

БИОЛОГИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДИ ЗАМЪРСЕНИ С МАНГАН

Анатолий Ц. Ангелов, Стоян Н. Грудев

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

РЕЗЮМЕ. Отпадъчни води с pH в диапазона 3.0–6.5, съдържащи 20 mg/l манган са третирани в лабораторни условия посредством скален филтър при различно контактно време (от 24 до 96 часа). Обема на филтъра е запълнен с натрошен чакъл и варовик, върху повърхността на които е развит стабилен биофилм от микроводорасли. Наличието на алги и варовик във филтъра повишава pH на водите и го поддържа около неутралния пункт. Освен, че консумират разтворения във водата CO₂, алгите също така са и източник на различни разтворими органични съединения, доставящи подходящи източници на въглерод и енергия на хетеротрофните микроорганизми във филтъра. Тази микрофлора включва някои бактерии способни да окисляват мангана от втора до четвърта валентност чрез продуциране на водороден прекис и ензима каталаза. Четиривалентния манган после се утаява като MnO₂. Концентрацията на манган на изхода на скалния филтър бе понижена под пределно допустимите концентрации за води използвани за селскостопански и/или индустриални нужди (т.е. под 0,8 mg/l).

BIOREMEDIATION OF WATERS POLLUTED BY MANGANESE

Anatoli T. Angelov, Stoyan N. Groudev

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700

ABSTRACT. Waters with pH in the range of about 3.0–6.5 and containing 20 mg/l manganese were treated under laboratory conditions by means of a rock filter at different residence times (from 24 to 96 hours). The filter was filled with pieces of gravel and limestone which supported a luxuriant growth of algae biofilms. The presence of both limestone and algae increased the pH of the waters and maintained it around the neutral point. Apart from this action connected with the consumption of CO₂ dissolved in the water, the algae were sources of different organic compounds, which provided the heterotrophic microflora in the filter with suitable sources of carbon and energy. This microflora involved some bacteria able to oxidize the bivalent manganese to the tetravalent state by producing peroxide compounds and the enzyme catalase. The Mn⁴⁺ then precipitated as MnO₂. The concentration of manganese in the filter effluents was decreased below the permeable level for water intended for use in the agriculture and/or industry, i.e. below 0.8 mg/l.

Въведение

Манганът е един от елементите с широко разпространение в природата. Двувалентният манган е добре разтворим във водни разтвори при ниско pH. Четиривалентният манган е силен окислител на Fe²⁺, U⁴⁺ и е слабо разтворим. В природата пиролизитът (MnO₂) представлява основната маса от мангана, Mn²⁺ се окислява до Mn⁴⁺ като огромна част от трансформациите са биологични и се извършват от различни хетеротрофни микроорганизми.

Окислението на манган и желязо посредством различни видове бактерии се дължи на ефекта на метаболитно освободения H₂O₂ от окислението на органични съединения. Окислението на манган по този механизъм се явява основен път за окислението му от микроорганизмите. Това са консументи, хетеротрофи, които не могат да използват енергията, отделена при окислението на двувалентното желязо и манган, а използват органика като източник на въглерод и енергия. Те окисляват желязото и мангана чрез прекисен механизъм, т.е. като се развиват за сметка на органиката и продуцират водороден прекис (H₂O₂). За да се предпазят

от вредното му действие микроорганизмите синтезират ензима каталаза, който разгражда молекулата на прекиса. В един от възможните варианти микроорганизмите сами осъществяват този механизъм, а при други се наблюдава симбиоза между организми, които не могат да съществуват поотделно (единия секретира H₂O₂, а другия – каталаза).

Крайната фаза на една пасивна система за третиране на руднични води може да бъде скален филтър. Тази система се състои от аеробни камери, запълнени с натрошена инертна маса (гранит, чакъл или варовик) за осигуряване на голяма повърхност, върху която се развиват прикрепени водорасли. Скалните филтри успешно могат да се използват за третиране на води съдържащи високи концентрации на Mn²⁺. Водораслите синтезират първична органика, консумирайки неорганичен въглерод от разтворения CO₂, което води до повишаване на pH на системата до неутралния пункт – оптималното pH за развитие на манган окисляващите микроорганизми. Манганът, окислен до Mn⁴⁺ пада като утайка от MnO₂ и най-ефективно се почиства от третираните води именно чрез прилагането на тези системи.

