

Eliminácia sulfátov z odpadových vôd pomocou sulfát-redukujúcich baktérií

Alena Luptáková¹

Removal of sulphates from waste waters by sulphate-reducing bacteria

Sulphates are present in almost all types of water, usually as a simple anion SO_4^{2-} . The sulphates together with hydrogencarbonates and chlorides are principal anions in natural waters. In typical underground and surface waters, the concentration of sulphates is in the range from ten to hundreds milligrams per litre.

Nowadays, the importance of the control of sulphate concentration in waste waters increases. According to the Slovak legislation the limit concentration of sulphates in surface and drinking waters is 250 mg.l^{-1} . In rivers the contents of sulphates increases mainly by the discharge of waste waters, which are coming mainly from chemical, textile, metallurgical, pharmaceutical, paper and mining industry. The concentration of sulphates in these waters is in the order of grams per litre.

Many technologies for the sulphates removal from waste waters exist, including biologico-chemical processes. The principle of one of these methods is the reduction of sulphates by sulphate-reducing bacteria to hydrogen-sulphide.

The objective of this work was to study the effect of initial sulphates concentration on the activity of anaerobic sulphate reducers as well as the kinetics of the anaerobic sulphate reduction. The batch reactor was used at temperature of 30°C and $\text{pH } 7,5$. Lactate was used as the carbon source.

Key words: sulphate-reducing bacteria, sulphates, waste waters.

Úvod

Sulfáty sa vyskytujú vo vodách prevažne ako jednoduchý anión SO_4^{2-} . Vo vodách s vysokou koncentráciou sulfátov je možný aj výskyt iónových asociátov aniónov s niektorými kationmi. Spolu s hydrogenuhličitanmi a chloridmi tvoria hlavnú časť aniónov v prírodných vodách. V obyčajných podzemných vodách a povrchových vodách sa obsah sulfátov pohybuje v desiatkach až stovkách mg.l^{-1} . Zvlášť bohaté na sulfáty sú niektoré minerálne vody.

Sulfáty v koncentráciách vyskytujúcich sa v povrchových a obyčajných podzemných vodách nemajú hygienický význam. Vysoké koncentrácie však môžu ovplyvňovať chuť vody a byť príčinou laxatívnych účinkov. Slovenská legislatíva pripúšťa v pitných vodách (STN 75 7111) a v povrchových vodách (242/93 Z.z.) najviac $250 \text{ mg.l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Obsah sulfátov je nutné sledovať najmä v priemyselných odpadových vodách, pretože ich vyššie obsahy sú v tomto prípade príčinou agresívnosti vôd voči betónu. Dochádza tak k deštrukcii potrubí, betónových nádrží a podobne. Prípustné koncentrácie sulfátov závisia od kvality betónu a ďalších faktorov. V najnepriaznivejšom prípade sa prípustné koncentrácie sulfátov pohybujú okolo 100 mg.l^{-1} (Tölgyessy, 1989).

Zdrojom sulfátov v priemyselných odpadových vodách môže byť kyselina sírová, sádrovec, vedľajšie produkty po desulfurizácii uhlia alebo biodegradácii sulfidov kovov a iné sulfátové polutanty z chemických, textilných, metalurgických, farmaceutických, papierenských a banských prevádzok. Koncentrácia sulfátov v týchto vodách sa pohybuje v desiatkach až tisícok mg.l^{-1} .

Na odstraňovanie sulfátov z vôd sa najviac používajú rôzne fyzikálno-chemické a chemické metódy. Z fyzikálno-chemických metód je to napr. použitie iónomeničov alebo membránovej filtrácie. Ich výhodou je síce vysoký čistiaci účinok, ale nevýhodou je nutná predúprava vody. K najviac používaným chemickým metódam patrí zrážanie sulfátov hydroxidom vápenatým. Opäť je to účinná metóda, ale konečným produktom sú odpadové kaly veľkého objemu, a tak vzniká problém s ich uskladnením.

Pri súčasnom rozvoji biotechnológií prichádza do úvahy možnosť využitia mikroorganizmov aj pri riešení problému zvýšenej koncentrácie sulfátov v odpadových vodách. Perspektívnym riešením je biotechnologický proces využívajúci mikrobiálnu činnosť sulfát-redukujúcich baktérií (SRB), ktorý v podstate „napodobňuje“ prirodzený proces prebiehajúci v geochemickom cykle síry (Rehm et al., 1981). SRB sa v prírode vyskytujú v anaeróbných zónach pôdy, vôd (banské, stokové, odpadové), ale aj v črevách človeka a zvierat.

