



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
“СВ. ИВАН РИЛСКИ”**

маг. инж. Пламен Тодоров Цветков

**ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПАСИВНИ ТЕХНОЛОГИИ ЗА
ПРЕЧИСТВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТНИ РУДНИЧНИ ВОДИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен “*Доктор*”

по научна специалност
“*Технология за пречистване на води*”
професионално направление
4.4 “*Науки за земята*”

НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ:

проф. д-р Светлана Браткова

София, 2024

Дисертационният труд е обсъден и насочен за публична защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Инженерна геоекология“ към Геологопроучвателен факултет на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ на 13.12.2024 г., съгласно заповед на Ректора № Р-890/13.12.2024 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ № и ще се проведе на 27.03.2025 г., от часа в зала 204Б на Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Дисертационният труд, авторефератът, рецензиите и становищата на членовете на научното жури се съхраняват в сектор “Следдипломна квалификация” към МГУ “Св. Иван Рилски”, София, Ректорат, етаж 3, стая 79.

Дисертационният труд съдържа:

- 147 страници;
- 70 фигури;
- 36 таблици;
- 175 литературни източника.

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. проф. д-р Георги Железов Георгиев – НИГГГ-БАН
2. проф. д-р Марияна Генова Дончева-Бонева – ЛТУ, София
3. доц. д-р Силвия Игорова Лаврова-Попова – ХТМУ-София
4. доц. д-р Анатолий Цанков Ангелов – МГУ, София, кат. ИГЕ
5. доц. д-р Иван Димитров Иванов – МГУ, София, кат. ПГИ

Резервни членове:

1. доц. д-р Пламен Симеонов Георгиев – МГУ, София, кат. ИГЕ
2. проф. д-р Марияна Костадинова Николова – НИГГГ-БАН

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1.
2.

Кандидатът е докторант в редовна форма на обучение към катедра „Инженерна геоекология“ на МГУ-София.

Автор: маг. инж. Пламен Тодоров Цветков

Заглавие: ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПАСИВНИ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТНИ РУДНИЧНИ ВОДИ

Тираж: 25 бр.

Печат: Издателска къща “Св. Иван Рилски”, НИС при МГУ “Св. Иван Рилски”

Адрес: София 1700, Студентски град

ул. "проф. Боян Каменов" №1

I. УВОД

Третирането на повърхностните руднични води, генерирани от минно-добивната дейност и характеризиращи се с висока киселинност, съдържание на тежки метали, токсични и радиоактивни елементи, остава съществено предизвикателство пред екологичния мениджмънт на процесите по добив и преработка на сулфидни минерали в национален и световен мащаб и до днес. Съгласно нормативната уредба на Р. България руднични води са водите, които изтичат на повърхността от действащи или ликвидирани миннодобивни обекти, включително обекти с геотехнологичен добив, през минни или сондажни изработки. Съобразно тяхната химична природа, не се допуска свободното им изпускане в околната среда и възниква необходимостта от ефективни мерки по управлението им. Мениджмънтът на такъв тип отпадъчни води и опазването на околната среда съобразно екологичните норми се подчинява на редица проучвания за иновативни методи за третиране, минимизиране или преустановяване на генерирането и изпусканията, които обаче изискват големи инвестиции при внедряването им в реални условия. Поради тази причина през последните няколко години се наблюдава отново засилен интерес към добре познатите пасивни технологии за пречистване на този тип отпадъчни води, налагайки се като ефективно алтернативно решение на утвърдените конвенционални методи в тази област.

Пасивните системи за третиране на кисели руднични води (КРВ) могат да се моделират съобразно голям диапазон от замърсители и успешно да се въведат в експлоатация в процесите на пречистване на минните потоци. Приложението на тези технологии съпътства минно-добивната дейност и е обект на проучване на редица изследователи, както от близкото минало, така и на съвременни научни разработки, които описват потенциала на този тип третиране. Системите от пасивен тип могат да се конструират като спомагателно звено в процесите на предтретиране и допречистване, да бъдат изградени като самостоятелна пречиствателна единица или да се включат като основна част от многостадийна инсталация за третиране в зависимост от конкретния случай, количеството и дебитът на водите, топографията на района и климатичните особености, видът, концентрацията и характерът на замърсителите. Те се подчиняват на естествено протичащите в природата биогеохимични процеси, не изискват постоянна операторска намеса и са енергийно независими. Замърсителите се отстраняват посредством утаяването им под формата на сулфиди, оксиди, карбонати или хидроксида, както и чрез процесите на биосорбция и акумулирането им от микробните съобщества (биоремедиация) и растителната биомаса (фиторемедиация), които компоненти са съставна част на този тип системи.

Посредством приложението на пасивните технологии при обработката на отпадъчните води от минната индустрия обемът на генерираните утайки значително се редуцира в сравнение с тези, получени при използването на конвенционалните методи за третиране на минните води, което от своя страна предлага оптимизиране, както на целевия процес, така и на дейностите по третиране, минимизиране и оползотворяване на остатъчната отпадъчна маса.

Основната цел на дисертационния труд е да установи възможностите на пасивните технологии за третиране на КРВ. Въз основа на серия от експерименти, проведени с различен технологичен подход за пасивно третиране на синтетичен разтвор на КРВ, включително в анаеробни (Пасивен биохимичен реактор) и аеробни (Система тип Влажна зона) условия, високи концентрации на сулфати и тежки метали (Fe, Zn, Cu, Cd) и арсен са отстранени ефективно. От друга страна, чрез използването на зеолит е постигнато намаляване на концентрацията на манган. В настоящата работа геохимичните форми на тежките метали и арсена, задържани и утаени в субстрата на анаеробните пасивни съоръжения, са определени чрез изпълнение на процедура за последователна екстракция. Беше извършен и мониторинг на реален минен обект, изследвайки минералния отпадък, повърхностните води и седиментите и подземните води, демонстрирайки потенциала му за генериране на КРВ. Използвани са широк набор от химични, физикохимични и инструментални методи за анализ, включително процедура на последователна екстракция, UV-VIS спектроскопия, ICP-OES метод, SEM/EDS-анализ, рентгенов дифракционен анализ и др. Получените резултати могат да послужат за повишаване на ефективността на управление на КРВ чрез пасивни технологии в реални условия.

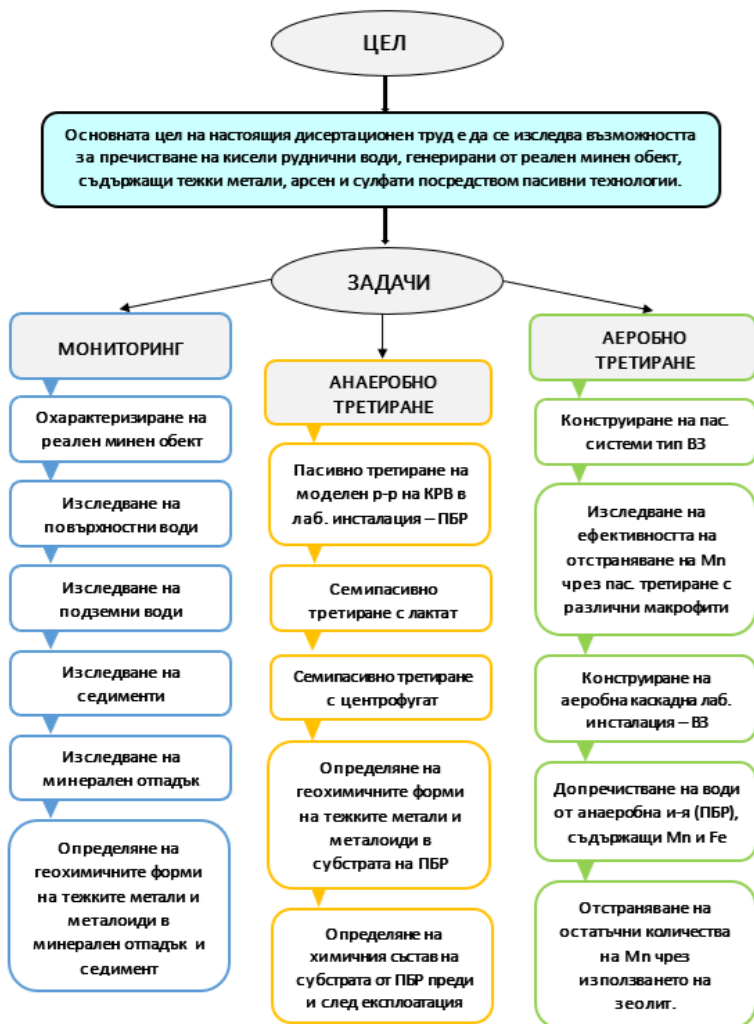
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Основната цел на настоящия дисертационен труд е да се изследва възможността за пречистване на кисели руднични води, генерирани от реален минен обект, съдържащи тежки метали (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}), металоиди (As^{3+}) и сулфати (SO_4^{2-}) посредством приложението на пасивни технологии за третиране.

За постигане на поставената цел е необходимо да се решат следните основни задачи:

1. Да се избере и охарактеризира обект с потенциал за генериране на кисели руднични води на територията на страната и да се проведе мониторинг по основни физикохимични и химични показатели на минерален отпадък, формирани повърхностни води, седименти и подземни води с цел изясняването на техните химични характеристики.
2. Да се изследват геохимичните форми и съдържанието на тежките метали и металоиди, съдържащи се в минния отпадък и седименти посредством процедура на последователна екстракция.
3. Да се изследват процесите на пасивно и полупасивно пречистване (с добавянето на лактат) на кисели руднични води от тежки метали, арсен и сулфати в анаеробни условия посредством конструирана лабораторна инсталация тип пасивен биохимичен реактор.
4. Да се изследва влиянието на факторите температура и контактното време върху ефективността на микробната сулфат-редукция в условията на полупасивно третиране с добавянето на отпадъчни продукти от производството на биетанол.
5. Да се изследват съдържанието и формите на тежките метали и металоиди, задържани в отработения субстрат от анаеробната инсталация за третиране на кисели руднични води и да се установи разликата в химичния му състав преди и след експлоатация.
6. Да се изследва влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на аеробно пасивно пречистване на води, замърсени с манган.
7. Да се изследва процеса на аеробно пасивно пречистване на изходящи води от анаеробен пасивен биореактор, замърсени с манган и желязо.

СХЕМА НА ИЗПЪЛНЕНИЕ НА ПОСТАВЕНАТА ЦЕЛ И ФОРМУЛИРАНИТЕ ЗАДАЧИ



Фиг. 1. Основна структура на експерименталната работа на настоящия дисертационен труд.

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

3.1 Материали

3.1.1 Описание на изследвания обект

Обект на изследването на настоящата дисертация е излязло от експлоатация съоръжение за минни отпадъци (стар табан с естествено нарушена рекултивация) със следните параметри: площ 41 000 m² и обем 38 000 m³, находящо се в района на западните части на Задбалканските котловини и географска област Средногорие, България (фиг. 2). Районът се характеризира с умерено-континентален климат и температурни инверсии, предимно през зимата. Средното годишно ниво на валежите възлиза на 617 mm. Наблюдава се максимум на валежите през юни и минимум – през периода януари-февруари. Зимата е най-сухият сезон на годината със средна сезонна стойност от 104 mm валежи, като приблизително половината са от снеговалеж.



Фиг. 2 Географско местоположение на изследвания обект.

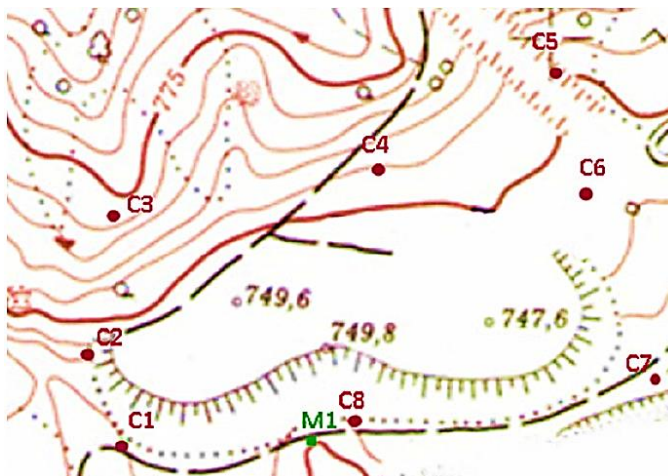
3.1.2 Вземане на проби от изследвания обект

За целите на настоящата дисертация предварително е обходен избраният терен и е направена преценка за избор на точки за вземане на проби на базата на особеностите на местността и релефа. Източната, западната и южната части на табана се характеризират с формирани малки дерета, явяващи се водосбор на повърхностни и инфилтрирани води след обилни валежи. Вземането на проби от изследвания обект е извършено през следните периоди: септември 2018 год. (минерален отпадък), март и юни на 2019 год., (повърхностни води и седименти), февруари и юни 2020 год. и ноември 2021 год. (подземни води) (фиг. 3).

От взетите проби от минералния отпадък е изготвена средна съставна (компонитна) проба след квартуване на 40 единични проби.

Точките на изследване на седиментите са разположени по дължина на образуваните дерета по периферията на някои зони. Пробите от седименти са събрани от най-горния слой на дълбочина 1-2 cm в количество около 2 kg за всяка отделна, съхранени и транспортирани в полипропиленови пликове.

Водните проби са взети в стъклени банки с общо количество от 500 cm³ за всяка отделна и са транспортирани с хладилна чанта. Всяка отделна точка за пробонабиране е подбрана в зависимост от характерните особености на изследваната територия. Полево са измерени параметрите рН, Eh и ЕС.



Фиг. 3 Пунктове за вземане на проби.

C1÷C8 – местоположение на отделните точки за пробовземане на територията на изследвания обект; M1 – сондаж за наблюдение на подземни води, изграден в непосредствена близост до насипа от минен отпадък на южния склон на обекта; ● – повърхностни води и седименти; ■ – подземни води.

3.1.3 Обработка на минен отпадък и седименти проби

Взетите проби са подложени на процедура по пробоподготовка като същите са изсушени до въздушно сухо състояние, равномерно разстлани на слой с дебелина 3-5 mm върху филтърна хартия при 23±2 °C за период от 7 дни. Последващата им обработка е свързана с отстраняването на груби механични примеси и агрегати, корени на растения и листна маса и са механично стрити с пестик в порцеланов хаван, след което са пресети през сито с големина на отворите 1 mm за получаването на фина фракция. От всички фракции са приготвени водни суспензии (извлекци) от 25 g суха фракция:100 cm³ дейонизирана вода при непрекъснато разбъркване за 5 h. След филтруване на получените екстракти през нагънат хартиен филтър (тегло 87 g/m², дебелина 0.18 mm, порьозност 8÷12 μm), филтратът е анализиран по показатели рН, ЕС и съдържание на водоразтворими сулфати.

За определяне на общото съдържание на тежките метали (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) и металоиди (As) е проведено киселинно разлагане с 5 cm³ Aqua regia (HCl:HNO₃=3:1) на проби, състоящи се от 1 g суха фракция (200 mesh) в бехерови чаши, изпарени под камина до сух остатък. Сухият остатък е промит с 10 cm³ 10 % p-p на HNO₃ и количествено прехвърлен в мерителни колби от 50 cm³ с дейонизирана вода. Така пригответните разтвори са анализирани посредством ICP-OES метод.

3.1.4 Получаване на моделен разтвор на кисели руднични води

За целите на настоящата дисертация е пригответен моделен разтвор на синтетична кисела руднична вода, който е третиран в системите за пасивно пречистване. Съставът на моделния разтвор е представен в таблица 1.

Табл. 1. Състав на моделен разтвор на кисели руднични води.

Състав	Форма	Съдържание, mg/l
Fe ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O	100
Cu ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	10
Zn ²⁺	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	25
Cd ²⁺	CdCl ₂ ·2,5H ₂ O	5
Mn ²⁺	MnCl ₂ ·4H ₂ O	20
As ⁵⁺	K ₂ HAsO ₄	5
SO ₄ ²⁻	FeSO ₄ ·7H ₂ O	3000
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	
	MgSO ₄ ·7H ₂ O*	
	Na ₂ SO ₄ *	

*Внесени допълнително за корекция на концентрацията на SO₄²⁻ до 3000 mg/l; рН_{модел. р-р} 4.6±0.03 (разтворът е подкислен с к.Н₂SO₄).

3.1.5 Външни източници на въглерод и енергия за провеждане на полупасивно третиране

Данните за двата вида външни въглеродни и енергийни източници, използвани при семипасивното третиране на моделния разтвор на КРВ са включени в таблица 2.

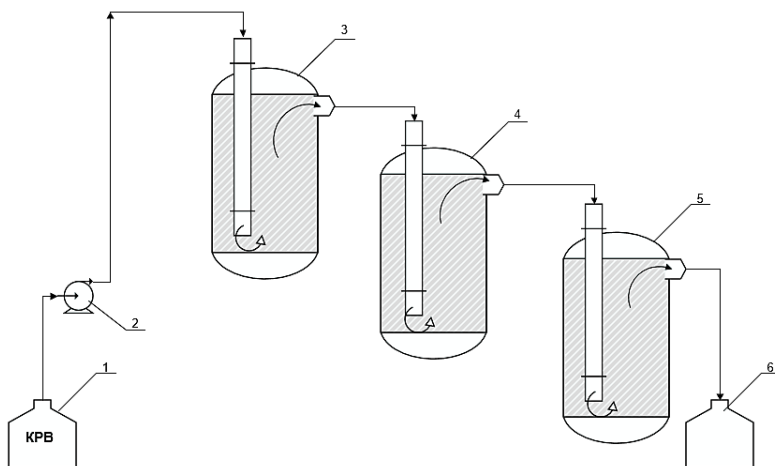
Табл. 2. Външни източници на въглерод и енергия при полупасивното третиране на моделния разтвор на КРВ.

Вид 1	Лактат, техн.	
Прилагане при семипасивно третиране		1.0 ml/l
		2.0 ml/l
		3.0 ml/l
		4.0 ml/l
Вид 2	Центрофугат на отпадъчни продукти от производството на биоетанол, предоставен от „Алмагест“ ЕООД (рН3.8; ХПК 30 000 mg/l)	
	Състав	Съдържание, g/l
	Малтотриоза	0.2
	Малтоза	3.34
	Глюкоза	0.28
	Фруктоза	0.53
	Янтьрна киселина	1.0
	Млечна киселина	4.25
	Глицерол	14.1
	Оцетна киселина	0.13
	2,3-Бутандиол	1.47
	Етанол	0.6
Прилагане при семипасивно третиране		100 ml/l

3.1.6 Конструирание и описание на лабораторни инсталации за анаеробно и аеробно третиране и допречистване на кисели руднични води

3.1.6.1 Дизайн на лабораторна инсталация за пасивно третиране на кисели руднични води в анаеробни условия

Лабораторната инсталация за пасивно третиране на кисели руднични води работи при анаеробни условия и е изградена от три последователно свързани, каскадно разположени пасивни биохимични реактора (ПБР1, ПБР2 и ПБР3), със следните размери: дължина 190 mm, ширина 150 mm, височина 560 mm (фиг. 4). Всеки реактор е запълнен със смес (субстрат) от 4.5 kg твърда органична маса (говежда тор, сено и дървени стърготини в съотношение 4:1:1) и 2.0 kg раздробен варовик с размери на частиците 5÷10 mm. Всеки реактор е инокулиран със смесена култура от сулфат-редуциращи бактерии (СРБ). Инокулумът съдържа видове, принадлежащи към родовете *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrium*, *Desulfomicrobium* и *Desulfobacterium*. Първоначално инсталацията е въведена в режим на пасивно третиране при контактно време 6 денонощия с всяко съоръжение и дебит на водите 1350 ml/d. При тези условия инсталацията работи за период от 65 дни.

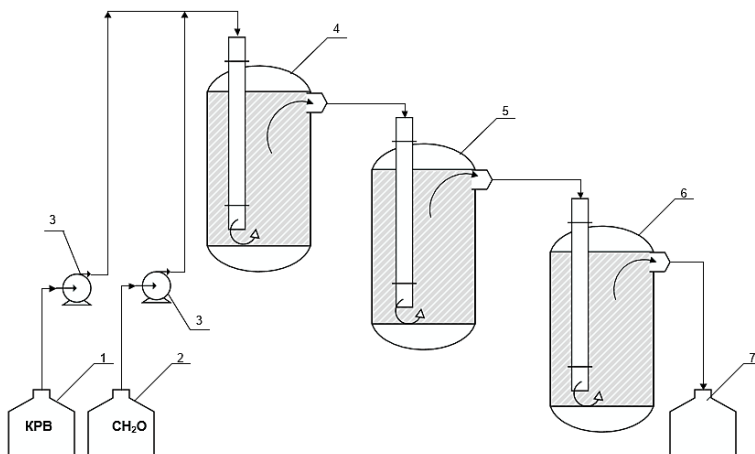


Фиг. 4 Лабораторна инсталация за пасивно третиране на кисели руднични води.
1 – Захранващ резервоар със синтетична КРВ; 2 – Рециркуляционна помпа; 3, 4, 5 – Пасивни биохимични реактори (ПБР1, ПБР2, ПБР3), работещи в условията на пасивно третиране; 6 – Резервоар за изходящ третиран поток вода.