Материали и методи

Лабораторната инсталация, фиг. 1 включва скален филтър в два варианта - с пълнеж от чакъл и с пълнеж от варовик, съд за входящ разтвор, перисталтична помпа и колекторен съд.

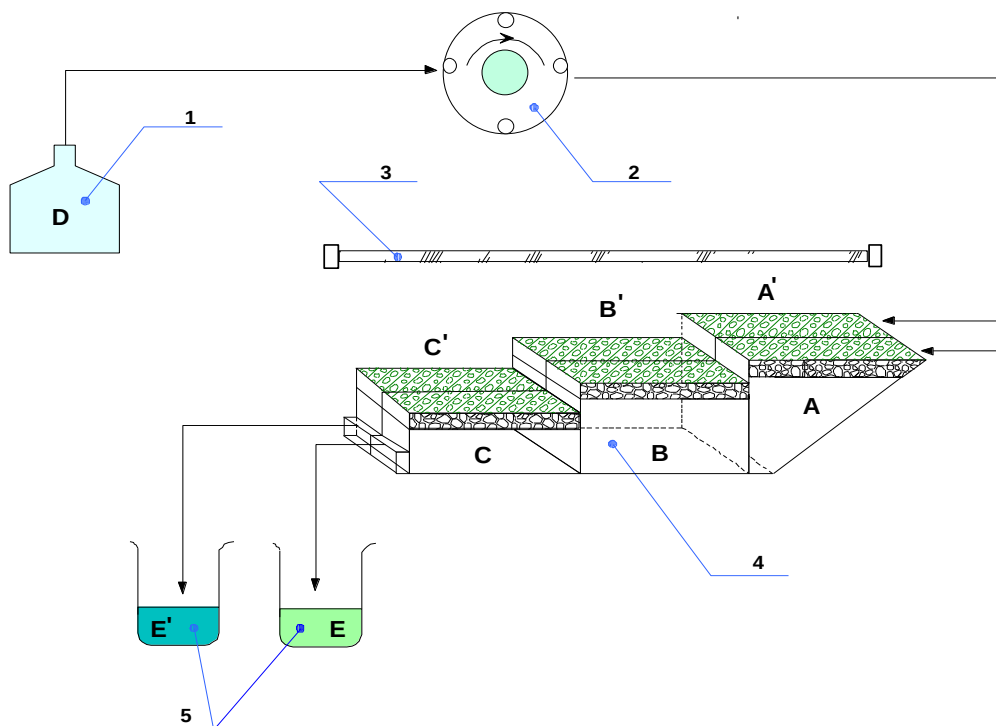
Скалният филтър е конструиран в две идентични секции запълнени съответно с чакъл и варовик с работен обем от 7 dm^3 за всеки от вариантите и площ на водното огледало 0.37 m^2 . Камерите А, В и С на филтъра са запълнени с дребен чакъл при среден диаметър на частиците - 20-40 mm, респективно камерите А', В' и С' филтъра са запълнени с натрошен варовик, предварително пресят и сведен до същата зърнометрия. Предварително от чакъла (респ. варовика) са отстранени частиците с диаметър по-малък от 10 mm и по-голям от 60 mm.

Камерите са разположени каскадно, така че водите през филтъра да протичат самотечно. В края на филтъра е предвиден буферен обем от 1.0 dm^3 имащ ролята на усреднител за изходящите води и на утаителна камера. От него самотечно третираните води постъпват в колекторния резервоар (5).

Посредством перисталтичната помпа-2 тип "ISMATECH" се подава входящия разтвор при плавно регулиране на дебита от 1 - $10 \text{ dm}^3/24\text{h}$. За ефикасно протичане на процеса на фотосинтеза по дължина на скалния филтър са поставени два изкуствени светлинни източника (луминесцентни лампи) с мощност $2 \times 36 \text{ W}$. За измерване интензивността на осветеност в трите камери на скалния филтър е използван портативен луксометър тип "Pocet - lux - LTM", отчитащ осветеността в диапазона 100-25000 lx.

