

Aplikácia síran-redukujúcich baktérií pri eliminácii ťažkých kovov z kyslých banských vôd

Alena Luptáková¹

The Application of Sulphate-Reducing Bacteria for the Heavy Metals Elimination from Acid Mine Drainage

One of the most important problems affecting mining companies around the world is the treatment of acid mine drainage (AMD). AMD is characterised by its high acidity, high concentration of metals (Cu, Zn, Cd,...) and high concentration of dissolved sulphates. The techniques traditionally used for the treatment of AMD have been based on chemical methods of neutralization and precipitation. A possible alternative to the chemical treatment of AMD is bioremediation using anaerobic sulphate-reducing bacteria (SRB). The treatment of AMD by SRB is based on the ability of SRB to reduce sulphates to hydrogen sulphide, which binds readily with metals to form sparingly soluble precipitates. In this study we have attempted to investigate the feasibility of anaerobic biotreatment of the copper contaminated model solution and a real effluent AMD from the shaft Pech (the locality Smolnik) using SRB. This method involves three stages: The H₂S production by sulphate-reducing bacteria, the metals precipitation by the biologically produced H₂S and the metal sulphides filtration. The studies confirm that copper was effectively recovered from the solution using bacterial produced H₂S. An initial copper concentration 10 mg.l⁻¹ was decreased to less than 0.05 mg.l⁻¹ after 3 hours. The most adequate pH value for copper precipitation was 2.5. Results of the copper precipitation from the areal effluent indicates that the optimal pH value for the copper precipitation is 3.5, but the created precipitates contain a mixture of copper and iron sulphides.

Key words: sulphate-reducing bacteria, acid mine drainage, metal sulphides

Úvod

Kvalita vôd je primárne závislá od prírodných podmienok (hydrometeorologických, hydrogeologických, hydrochemických a pod.) a sekundárne ju ovplyvňujú antropogénne vplyvy (priemyselná činnosť, poľnohospodárske aktivity a osídlenie). Typickými predstaviteľmi rizikových polutantov antropogénneho pôvodu vo vodách sú ťažké kovy.

Existuje mnoho rôznych technológií na odstraňovanie ťažkých kovov z vôd. V súčasnej dobe však rastie záujem o rozvoj technológií, ktoré by účinne a pokiaľ možno nevratne, s čo najmenším dopadom na životné prostredie, znížili koncentráciu daných ťažkých kovov. Vysokú mieru aktuálnosti majú v tomto smere biotechnológie, t.j. biologické procesy, ktoré riadene využívajú vhodné mikroorganizmy alebo ich metabolické produkty na technologické účely. Priemyselný biologický proces čistenia odpadových vôd od kovov možno chápať ako riadené zintenzívnenie environmentálnych procesov bežne prebiehajúcich v prírodných vodách ku ktorým dochádza na základe bioakumulácie kovov, prostredníctvom metabolickej činnosti mikroorganizmov v aeróbných alebo anaeróbných podmienkach (Chudoba et al., 1991).

Z hľadiska čistoty vôd sa za zvlášť závadné považujú kyslé banské vody (Acide Mine Drainage - AMD), ktoré predstavujú jeden z najväčších environmentálnych problémov, týkajúcich sa banskej činnosti. AMD vznikajú zvetrávaním sulfidických minerálov a ich genéza je väčšinou podmienená aj existenciou autochtónnych chemolithotrófných železo a síru oxidujúcich baktérií, najmä rodov *Acidithiobacillus* a *Leptospirillum*. AMD obsahujú najmä kyselinu sírovú, ťažké kovy v rozpustnej forme, precipitáty železa a ich hodnoty pH sú veľmi nízke, pohybujú sa okolo 1,5 – 2,0 (Kontopoulos, 1998). AMD spôsobujú devastáciu okolia, kontamináciu podzemných vôd a vodných tokov, vstup kovov do potravinového reťazca, poškodzovanie a úhyn vegetácie a podobne.

