

Биологично пречистване на кисели руднични води посредством аноксични алкални дренажи

Светлана Браткова, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

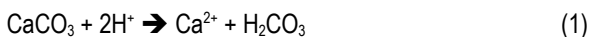
РЕЗЮМЕ. Екстремално кисели руднични води (с рН 2.0 – 2.4), съдържащи тежки метали (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe), уран, арсен и сулфати са третирани посредством различни аноксични алкални дренажи. Всички дренажи съдържат натрошен варовик и смес от твърди биологично разградими органични субстрати (говежда тор, отработен гъбен компост и дървени стърготини), и са местообитание на разнообразна анаеробна микрофлора, в която доминират сулфат-редуциращи бактерии. Отделните дренажи се различават по съдържанието и едрината на натрошения варовик, съдържанието на органични субстрати, както и по разпределението на тези два компонента в аноксичните дренажи. В повечето случаи рН на третираните води се повишава до около 6.0 - 6.4 и концентрациите на замърсителите спадат под пределно допустимите концентрации за води, използвани за селскостопански и/или индустриални нужди. Главните процеси, участващи в очистването на водите са дисимилативната микробна сулфат-редукция и сорбция на замърсителите върху варовика и органичната материя, присъстващи в дренажите.

BIOREMEDIATION OF ACID MINE WATERS BY MEANS OF ANOXIC ALKALIZING DRAINS

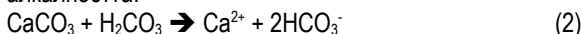
ABSTRACT. Highly acidic mine waters (with pH 2.0 – 2.4) containing heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe), uranium, arsenic and sulphates were treated by means of different anoxic alkalizing drains. All drains contained crushed limestone and a mixture of solid biodegradable organic substrates (cow manure, spent mushroom compost and wood chips) and were inhabited by a diverse anaerobic microflora in which the sulphate-reducing bacteria were the prevalent microorganisms. The individual drains differed with respect to the content and particle size of the limestone, the content of organic substrates as well as with respect to the distribution of these two components in the anoxic drains. In most cases the pH of the treated waters was increased to about 6.0-6.4 and the concentrations of the pollutants were decreased below the relevant permissible levels for waters intended for use in the agriculture and/or industry. The microbial dissimilatory sulphate reduction and the sorption of pollutants on the limestone and organic matter present in the drains were the main processes involved in the water clean-up.

Въведение

Неутрализирането на кисели руднични води посредством пасивни системи се базира на преминаването им през натрошен варовик в безкислородна среда (Cravotta et al., 1999). При контакт на кисели води (рН<6.4) с варовика протича реакция, при която се продуцира въглена киселина:



Въглената киселина продължава взаимодействието си с варовика, в резултат на което се отделят хидрогенкарбонатни аниони и съответно се повишава алкалността:



Неутрализирането на кисели руднични води посредством преминаването им през натрошен варовик в безкислородни условия се прилага за повишаване на алкалността на води, съдържащи Fe^{3+} и Al^{3+} < 2 mg/l и разтворен O_2 < 1 mg/l. Наличието на високи концентрации тривалентно желязо и разтворен кислород водят до формиране на големи количества ферихидроокиси, които пасивират варовика и възпрепятстват неговото разваряне, и генерирането на алкалност.

В аноксичния алкален дренаж варовикът е смесен с твърд, биологично разградим органичен субстрат, използван като източник на въглерод и енергия за

разнообразни анаеробни хетеротрофни микроорганизми. Посредством използването на аноксичен алкален дренаж се осъществява неутрализация на кисели руднични води, характеризиращи се с висока киселинност, разтворен кислород и с високи концентрации тривалентно желязо. Пасивирването на варовика се предотвратява поради редукцията на тривалентното желязо до неговата двувалентна форма от обитаващите дренажа анаеробни желязо-редуциращи хетеротрофни бактерии (Straub et al., 2001). Разтвореният кислород се консумира от разнообразни факултативни аеробни бактерии, което възпрепятства окислението на съдържащите се във водите феройони. Генерираната алкалност е резултат както от разтварянето на варовика, така и от бактериалната активност. Наличието на високи концентрации сулфати във водите благоприятства осъществяването на процеса дисимилативна микробна сулфат-редукция (Benner et al. 2000):



където CH_2O представлява разтворими нискомолекулни органични съединения.