3.1.6.2 Дизайн на лабораторна инсталация за полупасивно третиране на кисели руднични води при анаеробни условия

Конструкцията на лабораторната инсталация за полупасивното (семипасивното) третиране е идентична (фиг. 5) с тази за провеждане на пасивно третиране, като системата е модифицирана с възможност за дозирано добавяне на лактат/центрофугат в концентрации, съответно 1.0 ml/l, 2.0 ml/l, 3.0 ml/l и 4.0 ml/l за лактата и 100 ml/l за центрофугата, изпълняващи функцията на външен източник на въглерод и енергия, означени като CH_2O . Инсталацията е експлоатирана в режим на полупасивно третиране при поддържане на контактно време 6 денонощия с всяко съоръжение и дебит на водите 1350 ml/d. При тези условия инсталацията работи за период от 180 дни (45 денонощия за всеки режим)

с добавянето на лактат и 90 дни с центрофугат.



Фиг. 5. Лабораторна инсталация за полупасивно третиране на кисели руднични води.

1 – Захранващ резервоар със синтетична КРВ; 2 – Захранващ резервоар с органика (лактат/центрофугат), изпълняващ ролята на външен източник на въглерод и енергия; 3 – Рециркуляционна помпа; 4, 5, 6 – Пасивни биохимични реактори (ПБР1, ПБР2, ПБР3), работещи в условията на полупасивно третиране; 7 – Резервоар за изходящ третиран поток вода.

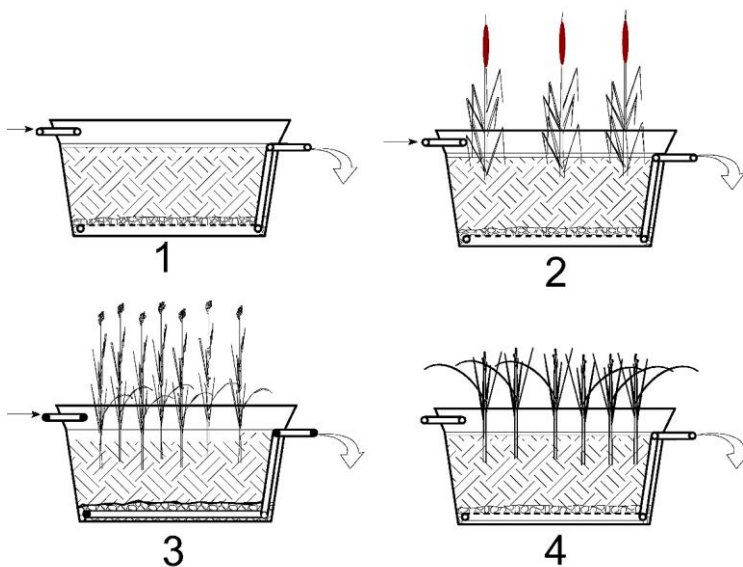
3.1.6.3 Дизайн на аеробни пасивни системи за изследване на влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на пречистване на води, замърсени с манган

За целите на експеримента са конструирани четири варианта на лабораторни аеробни пасивни системи (табл. 3 и фиг. 6). Всяка аеробна влажна зона представлява PVC съд с формата на паралелепипед, с широчина 450 mm, дължина 650 mm и височина 400 mm (геометричен обем 0.117 m³). На дъното на всеки съд е разположена дренажна система, състояща се от перфорирани PVC тръби с диаметър 110 mm, с цел събиране и отвеждане на дренажните води. Тръбите са покрити със слой чакъл (фракция 10÷30 mm) с дебелина 5 cm. Над чакъла е положена смес от субстрати, съдържаща натрошен варовик – 0.5 kg, говежда тор – 3 kg, почва – 5 kg и торо-почвена смес HUMICO – 2 kg. По данни от производителя торопочвена смес HUMICO се характеризира с рН 7.2÷8.0 и съдържа 2.17 % N, 0.87 % P, 2.14 % K, 1.2 % Mg, като съотношението C:N е 9.9:1.

След засаждането на влаголюбивите растения в четирите варианта на аеробни пасивни системи е осъществено третиране на синтетичен разтвор, съдържащ центрофугат на отпадъчни продукти от производството на биоетанол (източник „Алмагест“ ЕООД) – 50 ml/l, SO₄²⁻ – 500 mg/l и Mn – 10 mg/l. От всяко съоръжение са взимани ежеседмично водни проби от повърхностния слой и в дълбочина, като са изследвани следните физикохимични и химични показатели: рН, температура, окислително-редукционен потенциал (Eh), електропроводимост (EC), разтворен кислород, ХПК (COD), концентрация на Mn²⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ и PO₄³⁻. Синтетичният разтвор е подаван към отделните съоръжения посредством перисталтични помпи, като за всички варианти е осигурено контактно време от 10 денонощия.

Табл. 3. Варианти на аеробни пасивни системи, използвани при изследването на влиянието на макрофитите върху ефективността на аеробното пасивно третиране.

Вариант	Висша влаголюбива растителност	
1	Контрола – без засадена растителност	
2	Теснолистен папур	<i>Typha angustifolia</i>
3	Обикновена тръстика	<i>Phragmites australis</i>
4	Езерен камъш	<i>Schoenoplectus tabernaemontani</i> „Zebrius“

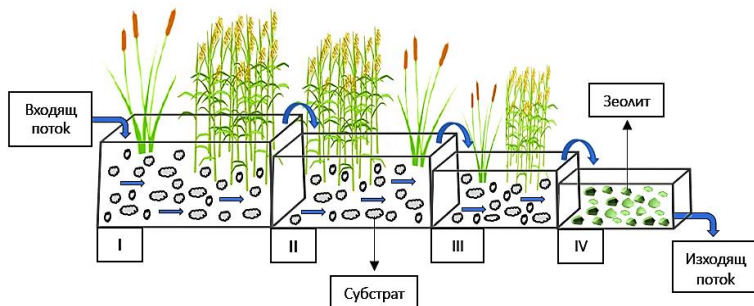


Фиг. 6. Схема на конструираните лабораторни аеробни пасивни системи.

3.1.6.4 Дизайн на лабораторна инсталация за аеробно третиране и допречистване на кисели руднични води

Лабораторната инсталация за аеробно третиране е изградена от три каскадно разположени секции (PVC съдове с формата на паралелепипед), работещи в условията на хоризонтално конструирана влажна зона с повърхностен поток на водите, засадена с макрофитите теснолистен папур (*Typha angustifolia*) и обикновена тръстика (*Phragmites australis*), местообитание с. Негован, обл. София. На изхода на влажната зона е добавена допълнителна четвърта секция, запълнена с природен зеолит (находище Бели Пласт, България) със следния състав, мас. %: SiO_2 (67.96), Al_2O_3 (11.23), Fe_2O_3 (0.83), K_2O (2.85), Na_2O (0.74), CaO (3.01), MgO (0.06), TiO_2 (0.90) и размери на фракцията 3.0÷6.0 mm, изпълняващ функцията на сорбент за отстраняването на остатъчни количества Mn^{2+} (фиг. 7). Размерите на първите три секции са както следва: ширина 450 mm, дължина 65 mm и височина 40 mm (геометричен обем 0.117 m³), а зоната със зеолит е с размери 350x400x150 mm

(геометричен обем 0.021 m^3). Инсталацията служи за допречистване на изходящия поток води от лабораторната инсталация за анаеробно семипасивно третиране с използването на центрофугат, като към водите от този стадий е добавено $\text{Fe}^{2+} - 100 \text{ mg/l}$ под формата на $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Така конструираната инсталация е експлоатирана през късната пролет и началото на лятото след адаптацията на макрофитите за период от 3 месеца. Осигурено е контактно време от 6 денонощия с всяка от първите три секции и 1 денонощие за зоната със зеолит.



Фиг. 7. Каскадна лабораторна инсталация за аеробно третиране и допречистване на кисели руднични води, съдържащи манган и желязо.

I, II, III – секции, засадени с макрофити и запълнени със субстрат (седимент от местообитанието на макрофитите, чакъл и варовик); IV – секция, запълнена със природен зеолит.

3.2 Аналитични методи

3.2.1 Физикохимичен и химичен анализ на водни проби

- рН е измерено по потенциометричен метод с помощта на рН електрод (VWR) и рН метър HANNA HI 9021;
- окислително-редукционният потенциал (Eh) е измерен потенциометрично с помощта на Electrode Sen Tix ORP (WTW);
- електрическата проводимост (EC) е измерена кондуктометрично с помощта на кондуктометър WTW LF 90;
- съдържанието на разтворен кислород е определено посредством Portable Dissolved Oxygen Meter 820/DO 100 (Bante Instruments);
- съдържанието на сулфати (SO_4^{2-}) е определено спектрофотометрично с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments при дължина на вълната на светлината $\lambda=420 \text{ nm}$ посредством утаяване с реагент BaCl_2 и последващо измерване на мътността на получения разтвор и утайката от образувания $\text{BaSO}_4\downarrow$;
- определянето на концентрациите на Fe^{3+} и общо желязо (Total Fe) е извършено посредством спектрофотометричен метод с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments чрез използването на реагент 5-сулфосалицилова киселина дихидрат ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Sx}2\text{H}_2\text{O}$) при дължина на вълната на светлината съответно $\lambda=425 \text{ nm}$ и $\lambda=500 \text{ nm}$ в съответствие с Karamanev et al. (2002);
- съдържанието на тежките метали и арсена е определено посредством ICP-OES метод (EPA 6010C), модел на апарата ICP 720-OES;
- съдържанието на сероводород (H_2S) е определено спектрофотометрично с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments, $\lambda=620 \text{ nm}$ чрез използване на NANOCOLOR Standard Sulfide Tests 1-88/05.09.

- ХПК (COD) е определено фотометрично чрез SPECTROQUANT COD Cell Test на Merck;
- съдържанието на амониеви йони (NH_4^+) е определено спектрофотометрично с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments при $\lambda=410 \text{ nm}$ чрез използване на реагент натриев салицилат ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$);
- съдържанието на нитрати (NO_3^-) е определено спектрофотометрично с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments при $\lambda=420 \text{ nm}$ по метода на Неслер;
- съдържанието на фосфати (PO_4^{3-}) е определено спектрофотометрично с UV-VIS Spectrophotometer T80 PG Instruments при $\lambda=590 \text{ nm}$ чрез използване на реактиви хидразин сулфат ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) и амониев молибдат ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);

3.2.2 Физикохимичен и химичен анализ на минен отпадък и седименти

Активната реакция (рН), електропроводимостта (ЕС) и съдържанието на водоразтворими сулфати са определени в суспензия от 1 mm фракция в съотношение 1:5 твърд компонент/дейониизирана вода при непрекъснато разбъркване за 5 h, с приборите и апаратите за определянето на водните проби (т. 4.2.1). Общата концентрация на метали в седиментите и минералния отпадък е определена чрез ICP-OES метод (EPA 3051A; CNILG BM-3), модел на апарата ICP 720-OES след предварителна пробообработка посредством киселинно разлагане с Aqua regia. Определянето на геохимичните форми на металите в седиментите и минния отпадък е извършено чрез процес на последователна екстракция в съответствие с метода на Tessier et al. (1979). Процедурата се състои в извличането на металите в основните им форми, както следва (определянията са извършени с 1 g суха проба):

(I) обменна фракция – екстрагент 8 cm^3 1 M MgCl_2 при температура на околната среда, 1h, рН 7;

(II) карбонатна фракция – екстрагент 8 cm^3 1 M HOAc при температура на околната среда, корекция на рН до 5 с HOAc ;

(III) Fe-Mn оксидна фракция (редуцируема фракция) – екстрагент 20 cm^3 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в 25 % (v/v) HOAc при $96 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$;

(IV) органично-свързана фракция (окисляема фракция) – екстрагенти 5 cm^3 30 % H_2O_2 , 3 cm^3 0.02 M HNO_3 , корекция на рН до 2 с $\text{K} \cdot \text{HNO}_3$ при $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 2h; последващо добавяне на нова порция от 3 cm^3 30 % H_2O_2 при $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; след охлаждане 3 cm^3 3.2 M NH_4OAc в 20 % (v/v) HNO_3 и разреждане на пробата до 20 cm^3 с $\text{d.H}_2\text{O}$ при непрекъснато разбъркване за 30 min, филтруване на супернатантата през мембранен филтър с големина на порите $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ и последващо и разреждане до 50 cm^3 с $\text{d.H}_2\text{O}$;

(V) остатъчна фракция – модификация на процедурата чрез разлагане с AQUA REGIA (3:1).

Киселинният и неутрализиционен потенциал на минния отпадък е определен в съответствие с БДС EN 15875.

3.2.3 Химичен анализ на свежия и отработен органичен субстрат от лабораторната инсталация за анаеробно пасивно третиране на киселите руднични води

При определянето на химичния състав е използвана фракция с размер 0.5 mm, получена чрез предварително смилане на въздушно-суха проба от органичния субстрат (смес от говежда тор, сено и дървени стърготини в съотношение 4:1:1) в чукова мелница при решетка 1 mm и последващ ситов анализ на вибрационна машина CISA, модел BA 200N (CISA-CEDACERIA INDUSTRIAL SL) за получаването на фината фракция.

- Определяне на съдържанието на влага – определянето е извършено посредством влагоанализатор DAB 100-3 (KERN & SOHN GmbH) чрез изсушаване на пробата при $105 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянно тегло;

- Определяне на съдържанието на лигнин – определянето е извършено в съответствие с TAPPI T 222 om-11 чрез киселинно разлагане с к. H_2SO_4 ;
- Определяне на съдържанието на целулоза по метода на Кюршнер-Хоффер (киселинна хидролиза) – определянето е извършено посредством смес (4:1) на к. HNO_3 и EtOH при непрекъснато нагряване;
- Определяне на съдържанието на холоцелулоза – определянето е извършено посредством четирикратно третиране на 5.0 g сух субстрат (като абсолютно сухо вещество) в 160 cm³ d. H_2O със следните реагенти: 0.1 cm³ HOAc (ледена) и 1.5 g NaClO_2 , 85 °C/1 h;
- Определяне на съдържанието на хемицелулози – определянето е извършено по отношение на разликата на показателите съдържание на холоцелулоза и съдържание на хемицелулоза;
- Определяне на съдържанието на пепел – определянето е извършено при 525 °C в муфелна пещ (модел Dentamatic-6000 M) в съответствие с TAPPI T 211 om-12;
- Определяне на общото съдържание на тежките метали и металоиди в отработения субстрат чрез ICP-OES метод (EPA 6010C) и модел на апарата ICP 720-OES чрез предварително изсушаване в ексикатор за 3 месеца (сушител силикагел) и последващо разлагане на пробата с Aqua regia.
- Определяне на формите и количеството на тежките метали и металоиди в отработения субстрат посредством ICP-OES метод (EPA 6010C), модел на апарата ICP 720-OES чрез предварително изсушаване в ексикатор за 3 месеца (сушител силикагел), смилане и фракциониране посредством провеждането на процедура на последователна екстракция в съответствие с Tessier et al. (1979);
- Определяне на вида на минералите, в чийто състав участват утаените замърсители чрез XRD-анализ (рентгенов дифракционен анализ) с апарат BRUKER D2 Phaser при следните условия: $\lambda=1.54184$ nm; напрежение и ток 30kV/10mA; диаграмен вид в интервала 2Θ (двойно ъгълно обозначение) $5\div 70^\circ$; време за заснемане 3441 s;
- Определяне на химичния състав на отработения субстрат посредством сканиращ електронен микроскоп (SEM) JEOL JSM-6010PLUS/LA, оборудван с енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS).

3.2.4 Микробиологичен анализ

Числеността на основните физиологични групи микроорганизми в течните проби е определена съгласно стандартните микробиологични методи – метод на пределните разреждания за определянето на най-вероятния брой клетки (cells/ml) и метод на Кох за преброяване на прорасналите колонии (CFU/ml). В таблица 4 са представени основните физиологични групи микроорганизми и условията за тяхното култивиране.

Табл. 4. Основни физиологични групи микроорганизми, хранителни среди и условия за култивиране

Основни физиологични групи микроорганизми	Изисквания за култивиране	
	хранителна среда	условия
Общ брой аеробни хетеротрофни бактерии	Месо-пептонен агар (МПА)	37 °C/48 h
Общ брой анаеробни хетеротрофни бактерии	Месо-пептонен бульон (МПБ) + течен парафин	37 °C/48 h
Ферментиращи въглеhidрати бактерии с отделяне на газ	МПБ + 1 % C ₆ H ₁₂ O ₆ + течен парафин	37 °C/5 d
Целулозо-разграждащи бактерии	Среда на Hutchinson	30 °C/5 d
Денитрифициращи бактерии	Среда на Giltay	30 °C/7 d
Fe ³⁺ -редуциращи бактерии	Среда на Bromfield A	30 °C/7 d
Сулфат-редуциращи бактерии, използващи лактат	Среда на Postgate V + течен парафин	30 °C/10 d
Сулфат-редуциращи бактерии, използващи ацетат	Среда на Widdel § Pfennig + течен парафин	30 °C/10 d
Нитрифициращи бактерии	Среда на Saratchandra	30 °C/10 d
Ацидофилни тионовни бактерии, окисляващи редуцирани съединения на сярата (pH 2.5)	Среда на Waksman	30 °C/14 d
Неутрофилни тионовни бактерии, окисляващи S ₂ O ₃ ²⁻ и др. S-съединения (pH 7.0)	Среда на Starkey	30 °C/10 d
Безцветни серни бактерии	Среда на Bogard	30 °C/10 d
Ацидофилни Fe ²⁺ -окисляващи бактерии (pH 2.5)	Среда на Silverman-Lundgren	30 °C/14 d
Неутрофилни Fe ²⁺ -окисляващи бактерии (pH 7.0)	Среда на Ulf	30 °C/7 d

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

4.1 Анализ и мониторинг на изследвания обект

Първата основна задача след избора на обект за охарактеризиране, е изследването на минералния отпадък и провеждането на екологичен мониторинг по компоненти (повърхностни води, седименти и подземни води) с цел да се определи въздействието върху околната среда от табана, както и изследването на терена по отношение на потенциала му за генериране на КРВ в района. При осъществяването на мониторинга на изследвания обект са анализирани минералният отпадък, химичният състав на образуваните повърхностни води (КРВ), изследвани са подземните води и замърсяването на седиментите с тежки метали и металоиди (As). Проведеният мониторинг служи и за изясняването на геохимичните зависимости на тежките метали, съдържащи се в минните отпадъци и седименти и оценка на промените в тяхното разпределение и възможността за тяхната ремобилизация.

4.1.1 Изследване на минния отпадък

Данните за активната реакция (pH) и концентрацията на сулфати в минния отпадък са представени в таблица 5. Минералният отпадък се характеризира с активна реакция (pH на паста/елуат) от 3.24 и концентрация на водоразтворими сулфати от 1940.15 mg/kg. От тези резултати може да се очаква, че процесите на окисление на сулфидните минерали протичат в почти цялата

аеробна зона на табана, като чрез изтичането както на повърхностните води, така и на тези, които се просмукват и преминават през отпадъка, ще се оказва влияние върху химичния състав на отложените седименти и подземните води.

Табл. 5. Данни за съдържанието на сулфати и рН на анализирания минен отпадък.

	Активна реакция (рН)	SO ₄ ²⁻ , mg/kg
Минен отпадък	3.23	1940.15

Въз основа на статично изпитване по стандартна методика е определен пълният набор от стойности за киселинно-неутрализационен капацитет (КНК), като данните са посочени в таблица 6. С цел определянето на съотношението между киселинно-генериращите и киселинно-неутрализиращите минерали, е измерено съдържанието на сярата в основните ѝ форми (сулфидна, сулфатна и обща сярата). Киселинният потенциал е изчислен въз основа на сулфидната сярата, а неутрализационният потенциал е определен след 24-часов тест, след който е изчислено и съотношението между двата потенциала (КНК).

Табл. 6 Киселинно-неутрализационен капацитет и съдържание на сярата в минния отпадък.

Показател	Съдържание
Сулфидна сярата (S ⁻), %	0.40
Сулфатна сярата (SO ₄ ²⁻), %	1.07
Обща сярата (S _{обща}), %	1.47
Киселинно-неутрализационен капацитет	0.42
КНК = НП/КП [-]	

За оценка на геохимичното поведение на минералния отпадък са взети под внимание критериите за класифициране на инертни отпадъци, регламентирани в т. 2 на Приложение №3 към чл. 15 от Наредбата за управление на минните отпадъци (приета с ПМС № 1 от 7.01.2016 г., обн., ДВ, бр. 5 от 19.01.2016 г., изм. и доп., бр. 58 от 23.07.2019 г.). В съответствие с нормативните изисквания, материалът от изследвания терен не се класифицира като инертен, т.к. съдържа сулфидна сярата в количества над 0.1 %, а стойността на КНК е под 3, което е предпоставка за генериране на кисели води.