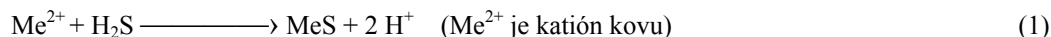
AMD sú najčastejšie upravované neutralizáciou s vápnom, kedy dochádza k vzniku veľkého množstva kalov a kovy sú stabilizované vo forme hydroxidov. Vhodnou alternatívou k tejto klasickej metóde je využitie nekonvenčných biologicko-chemických metód, akou je napríklad aplikácia síran-redukujúcich baktérií (SRB). Poznatky o súčasnom stave vývoja využitia SRB pri odstraňovaní kovov z AMD poukazujú na tieto jej nasledovné výhody (Boonstra et al., 1999):

- efektívnosť zrážania vo vode málo rozpustných sulfidov kovov je vyššia ako efektívnosť zrážania kovov vo forme hydroxidov,
- objem vytvorených kalov je omnoho menší ako pri hydroxidovom zrážaní,
- vyprodukované kaly majú veľkú pufračnú kapacitu a lepšie sa usadzujú,
- možnosť selektívnej precipitácie kovov kovových sulfidov, ktoré môžu byť ďalej spracovávané,
- možnosť produkcie elementárnej síry.

¹ Ing. Alena Luptáková, PhD., Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 15. 11. 2004)

SRB majú nenahraditeľnú funkciu v kolobehu síry v prírode, kde sa zúčastňujú disimilačnej časti daného cyklu, ktorej mikrobiálne spoločenstvo sa nazýva „sulfuretum“ (Odom et al., 1993). Charakteristická je pre ne schopnosť pri redukovaní anaeróbných podmienkach sírany na sulfán.

Typovým druhom SRB je *Desulfovibrio desulfuricans* (*D. desulfuricans*), ktorý je pôvodcom tak autotrófnej ako aj heterotrófnej redukcie síranov, výsledkom ktorých je produkcia sulfánu, ktorý vo vodnom prostredí ľahko reaguje s kationmi ťažkých kovov pri vzniku málo rozpustných sulfidov čo popisuje rovnica (1):



Vzhľadom na uvedené poznatky je možné bioredukčné vlastnosti SRB využiť aj pri eliminácii kovov z AMD vo forme kovových sulfidov. Biologicko-chemickou metódou, ktorú z hľadiska mechanizmu akumulácie kovu mikroorganizmami, klasifikujeme ako extracelulárne zrážanie.

Na Slovensku, ktoré má bohatú banícku tradíciu, je veľa lokalít, kde existovali a existujú podmienky pre tvorbu kyslých banských vôd. Ide predovšetkým o vyťažené priestory, zatopené šachty a štôlne, haldy, skládky a odkaliská po ťažbe sulfidických rúd. Typickými príkladmi miest v ktorých dochádza k produkcii AMD v dôsledku dlhodobej banskej činnosti a vyššie uvedených skutočností, sú ložiská Smolník, Pezinok a Šobov (Kušnierová a kol., 1999). Priebeh daného prírodného deja nie je možné zastaviť. Za perspektívny prístup k jeho riešeniu z hľadiska ochrany životného prostredia možno označiť aplikáciu biologicko-chemických procesov, konkrétne aplikáciu SRB.

Pre účely štúdia eliminácie ťažkých kovov z AMD s využitím bakteriálnej činnosti SRB bola realizovaná precipitácia Cu^{2+} z modelového roztoku a z reálnej AMD zo šachty Pech (lokalita Smolník). Proces bol študovaný v troch po sebe nasledujúcich etapách: bakteriálna produkcia sulfánu, precipitácia Cu^{2+} s bakteriálne vyprodukovaným sulfánom a separácia vyprodukovaných precipitátov.