Генерираният сероводород взаимодейства с разтворените тежки метали във водите, в резултат на което те се утаяват като неразтворими метални сулфиди:



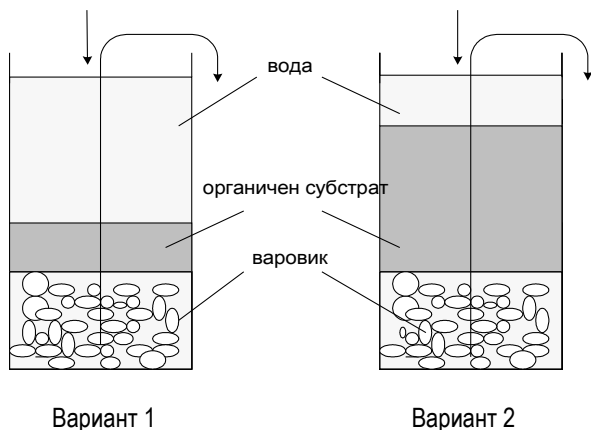
където М представлява двувалентен метален катион (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.)

В тези анаеробни условия се осъществява също така и утаяването на арсена, във вид на As_2S_3 и As_2S_5 (Macy et al., 2000), както и редукцията на шествалентния уран с последваща преципитация на неразтворим уранинит (UO_2) (Lovley et al., 1992).

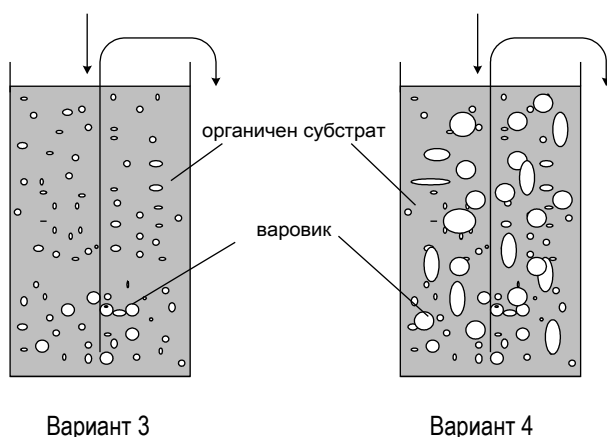
Целите на настоящата работа са в контролирани лабораторни условия да се установи влиянието на едрината на натрошения варовик, съдържанието на органичен субстрат, както и на разпределението на тези два компонента в аноксичните дренажи върху ефективността на неутрализация на киселите руднични води и върху ефективността на отстраняване на съдържащите се в тях тежки метали, токсични и радиоактивни елементи.

Материали и методи

За реализиране на поставените цели са конструирани четири варианта аноксични алкални дренажи (фигури 1 и 2).



Фиг. 1. Варовик и органичен субстрат, разделени в два отделни слоя



Фиг. 2. Варовик, смесен с органичен субстрат.

Използваните съдове имат форма на паралелепипед с дължина 200 mm, ширина 80 mm и височина 450 mm, и имат геометричен обем 7,2 L. На дъното на всеки един от тях е насипан 4 cm слой кварц с едрина 5 – 10 mm, в който

е поместен долния край на армиран полиетиленов маркуч за отвеждане на изходящите води.

Органичният материал представлява смес в равни обемни отношения отработен гъбен компост, говежда тор и дървени стърготини, и е с начална влажност 67,7 %.

Използваният варовик съдържа 92% $CaCO_3$. Варовикът е натрошен на челюстна трошачка и разпределен в класи < 5 mm и 10 – 15 mm.

Във всички аноксични алкални дренажи количеството на варовика е 5 kg.

При първите два аноксични алкални дренажи варовикът е с едрина 10 – 15 mm и е пространствено разделен от твърдия органичен материал. Във вариант 1 варовикът е покрит със 12 cm слой органичен субстрат с влажно тегло 2 kg. Във вариант 2 варовикът е покрит с 4 kg органична материя, формираща слой с височина 26 cm.