Интензивността на осветеност измерена върху повърхността на скалния филтър за трите каскадно разположени камери беше съответно – 8000, 3700 and 2300 lx. Осветяването посредством двата изкуствени светлинни източника бе реализирано по схема 15h светло : 9h тъмно. Първоначално скалният филтър беше запълнен с почвен разтвор богат на типичната за почвите микрофлора, допълнително обогатен с източници на N и P. След това скалният филтър беше инокулиран с подходяща микрофлора, изолирана от естествено мочурище. В продължение на 40 денонощия, при дебит $5 \text{ dm}^3/24 \text{ h}$, почвеният разтвор се рециркулира посредством перисталтичната помпа (2), при ежедневно прибавяне на вода в системата за компенсиране загубите от изпарение, възлизащи на $0.6 \text{ dm}^3/24\text{h}$ (за всяка секция) и средна стайна температура 21°C . В края на 40 дневния период в скалния филтър се формира стабилна микробна популация главно мобилизирана върху повърхността на скалния (варовиков) материал.

Бяха контролирани T° , pH, Eh, $p\text{O}_2$, и TDS (общо съдържание на разтворени соли) съответно посредством потенциометрични методи - измервани с портативни уреди тип "Hanna" HI 3021, HI 9032 и HI 7035. По отношение химичните анализи са направени и пълни катионни анализи на ISP, като резултатите от Mn от спектрофотометричния анализ бяха сравнени с данните получени при ISP анализа. Основните физиологични групи микроорганизми са характеризирани количествено посредством стандартни микробиологични методи, включващи: Метод на пределните разреждания и Метод на Кох, и директен метод – преброяване в камера на Бюркер. При всички проведени анализи са направени достатъчен брой повторения.



Фиг. 1. Лабораторна инсталация за третиране на дренажни руднични води съдържащи манган.
1 - Захранващ резервоар, 2 - Перисталтична помпа, 3 - Изкуствен светлинен източник, 4 - Скален филтър (секциите - А, В и С запълнени с чакъл, секции - А', В' и С' запълнени с варовик), 5 - Колекторен резервоар

Резултати и обсъждане

Основната цел на изследването бе да се сравнят различни видове пълнеж материал – служещ за активна повърхност, върху която се прикрепват микроорганизмите в скалния филтър по отношение динамиката на отстраняване на Mn. От друга страна е поставена задачата да се изследва влиянието на различното рН на постъпващите води в двата варианта на скалния филтър с оглед установяване на евентуалното място на скалните филтри в една технологична схема на пасивна система за третиране на руднични води замърсени с манган. Съгласно технологичната схема на лабораторната инсталация (фиг. 1) са анализирани проби за химичен и микробиологичен анализ от трите камери на скалния филтър A(A'), B(B') и C(C'), от входящите и изходящите разтвори D(D') и E(E').

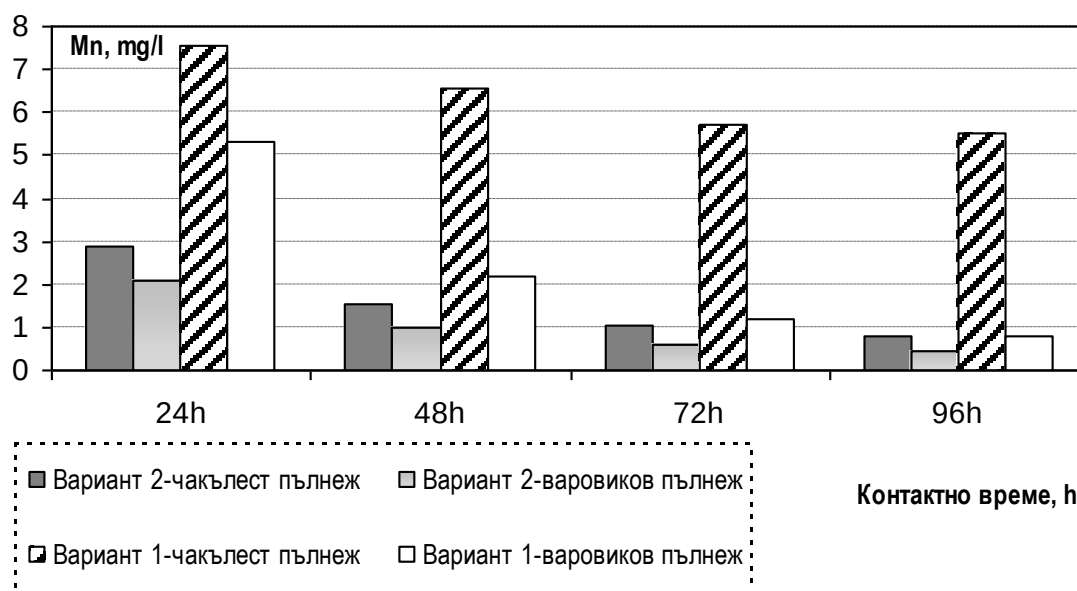
За реализиране на тези задачи са приготвени два идентични захранващи разтвора по отношение на замърсителите – концентрация на Mn^{2+} 20 mg/dm³ (под формата на $MnSO_4 \cdot H_2O$), като на първият е направена корекция на рН до 3.5 (вариант 1), а на втория корекция на рН до 6.5 (вариант 2). И двата разтвора представляват дренажни води от анаеробна камера за третиране на кисели руднични води. Посредством различния дебит, осигуряван от перисталтичната помпа, в схемата е постигнато контактно време от 24 до 96 часа. За установяване на оптималното контактно време по отношение динамиката на отстраняване на Mn са направени серия от експерименти за двата вида пълнеж материал и за двата варианта на захранващия разтвор при работа на лабораторната инсталация за период от 60 денонощия. На фиг. 2 са показани усреднените стойностите на концентрацията на Mn на изхода на лабораторната инсталация при различно контактно време за различните варианти на експеримента. Установява се ефикасно отстраняване на Mn при контактно време около и над 72 h до стойности под пределно допустимите концентрации за всички варианти с изключение на