Materiál a metódy

Materiál:

Baktérie - síran-redukujúce baktérie (SRB) vyizolované metódou podľa J.Postgate (Postgate, 1984) pri použití selektívneho živného média DSM-63 Postgate's C médium, zo vzorky minerálnej pitnej vody (prameň Gajdovka - lokalita Košice - sever), ktorá je hygienicky nezávadná, pramenistá, značne zápachajúca po H_2S a s pH 7,5.

Modelový roztok s obsahom Cu^{2+} - laboratórne pripravený z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (stupeň čistoty p.a.) vo forme zásobného roztoku s koncentráciou Cu^{2+} 1g.l^{-1} , z ktorého boli vhodným riedením pripravené roztoky o koncentráciách 10mg.ml^{-1} . pH pripravených roztokov bolo upravené na požadovanú hodnotu s 5M HCl alebo 5M NaOH .

Kyslá banská voda (AMD) zo šachty Pech - lokalita Smolník odobratá a upravená štandardnou metódou. Jej pH bolo 3,5 a mala nasledovné chemické zloženie: Cu $3,26\text{mg.l}^{-1}$; Zn $10,71\text{mg.l}^{-1}$, Al $8,22\text{mg.l}^{-1}$, Cd $0,1\text{mg.l}^{-1}$; Fe 364mg.l^{-1} , Ni $0,32\text{mg.l}^{-1}$, Co $0,76\text{mg.l}^{-1}$.

Živné médium pre kultiváciu SRB - v experimentoch bolo aplikované selektívne živné médium pre rast SRB tzv. DSM-63 Postgate's C médium, ktorého zloženie bolo nasledovné: K_2HPO_4 $0,5\text{g.l}^{-1}$, NH_4Cl 1g.l^{-1} , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,1\text{g.l}^{-1}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,3\text{g.l}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ $2,0\text{g.l}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SNa}$ $0,1\text{g.l}^{-1}$ a $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $0,1\text{g.l}^{-1}$.

Metódy:

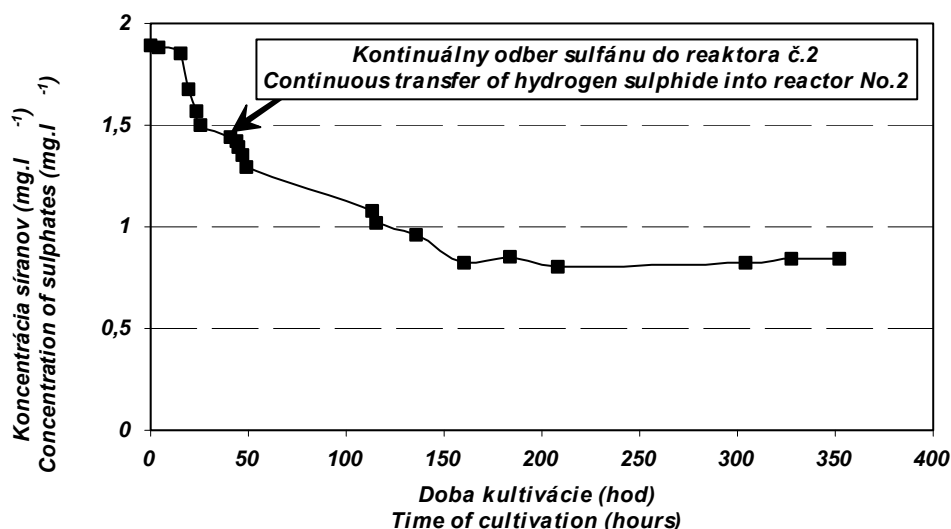
Analytické metódy - koncentrácia síranov v priebehu kultivácie SRB, t.j. síranovej-redukcie, bola sledovaná nefelometricky (APHA, 1989) vo forme koloidného BaSO_4 . Meranie pH bolo realizované kombinovanou sklenenou elektródou so zabudovanou (Ag/AgCl) referenčnou elektródou. Kvalitatívne chemické zloženie vytvorených precipitátov bolo hodnotené bodovou energiovo-disperznou analýzou (EDS) a pevné vzorky boli pred EDS analýzou pokovované s Au.