При останалите два варианта варовикът е смесен с 4 kg органичен субстрат, като в аноксичен алкален дренаж 3 варовикът е с едрина < 5 mm, а в последния – вариант 4 е с едрина 10 – 15 mm.

След запълването на съдовете с желаните количества варовик и органична материя е налята чешмяна вода до получаване на височина на водния стълб 420 mm от дъното на аноксичните алкални дренажи.

Синтетични кисели руднични води, с pH 2.0 – 2.4, съдържащи Fe^{3+} - 900 mg/l, Zn – 50 mg/l, Cu – 10 mg/l, Cd и Pb – 4 mg/l, U – 6 mg/l, As – 3 mg/l и сулфати 2 900 mg/l са третирани посредством четирите аноксични алкални дренажи при температура 18 – 22 °C и поддържане на контактно време 12, 6 и 3 денонощия. Влиянието на всяко контактно време върху неутрализационния капацитет и ефективността на отстраняване на присъстващите във водите замърсители е изследвано за период от два месеца.

Аналитични техники

Концентрациите на разтворените метали и арсена се измерваха чрез ICP спектрофотометрия. Концентрацията на урана се измерваше спектрофотометрично чрез използването на реагента арсеназо III. Концентрациите на сулфатите, фосфатите, амониевите йони и сероводорода се определяха също спектрофотометрично. Съдържанието на разтворени органични съединения се определяше чрез измерване на тяхната окисляемост посредством титруване с $KMnO_4$.

Основните физиологични групи микроорганизми са характеризирани количествено чрез използването на стандартни микробиологични методи, включващи метод на пределните разреждания и метод на Кох.

Резултати и обсъждане

Третирването на кисели руднични води посредством аноксичните алкални дренажи започна месец след запълването на съдовете с желаните съотношения варовик, твърд органичен субстрат и чешмяна вода. През този период протече интензивна хидролиза и ферментация на лесно-разградимите органични полимери с бурно отделяне на газ. В аноксичните алкални дренажи се

формираха стабилни микробни ценози от разнообразни анаеробни хетеротрофни микроорганизми.

Анализът на получените резултати (Таблицы 1 – 3 и

Фигура 3 показва, че в болшинството от случаите при различните експерименти се постига адекватно неутрализиране на киселите руднични води, като рН се повишава над 6.0.

Таблица 1.

Третиране на кисели руднични води посредством аноксични алкални дренажи – контактното време 12 денонощия

| Параметър | Преди третиране | След третиране | | | |
|--------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
| pH | 2.00 - 2.40 | 5.88 - 5.98 | 6.84 - 7.07 | 6.85 - 7.10 | 6.87 - 6.93 |
| Eh, mV | (+ 598) – (+ 604) | (- 26) – (+5) | (-126) – (-110) | (-254) – (- 175) | (-183) – (-168) |
| Fe _{об.} , mg/l | 864 - 912 | 177.7 – 210.2 | 29.56 – 47.98 | 0.66 – 1.50 | 2.34 – 4.18 |
| Fe ²⁺ , mg/l | 0 | 166.5 – 208.8 | 21.4 – 35.5 | 0.4 – 1.1 | 0.7 – 3.7 |
| Zn, mg/l | 49.7 - 55.5 | 5.77 - 7.62 | 0.495 – 0.521 | <0.004 – 0.217 | 0.078 - 0.478 |
| Cu, mg/l | 9.88 - 10.77 | 0.125 - 0.253 | 0.050 - 0.167 | <0.004 | 0.073 – 0.105 |
| Pb, mg/l | 3.98 - 4.19 | <0.04 - 0.07 | <0.03 - 0.05 | <0.04 – 0.05 | <0.03 – 0.05 |
| Cd, mg/l | 3.83 - 3.95 | 0.122 – 0.136 | <0.004 - 0.066 | <0.004 – 0.008 | <0.004 |
| U, mg/l | 5.62 - 6.15 | 0.35 – 0.48 | 0.02 – 0.06 | 0.046 - 0.064 | 0.008 – 0.012 |
| As, mg/l | 2.57 - 3.21 | <0.03 | <0.03 | <0.05 – 0.05 | <0.03 – 0.05 |
| SO ₄ ²⁻ , mg/l | 2 820 – 2 950 | 2 375 – 2 430 | 1 800 – 2 165 | 1 075 – 1 375 | 1 080 – 1 360 |
| H ₂ S, mg/l | 0 | 0 | 0 - 2 | 1 - 2 | 2 – 3 |
| Перм.окисл., mg/l | 3.0 - 5.4 | 17.23 – 20.5 | 37.5 – 48.2 | 58.6 – 79.8 | 69.5 – 87 |

Таблица 2.