В таблица 7 е предоставена информация за общото съдържание на тежките метали и арсена в композитната проба минен отпадък. С най-значителни нива се отличават Fe и Al, съответно 44.7 g/kg и 19.4 g/kg. Останалите елементи с регистрирани високи концентрации са Cu, Mn и As.

Табл. 7. Общо съдържание на тежки метали и металоиди в минния отпадък.

Елемен	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	As
Съдържание, mg/kg	19 398	6.4	1.7	685	44 659	480	120	253

Определени са количеството и геохимичните фази на тежките метали и арсена, съдържащи се в минералния отпадък посредством изпълнение на процедура на последователна екстракция в съответствие с метода на Tessier et al. (1979). Данните са представени в отделна точка (т. 4.1.4) с цел сравнение на геохимичното поведение на металите и арсена в минералния отпадък и в седимента (пункт С6) и обсъждане на резултатите.

4.1.2 Мониторинг на повърхностни води и седименти

Всички взети водни проби са анализирани по следните основни физикохимични и химични показатели – рН, окислително-редукционен потенциал (Eh), електропроводимост (EC), съдържание на сулфати (SO₄²⁻), съдържание на общо желязо (Total Fe), съдържание на Fe³⁺, съдържание на

металоиди (As) и съдържание на тежки метали (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn). На терен в хода на пробонабирането са определени показателите pH, Eh и EC.

Анализираните проби от повърхностните води са събрани след обилни дъждове от точките C1, C2, C6, C7 и C8 (фиг. 3). Водни проби от останалите три точки, разположени в района на обекта (C3, C4 и C5) не са осигурени и анализирани поради високата скорост на филтрация на седиментите и незначителното количество повърхностни води в момента на пробовземането.

В таблица 8 са представени данните от проведения мониторинг по физикохимичните показатели (pH, Eh, EC) на всички водни проби. Всички анализирани проби с изключение на тази от пункт C7 се характеризират с изключително ниски стойности на pH и през двата периода на пробовземането (март и юни 2019 год.). Получените резултати кореспондират с факта, че на територията на цялата изследвана област съществуват зони, в които се генерират кисели руднични води. Съгласно разположението на точките за вземане на проби, в западната, южната и северозточната части на табана се образуват кисели руднични води. Тези данни показват, че съществуват условия за интензивно окисление на съдържащите се в минните отпадъци сулфидни минерали, вследствие от взаимодействието на минния материал с въздуха и водата и наличието на ацидофилни хемолитотрофни бактерии.

Табл. 8. Данни за физикохимичните показатели на анализирани повърхностни води.

Точка на пробовземане	pH		EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$		Eh, mV	
	III.2019	VI.2019	III.2019	VI.2019	III.2019	VI.2019
C1 (aq)	2.99	3.04	1810	1730	576	572
C2 (aq)	3.29	3.37	1570	1500	552	557
C6 (aq)	2.43	2.75	6130	4400	521	532
C7 (aq)	6.68	6.62	779	817	312	330
C8 (aq)	3.53	3.47	2340	2580	443	436

Друго доказателство за наличието на протичащите окислителни процеси в минералните отпадъци на територията на изследвания обект и потенциала за генериране на KPB в района са високите положителни стойности на показателя окислително-редукционен потенциал (Eh), които надхвърлят +430 mV в преобладаващата част от анализирани проби. По отношение на показателя електропроводимост (EC), с най-високи стойности се характеризират пробите от точките C6 и C8 (III.2019 и VI.2019), от което би могло да се допусне, че концентрациите на тежките метали и сулфатите в образувания в тези области повърхностни води ще бъдат високи.

Данните за концентрациите на общо Fe, Fe^{3+} и SO_4^{2-} , съдържащи се в KPB са представени в таблица 9. От представените данни се забелязва, че в повечето случаи образувания кисели води се характеризират с високи концентрации на общо желязо, а в точките, характеризирани се с високи стойности на окислително-редукционния потенциал (Eh), голяма част от желязото е под формата на Fe^{3+} . Това се дължи на факта, че Fe^{2+} -йоните са предпочитан енергиен източник за Fe^{2+} -окисляващите хемолитотрофни бактерии, изпълняващи основна роля в генерирането на минните кисели води.

Табл. 9 Съдържание на общо желязо, желязо (III) и сулфати в повърхностните води.

Точка на пробовземане	$\text{Fe}_{\text{общо}}$, mg/l		Fe^{3+} , mg/l		SO_4^{2-} , mg/l	
	III.2019	VI.2019	III.2019	VI.2019	III.2019	VI.2019
C1 (aq)	86.32	71.0	57.54	47.79	567	540
C2 (aq)	53.20	56.59	36.13	32.32	595	570
C6 (aq)	1085.23	511.9	864.72	354.56	6905	3611
C7 (aq)	0.45	0.5	<0.05	<0.05	355	370
C8 (aq)	11.15	32.55	6.24	8.86	2170	2477

Таблица 10 представя получените резултати от проведения ИСП-анализ за елементния състав на взетите проби от генерираните на табана води. В по-голямата част от анализираниите проби във високи концентрации присъстват Al, As, Fe, Cu, Mn, Cd и Zn. Най-високи концентрации на тежки метали и токсични елементи очаквано се регистрират във водните проби от точките C6 и C8, което съответства на данните за електрическата проводимост (EC) на пробите от тези точки (табл. 8). Наличието на тежките метали Fe, Zn, Cu и металоидът As може да бъде обяснено като резултат от протичащите окислителни процеси на различните сулфидни минерали, съдържащи тези елементи в своята структура. Постъпването на Al и Mn в повърхностните води е свързано с контакта на генерираните кисели води с глинни и минерали, съдържащи манган.

Табл. 10. Съдържание на тежки метали и металоиди в повърхностните води, март и юни 2019 год.

Елемент, mg/l	C1 (aq)		C2 (aq)		C6 (aq)		C7 (aq)		C8 (aq)	
	III	VI	III	VI	III	VI	III	VI	III	IV
Al	65.12	62.02	40.55	40.47	440.4	425.3	0.09	0.1	77.23	213.1
Cd	0.042	0.035	0.016	0.028	0.228	0.186	0.005	0.006	0.039	0.111
Cr	0.024	0.029	0.026	0.023	0.129	0.247	<0.005	<0.005	0.007	0.023
Cu	28.59	26.47	19.98	22.76	141.9	134.4	0.166	0.178	18.55	36.05
Fe	89.42	71.13	55.26	57.51	1095	510.3	0.45	0.56	11.04	34.01
Mn	8.44	7.25	4.87	5.23	56.21	53.43	0.467	0.598	5.86	13.28
Ni	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.34	0.33	<0.01	<0.01	0.07	0.1
Zn	9.98	9.61	8.11	7.28	44.56	40.73	1.23	1.44	9.35	24.75
As	0.063	0.055	0.062	0.051	5.09	2.26	<0.005	<0.005	0.012	0.018

От информацията, получена за елементния състав на генерираните води в точка C7, се забелязва, че минералният отпадък има най-слабо изразено въздействие върху качеството на повърхностните води в югоизточната част на табана поради топографията на района и разположението на пункта. Получените резултати за съдържанието на тежки метали във водите и високите стойности на окислително-редукционния потенциал (Eh) също корелират с резултатите от микробиологичния анализ, представен в таблица 11 относно наличието и броя на Fe²⁺-окисляващите ацидофилни хемолитотрофни бактерии (основно мезофилните видове *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*).

Табл. 11. Численост на хемолитотрофните бактерии в повърхностните води на изследвания терен.

Точка на пробовземане	Брой на Fe ²⁺ -окисляващи хемолитотрофни бактерии, cells/ml	
	III.2019	VI.2019
C1 (aq)	5.5×10 ³	1.3×10 ⁴
C2 (aq)	5.0×10 ³	6.0×10 ³
C6 (aq)	6.0×10 ³	6.0×10 ⁵
C7 (aq)	5.0×10 ¹	2.5×10 ¹
C8 (aq)	2.5×10 ³	5.0×10 ⁴

На фигура 8 е представено изтичането на формираните кисели потоци на територията на изследвания обект.



Фиг. 8. Кисели рудинчни води, генерирани на западния склон на изследвания табан.

Данните за рН, електрическата проводимост (ЕС) и концентрациите на сулфати в седиментните проби са представени в таблица 12. Стойностите на рН на седиментите в повечето случаи (с изключение на точките С3, С5 и С7) са по-ниски от 3.6, което кореспондира с резултатите за активната реакция на минния отпадък (табл. 5) и протичането на интензивни окислителни процеси в аеробната зона на табана, което от своя страна оказва пряко въздействие върху качеството на отложените седименти посредством просмуканите и излужени води през минния отпадък.

Табл. 12. Характеристика на анализирания седимент.

Параметър	Точка за вземане на проби от седименти							
	C1 (s)	C2 (s)	C3 (s)	C4 (s)	C5 (s)	C6 (s)	C7 (s)	C8 (s)
рН	3.52	3.00	4.53	3.45	5.88	3.51	3.90	2.86
ЕС, $\mu\text{S/cm}$	544	771	141	360	65	2134	242	1330
SO_4^{2-}, mg/kg	1340.9	1573.75	524.1	791.95	1025.95	5852.75	819.6	4578.45

Високо съдържание на водоразтворими сулфати е установено в седиментите от точките С2, С1 и С5, а във взетите от източната част (точка С6) и южната част (точка С8) на района на изследването проби, концентрациите надвишават с повече от три пъти (за точка С8) и с над четири пъти (за точка С6) средната стойност на измерените концентрации в пунктовете С2, С1 и С5. Тези данни са и в съответствие с високите стойности на електропроводимостта (ЕС) на водните суспензии на седиментите от тези два пункта.

Фигура 9 представя изглед на седимента от пункт С1.



Фиг. 9. Седимент от пункт C1.

В таблица 13 е предоставена информация за съдържанието на тежки метали и арсен във взетите за изследване седименти. От получените резултати може да се съди за миграцията на тежките метали и металоиди (As), излужени от минералните отпадъци, като същата се извършва в образуваните дерета, разположени на изток, запад и юг от табана. По отношение на съдържанието на тежките метали и металоиди в седиментите, по-голямата част от взетите проби съдържат по-високи концентрации на As, Cu и Zn в сравнение със съдържанието на тези елементи в минералния отпадък (табл. 7). Тези данни показват, че в седиментите протичат процеси на утаяване, съутаяване и сорбция, които от своя страна довеждат до имобилизация на тежки метали (с изключение на мангана) и арсен в тях. Така например концентрацията на As в седиментите от точки C1, C2 и C6 е повече от три пъти по-висока от съдържанието на токсичния елемент в минния отпадък.

Табл. 13. Съдържание на тежки метали и арсен в седиментни проби.

Елемент, mg/kg	Точка на вземане на проби от седименти							
	C1 (s)	C2 (s)	C3 (s)	C4 (s)	C5 (s)	C6 (s)	C7 (s)	C8 (s)
Al	20 769	15 340	42 512	32 507	15 733	13 197	25 152	16 275
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	1.05	<1	<1
Cr	46.2	23.1	18.4	16.3	7.1	32.7	21.2	31.3
Cu	703	764	783	160	104	789	751	611
Fe	57 798	47 432	20 133	30 877	22 424	50 518	37 949	48 706
Mn	249	203	351	308	297	302	315	232
Ni	7.11	2.51	6.47	<5	<5	8.24	7.19	10.3
Zn	330	337	110	351	88	202	183	247
As	784	739	138	141	48.5	865	486	639

Изключително повишени стойности на концентрацията на Fe са открити в точките C1, C2, C6 и C8. В зависимост от стойностите на pH голяма част от желязото е най-вероятно под формата на минералите ярозит ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) и швертманит ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$) при стойности на $pH < 3$ и като Fe-хидроксида и оксидхидроксида при стойности на $pH > 3$. В литературата се съобщават данни и за наличието на други два минерала при тези условия ($pH > 3$) – гьотит ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) и лепидокрокит ($\gamma\text{-FeO(OH)}$).

Получените резултати са сравнени с нормативните изисквания съгласно Приложение 1 към чл. 3 от действащата към днешна дата Наредба №3 (Обн. ДВ. бр.71 от 12 Август 2008 г.) за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите, т.к. в екологичното законодателство на

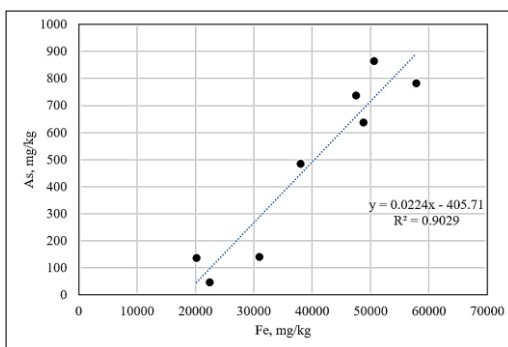
Р. България до този момент не са регламентирани норми за съдържанието на тежки метали и металоиди в седименти (табл. 14).

Табл. 14. Норми за максимално допустими концентрации* и интервенционни концентрации за тежки метали и металоиди в почвите на населени места, паркове, спортни площадки и индустриални/производствени терени (определени като общо съдържание в mg/kg суха почва при екстракция с Aqua regia).**

Тежки метали и металоиди, mg/kg	Населени места, паркове, спортни площадки		Индустриални/производствени терени	
	МДК*	ИК**	МДК*	ИК**
Cd	8	12	10	40
Cu	300	500	500	1000
Cr	200	550	300	600
Ni	100	300	250	700
Pb	200	500	500	1000
Hg	8	10	10	40
Zn	400	900	600	1500
As	25	50	40	120

В съответствие с измерените концентрации (табл. 13) и регламентираните норми за интервенционните концентрации (съдържанието на вредно вещество в почвата в mg/kg, превишаването на което води до нарушаване на почвените функции и до опасност за околната среда и човешкото здраве) за индустриални/производствени терени, е установено значително превишаване на нормите за арсен във всички пунктове с изключение на точка С5.

На фигура 10 е илюстрирана установена силна връзка ($R^2=0.9029$) между съдържанието на арсен и желязо в анализиранияте седиментни проби.



Фиг. 10. Концентрации на желязо и арсен в седиментите в района на депото за минен отпадък.

В съответствие с фигура 10 концентрацията на арсен в седиментите е пряко свързана с тази на желязото, което най-вероятно се дължи на поведението на арсенитните (AsO_3^{3-}) и арсенатните (AsO_4^{3-}) йони, които проявяват афинитет да се сорбират от образуваните железни хидроксида, притежаващи силно развита специфична повърхност. Подобна взаимовръзка се съобщава и в други научни разработки. Основвайки се на тези данни, може да се твърди, че As в седиментите на изследвания обект е под формата на сорбирани йони от формираните $Fe(OH)_3$ и $FeO(OH)$, както и като минералите скородит ($Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$) и арсенопирит ($FeAsS$). Присъствието на някои форми на арсена в седиментите се дължи и на водната и ветрова ерозия.

4.1.3 Мониторинг на подземни води

Пробите от подземни води са взети от наблюдателен кладенец с дълбочина 10 m, изграден в началото на 2020 год. на територията на изследвания обект. Сондажът (M1) е разположен под южния склон на табана (фиг. 3). Обобщените данни за основните параметри на подземните води са представени в таблица 15.

Табл. 15. Характеристика на подземните води по основни параметри.

Параметър	Период на пробовземане		
	II.2020	VI.2020	XI.2021
Ниво на водите, m	9.30	6.41	5.78
pH	6.15	5.43	6.62
ЕС, $\mu\text{S/cm}$	1730	2130	1534
SO_4^{2-}, mg/l	800	1185	700

Следва да се отбележи, че местоположението на точка M1 е избрано за предоставяне на информация за въздействието на минералния отпадък върху подземните води, с движение по посока север-юг. През есенно-зимния период подземните води се характеризират със стойности на pH, надхвърлящи 6, докато през месец юни стойностите на показателя са по-ниски, съответно 5.43. През лятото водите са с по-висока електропроводимост (2130 $\mu\text{S/cm}$) и по-високи концентрации на сулфати (1185 mg/l), което се обуславя от по-високата активност на микрофлората през топлите периоди от годината.

В таблица 16 са включени резултатите от ICP-OES анализа относно елементния състав на подземните води.

Табл. 16. Съдържание на тежки метали и металоиди в подземните води.

Съдържание на тежки метали и металоиди		Период на пробовземане		
		II.2020	VI.2020	XI.2021
μg/l	Al	<8.0	834	110
	Cd	-	41	-
	Cr	<1.0	<1.0	<1.0
	Ni	22	90	12
mg/l	Cu	<0.003	0.15	0.83
	Fe	15.6	3.58	0.008
	Mn	6.55	6.24	0.673
	Zn	-	5.9	-
As, μg/l		18	17	<3.0

Съдържанието на тежките метали Al, Fe, Cu и Cr в подземните води е значително по-ниско в сравнение с това в анализираниите повърхностни води (табл. 10). В подземните води манганът присъства във високи концентрации (до 6.55 mg/l), което може да се обясни с високата му степен на мобилност и разтворимост в широк диапазон на pH.

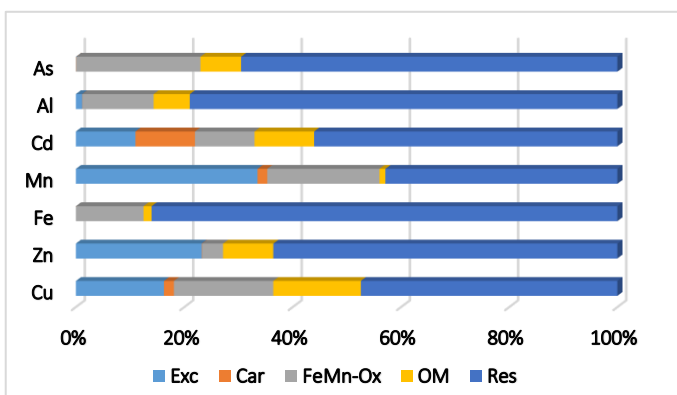
Въз основа на получените резултати може да се опише и механизмът на замърсяване на подземните води с тежки метали, който се изразява в следното: дъждовната вода преминава през минералните отпадъци, замърсява се с тежки метали, металоиди (As) и сулфати в резултат на дейността на ацидофилна хемолитотрофна микрофлора и се оттича, образувайки потоци и дерета в съответствие с денivelацията на терена в три посоки – запад, юг и изток. Поради високата скорост на филтрация на минните отпадъци и седиментите, повърхностните води преминават с висока скорост в дълбочина, което също води до замърсяването на подземните води, под и на юг от табана, съответно с тежки метали, металоиди и сулфати.

4.1.4 Изследване на геохимичните форми и съдържанието на тежките метали и металоиди, съдържащи се в минния отпадък и седимента от пункт С6 посредством процедура на последователна екстракция.

С цел да се проучат по-задълбочено процесите на миграция и имобилизация на тежките метали и арсена, е проведено фракциониране чрез изпълнението на последователна екстракционна процедура за определяне на геохимичните фази на металите и арсена, съдържащи се в минния отпадък и седимент от точка С6, в която са открити най-значителните концентрации на As и Cu. Данни те са представени на фигури 11 и 12 и в таблици 17 и 18.

Табл. 17 Съдържание на тежки метали и арсен в минния отпадък.

Фракция	Cu	Zn	Fe	Mn	Cd	Al	As
	Съдържание, mg/kg						
Обменна (Exc)	110.65	27.8	21.77	164.12	<0.1	228.05	<0.1
Карбонатна (Car)	12.5	0.1	6.56	8.72	<0.1	11.1	<0.1
Fe-Mn оксидна (FeMn-Ox)	124.9	4.6	5355	101.4	<0.1	2548	58.05
Органично-свързана (OM)	110	11.1	639.14	5.3	<0.1	1301	18.94
Остатъчна (Res)	323.1	76.1	36 961	210.05	5.1	15 355	176.1
Общо	681.15	119.7	42983.47	489.59	5.1	19443.15	253.29

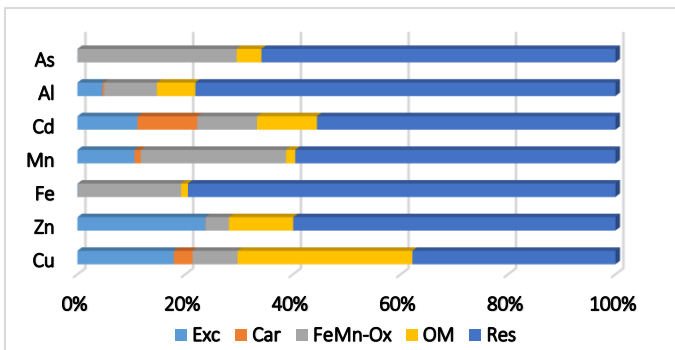


Фиг. 11 Относително разпределение на тежките метали и арсена в минния отпадък съгласно последователната екстракционна процедура.