варианта с пълнеж от чакъл при рН на захранващия разтвор 3,4-3,8. Контактното време от 48 h се оказва оптимално за варианта с пълнеж от варовик при рН на захранващия разтвор 6,4-6,6. От друга страна се наблюдава поддържане на стойности на рН около неутралния пункт в обема на скалния филтър през цялото време от работа на инсталацията, което е предпоставка за ефективното отстраняване на мангана. Наличието на варовик в скалния филтър дава възможност за третиране на води замърсени с Mn и с по-ниски стойности на рН (Фиг. 3).

Резултатите от динамиката на разтворен общ органичен въглерод се установяват постоянни високи стойности (табл. 1) подходящи за развитието на различни видове хетеротрофни микроорганизми участващи чрез прекисен механизъм в окислението на Mn. По отношение динамиката на параметъра Eh се наблюдава нарастване на стойността с около 200 mV при преминаване на третирания разтвор последователно през обема на скалния филтър при всички контактни времена.

Концентрацията на разтворен кислород pO_2 (табл. 1) в обема на филтъра се поддържа над и около равновесната концентрация на разтворения кислород в такъв тип води като стойностите в различните точки варират от 2.2 до 5.5 mgO₂ /l.

Данните от химичния анализ на водите третирани в двата варианта на скалния филтър са представени в табл. 1. При варианта на скален филтър с варовиков пълнеж се постига ефективно почистване на съдържащия с разтворен Mn^{2+} до момента, в който алкализиращата способност на варовика се изчерпи и се блокира активната му повърхност. При другия вариант на скален филтър с чакълест пълнеж се наблюдава известно почистване на Mn^{2+} в началото на експеримента, дължащо се вероятно на сорбиране върху биомасата в скалния филтър, но след втората седмица практически не може да се говори за пречиствателен ефект.



Фиг. 2. Динамика в концентрацията на Mn на изхода на лабораторната инсталация (точки E, E') при различно контактно време

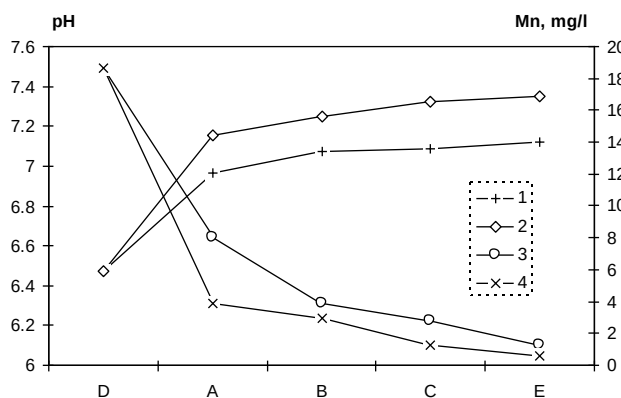
Данните от микробиологичния анализ (табл. 2) подкрепят тези от химичния – от тях става ясно, че редица физиологични групи микроорганизми са по-слабо представени в микробната популация на скалния филтър (табл. 2) – като например при варианта с чакълест пълнеж и рН на хранващия разтвор около 3,5, където има значителен спад на манган окисляващите бактерии. Във всички останали варианти се наблюдава развитие на стабилна микрофлора, включваща в състава си

микроорганизми от различни физиологични групи. Наблюдава се и пряка зависимост между интензивността на осветеност и биомасата от микроводорасли в скалния филтър, където количеството на водорасли е по-високо в камерите с по-добра осветеност. Наблюдават се както прикрепени едно- и многоклетъчни водорасли, така и свободни такива. Установи се и подчертана зависимост по отношение влиянието на температурата върху развитието на микрофлората в скалния филтър.