Третиране на кисели руднични води посредством аноксични алкални дренажи – контактното време 6 денонощия

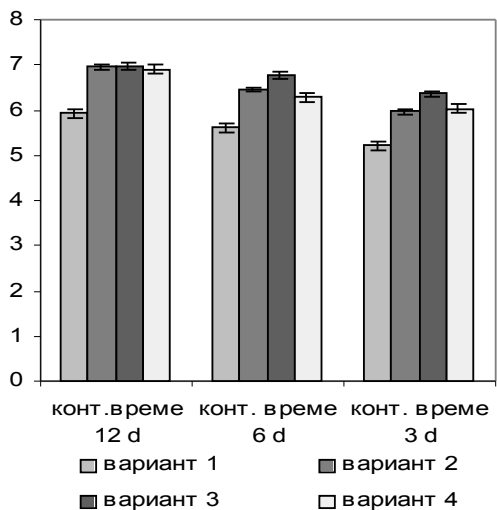
| Параметър | Преди третиране | След третиране | | | |
|--------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| | | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
| pH | 2.00 - 2.40 | 5.36 – 5.87 | 6.25 - 6.68 | 6.71 – 6.86 | 6.24 - 6.33 |
| Eh, mV | (+ 598) – (+ 604) | (-20) – (+56) | (- 87) – (- 69) | (- 203) – (- 125) | (- 143) – (-107) |
| Fe _{об.} , mg/l | 864 - 912 | 256.9 – 285.3 | 141.7 – 169.4 | 1.43 – 1.57 | 8.17 – 13.76 |
| Fe ²⁺ , mg/l | 0 | 242.2 – 269.6 | 125.6 – 154.8 | 0.5 – 0.8 | 5.6 - 9.4 |
| Zn, mg/l | 49.7 - 55.5 | 9.83 - 12.99 | 0.643 – 0.805 | 0.105 – 0.120 | 0.043 – 0.134 |
| Cu, mg/l | 9.88 - 10.77 | 0.316 - 1.86 | 0.273 – 0.292 | 0.123 – 0.242 | 0.190 – 0.221 |
| Pb, mg/l | 3.98 - 4.19 | 0.06 - 0.08 | <0.03 - 0.06 | <0.04 | <0.03 |
| Cd, mg/l | 3.83 - 3.95 | 0.142 - 0.237 | 0.007 - 0.012 | <0.004 | <0.004 |
| U, mg/l | 5.62 - 6.15 | 0.54 – 0.66 | 0.26 - 0.46 | 0.069 - 0.076 | 0.067 – 0.105 |
| As, mg/l | 2.57 - 3.21 | <0.03 | <0.03 | <0.05 | <0.03 |
| SO ₄ ²⁻ , mg/l | 2 820 – 2 950 | 2 600 – 2 700 | 2 280 – 2 470 | 1 650 - 1 900 | 1 600 - 1 930 |
| H ₂ S, mg/l | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Перм.окисл., mg/l | 3.0 - 5.4 | 15.5 – 18.7 | 26.4 – 38.1 | 45.2 - 64.5 | 49.4 – 66.3 |

Таблица 3.

Третиране на кисели руднични води посредством аноксични алкални дренажи – контактното време 3 денонощия