Exc – обменна ф-я; *Car* – карбонатна ф-я; *FeMn-ox* – редуцируема/Fe-Mn оксидна фракция; *OM* – окисляема/органично-свързана ф-я (органична материя + вторични сулфиди); *Res* – остатъчна/инертна фракция.

Табл. 18 Концентрация на тежки метали и арсен в седимента от пункт С6.

Фракция	Cu	Zn	Fe	Mn	Cd	Al	As
	Съдържание, mg/kg						
Обменна (Exc)	135.45	42.5	55.5	33.7	<0.1	583.5	<0.1
Карбонатна (Car)	26.4	0.1	12.65	3.75	<0.1	38.645	<0.1
Fe-Mn оксидна (FeMn-Ox)	63.05	7.65	9595	85.75	<0.1	1226.31	242.4
Органично-свързана (OM)	246	21.3	631	5.5	<0.1	895.03	37.85
Остатъчна (Res)	286.1	107.15	39925	189.65	0.5	9794.6	540.9
Общо	757	178.7	50219.15	318.35	0.5	12538.09	821.35



Фиг. 12. Относително разпределение на тежките метали и арсена в седимента от точка С6 съгласно последователната екстракционна процедура.

Exc – обменна ф-я; *Car* – карбонатна ф-я; *FeMn-ox* – редуцируема/Fe-Mn оксидна ф-я; *OM* – окисляема/органично-свързана фракция (органична материя + вторични сулфиди); *Res* – остатъчна/инертна фракция.

От получените данни прави впечатление, че общото съдържание на Cu в седимента от точка С6 надвишава концентрацията на елемента в минния отпадък, съответно 757 mg/kg в сравнение с 618.15 mg/kg. В същото време преобладаващата част от медта (>47 %), съдържаща се в минния отпадък се намира в остатъчната фракция, както и по-голямата част от този елемент при седиментите е съсредоточена в същата (около 38 %). Разпределението на медта между отделните фракции, обменна, Fe-Mn оксидна и фракцията, свързана с органичната материя, е както следва: 16.2 %, 18.3 % и 16.2 %. Разпределението на медта в обменната и органичната фракция нараства съответно до 17.9 % и 32.5 %, а в остатъчната фракция намалява до 37.8 %. В съответствие с данните от таблица 12, седиментът се характеризира с високи концентрации на SO_4^{2-} , поради което е възможно част от медта да присъства под формата на водоразтворимия минерал халкантит ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

По отношение на мангана, общото му съдържание в минния отпадък е определено на 489.59 mg/kg. Последователното фракциониране на елемента показва, че 33.5 % от общия Mn е разпределен в обменната фракция, 20.7 % във фракцията на оксидите на Fe и Mn и 42.9 % в остатъчната фракция. Високото ниво на Mn в обменната фракция води до улесняване на процесите мобилизация и транспорт в генерираните на терена руднични води. Концентрацията на общ Mn в седимента (318.35 mg/kg) е по-ниска в сравнение с тази в минните отпадъци (489.59 mg/kg). Делът на манган в обменната фракция се изчислява на 10.6 %, която стойност е значително по-ниска в сравнение със съдържанието на мангана в същата фракция на анализирания отпадък, което се дължи на високата подвижност на елемента. Разпределението на Mn в останалите две фракции (редуцируемата и остатъчната) е съответно 26.9 % и 59.6 %.

Общото съдържание на алуминий в минералните отпадъци и седимента от точка С6 е изключително високо, съответно 19.44 g/kg и 12.54 g/kg с преимущество за минния отпадък. Разпределението на Al по съответните геохимични фази в минните отпадъци е както следва: FeMn-Ox – 13.1 %, органично-свързана фракция – 6.7 % и остатъчна фракция – 79.0 %. В седимента делът на този елемент нараства в обменната и органична фракции, както следва 5.3 % и 7.0 %. Основната част от Al (79.2 %) е регистриран в остатъчната фракция, аналогично на останалите елементи.

По-голямата част от съдържанието на Fe също е открита в остатъчните фракции на минния отпадък и седиментите, като концентрациите и в двата случая са съизмерими, съответно 36.96 g/kg и 39.93 g/kg, с малък превес в седиментната проба. Останалите по значимост концентрации са измерени

във редуцируемата фракция на Fe и Mn – 9.6 g/kg за седимента от пункт С6 и 5.36 g/kg за минния отпадък.

В седиментната проба от пункт С6 е установено повишено съдържание на Zn в обменната, органично-свързаната и остатъчната фракции, докато в минералния отпадък стойностите Zn в геохимичните форми са по-ниски.

Изложените данни в демонстрират, че концентрацията на Cd както в седимента, така и в минния отпадък е много ниска, но трябва да се отбележи, че в случая на минералния отпадък общото съдържание на кадмий надвишава десетократно измерената стойност в седимента, съответно 5.1 mg/kg и 0.5 mg/kg.

Поведението на металите в седиментите, свързани с генерирането на КРВ, са обект на няколко проучвания, които индиректно за биосвояемостта и подвижността на металите, като въздействието им върху околната среда зависи от разпределението в различните геохимични фази (обменна, карбонатна, органично-свързана (окисяема фракция), Fe-Mn оксидна (редуцируема фракция) и остатъчна).

4.1.5 Заключение от проведените анализ и мониторинг на изследвания обект

Позовавайки се на обработените данни и изложената информация, получени при провеждането на мониторинг на водите, седиментите и минералния отпадък от изследваната територия, може да се обобщи, че съществува потенциал за генериране на КРВ и пряко въздействие върху околната среда, както в границите на изследваната минна площадка, така и в района на минния обект.

Образуваните кисели руднични води оставят значителен отпечатък върху химичните характеристики на седиментите, а концентрациите на тежки метали и арсен в последните могат да се използват като индикатор за оценка на интензивността на процесите на окисляване на сулфидни минерали в различни области на минните обекти.

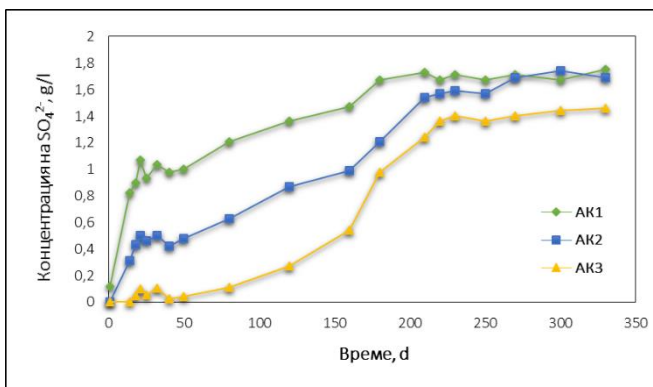
Данните от извършения мониторинг на повърхностните и подземни води установяват, че участващи в образуването на КРВ от отпадъчни скални маси и хвостови отпадъци са предимно физичните, геохимичните и микробиологичните процеси, които от своя страна са обект на редица проучвания. Голям набор от изследвания в тази област показват, че независимо от тези процеси, които протичат на минните площадки, разнообразието в геодинамиката, механизмите на пренос на вода и кислород и други специфични фактори на средата, влияят върху химичния състав на генерираните кисели минни води. Процесите на химическо изветряне и физически транспорт зависят от физичните и химичните хетерогенности и вътрешната структура на отпадъчните минерални насипи. Минералният състав влияе върху процесите на окисление на сулфидните минерали, както и върху образуването на вторични минерали и хода на киселинно-неутрализационните реакции. Киселинността, генерирана от окисляването на FeS₂ и други сулфидни минерали (Cu₂S, PbS, CuFeS₂, FeAsS и др.) се неутрализира до различна степен чрез процеса на разтваряне на карбонатни, окси-хидроксидни и силикатни минерали.

Стойностите на pH на средата оказват огромно влияние върху разтворимостта и мобилността на тежките метали и металоидите, получени вследствие от окислителната атака на минералната повърхност и постепенното разрушаване на сулфидните минерали в цялост. Въз основа на резултатите от проведения мониторинг се потвърждават литературните данни, че киселите минни води с ниски стойности на pH обикновено съдържат високи концентрации на метали като Fe, Cu, Zn, Mn, Al и металоиди (As).

4.2 Изследване на процесите на пасивно и полупасивно пречистване на кисели рудични води от тежки метали и арсен в анаеробни условия.

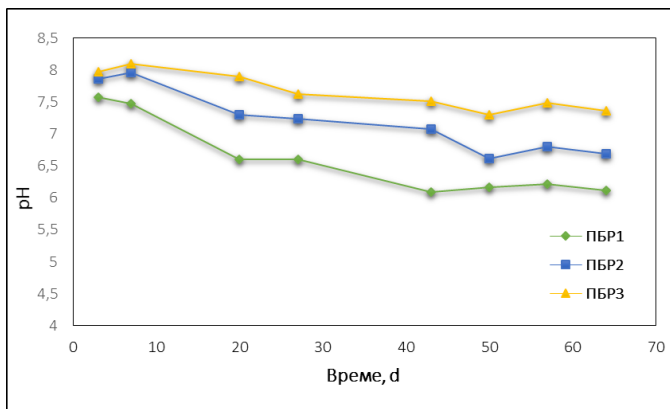
4.2.1 Изследване на процеса на пречистване на кисели рудични води в лабораторна инсталация за пасивно третиране.

През 2015 г. на територията на катедра „Инженерна геоекология“ е конструирана лабораторна инсталация (фиг. 4), съставена от три последователно свързани, каскадно разположени анаеробни камери, запълнени със смесен с варовик (фракция $5\div 10$ mm) твърд отпадъчен органичен субстрат (говежда тор, дървени стърготини и слама в съотношение 4:1:1). Анаеробните камери са инокулирани със смесени култури сулфат-редуциращи бактерии, принадлежащи към родове *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrium*, *Desulfomicrobium* и *Desulfobacterium*. През периода 2015-2016 год. е третиран синтетичен разтвор на кисели минни води, съдържащ Cu^{2+} в концентрация от 60 mg/l. Установено е ефективно пречистване на водите от медни йони посредством утаяването им под формата на неразтворими сулфиди. В хода на проведените експерименти се отбелязва намаляване на скоростта на процеса микробна сулфат-редукция вследствие изчерпването на лесно разградими биополимери, в резултат на което ХПК намалява и се повишават концентрациите на сулфатите от изходящите от анаеробните камери (АК) води (фиг. 13).



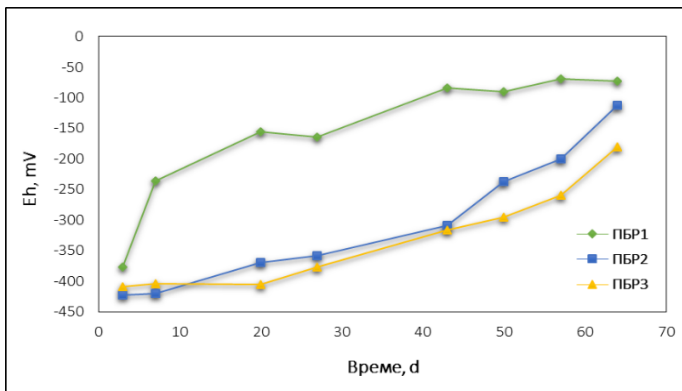
Фиг. 13. Динамика на концентрацията на сулфатите в изходящите от анаеробните камери (АК) води през периода 2015-2016 год.

След преустановяване на работата на лабораторната инсталация за период от 6 месеца, е проведено пасивно третиране на моделен разтвор на кисели рудични води, съдържащ тежки метали (Fe, Cu, Zn, Cd и Mn), металоиди (As) и сулфати с рН 4,6 (табл. 1). Трябва да се отбележи, че в литературата за този тип пасивни съоръжения вече е наложен нов термин – пасивен биохимичен реактор (ПБР), но принципна на работа и конструкцията отговарят на предходното наименование – анаеробна камера. Установи се, че за времето извън експлоатация на анаеробната инсталация са протекли процеси на разграждане на остатъчни по-трудно разградими биополимери, вследствие на което стойностите на ХПК на течната фаза в трите реактора са повишени и са в интервала 405-462 mg/l. Наличието на разтворени нискомолекулни съединения обезпечи протичането на микробната сулфат-редукция с висока скорост през първите дни на пасивното третиране. От представените на фигура 14 данни се вижда, че се постига ефективна неутрализация на синтетичните кисели рудични води вследствие на микробно продуцираните HCO_3^- йони и разтварянето на варовика. С течение на времето, поради изнасянето на разтворените органични съединения с изходящия поток води, скоростта на микробната сулфат-редукция намалява. Месец и половина след началото на експеримента, повишаването на рН на водите в ПБР1 е основно за сметка на варовика, действащ като неутрализационен агент. На 60-тия ден рН на изходящите води от втория реактор спада с 1 пункт, а от третия с около 0,5 пункта в сравнение с първата седмица на пасивното третиране.

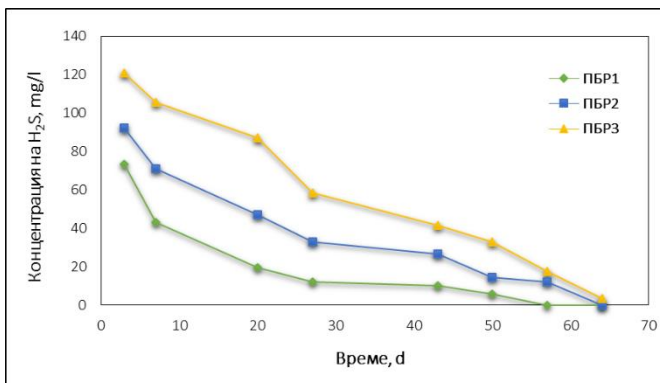


Фиг. 14 Динамика на рН на изходящите от пасивните биохимични реактори води.

От представените данни за Eh на фигура 15 се става ясно, че окислително-редукционният потенциал (Eh), който е в пряка връзка с концентрациите на микробно продуцирания сероводород, с течение на времето се повишава. Тази тенденция е особено силно изразена в ПБР1. Данните за динамиката на микробно продуцирания H_2S (фиг. 16) показват бързо намаляване на концентрацията му във времето в изходящите води от трите пасивни биохимични реактора.

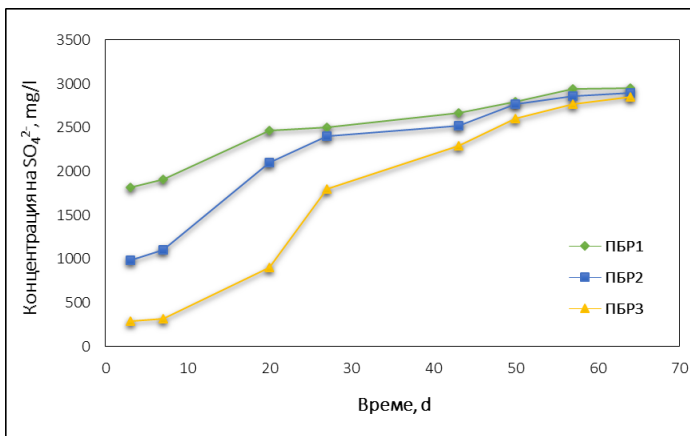


Фиг. 15 Динамика на окислително-редукционния потенциал на изходящите от пасивните биохимични реактори води.



Фиг. 16 Динамика на концентрацията на H₂S в изходящите от пасивните биохимични реактори води.

Процесът микробна сулфат-редукция протече с висока скорост ($140 \div 190 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$) през първата седмица от пасивното третиране. След 20-тия ден скоростта намалява до $60 \div 86 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$ при различните съоръжения, а в края на експеримента значително се забавя – от 6 до $15 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$. Изменението на концентрацията на сулфатите в изходящите води от трите пасивни биохимични реактори е представено на фигура 17.



Фиг. 17. Динамика на концентрацията на сулфатите в изходящите от пасивните биохимични реактори води.

В края на експеримента е измерен показателят ХПК на изходящите от съоръженията води, като е установено, че стойностите му попадат в диапазона $86 \div 103 \text{ mg/l}$. Данните показват, че всички лесноразградими биологични полимери са изчерпани, в средата настъпва недостиг на необходимите за сулфат-редуциращите бактерии източници на въглерод и енергия, вследствие на което скоростта на процеса сулфат-редукция рязко намалява. Това е и основната причина, която налага подмяна на органичния субстрат в анаеробните съоръжения от този тип през период от две години.

В таблица 19 са представени данните за съдържанието на тежките метали и металоиди в изходящите води от пасивната инсталация на 7-я и 64-я ден от нейната експлоатация. Вследствие

протичането на микробната сулфат-редукция с висока скорост до 7-я ден от работата на пасивната система, във висока степен се осъществява утаяването на йоните на тежките метали и As. През този период е постигнато отстраняване на йоните на желязото, цинка, медта, кадмия и арсена до 99.9 %, като основно замърсителите се утаяват под формата на метални сулфиди ($MeS\downarrow$) и карбонати, а част от желязото се утаява и под формата на ферихидроксиди в условията на повишено рН в пасивните реактори (фиг. 14). С течение на времето ефективността на системата намалява, като на 64-я ден отстраняването на Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} е в диапазона 78÷85 %, на Cd^{2+} е 70 %, а на Mn^{2+} – около 57 %. В редукционни условия част от мангана се задържа в органичния субстрат вследствие на процеса биосорбция. Изчерпването на сорбционния капацитет на твърдия органичен субстрат във времето е причина на повишаване на концентрацията на мангана в изходящите от анаеробните съоръжения води. Степента на отстраняване на арсена се запазва сравнително висока – 96 %. По-ниската степен на отстраняване на йоните на тежките метали се обуславя от протичането на микробната сулфат-редукция с ниска скорост, което се дължи на изчерпването на нискомолекулните органични съединения в системата (фиг. 13).

Табл. 19. Съдържание на тежките метали и металоиди на изход от пасивните реактори на 7-я и 64-я ден от третирането.

Тежки метали и металоиди	Захранващ разтвор, mg/l	Съдържание в изходящия поток, mg/l					
		7 ден			64 ден		
		ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3
Fe	100	4.72	1.35	0.091	35.45	12.41	6.114
Zn	25	0.098	0.038	0.02	1.078	0.725	0.162
Mn	20	10.69	8.43	3.96	10.98	8.63	4.74
Cu	10	0.012	0.011	0.01	0.054	0.039	0.012
Cd	5	0.012	0.006	0.005	0.562	0.344	0.165
As	5	0.017	0.006	0.005	2.54	0.914	0.096

4.2.2 Изследване на процеса на пречистване на кисели руднични води в условията на полупасивно третиране.

4.2.2.1 Изследване на ефективността на микробна сулфат-редукция за пречистване на кисели руднични води от тежки метали и арсен в условията на полупасивно третиране с добавяне на лактата.

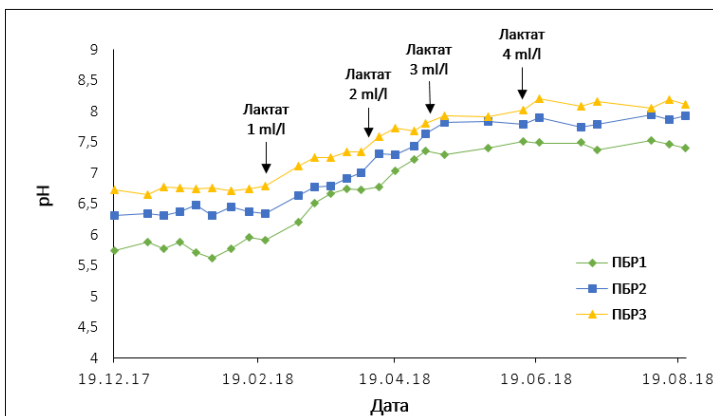
Поради изтощаването на субстрата и високата степен на изчерпване на нискомолекулните източници на въглерод и енергия от него през дългия експлоатационен период на съоръжението като пасивен биохимичен реактор, протекло с преустановяването на сулфат-редукцията, лабораторната инсталация е въведена в режим на полупасивно третиране (Semi-Passive Treatment) чрез добавянето на външен източник на въглерод и енергия (лактат) в системата (фиг. 5). При тези условия сулфат-редуциращите бактерии (СРБ) директно окисляват лактата, използвайки SO_4^{2-} като краен акцептор на електрони. Лактатът е избран като външен източник за провеждането на сулфат-редукция при полупасивното третиране, тъй като е един от най-предпочитаните източници на въглерод и енергия от СРБ, извършващи непълно окисление.

Семипасивното третиране е проведено за период от 180 дни (45 дни за всеки режим) при контактното време 6 денонощия за всяко съоръжение (ПБР1, ПБР2, ПБР3) с добавянето на млечна киселина в нарастващи концентрации от 1 ml/l до 4 ml/l. Изменението на основните параметри през периода на третирането са представени в таблица 20.

