hasta un pH del agua tratada superior a 5,5. En cualquier caso, se obtiene una alta estabilidad en la generación de sulfhídrico (H₂S) en el biogás en todos los TRH, con una media del 30%.

Se obtiene así que la precipitación de metales con el biogás gene-

Tabla 6

Parámetros	A (Efluente +KOH)	B (KOH+H ₂ S)
pH inicial	2,2	3,5
pH final	3,5	5,5
Fe inicial	1840 mg/L	-
Fe final	500 mg/L	160 mg/L
% Fe eliminado	78,8%	91,3%
Cu inicial	520 mg/L	-
Cu final	97 mg/L	20 mg/L
% Cu eliminado	81,3%	96,1%
Zn inicial	219 mg/L	-
Zn final	98 mg/L	46 mg/L
% Zn eliminado	55%	79%
Al inicial	-	211 mg/L
Al final	-	2 mg/L
% Al eliminado	-	99%

Tabla 6. Valores de Fe, Cu, Zn y Al precipitados con el efluente y el biogás producido en el reactor anaerobio, más KOH saturada. Parte A: efluente y KOH; Parte B: KOH y borboteo con H₂S al 31%.

Tabla 7

Parámetros	C (KOH)	D (KOH+H ₂ S)
pH inicial	2,55	3,50
pH final	3,50	5,50
Fe inicial	2535 mg/L	-
Fe final	90 mg/L	28,8 mg/L
%Fe eliminado	96,4%	98,8%

Tabla 7. Parte C: precipitación previa del (Fe³⁺) con KOH saturada. Parte D: KOH y borboteo de H₂S al 31%.

rado en el reactor es ventajosa respecto al proceso de precipitación química, con buenos rendimientos de eliminación y pudiendo verter al cauce un agua de pH neutro.

5. Agradecimientos

El presente trabajo se ha llevado a cabo con la financiación de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Los autores quieren mostrar su agradecimiento a la granja "El Cerro", de la zona denominada Los Alcores (Sevilla) y a la fábrica "Vega e Hijos, S.A." (Sevilla), por su colaboración desinteresada.

6. Bibliografía

[1] APHA-AWWA-WPCF (1992). Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y Residuales. 17ª edición, Díaz de Santos, S. A., Madrid (España).

[2] BRIGLIA, M., PINHEIRO, H., GROO-TAERD, H., DE SMUL, A., PENA, M. & VERSTRAETE, W. (1995). "Anaerobic treatment of sulphate-containing wastewater with sulphur reclamation and use of municipal solid wastes as source of reductant". Workshop Integrated Environmental Bioprocess Design, Obernai, June 22-24.

[3] CANTY, M. (1994). "Practical Applications of Sulfate-reducing Bacteria to Control Acid Mine Drainage at the Lilly/Orphan Boy Mine Near Elliston, Montana". Proceedings of the 9th Annual Conference on Hazardous Waste Remediation, 223-244.

[4] CHRISTENSEN, B.; LAAKE, M. & LIEN, T. (1996). "Treatment of Acid Mine Water by Sulfate-reducing bacteria: Results from a bench scale experiment". Water Res. 30(7):1617-1629.

[5] DRURY, W.J. (1999). "Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors". Water Environ. Res., 71(6):1244-1250.

[6] DURAN BARRANTES, M.M.; JIMÉNEZ RODRIGUEZ, A.M. Y MARTEL VILLAGRAN, F.J. (2001). "Tratamiento biológico de aguas ácidas de minería: Selección de una población bacteriana enriquecida en bacterias sulfato-reductoras". Tecnología del Agua, 209, Febrero, 56-70.

[7] DVORAK, D.H.; HEDIN, R.S.; EDENBORN, H.M. & MCINTIRE, P.E. (1992). "Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors". Biotechnology and Bioengineering, 40:609-616.

[8] HAMMACK, R.W. AND EDENBORN, H.M. (1992). "The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction". Applied Microbiology and Biotechnology, 37:674-678.

[9] KUYUCAK, N. AND ST-GERMAIN, P. (1994). "In situ treatment of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria in open pits: scale-up experiences". 3rd Int. Conf. Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, 303-310.

[10] LI, Y.; LAM, S. AND FANG, H.H.P. (1996). "Interactions between methanogenic, sulphate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate". Wat. Res., 30(7): 1555-1562.

[11] MAREE, J.P.; HULSE, G.; DODS, D. AND SCHUTTE, C.E. (1991). "Pilot plant studies on biological sulphate removal from industria effluent". Wat. Sci. Techn. 23:1293-1300.

[12] MAZUELOS, A.; CARRANZA, F.; PALENCIA, I. ROMERO, R. (2000). "High efficiency reactor for the bio-oxidation of ferrous iron". Hydrometallurgy 58:269-275.

[13] OMIL, F. & HULSHOFF, L.W.P. (1995). "VFA degradation in a sulphidogenic UASB reactor". Workshop Integrated Environmental Bioprocess Design, Obernai, June 22-24.

[14] ROWLEY, M.V.; WARKENTIN, D.D.; YAN, V.T. & PIROSHCO, B.M. (1994). "The Biosulfide Process: Integrated Biological-Chemical Acid Mine Drainage Treatment. Results of Laboratory Piloting". International Land Reclamation and Mine Drainage Conference 1994.

[15] STAUB, M.W. & COHEN, R.R.H. (1993). "The importance of surface area and volume as design parameters for the treatment of acid mine drainage using sulfate reducing bacteria". RANDOL. BEAVER CREEK'93, 355-362.