| Параметър | Преди третиране | След третиране | | | |
|--------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| | | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
| pH | 2.00 - 2.40 | 5.13 - 5.28 | 5.90 – 6.04 | 6.32 - 6.41 | 5.98 – 6.08 |
| Eh, mV | (+ 598) – (+ 604) | (-5) – (+ 68) | (- 53) – (- 46) | (- 132) – (-117) | (-76) – (-25) |
| Fe _{об.} , mg/l | 864 - 912 | 296.6 – 389.0 | 253.9 – 303.8 | 4.98 – 5.0 | 48.57 – 64.32 |
| Fe ²⁺ , mg/l | 0 | 285.8 – 374.7 | 246.2 – 298.6 | 2.4 – 4.5 | 42.7 – 58.4 |
| Zn, mg/l | 49.7 - 55.5 | 14.85 – 16. 23 | 0.956 – 0.202 | 0.122 – 0.156 | 0.164 – 1.352 |
| Cu, mg/l | 9.88 - 10.77 | 1.54 – 1.79 | 0.225 – 0.393 | 0.260 – 0.276 | 0.239 – 0.370 |
| Pb, mg/l | 3.98 - 4.19 | 0.06 – 0.08 | <0.03 - 0.12 | <0.04 | <0.03 |
| Cd, mg/l | 3.83 - 3.95 | 0.178 – 0.337 | 0.009 - 0.013 | <0.004 | <0.004 – 0.005 |
| U, mg/l | 5.62 - 6.15 | 0.59 – 0.71 | 0.55 - 0.6 | 0.077 - 0.089 | 0.095 – 0.200 |
| As, mg/l | 2.57 - 3.21 | <0.03 | <0.03 | <0.05 | <0.03 |
| SO ₄ ²⁻ , mg/l | 2 820 – 2 950 | 2 650 – 2 860 | 2 500 - 2.750 | 2 030 – 2 140 | 2 150 - 2 300 |
| H ₂ S, mg/l | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Перм.окисл., mg/l | 3.0 - 5.4 | 9.6 – 12.8 | 19.4 – 27.8 | 34.7 – 42.9 | 35.8 - 40.6 |

Върху степента на неутрализация на третираните води значително влияние оказват главно два фактора - количеството на твърдия органичен субстрат и едрината на натрошения варовик.



Фиг. 3. рН на изходящите от аноксичните алкални дренажи води.

Отпадъчният органичен материал се използва като източник на въглерод и енергия от разнообразни, метаболитно свързани анаеробни хетеротрофни бактерии, играещи ключова роля в анаеробното разграждане на биополимерите, консумацията на разтворения кислород и редуцията на съдържащите се във високи концентрации във водите ферийони и сулфати. Високата активност на анаеробната микрофлора в алкалните дренажи варианти 2 – 4 предотвратява формирането на ферихидроокиси, пасивиращи неутрализационния агент. От друга страна, доминираща популация в микробните ценози са сулфатредуциращите бактерии (Таблица 4), които в процеса на своята жизнена дейност генерират бикарбонатни аниони, с което способстват за допълнително добавяне на алкалност към водите. Ефективността на неутрализация е най-ниска при третирането на води посредством алкален дренаж - вариант 1 (Фигура 3), поради лимитиране на анаеробната микрофлора и пасивирането на варовика от $Fe(OH)_3$.

Използването на натрошен варовик с размери < 5mm във вариант 3 логично доведе до най-ефикасно неутрализиране на киселите води поради увеличаването на повърхността на неутрализиращия агент. Дори при контактното време 3 денонощия рН на изходящите води се поддържа винаги над 6.3.

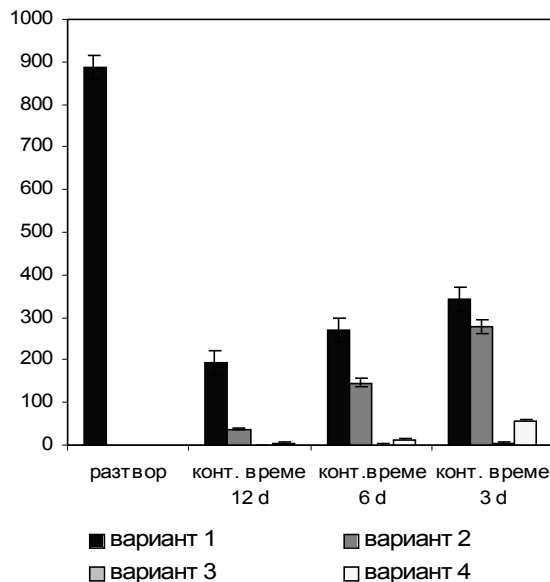
Намаляването на контактното време от 12 на 6, а в последствие на 3 денонощия подчерта ролята на гореспоменатите два фактора върху неутрализацията на киселите руднични води посредством аноксични алкални дренажи (Фигура 3).