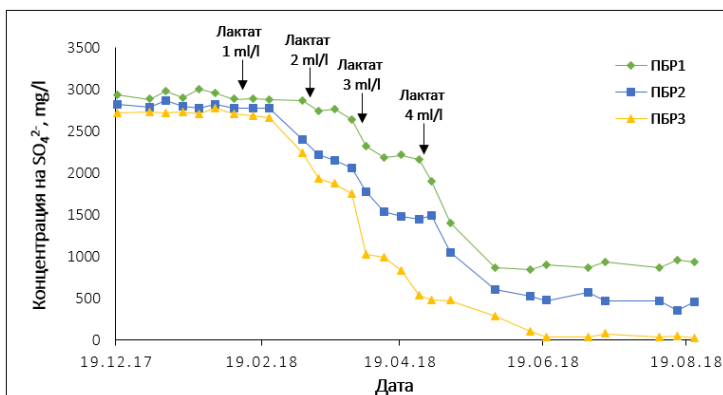
Табл. 20. Основни показатели при полунасывно третиране на моделен разтвор на КРВ с добавяне на лактат.

Показател	Концентрация на лактат, мМ											
	1.0			2.0			3.0			4.0		
	ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3
рН	5.8±0.2	6.5±0.1	7.2±0.1	6.4±0.3	7.0±0.3	7.7±0.3	7.14±0.2	7.7±0.1	7.8±0.1	7.4±0.2	7.8±0.05	8.1±0.1
Ен, mV	-160±15	-250±18	-310±21	-320±19	-360±22	-410±19	-420±15	-447±21	-457±19	-454±21	-475±20	-479±18
ХПК, mg/l	500±18	115±25	87±20	1246±25	766±10	136±20	2253±5	1683±25	693±20	3723±15	2253±25	2073±20
SO ₄ ²⁻ , mg/l	2864±25	2223±17	1930±30	2639±12	1485±25	986±27	2460±31	1324±25	531±32	910±27	360±26	50±15
H ₂ S, mg/l	4 ± 4	8 ± 5	11 ± 4	17 ± 9	78 ± 11	133 ± 5	337 ± 21	548 ± 9	690 ± 16	488 ± 9	571 ± 11	716 ± 21
Съдържание на тежки метали и металоиди, mg/l												
Fe	21.45	0.341	0.114	5.74	1.31	0.091	2.56	1.08	0.10	1.33	0.08	0.07
Zn	0.278	0.123	0.076	0.198	0.031	0.02	0.125	0.025	0.006	0.110	0.017	0.005
Mn	10.23	7.43	4.67	11.09	8.54	5.96	11.54	9.43	5.78	10.99	8.97	6.06
Cu	0.021	0.019	0.013	0.018	0.015	0.012	0.009	0.007	0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Cd	0.024	0.014	0.006	0.011	0.007	0.005	0.006	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
As	2.54	0.014	0.006	0.011	0.007	0.005	0.006	0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005

Стойностите на рН на изходящите води от лабораторната инсталация през по-голямата част от времето надхвърлят 7 за всички изследвани режими. С повишаването на концентрацията на лактата нараства скоростта на микробната сулфат-редукция, като вследствие на по-високата концентрация на микробно продуцираните HCO_3^- йони се отчитат по-високи стойности на рН на третираните води през всяко съоръжение (фиг. 18).



Фиг. 18. Динамика на рН на изходящите от анаеробните съоръжения води при полупасивно пречистване с добавянето на лактат.

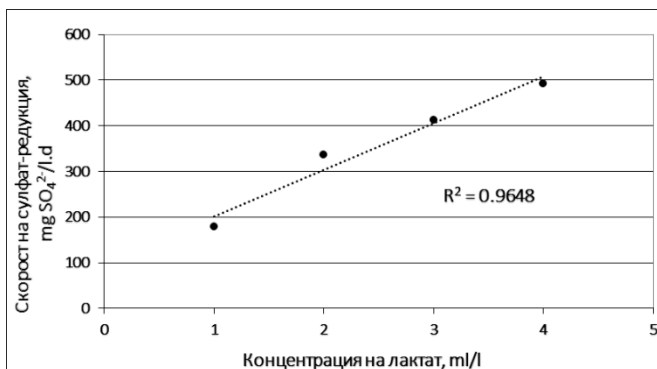


Фиг. 19. Динамика на концентрацията на сулфатите в изходящите от анаеробните съоръжения води при полупасивно пречистване с добавянето на лактат.

В същото време, с увеличаването на концентрацията на органичното съединение, се установяват силни редукционни условия в системата поради увеличеното количество микробно продуциран H_2S . Прибавянето на лактат към третираните води довежда до нарастването на скоростта на сулфат-редукция (фиг. 19). Скоростта на процеса е съответно $178 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$ при концентрация на лактат от 1.0 ml/l , $336 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$ с добавянето на 2.0 ml/l лактат и $412 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$ при използването на 3.0 ml/l лактат. Най-високи скорости на сулфат-редукция са измерени при добавянето на лактат в системата в концентрация от 4 ml/l – $492 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l.d}$. При този режим са измерени най-високите

концентрации сероводород и съответно най-ниските стойности на окислително-редукционния потенциал (между -445 и -497 mV).

Получените данни определят линейна зависимост между повишаването на концентрацията на лактата и увеличаването на скоростта на сулфат-редукцията (фиг. 20).



Фиг. 20. Зависимост между концентрацията на лактата и скоростта на сулфат-редукция при полупасивното пречистване на моделния разтвор на КРВ.

В таблица 21 са представени данни за количеството на микрофлората на течната среда от трите пасивни биохимични реактора един месец след внасянето на лактат в системата в концентрация от 4 ml/l.

Табл. 21. Численост на популациите в смесената култура от анаеробната инсталация 1 месец след добавянето на лактат в концентрация 4 ml/l.

Основни физиологични групи микроорганизми	ПБР1	ПБР2	ПБР3
	cell/ml		
Общ брой аеробни хетеротрофни бактерии	9.4×10^6	3.7×10^6	4.9×10^6
Общ брой анаеробни хетеротрофни бактерии	1.3×10^7	6×10^6	5×10^6
Ферментиращи ВХ бактерии с отделяне на газ	1.3×10^1	2.5×10^2	5×10^2
Целулозо-разграждащи бактерии	$< 10^1$	2.5×10^1	2.5×10^2
Денитрифициращи бактерии	2.5×10^6	6×10^5	1.3×10^5
Fe ³⁺ -редуциращи бактерии	6×10^5	5×10^5	6×10^4
СРБ, използващи лактат	1.3×10^8	6×10^7	2.5×10^6
СРБ, използващи ацетат	5×10^5	2.5×10^4	1.3×10^4
Нитрифициращи бактерии	5×10^3	2.5×10^2	1.3×10^2
Ацидофилни тионовни бактерии, окисляващи редуцирани съединения на сярата (pH 2.5)	1.3×10^1	$< 10^1$	$< 10^1$
Неутрофилни тионовни бактерии, окисляващи S ₂ O ₃ ²⁻ и др. S-съединения (pH 7.0)	5×10^4	2.5×10^5	5×10^5
Безцветни серни бактерии	2.5×10^3	5×10^2	2.5×10^2
Ацидофилни Fe ²⁺ -окисляващи бактерии (pH 2.5)	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
Неутрофилни Fe ²⁺ -окисляващи бактерии (pH 7.0)	5×10^3	2.5×10^3	5×10^2

Тези данни доказват наличието на разнообразна микробна ценоза във всеки от трите пасивни биохимични реактора месец след захранването на системата с лактат в концентрация от 4 ml/l, като с най-висока численост – 1.3×10^8 cell/ml са установени сулфат-редуциращите бактерии, използващи лактат като донор на електрони, което обяснява и високата скорост на микробната сулфат-редукция през този период на експлоатация на анаеробните съоръжения.

Поради увеличаването на скоростта на ДМСП, се наблюдава по-високо съдържание на H_2S , изшлишъкът от който благоприятства ефективното утаяване на тежките метали и арсена под формата на неразтворими сулфиди. При всички изследвани режими йоните на медта, цинка, желязото, кадмия и арсена са ефективно отстранени (97÷99.9 %). Отстраняването на мангана в анаеробни условия обаче е неефективно (приблизително 30 % при изследваните режими), като основният механизъм на отстраняването му в пасивните реактори е сорбцията му от твърдата органична материя.

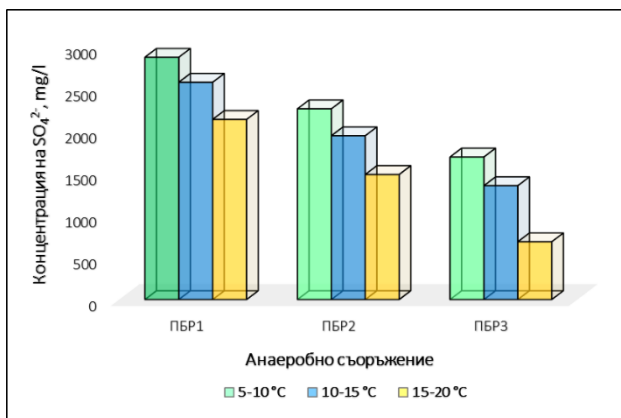
Получените резултати показват, че съотношението ХПК/ SO_4^{2-} оказва значително влияние върху протичащата микробна сулфат-редукция. При добавянето на лактат в концентрации 1.0, 2.0, 3.0 и 4.0 ml/l, ХПК/ SO_4^{2-} възлиза съответно на 0.33, 0.67, 1.0 и 1.33. На изход от инсталацията са измерени високи стойности на ХПК на третираните синтетични води, което е свързано с непълното окисление на лактата и образуването на CH_3COO^- като краен продукт.

След третирането на моделния разтвор в ПБР3, същият се характеризира с ниска концентрация на SO_4^{2-} , повишено съдържание на H_2S и Mn и висока стойност на ХПК. Тези данни налагат необходимостта от допълнително пречистване на третираните води. При пасивното третиране отстраняването на ХПК, излишния H_2S и Mn се извършва в аеробни условия, където е възможно значително намаляване на стойностите на ХПК, отстраняването на H_2S под формата на S^0 и окисляването на Mn^{2+} до Mn^{4+} и последващото му утаяване под формата на пиролизит ($MnO_2 \downarrow$).

4.2.2.2 Изследване на влиянието на температурата и контактното време върху ефективността на микробната сулфат-редукция в условията на полупасивно третиране с добавянето на отпадъчни продукти от производството на биоетанол.

С цел да се изследва възможността за намаляването на разходите на този тип инсталации и оползотворяването на течни отпадъчни продукти като алтернатива на лактата, е проведено полупасивно третиране с предоставени отпадъчни продукти от производството на биоетанол от предприятието „Алмагест“ ЕООД, общ. Ихтиман, България. Полупасивното третиране в този случай е осъществено с богат на органични вещества центрофугат, чийто състав е представен в таблица 2. Центрофугатът се характеризира със стойност на ХПК от 30 000 mg/l и рН 3.8, като същият е подаван към полупасивната инсталация в концентрация от 100 ml/l. рН на захранващия разтвор е коригирано до рН 4.6.

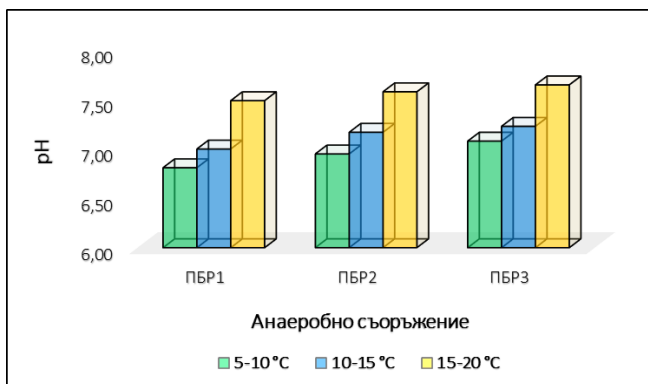
Влиянието на температурата е изследвано един месец след преустановяването на работата на системата с добавянето на лактат и стартирането на полупасивно третиране чрез внасяне на центрофугат от производството на биоетанол, в следните температурни диапазони: $5 \div 10$ °C; $10 \div 15$ °C и $15 \div 20$ °C при контактното време от 6 d. Фигура 21 демонстрира получените резултати от трите анаеробни съоръжения (ПБР1, ПБР2 и ПБР3) при различните температурни режими на работа.



Фиг. 21. Влияние на температурата върху концентрацията на сулфатите в изходящите от анаеробните съоръжения води при полупасивно пречистване с добавянето на центрофугат от производството на биоетанол и контактно време от 6 d.

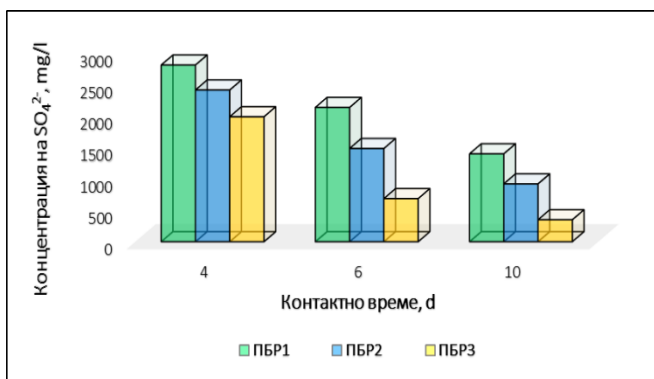
От представените данни се наблюдава най-висока скорост на микробната сулфат-редукция в диапазона 15÷20 °C (109÷144 mg SO₄²⁻/l.d) през ранната есен, което се дължи на по-високата активност на СРБ. Скоростта на процеса намалява постепенно със сезонния преход към късна есен и понижаване на температурите, съответно в интервалите 10÷15 °C (70÷99 mg SO₄²⁻/l.d) и 5÷10 °C (21÷102 mg SO₄²⁻/l.d). За сравнение с протеклата микробна сулфат-редукция при използването на лактат през пролетта, когато среднодневните температури попадат в интервала 10-20 °C, скоростта на процеса е значително по-ниска (109÷144 mg SO₄²⁻/l.d). При използването на лактат в концентрация 3 ml/l и 4 ml/l се постига около четири пъти по-висока скорост на сулфат-редукция – 412÷492 mg SO₄²⁻/l.d. По-ниската скорост може да се обясни със съдържащите се в центрофугата захари и необходимостта от тяхната ферментация за получаване на допълнително количество органични киселини и алкохоли, използвани като донори на електрони от СРБ.

При изследваните температурни режими са измерени и стойностите на рН на изходящите от пасивните съоръжения води (фиг. 22), като резултатите показват, че при всички температурни интервали (фиг. 23) рН на изходящите от анаеробните реактори води се повишава от 4.6 до стойности в границите 6.81≤рН≤7.65. Повишаването на рН в системата при по-ниските работни температури се дължи на микробната сулфат-редукция, извършвана основно от развиващите се психрофилни представители на микрофлората в инсталацията (обикновено представители от родовете *Desulfovibrio* и *Desulfobacter*), които имат оптимална температура на растеж около 10 °C. В изследванията с добавянето на лактат най-високите стойности на рН (между 7.4 и 8.1) са измерени при прилагането на 4 ml/l от външния донор на електрони.



Фиг. 22. Влияние на температурата върху рН на изходящите от анаеробните съоръжения води при полупасивно пречистване с добавянето на центрофугат от производството на биоетанол и контактно време от 6 d.

В режима на експлоатация на лабораторната инсталация с използването на центрофугат от производството на биоетанол, е изследвано и влиянието на контактното време върху ефективността на микробната сулфат-редукция. Изследванията са проведени съответно при 4 d, 6 d и 10 d и среднодневна температура 15 ± 2 °C. Резултатите от проведените експерименти са представени на фигура 23.



Фиг. 23. Влияние на контактното време върху концентрацията на сулфатите в изходящите от анаеробните съоръжения води при полупасивно пречистване с добавянето на центрофугат от производството на биоетанол и температура 15 ± 2 °C.

От получените данни се наблюдава следната зависимост – с увеличаване на контактното време от 4 на 6 денонощия и от 6 на 10 денонощия, концентрацията на SO_4^{2-} в изходящите от пасивните реактори води намалява, като най-малко понижение е регистрирано при контактно време от 4 d, а най-голямо при третиране на водите в пасивната система за 10 d.

В таблица 22 е представен елементният анализ при различните режими на работа на полупасивната инсталация с добавяне на центрофугат. И при трите изследвани режими се установи отстраняване на тежките метали и арсена от захранващия моделен разтвор на кисели минни води. При

контактно време от 4 денонощия ефективността на отстраняване на Fe е 97 %, а с увеличаване на времето за контакт на 6 d и 10 d се достига до 99.9 %. Намаляването на съдържанието на Zn от третираните води при различните режими на експлоатация на инсталацията е както следва: 99.5 % при 4 d, 99.8 % при 6 d и 99.9 % при 10 d. Сходни са и нивата на отстраняване на останалите елементи, като при 4 d се реализират 99.4 % и 99.8 % съответно за Cd и As, а при 6 d и 10 d – се достига 99.9 % ефективност и за двата елемента.

По отношение на Mn в изходящите от лабораторната инсталация води, се отчитат високи концентрации с течение на времето, вследствие от намаляването на сорбционния капацитет на субстрата и процесите на хидролиза на лигно-целулозната биомаса. При полупасивното третиране и с двата външни донора на електрони (лактат и центрофугат) се постига висока степен на отстраняване на Fe, Zn, Cu, Cd и As, а отстраняването на Mn е неефективно.

Табл. 22 Съдържание на тежки метали и металоиди при полупасивно третиране на моделен разтвор на КРВ с добавяне на центрофугат от производството на биоетанол.

Елемент, mg/l	Контактно време								
	4 d			6 d			10 d		
	ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3	ПБР1	ПБР2	ПБР3
Fe	16.25	5.341	2.114	4.74	1.31	0.091	1.56	0.18	0.10
Zn	0.316	0.254	0.102	0.221	0.047	0.033	0.138	0.019	0.009
Mn	12.06	9.11	6.36	10.26	7.75	6.14	12.13	10.82	7.05
Cu	0.027	0.020	0.016	0.02	0.017	0.009	0.013	0.004	0.004
Cd	0.03	0.017	0.009	0.018	0.005	0.005	0.008	0.007	0.001
As	3.13	0.026	0.009	0.018	0.009	0.004	0.007	0.005	0.003

При сравняването на двата външни източника при полупасивното третиране (лактат и центрофугат от производството на биоетанол), следва да се отбележат следните особености: лактатът е предпочитан източник на въглерод и енергия за СРБ и осигурява протичането на микробната сулфат редукция с висока скорост. Поради високата му пазарна цена води до увеличаване на разходите за експлоатация на съоръженията за полупасивно третиране на води, замърсени с тежки метали. В краткосрочен план обаче, лактатът може да осигури по-бързото възобновяване на процеса на микробна сулфат-редукция в случаите когато условията налагат преминаването от пасивно към полупасивно третиране (без смяна на субстрата) или се цели бърза скорост на сулфат-редукция за кратък период от време, както и в случаите с пространствено ограничение на самите съоръжения.

От друга страна прилагането на центрофугат за източник на въглерод и енергия може да осигури икономически по-изгодна експлоатация на такъв тип съоръжения в промишлен мащаб, като с оглед на обема на съоръженията, контактното време между 4 и 10 денонощия и ефективността на системата при тези условия, най-препоръчителен е режимът на работа от 6 d.

4.2.3 Изследване на съдържанието и формите на тежките метали и металоиди, задържани в отработения субстрат от анаеробната инсталация за третиране на кисели руднични води.

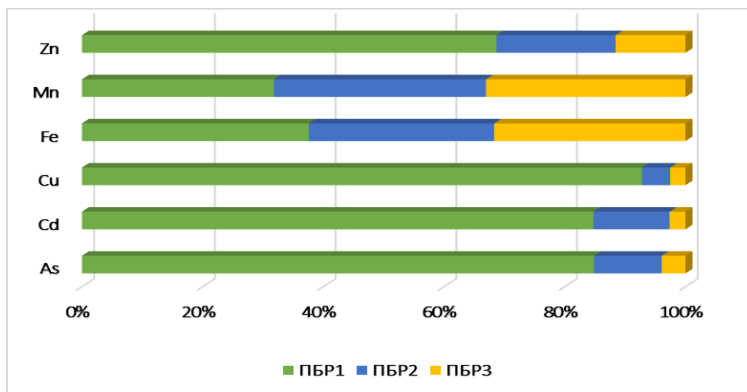
След преустановяването на експлоатацията на инсталацията за анаеробно третиране на води, замърсени с тежки метали и арсен е изследвано съдържанието на задържаните замърсители в субстрата на трите пасивни биохимични реактора. Данните за общото съдържание на тежките метали и арсена са представени в таблица 23.

Табл. 23. Съдържание на тежките метали и арсена, задържани в субстрата на трите пасивни биохимични реактора след провеждането на пасивно и полупасивно третиране на моделния разтвор на КРВ.