SRB majú nenahraditeľnú funkciu v kolobehu síry v prírode a predstavujú skupinu chemoorganotrófnych, striktno anaeróbnych, gramnegatívnych a nespórotvorných (okrem rodu *Desulfotomaculum*) baktérií (Castro et al., 2000). Charakteristická je pre ne schopnosť využívať pri anaeróbných respiračných pochodoch ako akceptory elektrónov sulfáty, ktoré redukujú na sulfidy. Vzhľadom na túto skutočnosť sa proces nazýva bakteriálna redukcia sulfátov (Odom et al., 1993). Donorom elektrónov môže byť plyný vodík (autotrófna sulfát-redukcia, reakcia (1)) alebo organický substrát (heterotrófna sulfát-redukcia, reakcia (2)):

¹ Ing. Alena Luptáková, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)



Vyprodukovaný sulfán je možné ďalej využiť na:

- Selektívnu precipitáciu ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd, pretože sulfán vo vodnom roztoku v závislosti od pH prostredia ľahko reaguje s kationmi ťažkých kovov za vzniku málorozpustných sulfidov kovov, čo popisuje rovnica (3):



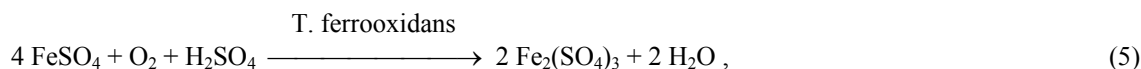
Následkom mikrobiálnej sulfát-redukcie tak dochádza k simultánnej eliminácii sulfátov a ťažkých kovov, čo sa považuje za prednosť tejto metódy v porovnaní s vyššie uvedenými fyzikálno-chemickými a chemickými metódami. Daná metóda je vhodná na úpravu kyslých banských vôd (Acide Mine Drainage), ktoré predstavujú jeden z najväčších environmentálnych problémov týkajúcich sa banskej činnosti.

- Produkciu elementárnej síry, ktorá je stále žiadanou surovinou pre papierne a celulózky. Oxidácia sulfánu na S^0 môže prebiehať :

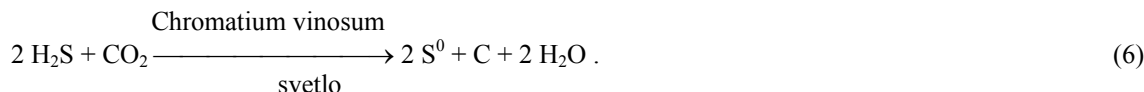
- chemicky, čo popisuje rovnica (4):



a ióny Fe^{3+} môžu byť regenerované baktériami Thiobacillus ferrooxidans, podľa rovnice (5):



- pomocou mikrobiálnej činnosti fotolithotrófných baktérií rodov Chromatium alebo Chlorobium (Imai et al., 1986), čo vyjadruje rovnica (6):



Cieľom tejto práce bolo sledovanie vplyvu počiatkovej koncentrácie sulfátov na metabolizmus SRB a sledovanie kinetiky mikrobiálnej sulfát-redukcie. Experimenty boli realizované s cieľom, zistiť možnosti odstraňovania sulfátov z banských vôd.

Materiál a metódy

Materiál:

Baktérie – boli použité SRB vyizolované z prírodnej vody z prameňa Gajdovka (lokalita Košice- sever).

Živná pôda pre SRB – na kultiváciu SRB bolo použité selektívne živné médium-B podľa J. Postgate (Karavajko et al., 1986). V experimentoch eliminácie sulfátov bolo použité selektívne živné médium-B a médium-D (t.j. bez sulfátov) podľa J. Postgate.

Banská voda - bola použitá banská voda z lokality Cígeľ. Voda bola odobratá z vulkanitov Na-Ca bikarbonátového typu, zo 6. úseku (264029). Obsahovala 460mg.l^{-1} sulfátov a jej pH bolo 7,3.

Metódy:

Kultivácia SRB prebiehala staticky, pri teplote 30°C , v selektívnom živnom médiu podľa J. Postgate (médium B), pri pH 7,5 a v anaeróbnom prostredí (dusík).

Analytické metódy: koncentrácia sulfátov v priebehu sulfát-redukcie bola sledovaná nefelometricky vo forme koloidného BaSO_4 .