Precipitácia Cu^{2+} so SRB - prebiehala v troch po sebe navzájom prepojených reaktoroch:

1. etapa – mikrobiálna produkcia H_2S (t. j. kultivácia SRB) bola uskutočnená pri anaeróbných podmienkach v prvom diskontinuálnom a hermeticky uzavretom reaktore, pri teplote $30\text{ }^\circ\text{C}$, pH 7,5, staticky a pri použití kvapalného selektívneho živného média pre rast SRB (Postgate's C médium),
2. etapa – precipitácia Cu^{2+} bakteriálne vyprodukovaným H_2S nasledovala po 48 hodinách od začiatku kultivácie SRB. Prebiehala kontinuálnym privádzaním plynnej fázy (pomocou prúdu inertného plynu N_2) z prvého reaktora do druhého reaktora naplneného modelovým roztokom s obsahom Cu^{2+}
3. etapa – separácia precipitátov bola realizovaná filtráciou pri použití membránových filtrov. Precipitáty boli po premytí s destilovanou vodou, vysušení a pokovovaní s Au podrobené bodovej energiovo-disperznej analýze.

Výsledky a diskusia

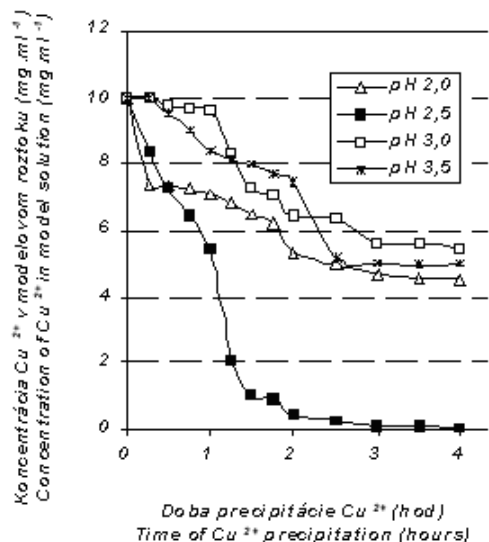
Výsledky 1. etapy študovanej metódy t.j. bakteriálnej produkcie sulfánu sú uvedené na obr. 1. Dokumentujú zníženie koncentrácie síranov po 10-12 hodinách diskontinuálnej kultivácie SRB v batch reaktore a poukazujú tak na „naštartovanie“ metabolických procesov SRB, ktorých výsledkom je produkcia sulfánu v dôsledku redukcie síranov.



Obr. 1. Zmeny koncentrácie síranov počas kultivácie síran-redukujúcich baktérií prebiehajúcej v reaktore č.1.

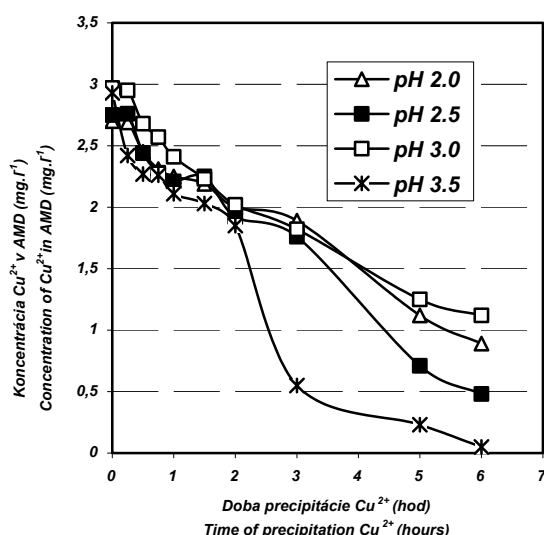
Fig. 1. Changes of the sulphates concentration during the sulphate-reducing bacteria cultivation realized into reactor No.1.