Реактор	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
	Съдържание, mg/kg					
ПБР1	422	495	4202	23 289	1597	2159
ПБР2	55.8	73.6	212	19 032	1766	620
ПБР3	19.6	15.4	115	19 644	1660	364

Представените в таблица 23 и фигура 24 данни показват, че съдържанието на Fe, Cu, Zn, Cd и As е най-високо в субстрата от ПБР1. В първото съоръжение в по-висок дял (68±93 %) са задържани елементите Cu, Zn, Cd и As, което може да се обясни с различната разтворимост на техните сулфиди и карбонати. Трябва да се отбележи, че съдържанието на мед е значително високо поради предходната експлоатация на съоръжението като анаеробна камера през периода 2015÷2016 год. с моделен разтвор на руднични води, съдържащи 60 mg/l Cu²⁺.

Количеството на задържаното Fe в субстратите на трите биохимични реактора е почти съизмеримо, вследствие на по-високата разтворимост на формирания FeS в сравнение със сулфидите на останалите тежки метали (с изключение на MnS), поради което продуцирания в системата сероводород утаява първоначално медта, арсена, кадмия и цинка. MnS се характеризира с много висока разтворимост, поради което в условията на анаеробно пасивно третиране основният механизъм за задържането на Mn²⁺ в субстрата е процесът биосорбция. В съответствие с някои литературни източници, разтворимостта на металите под формата на сулфиди е както следва: Mn²⁺ – 2.1×10⁻³ mg/l; Fe²⁺ – 3.4×10⁻⁵ mg/l; Zn²⁺ – 2.3×10⁻⁷ mg/l. С най-слаба разтворимост от изследваните елементи се характеризират сулфидите на As³⁺ (2.1×10⁻²² mol/l), Cu²⁺ (5.8×10⁻¹⁸ mg/l) и Cd²⁺ (6.7×10⁻¹⁰ mg/l), което съответства на получените резултати от елементния анализ на субстратите от трите реактора, съгласно който почти цялото количество от тези елементи е задържано в субстрата от ПБР1.

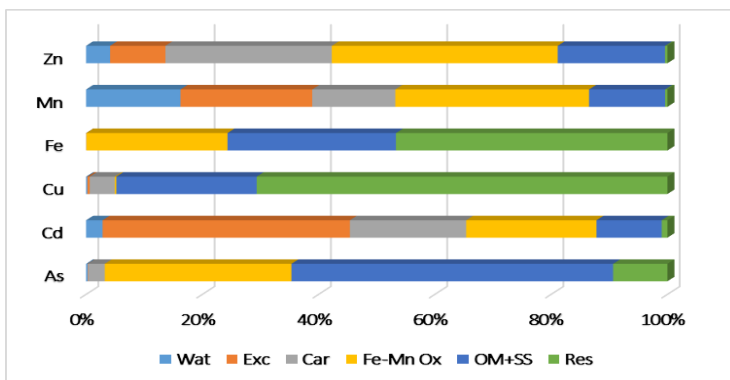


Фиг. 24. Относително разпределение на тежките метали и арсена, задържани в субстрата на трите пасивни биохимични реактора.

С цел изясняване на геохимичните фази на металите и арсена, съдържащи се в отработения субстрат от инсталацията за анаеробно пасивно третиране е проведено фракциониране чрез изпълнението на последователна екстракционна процедура на субстрата от ПБР1, където са отчетени най-високите концентрации на As, Cd, Cu и Zn. Резултатите от ICP-OES анализа на екстрактите от отделните фракции са представени в таблица 24, а относителното разпределение на тежките метали и арсена по фракции – на фигура 25.

Табл. 24. Съдържание на тежки метали и арсен в отработения субстрат от ПБР1 в съответствие с последователната екстракционна процедура.

Фракция	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
	Съдържание, mg/kg					
Водоразтворима (Wat)	1.15	14.10	9.35	1.50	262	99.5
Обменна (Exc)	0.25	210.5	17.1	2.35	365.5	228.5
Карбонатна (Car)	12.15	99.0	181.0	11.5	230.5	688.5
Fe-Mn оксидна (FeMn-Ox)	135.5	111.0	10.90	5650	537.5	934
Органично-свързана (OM)	233.5	55.5	1015	6750	211	444
Остатъчна (Res)	39.45	4.90	2968.65	10 873	6.50	10.14
Общо	422	495	4202	23 289	1613	2404



Фиг. 25. Относително разпределение на тежките метали и арсена в отработения субстрат от ПБР1 съгласно последователната екстракционна процедура

Wat – водоразтворима ф-я; *Exc* – обменна ф-я; *Car* – карбонатна ф-я; *FeMn-ox* – редуцируема/ Fe-Mn оксидна ф-я; *OM* – окисляема/органично-свързана ф-я (органична материя + вторични сулфиди); *Res* – остатъчна/инертна фракция.

От представените резултати се забелязва относително равномерно разпределение на Mn в отделните фракции в сравнение с разпределението на повечето анализирани елементи, което може да се обясни със сложното му геохимично поведение. В редуцируемата фракция (FeMn-Ox) е съсредоточено основното количество на Mn – около 33 % . В останалите фракции Mn заема около 23 % в обменната и малко над 16 % във водоразтворимата, което е възможно да се дължи на образуването на нестабилни съединения в анаеробна среда. Останалото количество Mn е регистрирано в карбонатната фракция със стойност от 14.3 % и в окисляемата фракция (OM), съответно 13 %. Най-нисък е дялът му в остатъчната фракция – 0.4 %.

По отношение на разпределението на Fe, елементът основно попада в остатъчната, окисляемата и редуцируемата фракции, както следва: 46.7 %, 29 % и 24.3 %. Във водоразтворимата и обменната фракции количеството на Fe е незначително (по-малко от 0.05 %), поради формирането на стабилен, неразтворим ферихидроксид при стойности на рН на средата по-високи от 3.

Основното количество As е открито в органично-свързаната фракция (окисляемата) – около 55.3 %, което може да се обясни с редукцията на арсена до арсенит (AsO_3^{3-}), свързането му с органичните материали от субстрата и последващото му преминаване в арсенат (AsO_4^{3-}) при окислението на органичната фракция по време на екстракцията. В редуцируемата фаза е установено по-ниско съдържание на As (малко над 32 %), което се дължи на свързането му в по-стабилни и

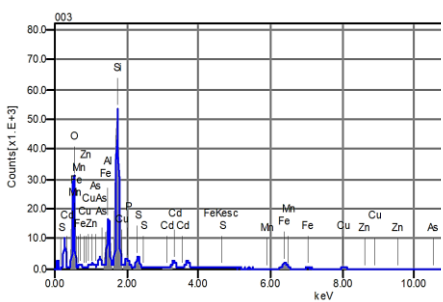
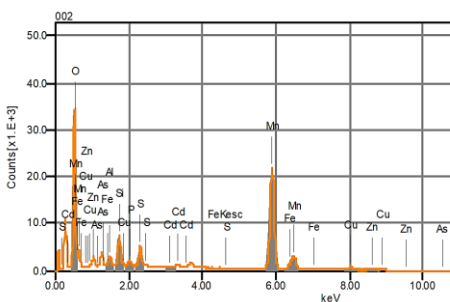
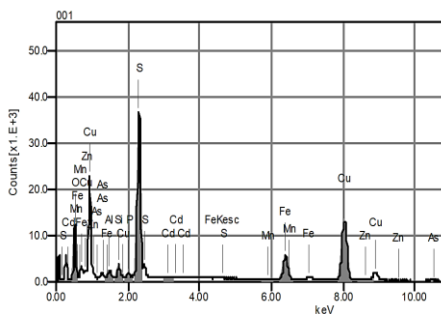
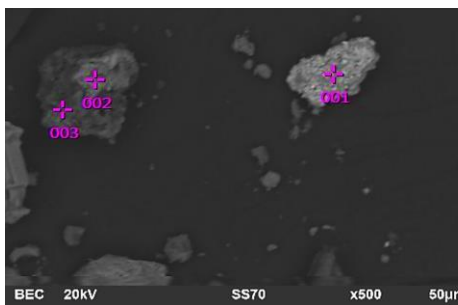
неразтворими форми. В инертната (Res) и карбонатна (Car) фракции количеството му възлиза на 9.4 % и 2.9 %. В останалите две фракции делът на As намалява, съответно до около 0.3 % във водоразтворимата (Wat) и под 0.06 % в обменната (Exс).

Съдържанието на Zn се разпределя основно в редуцируемата и карбонатна фракции, съответно с 39 % и 28.6 %. От получените резултати за всички елементи, Zn е с най-висок дял в редуцируемата фракция. В обменна и водоразтворима форма този елемент е установен в количество от 9.5 % и 4 %. Изключително ниско е съдържанието на Zn в инертната фаза – 0.42 %.

Съдържанието на Cd в екстракта от обменната фаза е с най-висок дял сред всички останали елементи – 42.5 %. Високото съдържание на елемента в тази форма обуславя и високата му степен на токсичност и мобилност. Останалото по значимост количество на Cd е установено в редуцируемата, карбонатната и окисляемата фракции, съответно 22.4 %, 20 % и 11.2 %. Най-малък е делът му във водоразтворимата и остатъчна фракции – 2.9 % и 1 %.

С най-високо съдържание от всички елементи в остатъчната фракция е Cu – приблизително 71 %, от което може да се заключи, че почти цялото количество от този елемент е под формата на трудноподвижни, стабилни и неактивни съединения, от които не се очаква повторна мобилизация. Голяма е вероятността Cu да е утаена под формата на различни сулфиди, както и на по-сложни минерали, които се характеризират с ниската си разтворимост. Останалото по-високо съдържание на Cu е регистрирано в органично-свързаната фракция (24 %), което може да се дължи на свързването на елемента в стабилни хелатни комплекси, образувани с органичните вещества в инсталацията през периода на нейното функциониране. Около 4 % Cu са открити в карбонатна форма, а в другите три фракции съдържанието на елемента е много ниско (0.2÷0.4 %).

Данните от SEM/EDS потвърждават наличието на изследваните замърсители в субстрата от първия пасивен биохимичен реактор (фиг. 26).



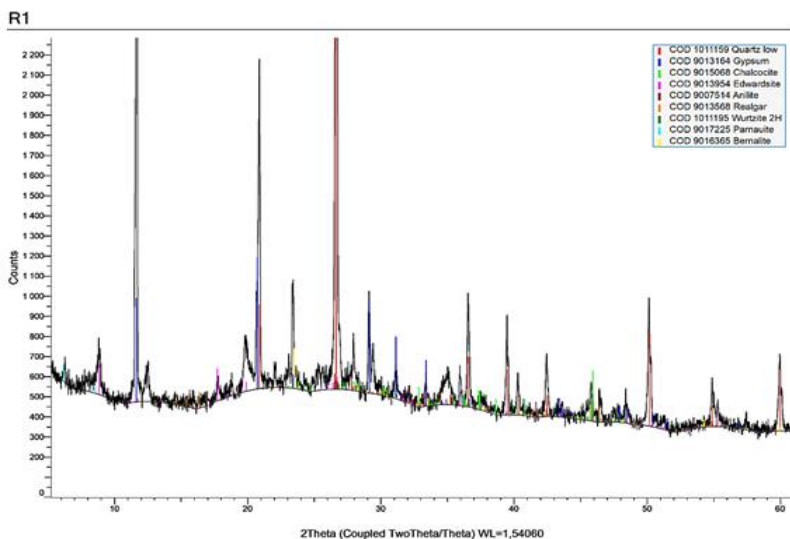
%	O	Si	Fe	Al	P	S	Mn	Cu	Zn	As	Cd
001	14.35	1.54	10.01	1.01	0.54	19.76	0.11	51.92	0.08	0.59	0.09
002	32.86	4.23	2.51	1.17	0.99	2.83	49.96	3.31	1.53	nd	0.60
003	46.56	30.39	5.76	7.55	2.89	2.86	0.13	2.51	0.24	0.09	1.02
Average	31.26	12.05	6.10	3.24	1.47	8.48	16.73	19.25	0.62	0.34	0.57
Deviation	16.17	15.94	3.76	3.73	1.25	9.76	28.78	28.30	0.79	0.35	0.46

Фиг. 26. SEM-анализ и EDS-спектри на отработения субстрат, получен при анаеробно третиране на моделен разтвор на кисели руднични води, замърсени с тежки метали и арсен.

Прави впечатление, че освен задържаните изследвани тежки метали Fe, Mn, Cu, Zn, Cd и As, са установени и елементите Al и Si. Тяхното присъствие се дължи на наличието на алумосиликатни минерали във варовика, използван като компонент в смесения субстрат на съоръженията. Наличието на високо съдържание сяра доказва утаяването на тежките метали и арсена под формата на различни неразтворими сулфиди, като данните от SEM/EDS и тези от екстракционната процедура предполагат формирането на карбонатни и други минерали.

Проведеният рентгено-дифракционен анализ показва изключително разнообразие във фазите на утаените тежки метали и арсена. Чрез XRD-дифрактограмата се определи вида на част от минералите, в чийто състав участват имобилизираните замърсители. Преобладаващата част от установените минерали са типични метални сулфиди (халкоцит (Cu_2S), реалгар (AsS), анилит (Cu_7S_4), вюрцит ($(\text{ZnFe})\text{S}$), но са открити и минерали, представляващи сложни минерални комплекси и/или полиметални съединения (фиг. 27), сред които попадат едварцит ($\text{Cu}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и парнаут ($\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), което обяснява и високото съдържание на Cu в остатъчната фракция на субстрата (фиг. 25). Доказано е и наличието на ферихидроксид под формата на минерала берналит ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Наличието на кварц може да се обясни с разтварянето на варовика в пасивния реактор и химичната му природа, а на гипса – вследствие от взаимодействието между SO_4^{2-} и разтворените Ca^{2+} от варовика.



Фиг. 27. X-ray дифрактограма на отработения субстрат, получен при анаеробно третиране на моделен разтвор на кисели руднични води, замърсени с тежки метали и арсен.

Изследвано е и количеството на лигно-целулозната биомаса от органичния компонент от субстрата преди стартирането на пасивната инсталацията като анаеробна камера през 2015 год. (използвана е замразена проба от субстрата, предоставена от катедра „Инженерна геоecология“ към МГУ, София) и отработения субстрат (непосредствено след прекратяването на работата на пасивните биохимични реактори) (фиг. 28).



Фиг. 28. Изглед на субстрат от лабораторната инсталация за анаеробно пасивно/семипасивно третиране.
a – преди експлоатация; *b* – след експлоатация;

В условията на анаеробно пасивно третиране на кисели минни води, богати на SO_4^{2-} , преимуществено протича процеса дисимилативна микробна сулфат-редукция, като сулфат-редуциращите бактерии използват SO_4^{2-} като краен акцептор на електрони, а източниците на въглерод и енергия са простите органични съединения (ацетат, пропионат, бутират, лактат и др.), обикновено продукти на ферментацията. Скорост-лимитиращата стъпка е разграждането на биологичните полимери до съответните мономери с участието на хидролитични микроорганизми. В таблица 25 са съставени резултатите от химичния анализ на субстрата от пасивната инсталация преди и след експлоатацията на лабораторната система.

Табл. 25. Данни за химичния състав на свежия и отработен органичен субстрат от инсталацията за анаеробно третиране на моделния разтвор на КРВ.

Компонент	Свеж субстрат	Отработен субстрат
	Съдържание, %	
Целулоза	35.15	0.27
Хемицелулози	29.47	6.42
Лигнин	20.12	2.94
Пепел	14.19	72.64
Холоцелулоза*	64.62	6.69
Влага**	21.69	8.34

**Съдържанието на холоцелулоза е определено за преизчисляване на хемицелулозите като разлика между холоцелулозата и целулозата. **Определянето на влага е извършено за преизчисляването на абсолютното сухо вещество на отделните проби преди всеки анализ.*

Получените данни от химичния анализ на свежия субстрат (смес от говежда тор, слама и дървесни стъргодини в съотношение 4:1:1) представят съдържанието на основните органични компоненти, съдържащи се в субстрата – целулоза, хемицелулози и лигнин. С най-висок дял от органичните компоненти са целулозата и полизахаридните комплекси, представени от хемицелулозите, съответно 35.15 % и 29.47 %. Съдържанието на лигнин възлиза на 20.12 %, а високото пепелно съдържание (14.19 %) се дължи на природата на участващата в състава на субстрата слама, както и на съдържанието на някои неорганични компоненти, съдържащи се в говеждата тор – фосфати, карбонати, други соли, примеси и микроелементи от храната и физиологичните процеси на животните. В състава на субстрата участват и някои класове органични съединения като протеини и липиди, чийто продукти на биохимичните им трансформации също са източници на енергия и въглерод за микрофлората в пасивните системи.

Получените данни за съдържанието на органичните вещества в отработения субстрат показват висока степен на протичане на процесите хидролиза и разнообразни ферментации, което се потвърждава и от анализа на числеността на целулозо-разграждащите и ферментиращите въглехидрати бактерии, включени в състава на микрофлората от пасивната система (табл. 21). След преустановяването на работата на инсталацията е определено крайното съдържание на целулоза, хемицелулози и лигнин в субстрата, съответно 0.27 %, 6.42 % и 2.94 %.

В остатъка се съдържат основно трудно разградими в анаеробни условия органични полимери, което обуславя ниското съдържание и недостига на донорите на електрони за СРБ. Тези данни кореспондират с получените резултати от проведеното пасивно третиране, които наложиха необходимостта от преминаването в режим на семипасивно третиране с добавянето на външен източник на въглерод и енергия.

Значителното нарастване на пепелното съдържание в отработения субстрат (от 14.19 % до 72.64 %) се обуславя както от първоначалните неорганични компоненти, влизащи в състава му, така и от задържаните в субстрата замърсители чрез процесите утаяване, съвместно утаяване (съутаяване), сорбция и биосорбция.

4.3 Изследване на процесите на пасивно пречистване и допречистване на кисели руднични води в аеробни условия

4.3.1. Изследване на влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на аеробно пасивно пречистване на води, замърсени с манган

С цел изследване на влиянието на видовия състав на водната растителност върху ефективността на аеробно пасивно пречистване на води, замърсени с манган са конструирани четири варианта на пасивни системи тип Влажни зона (фиг. 29):

- 1 – Контрола, без растителност;
- 2 – Влажна зона с теснолистен папур (*Typha angustifolia*);
- 3 – Влажна зона с обикновена тръстика (*Phragmites australis*);
- 4 – Влажна зона с Езерен камъш (*Schoenoplectus tabernaemontani* „Zebrainus“).

Водолюбивата растителност е засадена през пролетта, като след едномесечен период, целящ адаптиране на растенията, се осъществи третирането на синтетичен разтвор, съдържащ центрофугат на отпадъчни продукти от производството на биоетанол – 50 ml/l, SO_4^{2-} – 500 mg/l и Mn – 10 mg/l. В експеримента е предпочетено използването на синтетичен разтвор пред реални води, изходящи от съоръжения за анаеробно пасивно третиране, поради необходимостта от поддържането на входящ разтвор с еднакъв химичен състав за продължителен период от време (около 8 месеца).



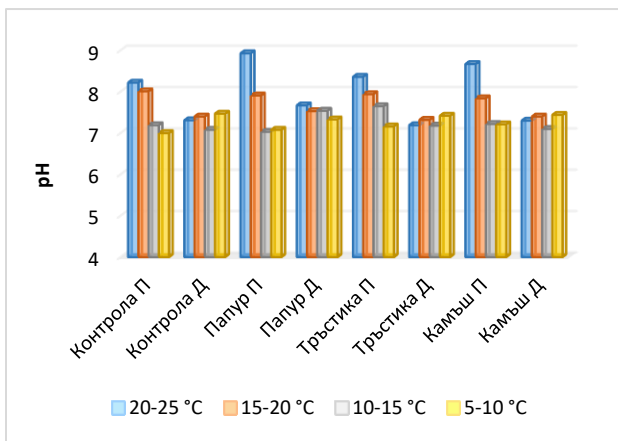
Фиг. 29. Аеробни лабораторни пасивни инсталации – контрола без растителност и системи с развита висша водолюбива растителност.

В таблица 26 са представени данни за основните физикохимични и химични показатели в повърхностния воден слой и в дълбочина на четирите аеробни пасивни системи през периода късна пролет – късна есен, групирани в четири температурни интервала: 20÷25 °C, 15÷20 °C, 10÷15 °C и 5÷10 °C.

Табл. 26. Основни показатели на третираните води в повърхностния слой (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни системи (варианти 1÷4).