Eliminácia sulfátov z banskej vody – proces prebiehal v diskontinuálnom reaktore („Batch“ reaktor), umiestnenom v termostate pri 30°C po dobu 8 dní v anaeróbných podmienkach (inertný plyn – dusík). Ako zdroj sulfátov bola použitá banská voda. Reaktor bol počas plnenia banskou vodou, živným médiom - B alebo živným médiom - D podľa J. Postgate, inokulácie SRB a úpravy pH na hodnotu 7,5, neustále prebublávaný

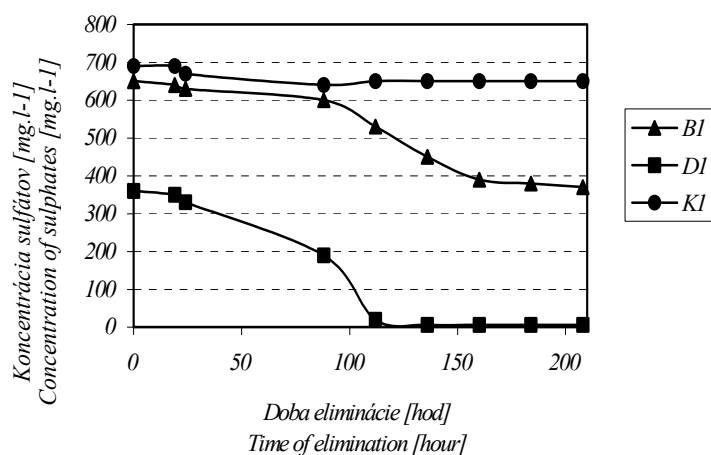
inertným plynom a potom hermeticky uzatvorený. Celkový objem kvapalnej fázy bol v každom experimente 200 ml. Zmeny koncentrácie sulfátov v kvapalnej fáze boli sledované po odobratí a úprave vzorky nefelometricky.

Výsledky a diskusia

Na obr. 1, 2 a 3 sú znázornené zmeny koncentrácie sulfátov v závislosti od doby ich eliminácie:

- obr. 1 vyjadruje výsledky, keď pomer objemu banskej vody k objemu živného média a SRB bol 3 : 1;
- obr. 2 vyjadruje výsledky, keď pomer objemu banskej vody k objemu živného média a SRB bol 1 : 1;
- obr. 3 vyjadruje výsledky, keď pomer objemu banskej vody k objemu živného média a SRB bol 1 : 3.

V experimentoch, keď bolo použité médium so sulfátmi, t.j. B1, B2 a B3, koncentrácia sulfátov začala spočiatku klesať, ale po určitej dobe sa proces anaeróbnej sulfát-redukcie zastavil, pravdepodobne v dôsledku nakoncentrovania sulfánu, ktorý sa tak stal toxickým pre samotné baktérie a tak inhiboval ich rast. Napriek tomu účinnosť eliminácie sulfátov bola cca 40%. K podstatnej zmene došlo, keď bolo použité médium bez sulfátov, t.j. D1, D2 a D3. Vtedy boli baktérie „nútené“ redukovať sulfáty z banskej vody. V tomto prípade proces prebiehal rýchlejšie a za cca 110 hodín došlo k úplnej eliminácii sulfátov.

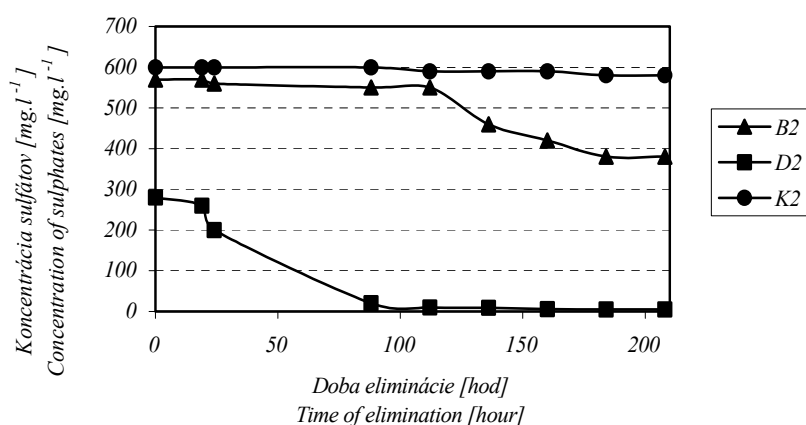


Obr. 1. Eliminácia sulfátov z banskej vody Cigel' so sulfát-redukujúcimi baktériami (banská voda : živné médium+SRB = 3 : 1).

B1 – banská voda + kompletne živné médium (médium B) + SRB, D1 – banská voda + živné médium bez sulfátov (médium D) + SRB, K1 – abiotická kontrola..

Fig. 1. Elimination of sulphates from mine water Cigel' with sulphate-reducing bacteria (mine water : nutrient medium + SRB = 3 : 1).

B1 – mine water + complete medium (medium B) + SRB, D1 – mine water + medium without of sulphates (medium D) + SRB, K1 – abiotic control.

