



Universitat Politècnica de Catalunya

Departament d'Enginyeria Química

Grup de Recerca de Processos de Separació i Tractament de Residus Industrials

**PROCESSOS FÍSICOQUÍMICS I BIOLÒGICS EN EL
TRACTAMENT D'AIGÜES ÀCIDES DE MINA:
APLICACIÓ A BARRERES PERMEABLES REACTIVES**

Oriol Gibert i Agulló

Juny de 2004



Universitat Politècnica de Catalunya

Departament d'Enginyeria Química

Grup de Recerca de Processos de Separació i Tractament de Residus Industrials

**PROCESSOS FISICOQUÍMICS I BIOLÒGICS EN EL
TRACTAMENT D'AIGÜES ÀCIDES DE MINA:
APLICACIÓ A BARRERES PERMEABLES REACTIVES**

Memòria presentada per Oriol Gibert i Agulló, sota la direcció del Dr. Joan de Pablo i del Dr. José Luis Cortina, per optar al grau de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya en el programa d'Enginyeria Ambiental.

Barcelona, maig de 2004

Vistiplau

Dr. Joan de Pablo

Professor Catedràtic del
Departament d'Enginyeria
Química de la UPC

Dr. José Luis Cortina

Professor Catedràtic del
Departament d'Enginyeria
Química de la UPC

*El finançament d'aquesta tesi ha estat possible gràcies als projectes
PIRAMID UE-EVK1-1999-00061P, CYCIT HID99-1147-C02 i
MCYT REN-2002-04055-C02 i REN-2003-09590-C04.*

AGRAÏMENTS

*-Voldries fer una tesi sobre la descontaminació de les aigües subterrànies d'Aznalcóllar? va dir-me el Joan recolzant-se en una taula plena de papers.
-Bé, mmhh... –em devia sortir, sorprès per una proposta que no esperava.*

Són tants els anys que han passat des d'aquell dia que ja no recordo com i quan vaig dir sí. Fos com fos, el resultat d'aquella decisió és aquesta memòria que, temo que amb més voluntat que encert, em dispo a presentar. I com sol ser tradició en aquests casos, vull començar amb els agraïments.

En primer lloc, al Joan de Pablo i al José Luis Cortina, els meus directors. A tots dos vull donar-los les gràcies per la confiança i recolzament que m'han mostrat en tot moment i per les valuoses lliçons, sospito que a vegades acompanyades de molta paciència, perquè aquesta tesi arribés a bon port. Gràcies a tot dos!

Aquests agraïments em són inseparables dels que dec al Carles Ayora, que ha seguit tan de prop aquesta tesi. Vull donar-li les gràcies per l'excel·lent disposició amb què m'ha rebut sempre, pel suggeriment constant d'idees i per l'interès que ha mostrat reiteradament.

M'agradaria deixar constància també del meu agraïment a tots els projectistes i estudiants que, en un moment o altre, han col·laborat amb mi en el que ha esdevingut la meua tesi: a la Patricia, a l'Anna, al Tobias i a l'Albert. A tots ells, gràcies per haver-me ajudat!

També vull donar les gràcies a tots aquells amb qui he compartit dia a dia les vicissituds de fer-se doctor i, per què no, d'anar-se fent una mica més grans: al Frederic, per la seva complicitat davant les aventures i desventures que porta una tesi, a la Souad, per explicar-me tantes coses del seu país, i al César, per estar sempre disposat a donar-me un cop de mà. Molta sort amb les vostres tesis!

Vull recordar igualment a tots aquells que em van acollir quan vaig arribar i ara ja s'han escampat arreu: el Rubens, la Giuliana, la Fàtima, l'Elianna, el Victor, els Abdels, l'Arturo, la Graciela, l'Erny, i particularment el Miquel, pels molts bons moments, dins i fora del laboratori. Gràcies a tots ells per haver tingut tanta paciència en els meus principis, quan el laboratori m'era un lloc tan inhòspit. I també als que van anar arribant després meu: el Sergi, la Lia, la Conchi, el Roberto, el Leo, la Lurdes, la Carme, fins als de l'última fornada, que ja són com si hi haguessin estat sempre: la Sandra, la Isabelle, el Gian Luca i el Jaime.