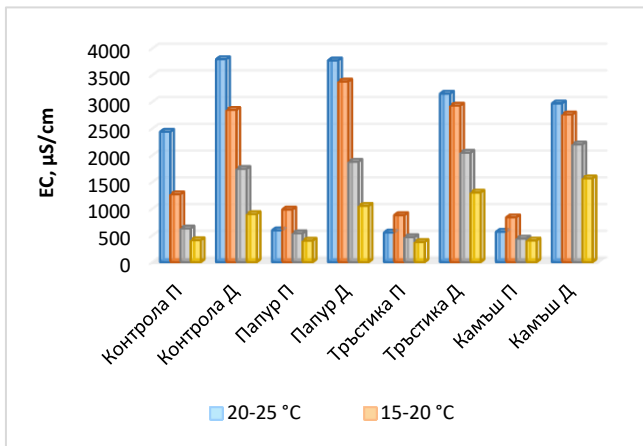
t, °C	Пасивна система	Точка на опробване	pH	Eh, mV	ЕС, µS/cm	Разтв. O ₂ , mg/l
		Захранващ разтвор	7.5±0.10	-	260±5	-
20 ÷ 25	1	П	8.12±0.11	13±6	2440±85	2.5±0.36
		Д	7.31±0.15	-70±7	3797±125	0.8±0.15
	2	П	8.93±0.15	84±12	595±27	4.1±0.65
		Д	7.67±0.13	42±9	3774±105	1.4±0.21
	3	П	8.36±0.12	120±18	554±25	4.1±0.8
		Д	7.19±0.1	55±5	3152±82	1.6±0.26
	4	П	8.67±0.15	108±11	567±47	3.9±0.7
		Д	7.3±0.12	12±6	2969±90	1.3±0.33
15 ÷ 20	1	П	8.01±0.10	28±3	1269±109	2.3±0.37
		Д	7.4±0.08	-86±6	2848±78	0.7±0.2
	2	П	7.91±0.14	120±20	984±64	3.6±0.86
		Д	7.53±0.11	86±14	3379±130	1.4±0.4
	3	П	7.94±0.13	124±15	878±40	3.8±0.8
		Д	7.32±0.09	63±18	2929±109	1.7±0.6
	4	П	7.84±0.12	89±21	836±50	3.3±0.25
		Д	7.4±0.10	21±3	2764±111	0.9±0.3
10 ÷ 15	1	П	7.19±0.10	57±7	630±82	1.7±0.41
		Д	7.08±0.13	-124±14	1745±96	0.5±0.2
	2	П	7.03±0.12	113±8	540±28	2.9±0.32
		Д	7.54±0.08	-45±5	1878±88	1.7±0.14
	3	П	7.65±0.10	156±21	468±31	3.9±0.4
		Д	7.18±0.11	25±4	2048±70	1.5±0.25
	4	П	7.22±0.09	67±13	440±30	2.6±0.16
		Д	7.1±0.13	-38±5	2203±60	0.8±0.12
5 ÷ 10	1	П	7.0±0.10	62±16	411±25	1.6±0.33
		Д	7.47±0.13	-94±10	899±53	0.7±0.15
	2	П	7.08±0.09	89±9	401±21	2.6±0.42
		Д	7.33±0.12	-63±7	1052±41	1.6±0.26
	3	П	7.16±0.11	104±15	376±30	3.0±0.51
		Д	7.42±0.10	-12±5	1301±66	1.6±0.18
	4	П	7.21±0.09	59±9	404±17	1.8±0.15
		Д	7.44±0.13	-15±3	1568±75	1.3±0.2

В началото на експеримента, при температури в диапазона $20 \div 25$ °C се отчете повишаване на рН до стойности над 8 в повърхностния воден слой на всички варианти на пасивните системи, като тази тенденция беше по-ясно изразена във вариантите с водна растителност. През ранната есен при температури в интервала $15 \div 20$ °C за стойностите на рН също беше отчетено повишаване в повърхностните води от 7.5 до стойности в диапазона $7.8 \div 8$, като с намаляването на температурата стойностите на измервания параметър се понижават, отчитайки спад под тези на хранявщия разтвор (7.5). В дълбочина на четирите съоръжения през целия експеримент рН на разтвора беше в диапазона $7.1 \div 7.6$. Осреднени стойности за този показател през периода на третирането са представени на фигура 30.



Фиг. 30. Осреднени стойности на рН на водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

Представените на фигура 31 данни показват промените в електропроводимостта (ЕС) на водите от повърхностния слой и в дълбочина на четирите аеробни пасивни системи. Третираният синтетичен разтвор се характеризира с електропроводимост в диапазона $255 \div 265$ $\mu\text{S}/\text{cm}$. Трябва да се отбележи, че вследствие разтварянето на съединения на азота, фосфора, калия и магнезия, присъстващи в торо-почвената смес *HUMICO*, електропроводимостта на водите в дълбочина на аеробните съоръжения се повишава значително. С течение на времето поради изнасяне на течната фаза от системите стойностите на показателя на дрениранияте от аеробните влажни зони води намаляват. В началото на експеримента е отчетена най-висока електропроводимост на повърхностните водите в контролата (без растения). Във вариантите с макрофити стойностите на изследвания параметър са значително по-ниски поради бързата асимилация на хранителните вещества в периода на тяхната вегетация.



Фиг. 31. Осреднени стойности на електропроводимостта на водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

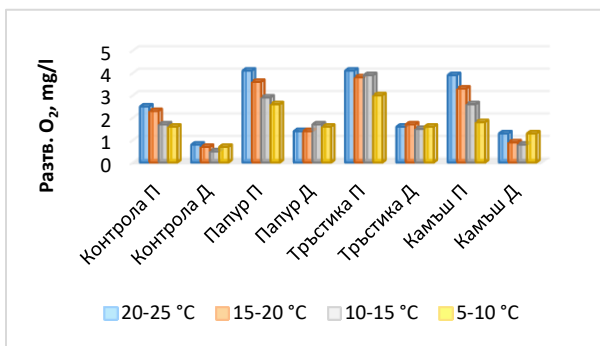
По-високата активност на процеса фотосинтеза през по-топлите месеци доведе до по-високи стойности на разтворения кислород във водите както в повърхностния слой, така и в дълбочина в сравнение с контролата (фиг. 32). Разтвореният кислород във варианта без растителност през лятото и ранната есен е в диапазона 2.3÷2.5 mg/l. При температури в интервала 20÷25 °C в повърхностния воден слой на аеробните пасивни системи с теснолистен папур, обикновена тръстика и езерен камъш, разтвореният кислород е отчетен в диапазона 3.9÷4.1 mg/l.

При температури в диапазона 15÷20 °C интензивността на процеса фотосинтеза е по-слаба, вследствие на което концентрацията на кислорода във водите във вариантите с теснолистен папур, обикновена тръстика и езерен камъш е съответно 3.6, 3.8 и 3.3 mg/l. В по-студените есенни месеци най-високите стойности на разтворен кислород в повърхностните води са измерени във варианта с обикновена тръстика – 3.0÷3.9 mg/l.

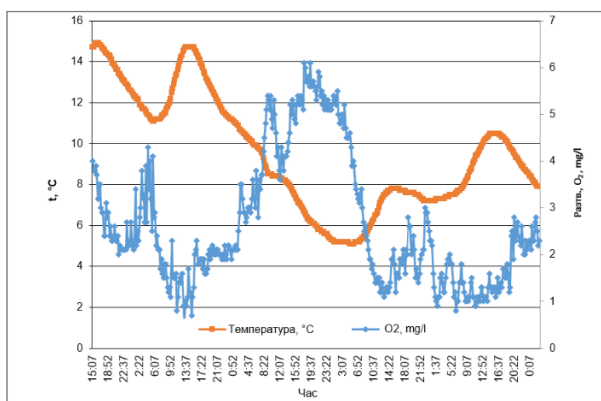
Допълнително е направено *On-line* измерване на денонощните колебания на концентрацията на разтворения кислород в повърхностния слой на варианта с обикновена тръстика (фиг. 33). Тъй като с понижаването на температурата разтворимостта на газовете във водата се увеличава, най-високите стойности на разтворения кислород (6 mg/l) са измерени през нощта, когато температурата е най-ниска (около 5 °C).

Наличието и концентрацията на разтворения кислород е в пряка връзка с окислително-редукционните условия в средата. Стойностите на Eh на водите от повърхностния слой във вариантите с растения са по-високи от тези на контролата в течение на целия експеримент, като по-голяма разлика се наблюдава през по-топлите месеци (фиг. 34). Тъй като водолубивите растения чрез аеренхим доставят кислород в субстрата около кореновата зона, в дълбочина се формират аеробни зони, поради което в голям период от експеримента дренажните води се характеризират с положителни стойности на окислително-редукционния потенциал. През есенните месеци са отчетени отрицателни стойности на Eh вследствие намаляването на жизнените функции на растителността и нейното отмиране. С по-висок окислително-редукционен потенциал при ниски температури се характеризират водите в повърхностния слой и в дълбочина на аеробната пасивна система засадена с обикновена тръстика.

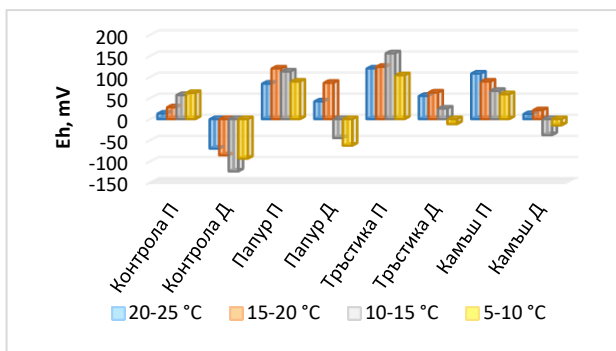
В таблица 27 са представени основни химични параметри на водите в периода на експлоатация на конструираните аеробни влажни зони.



Фиг. 32. Средни стойности на разтворения кислород във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.



Фиг. 33. Денонощни колебания на разтворен кислород в повърхностния слой на аеробна пасивна система с обикновена тръстика в зависимост от температурата.

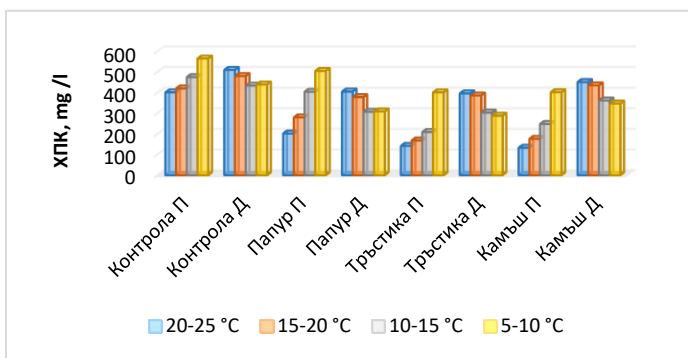


Фиг. 34. Средни стойности на окислително-редукционния потенциал на водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

Табл. 27. Стойности на ХПК и концентрация на манган, сулфати, амониеви йони, нитрати и фосфати в повърхностния (П) слой и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни системи (варианти 1÷4).

t, °C	Пас. с-ма	Точка на опробване	ХПК	Mn	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
			Съдържание, mg/l					
		Захранващ разтвор	600±25	10±0.3	500±14	1.2±0.01	4.7±0.02	0.64±0.01
20÷25	1	П	401±23	5.71±0.07	497±11	2.4±0.03	13.1±0.22	19.32±1.05
		Д	510±27	1.69±0.10	112±7	16.12±0.6	36.3±1.6	18.89±0.85
	2	П	202±13	3.06±0.04	519±13	1.2±0.06	13.7±0.07	21.99±1.13
		Д	405±15	1.3±0.10	202±6	1.8±0.10	29.7±1.2	20.57±1.02
	3	П	142±9	2.49±0.12	516±10	1.2±0.05	10.04±0.5	22.94±1.1
		Д	396±22	1.07±0.03	324±21	1.8±0.11	25.7±1.31	18.24±0.92
	4	П	133±9	3.27±0.12	475±15	1.2±0.03	6.02±0.7	18.01±0.78
		Д	451±21	1.29±0.05	265±11	4.8±0.32	21.9±0.9	19.78±1.03
15 ÷20	1	П	420±11	6.76±0.10	463±9	2.4±0.2	11.1±0.05	11.32±0.56
		Д	480±26	1.99±0.12	214±13	18.04±0.9	31.2±1.2	12.87±0.67
	2	П	280±9	3.26±0.18	453±23	1.2±0.03	8.8±0.12	10.92±0.19
		Д	378±16	1.39±0.11	256±18	1.8±0.12	25.2±1.2	9.57±0.44
	3	П	168±5	2.82±0.13	472±22	1.2±0.10	7.07±1.05	8.98±0.22
		Д	386±10	1.25±0.07	387±13	1.8±0.10	21.3±0.45	10.54±0.12
	4	П	176±4	3.46±0.04	482±10	1.2±0.07	3.12±0.16	11.21±0.6
		Д	435±15	1.58±0.08	316±12	4.8±0.10	19.3±1.07	12.75±1.05
10÷15	1	П	475±26	7.21±0.15	453±18	1.4±0.10	10.42±1.07	6.26±0.05
		Д	434±19	3.78±0.11	234±11	18.24±1.2	27.84±1.11	5.91±0.14
	2	П	404±11	3.87±0.10	421±16	1.3±0.05	5.64±0.24	6.8±0.2
		Д	307±7	2.52±0.06	227±11	4.04±0.12	23.46±1.02	5.74±0.04
	3	П	209±13	3.45±0.10	478±15	1±0.03	5.94±0.33	4.69±0.09
		Д	303±20	2.27±0.10	398±13	4.2±0.06	18.49±0.61	5.88±0.13
	4	П	248±9	3.96±0.05	467±27	1.12±0.01	1.66±0.18	5.58±0.1
		Д	362±17	3.58±0.10	335±11	6.08±0.14	16.39±0.27	5.56±0.06
5÷10	1	П	565±25	8.36±0.06	499±19	1.8±0.05	2.39±0.09	8.03±0.25
		Д	439±17	4.65±0.11	312±8	9.22±0.20	17.29±1.06	7.71±0.16
	2	П	505±15	4.37±0.09	467±12	1.2±0.10	1.07±0.035	2.35±0.022
		Д	309±10	3.25±0.18	305±16	5.41±0.11	12.02±1.06	7.2±0.18
	3	П	401±16	3.60±0.14	506±20	0.7±0.10	2.23±0.034	5.99±0.12
		Д	288±8	3.62±0.05	287±13	3.21±0.17	15.2±0.66	5.28±0.025
	4	П	402±19	4.04±0.10	461±21	1.5±0.06	4.45±0.31	5.12±0.036
		Д	347±11	3.94±0.05	265±14	2.5±0.09	12.11±1.05	5.73±0.093

Използваният в експеримента синтетичен разтвор се характеризира със стойности на ХПК в диапазона 578÷624 mg/l. Високите стойности на ХПК се дължат на наличието на нискомолекулни органични вещества, влизащи в състава на центрофугата. По-значително понижаване на ХПК се отчита във водните проби в повърхностния воден слой на пасивните системи, което е свързано с активността на аеробната хетеротрофна микрофлора. Центрофугатът съдържа разнообразни прости органични съединения (захари, органични киселини и др.), които се използват от хетеротрофните микроорганизми като източници на въглерод и енергия. От друга страна, наличните в смесения органичен субстрат биополимери се подлагат на процеси на хидролиза, което води до допълнително обогатяване на почвения разтвор с леснодостъпни прости органични вещества. Във формираните анаеробни зони протичат разнообразни ферментации, продукти от които са нисши органични киселини, алкохоли, H_2 и CO_2 . Наличието на органични съединения и крайни акцептори на електрони като SO_4^{2-} и NO_3^- са предпоставка за осъществяването на различни типове анаеробно дишане, включително процесите микробна сулфат-редукция и денитрификация. Трябва да се отбележи, че чрез кореновата ексудация допълнително се повишава активността на микрофлората във вариантите с водна растителност. Поради тази причина, дренажите от тях води се характеризират с по-ниски стойности на ХПК, в сравнение с контролата. Осреднени данни на стойностите на ХПК на повърхността и в дълбочина на пасивните системи са представени на фигура 35.



Фиг. 35. Осреднени стойности на ХПК на водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

В пречистването на водите от манган в аеробни пасивни системи участват следните механизми:

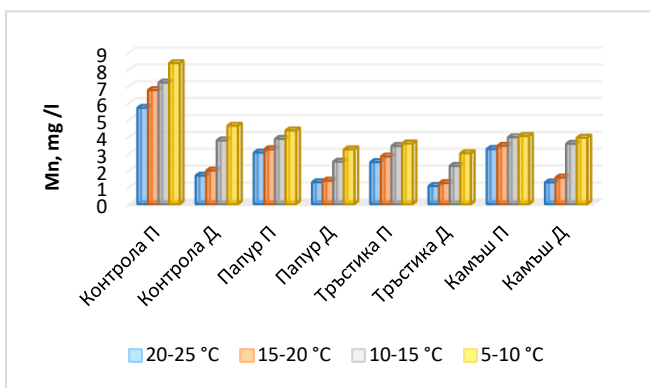
- окисление на Mn^{2+} до Mn^{4+} с последващо утаяване на пиролюзит (MnO_2) посредством прекисен механизъм (генериране на H_2O_2 и ензима каталаза), осъществяван от желязо-окисляващи бактерии;
- преципитация на Mn^{2+} в карбонатна форма ($MnCO_3$) при алкални условия, която вследствие от кислорода се окислява до MnO_2 ;
- химично окисление на Mn^{2+} до Mn^{4+} при преминаване на водите в близост до зони с формиран биофилм, формиран от прикрепени водорасли, в които се осъществява активна фотосинтеза, което води до повишаване на рН на контактуващата течна фаза над 8.5;
- биосорбция и биоаккумуляция на мангана от органичен субстрат, микробна и алгиална и растителна биомаса.

Данните от проведения експеримент показват намаляване на концентрацията на мангана във водите от повърхностния слой и в дълбочина, като наличието на водолюбива растителност подпомага отстраняването на тежкия метал от третираните води. По-ефективно пречистване на водите от манган е наблюдавано през периода късна пролет-лято, когато има ускорен растеж на растенията и активна фотосинтеза. Растенията имат добре установен капацитет да акумулират метали, обикновено с техните корени, ризоми и листа, но като цяло, биоаккумуляцията на метали в растенията не е главен

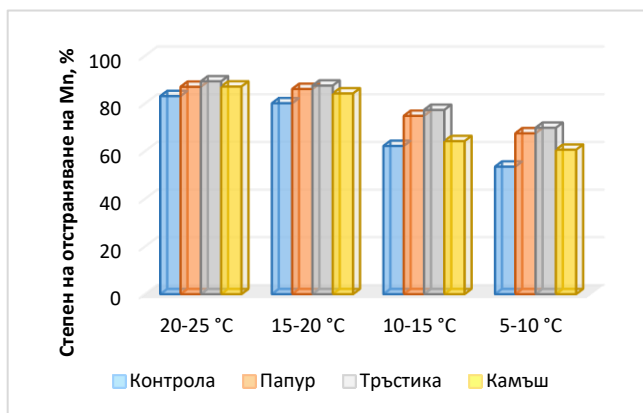
компонент в механизмите на пречистване на мангана, протичащи във влажните зони. При тези условия, вследствие на повишената активност на микрофлората в аеробните пасивни съоръжения и по-високите концентрации на кислорода в течната фаза се благоприятства биологичното и химичното окисление на Mn^{2+} до Mn^{4+} и утаяването му под формата на минерала пиролузит.

Установи се, че концентрацията на Mn в дренираните води е по-ниска от тази във водите от повърхностния слой при всички варианти, което е свързано със сорбция на замърсителя от органичния субстрат. Най-висока степен на пречистване е постигнато при температури в диапазона $20 \div 25$ °C, като за вариантите без растителност, с теснолистен папур, обикновена тръстика и езерен камъш отстраняването на мангана е съответно 83.1 %, 87.0 %, 89.3 % и 87.1%. С намаляване на температурата степента на отстраняване на мангана се понижава, като през късната есен ефективността на съоръженията с водна растителност е в интервала $60.6 \div 69.8$ %. През всички сезони най-добри резултати са постигнати във варианта с обикновена тръстика

Данни за концентрацията на мангана във водите от повърхността и в дълбочина на четирите аеробни пасивни системи са представени на фигура 36, а ефективността на отстраняване на мангана – на фигура 37.

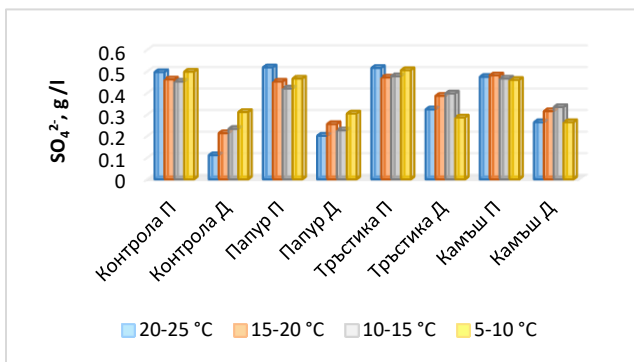


Фиг. 36. Осреднени стойности на концентрация на манган във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.



Фиг. 37. Степен на отстраняване на мангана при третиране на води чрез аеробни пасивни системи със и без водолубива растителност.