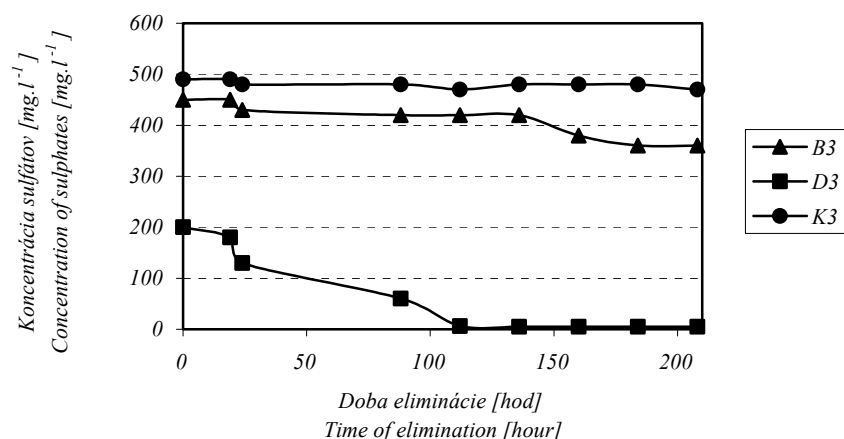


Obr. 2. Eliminácia sulfátov z banskej vody Cigel' so sulfát-redukujúcimi baktériami (banská voda : živné médium+SRB = 1 : 1).

B2 – banská voda + kompletne živné médium (médium B) + SRB, D2 – banská voda + živné médium bez sulfátov (médium D) + SRB, K2 – abiotická kontrola.

Fig. 2. Elimination of sulphates from mine water Cigel' with sulphate-reducing bacteria (mine water : nutrient medium + SRB = 1 : 1).

B2 – mine water + complete medium (medium B) + SRB, D2 – mine water + medium without of sulphates (medium D) + SRB, K2 – abiotic control.



Obr. 3. Eliminácia sulfátov z banskej vody Čigel' so sulfát-redukujúcimi baktériami (banská voda : živné médium+ SRB = 1 : 3). B3 – banská voda + kompletne živné médium (médium B) + SRB, D3 – banská voda + živné médium bez sulfátov (médium D) + SRB, K3 – abiotická kontrola.

Fig. 3. Elimination of sulphates from mine water Čigel' with sulphate-reducing bacteria (mine water : nutrient medium+SRB = 1 : 3). B3 – mine water + complete medium (medium B) + SRB, D3 – mine water + medium without of sulphates (medium D) + SRB, K3 – abiotic control.

Záver

Prezentované teoretické poznatky, ako aj experimentálne výsledky eliminácie sulfátov z banskej vody Čigel', umožňujú konštatovať, že prirodzená činnosť SRB môže byť v princípe využitá v environmentálnych technológiách čistenia týchto priemyselných odpadových vôd. Získané výsledky taktiež poukázali na to, že na priebeh mikrobiálnej redukcie sulfátov má vplyv ich počiatočná koncentrácia. Ak je vysoká, dochádza k enormnej produkcii sulfánu, ktorý potom následne inhibuje rast baktérií a proces sa zastaví. Vhodnejšie je preto používanie živného média bez sulfátov, nakoľko proces potom prebieha rýchlejšie, eliminácia sulfátov je za takýchto podmienok takmer 100 %. Inou možnosťou je naakumulovaný sulfán odoberať a využiť ho na produkciu elementárnej síry alebo na precipitáciu ťažkých kovov z roztokov, čo je problematika, ktorej sa budeme venovať.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy č. 2-610 399, grantovej agentúry VEGA.

Literatúra

- CASTRO, HF., WILLIAMS, NH., OGRAM, A., 2000. Phylogeny of Sulfate-reducing bacteria FEM Microbiology Ecology 31, pp.1-9.
- IMAI, K. 1986. Utilization of sulphate-reducing bacteria and photolithotrophic bacteria in Biohydrometallurgy. In.: Process metallurgy, New York, Elsevier, 1986, p. 383 – 394.
- KARAVAJKO, GI., ROSSI, G., AGATE, AD., GROUDEV, SN., AVAKYAN, ZA. 1988. Biogeotechnology of metals, centre of projects GKNT, Moscow, 1986, p. 19-21, 59-61.
- ODOM, JM., RIVERS SINGLETON, JR. 1993. The Sulphate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives, New York, Springer-Verlag, 1993.
- REHM, HJ., REED, G. 1981. Biotechnology, vol. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1981, p. 201-204.
- TÖLGYESSY, J. 1989. Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia, Bratislava, Veda, 1989.