Таблица 1.

Динамика на основните параметри при варовиков и чакълест пълнеж на скалния филтър при двата варианта на хранващ разтвор и контактно време 72 h

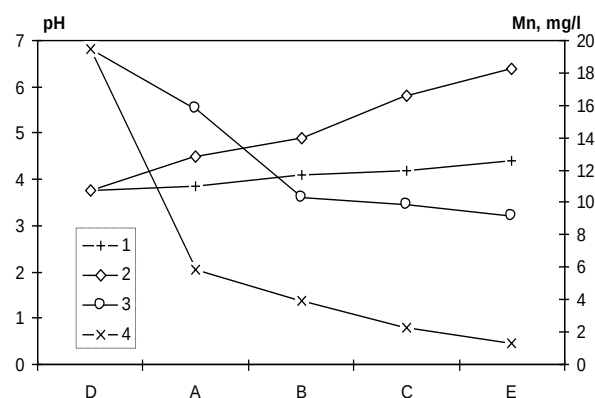
Параметър	Преди третиране		След третиране			
	Захранващ разтвор		Чакълест пълнеж		Варовиков пълнеж	
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 1	Вариант 2
pH	3.40–3.80	6.40–6.60	3.6–4.4	6.9–7.4	5.9 – 6.4	7.0–7.7
Eh, mV	-85–(-40)	-105 – (-85)	80–176	20.5–78.2	60–140	9.0–65.9
TDS, g/l	1.12–1.66	1.01 - 1.59	1.06 – 1.55	0.76–1.10	1.35–1.95	0.95–1.85
Mn, mg/l	19.5–20.4	19.1–20.2	3.5–15.8	0.2–0.9	0.6 – 1.2	0.1 - 0.7
Fe, mg/l	5.5–21.5	0.5–2.0	4.1–20.1	0.1–0.3	0.5 – 3.5	0.1 -0.4
SO ₄ , mg/l	354–456	210–300	320–460	310–450	305–410	270–400
Разтворен органичен въглерод, mg/l	198–214.6	197 -213.5	185 - 198	120 -139	145 - 175	102 - 134
Киселинност, mmol/l	14.5 –17.6	–	7.9 - 10.5	–	3.9–5.1	–
Алкалност, mmol/l	–	1.9 - 2.2	–	2.9–4.1	–	3.8–5.2
PO ₄ , mg/l	74–96	85–102	45.5–26.2	0.5–2.2	16.5–8.2	1.5–4.2
NO ₃ , mg/l	36–60	45–56	20.9–36	3.9–8.0	15.9–21	4.9–10
NH ₄ , mg/l	65–95	55–89	12–20.0	1.5–2.0	5.6–9.7	5.6–10.7
K ,mg/l	162–260	145–210	105–148	105–148	137–201	137–201
Na, mg/l	155–184	132–145	123- 140	115 - 155	133 - 156	135- 160
Ca, mg/l	57–90	62–105	42.8–55.7	42.8–55.7	61–91	61–91
Mg, mg/l	32–50	46–70	33.5–45	33.5–45	42–54	42–54
Al, mg/l	0.6–1.1	0.5–1.0	0.5–1.7	0.5–1.7	0.4–1.5	0.4–1.5



Вариант 2 (pH = 6,4-6,6 на захранващия разтвор)

1 - pH на разтвора при пълнеж материал от чакъл; 2 - pH на разтвора при пълнеж материал от варовик;

3 - Концентрация на Mn при пълнеж материал от чакъл; 4 - Концентрация на Mn при пълнеж материал от варовик



Вариант 1 (pH = 3,4-3,8 на захранващия разтвор)

Фиг. 3. Динамика на pH и концентрацията на Mn при варианти 1 и 2 в различните точки на лабораторната инсталация и контактно време от 72 h

Изводи

1. Динамиката на отстраняване на Mn в лабораторна инсталация на скален филтър е изследвана, при два варианта на пълнеж материал в него – чакъл и варовик. Установено е ефикасно пречистване на водите от Mn при достигане изискванията за води от III-категория и за двата варианта на лабораторната инсталация.