Пространственото разпределение на неутрализиращия агент и твърдия органичен субстрат не оказва съществена роля върху степента на неутрализация на третираните води.

Третирането на кисели руднични води посредством алкални дренажи доведе до значително намаляване на концентрациите на йоните на тежки метали, арсен и уран (Таблицы 1. 2 и 3), като в някои случаи съдържанието им в

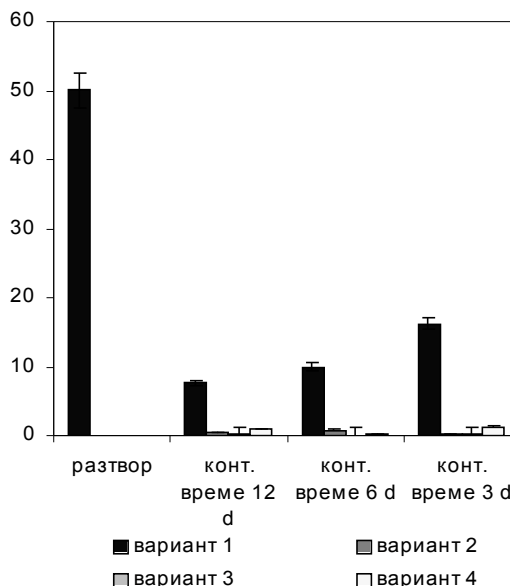
изходящите води е под ПДК за води II категория. Главните процеси, участващи в очистването на водите са дисимилативната микробна сулфат-редукция и сорбция на замърсителите върху варовика и органичната материя, присъстващи в дренажите.

Върху ефективността на отстраняване на изследваните замърсители от водите оказва влияние разпределението на натрошения варовик и органичната материя в алкалните генератори и осигуреното контактното време (Фигури 4. 5 и 6).

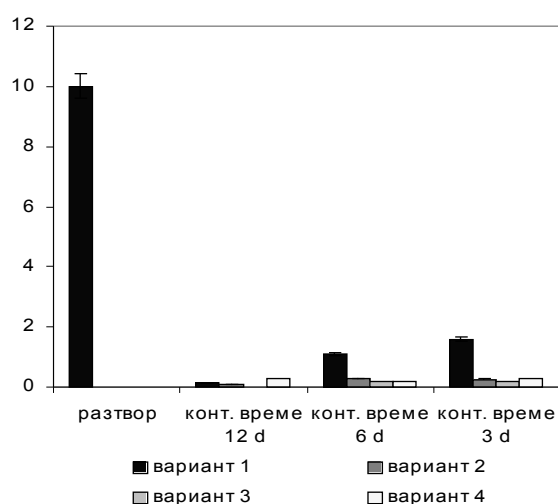


Фиг. 4. Концентрация на общо Fe. mg/l

Фиг. 5. Концентрация на Zn. mg/l



При поддържане на контактното време 12 и 6 денонощия се установи 97.9 – 99.7 % отстраняване на Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, As и U от водите посредством варианти 3 и 4, в които натрошения варовик и твърдия органичен субстрат са в хомогенна смес. Пространственото разделяне на двата



Фиг.6. Концентрация на Cu, mg/l

Таблица 4.

Състав на микрофлората в течната фаза на аноксичните алкални дренажи.