Na obr. 2. a 3. sú zaznamenané výsledky 2. etapy procesu t.j. precipitácie Cu^{2+} s bakteriálne vyprodukovaným sulfánom. Interpretujú efektívnu precipitáciu Cu^{2+} z modelového roztoku ako aj s reálnej AMD, a to v závislosti od vhodne zvoleného pH roztoku resp. banskej vody. Hodnoty pH pre precipitáciu Cu^{2+} boli určené na základe teoretických údajov o precipitácii kovov sulfánom a o súčine rozpustnosti sulfidov medi (Gažo et al., 1981).



Obr. 2. Precipitácia Cu^{2+} bakteriálne vyprodukovaným sulfánom z modelového roztoku pri rôznych hodnotách pH.

Fig. 2. Precipitation of Cu^{2+} by bacterial produced hydrogen sulphide from the model solution at different pH.



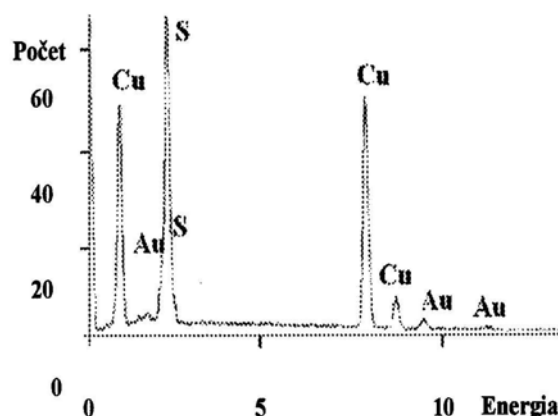
Obr. 3. Precipitácia Cu^{2+} bakteriálne vyprodukovaným sulfánom z AMD zo šachty Pech (lokality Somolník) pri rôznych hodnotách pH.

Fig. 3. Precipitation of Cu^{2+} by bacterial produced hydrogen sulphide from AMD of the shaft Pech (the locality Smolník) at different pH.

Priebeh kriviek na obr. 2 poukazuje na to, že k najefektívnejšej precipitácii Cu^{2+} z modelového roztoku, ktorá sa prejavila znížením koncentrácie Cu^{2+} z 10 mg.ml^{-1} na hodnotu $0,05 \text{ mg.ml}^{-1}$ za 3 hodiny, dochádzalo pri hodnote pH 2,5. Vizuálne bol pozorovaný vznik vločkovitých, dobre usadzovaných sa a dobre filtrovateľných hnedo-čierných zrazenín. Pri hodnotách pH 2,0, 3,0 a 3,5 bol pozorovaný len hnedo-čierny zákal modelového roztoku s malým obsahom precipitátov a dosiahlo sa iba 50 – 80% odstránenie Cu^{2+} .

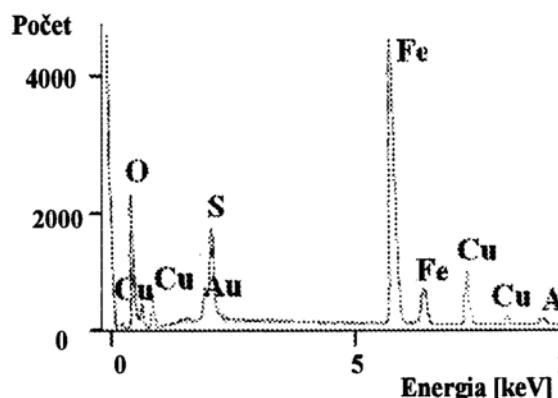
Výsledky uvedené na obr. 3 dokumentujú precipitáciu Cu^{2+} z vyššie uvedenej AMD pri rôznych hodnotách pH. Vyplývajú z nich, že pri pH 3,5, čo je pôvodné pH danej AMD, bolo dosiahnuté prakticky úplné odstránenie Cu^{2+} v priebehu 6 hodín kontinuálnym prívodom bakteriálne vyprodukovaného sulfánu. V reaktore bol pozorovaný vznik hnedo-čierných precipitátov.