Naturalment, un record també per als comensals del cafè de les 11: el Manolo, per haver-me ensenyat que el bon humor i la tranquil·litat són bones eines de treball, el Xavi, l'Ignasi, el Javi... i els que hi acudien de forma més esporàdica, l'Antonio, l'Adriana, la Maria, la Núria i

l'Anna. Jo no sé si s'imaginem com aquests moments del cafè animaven a veure el laboratori d'una altra manera...

El meu reconeixement també per a la Conchi i la Irene, que han sabut resoldre'm tan eficientment els embolics dels tràmits administratius, i al Ra, pels tinglados que em preparava al taller mecànic per als meus experiments.

També vull expressar la meua gratitud a la Montse Marsal per la seva excel·lent col·laboració, i paciència, a l'hora d'interpretar el que per a mi no eren més que formes estranyes al microscopi, i al Josep Elvira, del CSIC, per les anàlisis de les mostres per raigs X.

Faig extensiu els meus agraïments als de Manresa: novament al Miquel, al Vicens, al Xavi, al Ferran i al Josep, per l'ajuda que m'han ofert quan ho he necessitat i l'estona del cafè amb què m'han rebut sempre que hi he anat. Els desitjo molta sort amb la criatura, que cada dia és més gran.

Vull recordar amb especial afecte la Mireia Grivé, amb qui he compartit els cursos de doctorat, i especialment les sons prèvies i encara més especialment les estones posteriors. Coratge amb la tesi, que no ho sembla però ténen un final!

També vull fer constar el meu agraïment a la Magda Grifoll i al Jordi Urmeneta, de la Facultat de Biologia de la UB, per haver-me atès amb els meus dubtes sobre els bacteris, i per haver-me'n proporcionat quan els n'he demanat.

M'agradaria agrair així mateix al Miquel Vidal i a la Mercè Granados, del Departament de Química Analítica de la Facultat de Químiques, el permetre'm fer ús de les seves instal·lacions, i al Jordi Sastre, per haver tingut la paciència d'ensenyar-me a fer les anàlisis d'atac total i seqüencial.

Vull donar les gràcies amb particular afecte al Tomeu Terrades, que ha tingut la voluntat i la paciència de corregir el text original d'aquesta memòria, amb les habituals presses del doctorand que ha de dipositar la tesi.

Com no, gràcies també als de casa, especialment als meus pares, per haver posat a la meua disposició el necessari perquè pogués dedicar-me al que decidia en tot moment, i per la paciència que han demostrat durant aquests 4, gairebé 5 anys, davant aquest doctorand a la ratlla dels 30...

I per últim, a la Maria, per haver-me fet companyia tot aquest temps i perquè sé que, sense dir res, li ha tocat aguantar la part més feixuga de la tesi. De debò, gràcies.