| Физиологични групи микроорганизми | Вариант 1 кп/мл | Вариант 2 кп/мл | Вариант 3 кп/мл | Вариант 4 кп/мл |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Общ брой аероби хетеротрофи | $10^2 - 10^4$ | $10^2 - 10^5$ | $10^4 - 10^7$ | $10^4 - 10^6$ |
| Общ брой анаероби хетеротрофи | $10^3 - 10^4$ | $10^3 - 10^6$ | $10^5 - 10^7$ | $10^4 - 10^6$ |
| Ферментиращи въглеhidрати с отделяне на газ | $10^0 - 10^2$ | $10^1 - 10^3$ | $10^2 - 10^4$ | $10^2 - 10^4$ |
| Целулозоразграждащи бактерии | $10^0 - 10^1$ | $10^1 - 10^3$ | $10^2 - 10^5$ | $10^2 - 10^4$ |
| Сульфат-редуциращи бактерии | $10^2 - 10^4$ | $10^3 - 10^5$ | $10^7 - 10^8$ | $10^6 - 10^8$ |
| Денитрифициращи бактерии | $10^2 - 10^4$ | $10^3 - 10^6$ | $10^5 - 10^7$ | $10^5 - 10^6$ |
| Fe ³⁺ -редуциращи бактерии | $10^2 - 10^4$ | $10^4 - 10^5$ | $10^5 - 10^6$ | $10^4 - 10^6$ |
| Fe ²⁺ -окисляващи бактерии. pH 7.0 | $10^2 - 10^4$ | $10^2 - 10^3$ | $10^3 - 10^5$ | $10^3 - 10^5$ |
| S ₂ O ₃ ²⁻ -окисляващи бактерии. pH 7.0 | $10^4 - 10^6$ | $10^5 - 10^7$ | $10^5 - 10^6$ | $10^5 - 10^7$ |
| Fe ²⁺ -окисляващи бактерии. pH 2.5 | $10^1 - 10^2$ | <10 ¹ | <10 ¹ | <10 ¹ |
| S ⁰ -окисляващи бактерии. pH 2.5 | $10^0 - 10^1$ | <10 ¹ | <10 ¹ | <10 ¹ |

Изводи

В неутрализацията на кисели руднични води посредством алкални дренажи участват два процеса – разтваряне на варовика при контакта с киселите води и буферизиране на pH на водите в резултат на микробно генерирани бикарбонатни йони при осъществяване на дисимилативна микробна сульфат-редукция. Важни фактори, влияещи върху ефективността на процеса са съдържанието на твърдия органичен субстрат и размера на натрошения варовик.

Условията в аноксичните алкални дренажи, при които варовикът и органичната материя са в хомогенна смес позволяват осъществяването на процеса дисимилативна микробна сульфат-редукция с високи скорости (от 199 до 300 mg SO₄²⁻/l.d). Главни механизми в почистването на водите са микробната сулфатредукция и сорбцията на замърсителите върху варовика и органичната материя. При осигуряване на контактно време 12 и 6 денонощия pH на третираните води се повишава над 6.0, а концентрациите на изследваните тежки метали, арсен и уран спадат под пределно допустимите концентрации за

компонента, особено при вариант 1, в който органичната материя е в най-малко количество води до снижаване на ефективността на отстраняване на тежките метали, арсена и урана. Така например, при изследваните контактни времена се установи между 57.3 и 76.9 % отстраняване на желязото от третираните води.

Получените резултати корелират с установените високи скорости на протичане на дисимилативна микробна сульфат-редукция (между 199 и 300 mg SO₄²⁻/l.d) във варианти 3 и 4. Скоростта на редукцията на сулфати във варианти 1 и 2 е в диапазона 38.4 – 93.9 mg SO₄²⁻/l.d за различните контактни времена. Важната роля на процеса дисимилативна микробна сульфат-редукция в почистването на водите от изследваните замърсители се потвърждава и от данните за състава на микрофлората в обема на аноксичните алкални дренажи (таблица 4). Микробиологичният анализ установи доминиращи многочислени популации сульфат-редуциращи бактерии в течната фаза на аноксичните алкални дренажи, в които варовикът и твърдия органичен субстрат са в хомогенна смес.

води, използвани за селскостопански и/или индустриални нужди.

Литература

- Cravotta. C. A., M. K. Trahan. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. – In: *Applied Geochemistry*, 14, 581–606.
- Benner. S. G., W. D. Gould, D. W. Blowes. 2000. Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. – In: *Chemical Geology*, 169, 435–448.
- Lovley. D. R., E. J. P. Phillips. 1992. Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. – In: *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2228-2234.
- Macy. J. M., J. M. Santini, B. V. Pauling, A. H. O'Neill, L. I. Sly. 2000. Two new arsenate/sulfate-reducing bacteria: mechanisms of arsenate reduction. – In: *Arch. Microbiol.*, 173, 49-57.
- Straub. K. L., M. Benz, B. Schink. 2001. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. – In: *FEMS Microbiology Ecology*, 34, 181-186.