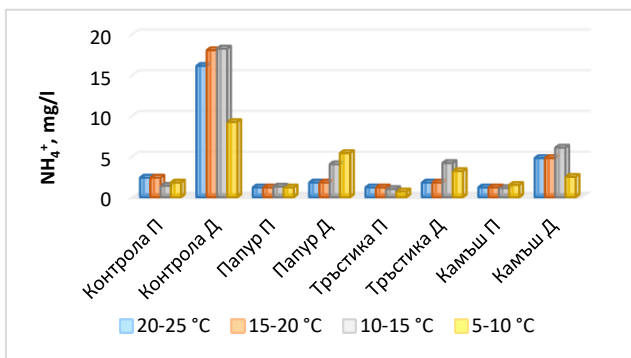
Данни за динамиката на сулфатите в аеробните пасивни системи са представени на фигура 38. Концентрацията на сулфати в синтетичния разтвор е 0.5 g/l, като в повърхностния воден слой при всички варианти се отчита слабо намаляване на тяхната концентрация. Вследствие формирането на анаеробни зони в дълбочина на субстрата протича дисимилативна микробна сулфат-редукция, което води до понижаване на концентрацията на сулфатите. През по-топлите месеци този процес е по-значим в контролата, в която са установени и най-ниски стойности на окислително-редукционния потенциал (фиг. 34).



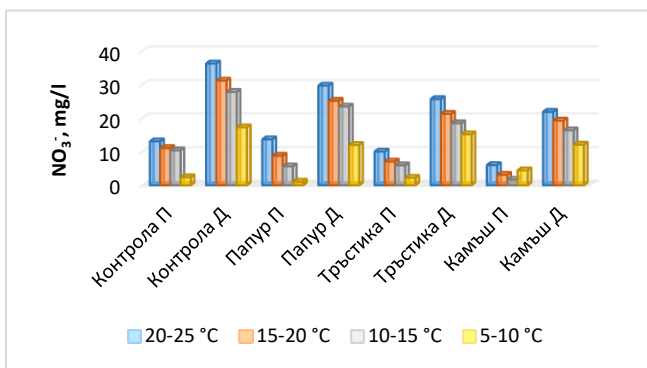
Фиг. 38. Осреднени стойности на концентрацията на сулфати във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

На фигури 39 и 40 е представена динамиката на концентрацията на амониевите йони и нитратите във водите от повърхностния слой и в дълбочина на аеробните пасивни системи. Поради високото съдържанието на азот (2.17 %) в биоусвоими форми в торо-почвената смес *HUMICO*, във водите постепенно се освобождават NH_4^+ и NO_3^- . Във вариантите с растения концентрацията на амониев азот е значително по-ниска от тази на контролата, което е следствие от асимилацията на биогенния елемент от макрофитите. Концентрацията на нитратите в дълбочина на четирите съоръжения е значително по-висока от тази в повърхностния воден слой, което се дължи на низходящия обменен поток на водите и разтварянето на нитратен азот от торо-почвената смес *HUMICO*, съдържаща се в субстрата. Нитратите са източник на азот за водолюбивата растителност, поради което тяхната концентрация във вариантите с макрофити е по-ниска от тази в контролата без растения. В този тип съоръжения протичат също така и микробни процеси, свързани с трансформацията на азотните съединения. Чрез процеса амонификация органичният азот преминава в амониева форма, която в аеробните условия се нитрифицира до краен продукт нитрати. Във формираните в субстрата анаеробни зони е възможно протичането на денитрификация, процес при който нитратите се редуцират до N_2 ↑.

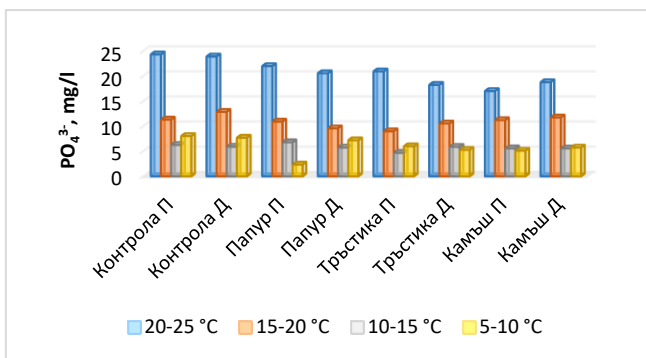
Фигура 41 представя данните за динамиката на фосфатите във водите, като отново се наблюдава освобождаване на биогенния елемент (P) от субстрата. Вследствие на асимилацията на фосфатите от макрофитите, концентрацията им във вариантите с водна растителност е по-ниска в сравнение с контролата. През началото на експеримента е отчетено по-бързо понижаване на съдържанието на PO_4^{3-} във водите поради изнасянето им чрез третирания разтвор, като в края на изследването концентрацията на фосфати се поддържа в интервала 4.5÷7.5 mg/l



Фиг. 39. Осреднени стойности на концентрация на амониеви йони във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.



Фиг. 40. Осреднени стойности на концентрацията на нитрати във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.



Фиг. 41. Осреднени стойности на концентрацията на фосфати във водите на повърхността (П) и в дълбочина (Д) на аеробните пасивни съоръжения.

4.3.2 Изследване на процеса на аеробно пасивно пречистване на изходящи води от анаеробен пасивен биореактор, замърсени с манган и желязо

За целите на изследването е конструирана каскадна аеробна пасивна система, състояща се от четири последователно свързани секции, първите три от които са модел на влажна зона с вегетираща смесена водна растителност (теснолистен папур (*Typha angustifolia*) и обикновена тръстика (*Phragmites australis*)), а четвъртата секция е запълнена със зеолит. В експеримента са използвани реални води, изходящи от лабораторната инсталация, състояща се от три пасивни анаеробни биореактора (ПБР1, ПБР2, ПБР3), работеща в условията на семипасивно третиране с добавянето на центрофугат на отпадъчни продукти от производството на биоетанол. Изходящите от инсталацията води съдържат основно сулфати и манган, към които е добавено Fe^{2+} в концентрация 100 mg/l. Посредством перисталтична помпа е осигурен повърхностен поток на водите, като контактното време с всяка от първите три секции е 6 денонощия, а с четвъртата, запълнена със зеолит – 1 денонощие.

В таблица 28 са представени данни за химичния състав на третираните води.

Табл. 28. Основни параметри на третираните води през каскадната аеробна пасивна система.

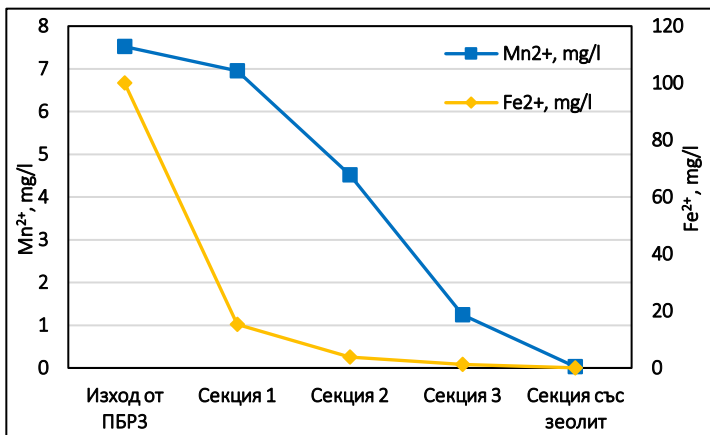
Показател	Изход от анаеробна и-я (ПБР3)	Каскадна аеробна лабораторна инсталация			
		Секция 1	Секция 2	Секция 3	Секция със зеолит
pH	7.6±0.16	7.7±0.23	7.9±0.11	7.9±0.23	8.0±0.15
Eh, mV	-225±56	95±34	115±38	123±27	125±18
Разтв. O₂, mg/l	-	3.4±0.2	3.7±0.3	3.9±0.1	3.8±0.2
XПК, mg/l	480±42	312±36	202±34	70±28	56±12
SO₄²⁻, mg/l	550±60	555±35	548±28	539±42	542±27
Fe²⁺, mg/l	100±5.43	15.23±7.66	3.77±1.25	1.28±0.78	0.045±0.004
Mn²⁺, mg/l	7.52±1.38	6.95±1.24	4.52±1.12	1.24±0.66	0.028±0.002

Изходящите води от предходния стадий на семипасивно анаеробно третиране (с добавен центрофугат) се характеризират с високи стойности на ХПК – около 480 mg/l. В аеробни условия, с участието на хетеротрофни микроорганизми, протича окисление на органичните съединения, което води до постепенно понижаване на ХПК на водите при преминаването им през секциите с водолюбива растителност и природния зеолит. Наблюдава се незначително изменение на концентрацията на сулфатите, поради повърхностния поток на водите и наличието на разтворен кислород в тях, което възпрепятства протичането на микробна сулфат-редукция.

В аеробните пасивни системи механизмът на пречистване на двувалентните форми на желязото и мангана е тяхното окисление и утаяване под формата на хидроксиди, оксидо-хидроксиди и оксиди. При проведеното изследване се установи висока степен на отстраняване на Fe^{2+} (85%) още в първата секция на каскадната пасивна система. Концентрацията на желязото намалява след преминаването на водите през последващите секции, като на изхода от зоната със зеолит е под 0.05 mg/l.

Поради биогеохимичното си поведение манганът е най-сложният за отстраняване тежък метал при прилагането на пасивни методи за пречистване. Формирането на стабилната форма пиролюзит (MnO_2) се осъществява чрез химично окисление на Mn^{2+} при стойности на pH над 8.5 или биологично чрез прекисен механизъм с участието на желязо-окисляващи бактерии при pH около

неутралния пункт. Утаеният Mn^{4+} е особено чувствителен към създаването на анаеробни зони в системата, тъй като в присъствие на органични съединения се редуцира до Mn^{2+} с участието на Mn^{4+} -редуциращи бактерии, които извършват тип анаеробно дишане. От друга страна при наличие на Fe^{2+} четиривалентният манган действа като окислител, в резултат на което протича окисление на Fe^{2+} до Fe^{3+} за сметка на редукцията на мангана и неговото мобилизиране (фиг. 42). Поради тези причини, при проведените изследвания, намаляване на концентрацията на мангана се установява след преминаването на водите през втора и трета секция, в условията на много ниски концентрации на двувалентно желязо. Подобна зависимост е докладвана при третирането на минни води в aerобна влажна зона, съдържащи манган и желязо, като отстраняването на мангана настъпва при понижаване на концентрацията на Fe^{2+} под 1 mg/l.



Фиг. 42. Динамика на концентрацията на манган и желязо в третираните води през каскадната aerобна пасивна инсталация.

Зеолитът като минерал с висок сорбционен капацитет, е особено подходящ за допречистване на води, съдържащи остатъчни концентрации манган. Чрез преминаването на водите през секцията със зеолит на изхода от каскадната aerобна пасивна система концентрацията на мангана намалява до под 0.03 mg/l. На фигура 43 е представен изглед на зеолита в началото и в края на експеримента.



Фиг. 43. Зеолит – (a) в началото и (b) в края на експеримента.

V. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

❖ Мониторинг:

1. Процесът на генериране на кисели руднични води на територията на охарактеризирания обект се интензифицира в условията на обилни валежи, като образуваните кисели минни потоци се характеризират с екстремно ниски стойности на pH в диапазона 2.43÷3.53, високи нива на електрическата проводимост (EC) – от 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ до 4400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ и значително съдържание на тежки метали (Fe, Al, Cu, Mn, Ni и др.), металоиди (As) и сулфати (SO_4^{2-}). Мобилизацията на тежки метали и арсен, съдържащи се в минния отпадък от изследваното депо, оказва пряко въздействие върху състоянието на повърхностните води и допринася за отлагането на замърсители в седиментите. При просмукването на образуваните повърхностни кисели води през минния отпадък се повлиява качеството на подземните води, които имат следния характер: pH от 5.43 до 6.62, средна стойност на електропроводимостта 1798 $\mu\text{S}/\text{cm}$, по-ниско съдържание на Fe, Al и Cu в сравнение с повърхностните води и значително по-високи концентрации на Mn – до 6.55 mg/l.

2. Преобладаващата част от анализирания седимент съдържа по-високи концентрации на As, Cu и Zn в сравнение със съдържанието им в минералния отпадък, вследствие от протичането на процесите утаяване и съутаяване и извършването на сорбционни реакции. Седиментите се характеризират с по-високо съдържание на тежки метали (с изключение на Mn) и арсен, разпределено в четирите основни неостатъчни фракции (геохимични форми) за сравнение с минния отпадък.

❖ Анаеробно пасивно третиране:

1. Пасивните технологии за анаеробно третиране на кисели минни води са възможно решение при отстраняването на съдържащите се в тях тежки метали (Fe, Cu, Zn, Cd), металоиди (As) и сулфати, но с течение на времето ефективността им намалява, поради естественото изчерпване на органичния материал от субстрата в системата. Технологично решение на този проблем може да се предложи чрез модифициране на системите и преминаването им към режим на полупасивно третиране с използване на външен източник на въглерод и енергия. Добавянето на лактат към третирания моделен разтвор в условията на полупасивно третиране, постига увеличаване на скоростта на микробната сулфат-редукция в линейна зависимост. Най-високата скорост от 492 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, в серията от 1 ml/l до 4 ml/l лактат, е постигната при концентрация от 4 ml/l. В системите от семипасивен тип лактатът е перспективен донор на електрони, но поради високата му себестойност, успешно може да бъде заменен с богати на органични вещества течни отпадъчни материали, с което да бъде постигнато и известна степен на оползотворяване на отпадъчните продукти от конкретни производства. Такъв тип материал е центрофугатът на отпадъчни продукти от производството на биоетанол.

2. В модифицираната лабораторна инсталация за полупасивно третиране с добавен източник на въглерод и енергия центрофугат, се постига висока ефективност по отношение на отстраняването на йоните на медта, желязото, цинка, кадмия и арсена (до 99.9 %) при температури в диапазона 15÷20 °C и осигуряване на контактно време от 6 денонощия. Незадоволително е отстраняването на манган (между 30 % и 40 %), намаляването на ХПК на третираните води и елиминирането на сероводорода, което налага необходимостта от допълнително третиране на изходящите води в аеробни условия.

3. Установени са геохимичните форми на тежки метали и арсена и формирането на сулфидни, карбонатни и сложни минерални комплекси в субстрат от съоръжение за анаеробно пасивно третиране посредством провеждане на последователна екстракционна процедура, рентгено-дифракционен (XRD) анализ и сканираща електронна микроскопия с енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия (SEM/EDS), като са установени и промените в химичния състав на използвания твърд органичен субстрат преди и след експлоатация.

❖ **Аеробно пасивно третиране:**

1. В конструираните аеробни пасивни системи тип „Влажна зона“ с макрофитите *Phragmites australis*, *Typha angustifolia* и *Schoenoplectus tabernaemontani* „Zebrius“, най-висока степен на отстраняване на манган (между 87 % и 89 %) се постига при всички изследвани температурни режими във варианта с обикновена тръстика (*Phragmites australis*).

2. Комбинирането на макрофитите обикновена тръстика (*Phragmites australis*) и теснолистен папур (*Typha angustifolia*) в каскадна аеробна пасивна система, благоприятства процеса на пречистване на желязото и мангана, като намаляването на концентрацията на мангана се установява след преминаването на водите през втората и третата секция, в условията на много ниско съдържание на двувалентно желязо. Едновременно с това е установено, че добавянето на природен зеолит (клиноптилолит) като отделно стъпало за допречистване към конструираните аеробни пасивни инсталации осигурява висока степен на отстраняване на остатъчни количества на манган от третираните води – 99.6 %.

VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Установени са геохимичните форми и количеството на тежките метали и металоиди (As), съдържащи се в минен отпадък и седимент от реален минен обект чрез използване на процедура на последователна екстракция.

2. Доказано е, че генерирането на кисели руднични води оказва въздействие върху химичните характеристики на седиментите от замърсените райони, като съдържанието на тежки метали и арсен в тях би могло да се използва като критерий за оценка на интензивността на процесите на окисляване на сулфидните минерали.

3. Предложени са технологични схеми за ефективно анаеробно пасивно третиране на кисели руднични води и отстраняване на съдържащите се в тях тежки метали (Cu, Zn, Fe, Cd), металоиди (As) и сулфати, като е доказана и възможността за оползотворяване на течни отпадъчни продукти (центрофугат на отпадъчни продукти от производство на биоетанол) в условията на семипасивно третиране.

4. Получени са нови данни за геохимичните форми на тежки метали и арсена и формирането на сулфидни, карбонатни и сложни минерални комплекси в субстрат от съоръжение за анаеробно пасивно третиране чрез провеждане на последователна екстракционна процедура, XRD и SEM/EDS – анализи, като е установена и разликата в химичния състав на органичен субстрат преди и след експлоатация на анаеробен пасивен биореактор.

5. Получени са нови данни за възможността за приложението на природен немодифициран зеолит за отстраняване на остатъчни количества на манган в аеробни условия за допречистване на кисели руднични води, чрез инкорпорирането му като самостоятелно звено/стъпало в технологичните схеми за пречистване.

VII. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ФОРУМИ И ПРОЕКТИ, ПРЕЗ ПЕРИОДА НА ОБУЧЕНИЕ ЗА ПРИДОБИВАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНА И НАУЧНА СТЕПЕН „ДОКТОР“

Публикации в реферирани и индексирани издания:

Bratkova S., Tsvetkov P., Migration of heavy metals from mine waste rock dump end environmental impact on groundwaters and sediments, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 1, 145-156, 2024. Scopus, DOI: [10.59957/jctm.v59.i1.2024.17](https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i1.2024.17)

Публикации в специализирани научни издания, трудове от конференции и годишници под редакция с ISSN:

Tsvetkov P., Bratkova S., Semi-passive treatment of mine waste water in anaerobic conditions, Journal of Mining and Geological Sciences, 62, 2, 179-182, 2019. ISSN: 2682-9525 (print) ISSN: 2683-0027 (online).

Цветков П., Браткова С., Пасивни технологии за пречистване на кисели руднични води, Минно дело и геология, 10-11, 45-50, 2019. ISSN: 0861-5713 (print); ISSN: 2603-4549 (online).

Цитирания към 01.12.2024:

Научна публикация:

Bratkova S., Tsvetkov P., Migration of heavy metals from mine waste rock dump end environmental impact on groundwaters and sediments, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 1, 145-156, 2024. Scopus, DOI: [10.59957/jctm.v59.i1.2024.17](https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i1.2024.17)

Цитати:

[1] Eloussaief, M., Dammak, N., Ghrab, S. et al. Green Clay Materials Applied in Packed Bed Columns for the Hexavalent Chromium Adsorption from Aqueous Solutions. Chemistry Africa (2024). DOI: [10.1007/s42250-024-01112-z](https://doi.org/10.1007/s42250-024-01112-z)

[2] Kozyr D., Mathematical Model of Thermal Condition of Industrial Mining Waste, Occupational Safety in Industry 7 (7), 16-20, 2024.
DOI: [10.24000/0409-2961-2024-7-16-20](https://doi.org/10.24000/0409-2961-2024-7-16-20)

Участие в научни форуми:

International Scientific Conference 2019, University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski” – Sofia, Bulgaria, 18 October 2019.

VI-та международна конференция с Младежка научна сесия „Екологично инженерство и опазване на околната среда”, Бургас, България, 5-7 юни 2019.

Участие в научно-изследователски проекти:

Научно-изследователски проект за фундаментални изследвания към ФНИ при МОН на Р. България, Договор № Н07/25/16.12.2016, „Изследване на химични, електрохимични и биологични процеси в микробни горивни клетки при пречистване на минни отпадъчни води“, 2016-2020.

SUMMARY:

Acid mine drainage (AMD) generation continues to be the main environmental impact regarding mining during exploration and exploitation activities as well as after the closing period. A typical composition of AMD includes high concentrations of sulphates and heavy metals (Fe, Zn, Mn, Cu, Cd, Al, Pb, Ni, etc.), metalloids (As) and radioactive elements (U) and high or extremely high acidity, which promotes migration of toxic elements in generated flows.

The main scope of this thesis is to establish the possibilities of passive technologies for AMD treatment. Based on a series of experiments conducted with different technological approach for passive treatment of AMD synthetic solution, including in anaerobic (*Passive Biochemical Reactor*) and aerobic (*Wetlands Type System*) conditions, high concentrations of sulfates and heavy metals (Fe, Zn, Cu, Cd) and arsenic have been removed effectively. On the other hand, a reduction in manganese concentration has been achieved through the use of zeolite.

In the present work, the geochemical forms of the heavy metals and arsenic retained and precipitated in the substrate of the anaerobic passive plants have been determined through the use of execution of a Sequential Extraction Procedure. Monitoring of a real mining site was also carried out, examining mineral waste, surface water and sediments and groundwater and demonstrating its potential to generate AMD. A wide range of chemical, physicochemical and instrumental methods of analysis have been used, including A Sequential Extraction Procedure, UV-VIS Spectroscopy, ICP-OES method, SEM/EDS-analysis, X-ray Diffraction Analysis etc.

The obtained results could serve to increase the efficiency of AMD management by passive technologies in real conditions.

Topic: APPLICATION OF PASSIVE TECHNOLOGIES FOR SURFACE MINE WATER TREATMENT

Author: Plamen Todorov Tsvetkov