2. Установява се оптимално контактно време за работа на лабораторната инсталация във варианта с чакълест пълнеж от 72 часа (при pH на захранващия разтвор 6,4 – 6,6) и 48 часа при варианта с варовиков пълнеж, при което се удовлетворяват изискванията за води от III-категория.

3. Влиянието върху процеса на отстраняване на целевия замърсител при различен тип пълнеж в скалния филтър е тестирано в лабораторна инсталация на скален филтър. Не се установява се съществена разлика в степента на пречистване при варианта с варовик (до 98.0 %) в

сравнение с този с чакъл (до 97.3 %) при pH на захранващия разтвор около неутралния пункт.

4. По отношение влиянието на началното pH на захранващия разтвор при двата вида пълнеж и е установена възможността за ефективно третиране на води замърсени с Mn в киселата и неутралната област чрез скален филтър с пълнеж от варовик. Пълнежа от чакъл дава добри резултати само в неутралната област, докато при пълнеж от варовик е постигнато ефикасно отстраняване на целевия замърсител и в киселата област.

5. Богата микрофлора при различните варианти на филтъра, в това число – Mn-окисляващи, Fe-окисляващи, алги и други микроорганизми е предпоставка за ефикасна отстраняване на Mn посредством прекисен механизъм.

Таблица 2. Състав на микрофлората в скалния филтър

Физиологична група микроорганизми	Вариант 1		Вариант 2	
	Чакълест пълнеж	Варовиков пълнеж	Чакълест пълнеж	Варовиков пълнеж
1.Общ брой аероби хетеротрофи	10^{6-7}	10^{5-7}	10^{3-5}	10^{4-5}
2.Общ брой анаероби хетеротрофи	10^{6-7}	10^{4-6}	10^{2-3}	10^{3-4}
3.Целулозоразграждащи бактерии	10^{3-5}	10^{3-5}	10^{1-2}	10^{2-3}
4.Fe ²⁺ - окисляващи бактерии , pH 7.0	10^{7-8}	10^{5-6}	10^{1-3}	10^{4-5}
5.Mn ²⁺ - окисляващи бактерии	10^{3-6}	10^{4-6}	10^{2-4}	10^{3-5}
6.Едноклетъчни алги	10^{4-5}	10^{4-5}	10^{2-3}	10^{3-4}

Литература

- Angelov, A. T., S. N. Groudev 2003. Biological removal of manganese from polluted waters. – *Paper presented at the X Balkan Mineral Processing Congress, Varna, 15-20 June 2003*.
- Cambridge, M. 1995. Use of passive systems for the treatment and remediation of mine outflows and seepage. – *Mineral Industry International*, May, 35-42.
- Clayton, L. A., J. L. Bolis, T. R. Wildeman, D. M. Updegraff, 1999. A case study of the aerobic and anaerobic removal of manganese by wetland processes. – In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, L. H. Filipek and G. S. Plumlee, eds., *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, 6B, 515-526.
- Duggan, L. A., T. R. Wilderman, D. M. Updegraff. 1992. The aerobic removal of manganese from mine drainage by an algal mixture containing *Cladophora*. – In: *Proceedings, Ninth American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, June 14-18, 1992, Duluth, MN*, 241-248.
- Groudev, S. N., P. S. Georgiev, I. I. Spasova, A. T. Angelov. 2000. Treatment of acid drainage from a uranium mine by means of a passive system. – In: *Singhal & Mehrotra (eds.), Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral Production*. Balkema, Rotterdam, 565-568.
- Macalady, D. L., T. Wilderman, D. Updegraff. 1998. Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. – In: *Perspectives in Environmental Chemistry*. Oxford University Press.
- Macalady, D. L., T. R. Wilderman, D Updegraff. 1998. Passive bioremediation of metals and inorganic contaminants. – In: *Perspectives in Environmental Chemistry*. Oxford University Press.
- Marble, J. C., T. L. Corley, M. H. Conklin, C. C. Fuller. 1999. Environmental factors affecting oxidation of manganese in Final Creek, Arizona. – *U.S. Geological Survey, Water Resource Inv. Rept. 99-4018A*, 173-183.
- Phillips, P., J. Bender, R. Simms, S. Rodrigues Eaton, C. Britt. 1995. Manganese removal from acid coal-mine drainage. *Published by Water Science and Technology*, 31, 12, 161-170.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Инженерна геоекология", ГПФ