Záznamy bodovej energiovo-disperznej analýzy vyprodukovaných precipitátov pri eliminácii Cu^{2+} z modelového roztoku a reálnej AMD (obr. 4 a 5) poukazujú na vznik sulfidov Cu. Obr. 5 však potvrdzuje, že v prípade AMD, dochádzalo aj k precipitácii Fe a nedosiahla sa tak selektívna precipitácia Cu.



Obr. 4. Bodová kvalitatívna energiovo-disperzná analýza precipitátov vznikajúcich pri eliminácii Cu^{2+} z modelového roztoku s bakteriálne vyprodukovaným sulfánom.

Fig. 4. EDS qualitative analysis of precipitates originating at the Cu^{2+} elimination from the model solution by bacterial produced hydrogen sulphide.



Obr. 5. Bodová kvalitatívna energiovo-disperzná analýza precipitátov vznikajúcich pri eliminácii Cu^{2+} z AMD zo šachty Pech (lokalita Smolník) bakteriálne vyprodukovaným sulfánom.

Fig. 5. EDS qualitative analysis of precipitates originating at the Cu^{2+} elimination from AMD of the shaft Pech (the locality Smolník) by bacterial produced hydrogen sulphide.

Záver

Prezentované výsledky precipitácie Cu^{2+} z modelového roztoku a z AMD zo šachty Pech (lokalita Smolník) umožňujú konštatovať, že:

- účinnosť precipitácie Cu^{2+} závisí od vhodne zvolených hodnôt pH roztokov (vôd),
- optimálne pH pre precipitáciu Cu^{2+} s bakteriálne vyprodukovaným sulfánom má v prípade modelového roztoku hodnotu 2,5, pri ktorej sa v priebehu 3 hodín dosiahlo jej úplne odstránenie,
- optimálne pH pre precipitáciu Cu^{2+} s bakteriálne vyprodukovaným sulfánom z reálnej AMD je 3,5.

Precipitáty však obsahovali okrem Cu aj Fe a nedosiahla sa tak predpokladaná selektívna precipitácia.

Nasledovné experimentálne práce budú zamerané na štúdium selektivity uvedenej metódy aplikácie SRB pri precipitácii Cu^{2+} z AMD.

Podakovanie: Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy č. 2 2106 22 grantovej agentúry VEGA, projektu č. 124 Slovensko-Českej MVTŠ, štátnej objednávky No. 51/03R 06 042 a projektu č. 11 Slovensko-Talianskej MVTŠ.

Literatúra - References

- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edition, American Public Health Association, USA, Washington D. C., 1989.
- Boonstra, J., van Lier, R., Janssen, G., Dijkman, H., Buisman, C.,J.,N.: Biological treatment of acid mine drainage. In: R. Amils, A. Ballester (eds.) *Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century*, Elsevier, Amsterdam, 1999, pp. 559-569.
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J.: Biologické čistení odpadních vod, SNTL, Praha, 1991.
- Kontopoulos, A.: Acide Mine Drainage Control. In: Castro S. H., Vergara F., Sánchez M. A. (eds.) *Effluent Treatment in the Mining Industry*, University of Concepcion- Chile, 1998, pp. 57-118.
- Kušnierová, M., Luptáková, A., Vašková, H., Jaško, V.: Biogenic hazardous factors of the old mines remainings in Smolník. In: 4th Conference on Environment and Mineral Processing, VŠB-TU, Ostrava, 1998, pp. 565-570.
- Odom, J.,M., Rivers Singleton Jr.: The Sulphate-reducing bacteria: Contemporary Perspectives, New York, Springer-Verlag, 1993.
- Postgate, J.,R.: The sulphate-reducing bacteria, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.