Barcelona, maig de 2004

ÍNDIX

Resum/Abstract	1
1.- Introducció	5
1.1.- La contaminació de les aigües subterrànies	7
1.1.1.- Les aigües àcides de mina (AAM)	7
1.1.2.- Mètodes de tractament per a les AAM	9
1.2.- Les barreres permeables reactives (BPR)	11
1.2.1.- Introducció	11
1.2.2.- Estat de la tecnologia de BPR a l'actualitat.....	13
1.3.- Els bacteris sulfato-reductors (BSR)	18
1.3.1.- Introducció	18
1.3.2.- Factors ambientals per als BSR	18
1.3.3.- Distribució dels BSR al medi ambient	20
1.4.- L'ús de BSR per a la descontaminació d'AAM	21
1.4.1.- Introducció	21
1.4.2.- Sistemes d'operació en discontinu	23
1.4.3.- Sistemes d'operació en continu	25
1.4.4.- Aplicacions a escala de camp en BPR	26
1.4.5.- L'ús de Fe ⁰ en sistemes amb BSR	28
1.5.- El cas d'Aznalcóllar	29
1.5.1.- L'accident d'Aznalcóllar	29
1.5.2.- Instal·lació d'una BPR a Aznalcóllar	32
1.6.- Motivació de la Tesi Doctoral	35
2.- Objectius de la Tesi	37
3.- Resultats i discussió	41
3.1.- Introducció	43
3.2.- Avaluació d'una mescla de compost vegetal i calcita per al tractament d'una AAM mitjançant BSR	44
3.2.1.- Neutralització de l'acidesa	45
3.2.2.- Reducció de sulfats	45
3.2.3.- Eliminació de metalls	45
3.3.- Perfil de retenció de metalls al llarg de la columna	47
3.4.- Mecanismes de retenció de metalls	48

3.4.1.- Precipitació d’(oxi)hidròxids i carbonats metàl·lics.....	48
3.4.2.- Co-precipitació amb (oxi)hidròxids metàl·lics	50
3.4.3.- Adsorció a la matèria orgànica	52
3.4.4.- Precipitació de sulfurs metàl·lics	53
3.4.5.- Cementació en presència de Fe ⁰ a la mescla inicial	54
3.4.6.- Contribució dels diferents mecanismes en l’eliminació de Zn	55
3.5.- Aprofundiment del mecanisme d’adsorció a la matèria orgànica	56
3.5.1.-Caracterització àcid-base del compost	56
3.5.2.- Adsorció de metalls al compost	57
3.5.3.- Desenvolupament d’un model d’adsorció de metalls al compost	59
3.6.- Efecte de Fe ⁰ en la mescla reactiva	61
3.7.- Establiment d’una metodologia de predicció de la biodegradabilitat d’una matèria orgànica	62
3.7.1.-Introducció	62
3.7.2.-Correlació entre la fracció biodegradable i l’eliminació de sulfats	63
3.8.- Influència del temps de residència en el rendiment de la sulfato-reducció bacteriana en sistemes en continu	64
3.9.- Avaluació d’una mescla de fem d’ovella i calcita per al tractament d’una AAM mitjançant BSR	65
3.9.1.- Neutralització de l’acidesa	66
3.9.2.- Reducció de sulfats	66
3.9.3.- Eliminació de metalls	66
3.9.4.- Influència de la presència de metalls en l’activitat dels BSR	66
4.- Articles	69
Article I: “Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate-Reducing Bacteria Using Permeable Reactive Barriers: A Review from Laboratory to Full-Scale Experiments”	71
Article II: “Evaluation of Municipal Compost/Limestone/Iron Mixtures as Filling Material for Permeable Reactive Barriers for <i>in-situ</i> Acid Mine Drainage Treatment”	81
Article III: “Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation. Metal retention mechanisms”	91

Article IV: “Metal complexation role of natural organic substrates on reactive mixtures for permeable reactive barriers for mitigation of acid mine drainage”	115
Article V: “Chemical characterisation of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage”	137
Article VI: “Evaluation of sheep manure/limestone mixture for biological in-situ acid mine drainage treatment: potential applications for permeable reactive barriers”	159
5.- Conclusions generals	181
6.- Bibliografia	187

RESUM

La contaminació de les aigües superficials i subterrànies representa el problema mediambiental més greu a què s'ha d'enfrontar la indústria minera, a causa de les denominades **aigües àcides de mina (AAM)**, generades principalment com a resultat de la lixiviació dels residus finals dipositats a les basses d'emmagatzematge, en mines en funcionament o bé ja abandonades.

L'exposició d'aquests residus -generalment amb continguts elevats de sulfurs metàl·lics- als agents atmosfèrics, com l'oxigen, la temperatura i l'aigua, ajudats per tota una sèrie de bacteris, dóna lloc a la generació d'un lixiviat fortament contaminat -caracteritzat per una elevada acidesa ($\text{pH} < 4$), alts continguts de SO_4^{2-} (entre 100 i 7000 mg dm^{-3}) i quantitats variables de ions metàl·lics (Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb...)-, que rep el nom d'AAM. En aquestes noves condicions d'acidesa i d'oxidació-reducció, les AAM poden escórrer-se pel sòl, i els elements químics poden viatjar molt lluny amb les aigües subterrànies, amb les consegüents repercussions per als ecosistemes aquàtics i terrestres.

El tractament d'aquestes aigües ha generat un gran interès en el camp de la biotecnologia ambiental. La tècnica desenvolupada més recentment es basa en el control *in situ* del plomall contaminat mitjançant una **barrera permeable reactiva (BPR)**, que consisteix en la instal·lació d'un material reactiu apropiat a l'aquífer, capaç d'induir processos físicoquímics i biològics que eliminin les espècies contaminants de l'aigua quan aquesta circula a través seu. La tecnologia de les BPR per al remei d'AAM és relativament moderna, sense precedents a Europa fins la instal·lació, l'any 2000, d'una BPR a l'aquífer del riu Agrio, fortament contaminat per AAM després de la ruptura de la bassa de residus de la mina d'Aznalcóllar (Sevilla).

L'enfocament biològic per al remei de les AAM mitjançant una BPR es basa en l'ús de **bacteris sulfato-reductors (BSR)**, capaços de reduir SO_4^{2-} a S^{2-} , que precipiten en presència de metalls contaminants en forma de sulfurs metàl·lics. Com en qualsevol procés biològic, des del punt de vista microbià cal una font de carboni per promoure el metabolisme dels BSR. El substrat orgànic -generalment a base de residus agrícoles i ramaders, entre d'altres- té, doncs, un paper clau en el resultat final del tractament.

Aquesta tesi s'emmarca en el treball que s'està duent a terme sobre la BPR d'Aznalcóllar, i té per objectiu primordial el d'estudiar, a escala de laboratori, els processos físicoquímics i biològics que hi tenen lloc.

Amb aquest propòsit, es va procedir a simular la barrera en experiments en columna, en què es va avaluar la capacitat de mesclades reactives -a base de compost vegetal, calcita i puntualment Fe^0 - per al tractament d'una AAM sintètica. Els resultats van mostrar que el

compost utilitzat és una font de carboni massa poc biodegradable per promoure l'activitat dels BSR. Malgrat la falta de condicions sulfato-reductores, la majoria dels metalls fou eliminada de forma significativa, la qual cosa va fer palès l'existència de processos diferents a la precipitació de sulfurs. En experiments posteriors es va demostrar que la precipitació d'(oxi)hidròxids i carbonats metàl·lics, la co-precipitació amb aquests, i l'adsorció sobre el compost són responsables de la disminució de la concentració de metalls. Aquest darrer mecanisme va ser objecte d'un estudi més exhaustiu, que va demostrar que els grups àcids presents a la superfície del compost poden adsorbir Zn i Cu presents a la dissolució. Posteriorment, i constatada la poca idoneïtat del compost per engegar un procés de sulfato-reducció bacteriana, l'objecte d'estudi es va orientar cap a la recerca d'altres matèries orgàniques i, més concretament, d'una metodologia per predir-ne la biodegradabilitat. Es va comparar, així, la composició química de quatre substrats orgànics (compost vegetal, fulles vegetals, i fems d'ovella i de cavall) amb la seva capacitat de promoure condicions sulfato-reductores en medis lliures de metalls. Els resultats van mostrar que la biodegradabilitat d'una matèria orgànica està estretament relacionada amb el seu contingut de lignina, i que aquest pot ser utilitzat per a la predicció de la seva biodegradabilitat. Dels substrats orgànics assajats, la mostra de fems d'ovella va resultar ser la més favorable, per la qual cosa es va seleccionar per a experiments posteriors en el tractament d'AAM. Els resultats d'aquests últims experiments van indicar que la presència de metalls a altes concentracions a l'aigua a tractar pot exercir efectes toxicològics als BSR i inhibir-ne el metabolisme.

ABSTRACT

The contamination of surface and ground waters represents the most serious environmental concern associated with the mining industry around the world, owing to the so-called **acid mine drainage (AMD)**, which are generated as the result of the leaching of the residual wastes disposed of in open-air impoundments, in both ancient and active mines.

The exposition of these residues -generally with high contents of metal sulphides- to the atmospheric agents, like oxygen, temperature and water, in combination with a set of bacteria, results in the generation of a heavily contaminated-leachates, which are recognised as AMD. These are characterised by a high acidity ($\text{pH} < 4$), high contents in SO_4^{2-} (between 100 and 7000 mg dm^{-3}) and variable amounts of metallic ions (Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb...). In these new acidic and redox conditions, these acidic waters can drain through the soil and enter into the groundwater system, resulting in a potential risk to aquatic and terrestrial ecosystems.

The treatment of such groundwaters has in the last decades drawn the attention in the field of environmental biotechnology. A recent economically attractive technology in the *in-situ* treatment of AMD are the **permeable reactive barriers (PRB)**, which consist of the installation into the aquifer of an appropriate reactive material able to induce physico-chemical and biological processes that remedy contaminated groundwater that flows through it. The PRB technology has emerged as a cost-effective alternative, without any precedent in Europe until the installation, in 2000, of a PRB into the Agrio river aquifer, which was heavily contaminated by AMD after the break down of the tailing pond in the pyritic mine of Aznalcóllar (Sevilla).

The biological approach of the AMD treatment by means of a PRB is based on the use of **sulphate-reducing bacteria (SRB)**, able to reduce SO_4^{2-} to S^{2-} , which can precipitate in presence of metals as metal sulphides. Like in all biological mediated-processes, from a microbial point of view it is necessary to provide the system a carbon source in order to promote the SRB metabolism. The organic substrate (generally plant- and animal- derived materials, among others) plays, thus, a key role in the final efficiency of the treatment.

The present Thesis forms part of the research work on the PRB in Aznalcóllar, and its aim is the study, at the laboratory-scale, of the physico-chemical and biological processes taking place in the system.

For this purpose, the BPR in Aznalcóllar was simulated in column experiments, in which the capacity of reactive mixtures -in base of vegetal compost, calcite, and occasionally Fe^0 - was evaluated in the treatment of a synthetic AMD. The results showed that the compost used in this study was a too poor biodegradable carbon source to promote the SRB activity. Despite the lack of sulphate-reducing conditions, most of metals were significantly removed, suggesting the existence of other processes than the sulphide precipitation. In subsequent

experiments, the metal (oxy)hydroxide and carbonate precipitation, the co-precipitation with them, and sorption onto the compost were demonstrated to be responsible of the decrease of the metal concentration. This latter mechanism was object of a more exhaustive study, which demonstrated that acidic groups on the compost surface can sorb Zn and Cu present in the solution. Subsequently, and because compost was found to be not suitable in promoting the bacterial sulphate-reducing process, the object of the study was oriented towards the research of other organic matters and, more specifically, of a methodology for predicting their biodegradability. The chemical composition of four organic substrates (vegetal compost, vegetal leaves, and sheep and poultry manure) and their ability in promoting sulphate-reducing conditions in a metal-free medium were compared. Results showed that the biodegradability of an organic matter is closely linked to its lignin content, which can be used as a predictable parameter. Among the assessed organic substrates, sheep manure resulted to be the most favourable in terms of sulphate-reduction, and was selected for the treatment of AMD. Results of these last experiments indicated that the presence of metals at high concentrations in the water can exert toxicological effects to the SRB and inhibit their metabolism.