

Spracovanie priemyselných odpadov s obsahom síranov pomocou síran-redukujúcich baktérií

Alena Luptáková¹ a Mária Kušnierová¹

The Reclamation of Industrial Wastes Inclusive Sulphates by Sulphate-Reducing Bacteria

The objective of our study was to verify experimentally the possibility of using coal mine drainage and gypsum from the „stabilizate“ (the final product from the combustion desulphurisation) as the source of sulphate for the cultivation of SRB with the prospect of: purging of mine waste waters inclusive sulphates, recycling of desulphurisation agent (limestone) and production of elemental sulphur from hydrogen sulphide. The results confirmed the theoretical assumptions on the use of gypsum, which forms the substantial component of „stabilizate“, as the source of sulphate for sulphate-reducing bacteria, which produce hydrogen sulphide in the process of bacterial reduction of sulphates. They also showed the possibility of recycling the desulphurisation agent – limestone, as well as the realistic alternative of using „stabilizate“ in the production of elemental sulphur which still represents an important raw material needed in chemical, paper or other industries.

Key words: sulphate-reducing bacteria, sulphates, gypsum, desulphurisation

Úvod

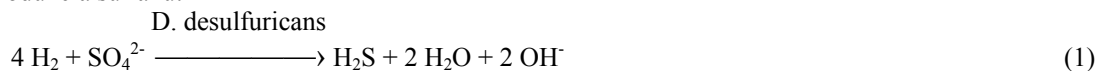
Odpad predstavuje jeden z najzávažnejších negatívnych prejavov zásahu človeka do prírody. Doterajšie skúsenosti v celosvetovom meradle poukazujú na skutočnosť, že vysokú mieru aktuálnosti pri znižovaní objemu odpadov z výroby a spotreby má ich recyklácia, t.j. ich opätovné využitie. Odpady teda nie sú len nežiaduci zdroj znečistenia, ale pri vhodnom spôsobe ich recyklácie môžu mať aj hospodársky význam, pretože mnohé odpady sú v podstate druhotným (sekundárnym) zdrojom surovín pre priemyselnú výrobu.

Medzi odpady s nízkym stupňom recyklácie je možné v súčasnosti zaradiť odpady, obsahujúce vysoké koncentrácie síranov. Typickými predstaviteľmi takýchto kvapalných odpadov sú napr. kyslé banské drenážne vody (Acid Mine Drainage - AMD), banské vody z uhoľných baní, síranové odpadové vody alebo rmuty z chemického, textilného, farmaceutického, papierenského alebo metalurgického priemyslu. Veľké objemy tuhých odpadov s vysokým obsahom síranov vznikajú pri desulfurizácii spalín zo spaľovania fosílnych palív v tepelných elektrárnach, kde sa používa ako absorpčný prostriedok vápenec – CaCO₃. Desulfurizácia spalín prebieha v absorbéri a jej výsledkom je vznik sadrovcevej suspenzie, ktorá je po úpravách spolu s inými odpadmi (klasický popol, pálené vápno, odpadová voda z odsírenia a pod.) zakomponovaná do konečného skladovaného produktu – stabilizátu.

Pre spracovanie odpadov s vysokým obsahom síranov bolo vyvinutých niekoľko rôznych fyzikálnych, fyzikálno-chemických a chemických metód. Pri dodržaní určitých podmienok môžu byť ich efektívnou alternatívou biologicko – chemické metódy. Jednou z nich je aj aplikácia bakteriálnej redukcie síranov. Je to biotechnologický proces, využívajúci základnú metabolickú vlastnosť síran-redukujúcich baktérií (SRB), ktorou je anaeróbná redukcia síranov, kde akceptorom elektrónov sú sírany a donorom elektrónov je organický substrát (laktát, malát a pod.) alebo plyný vodík (Odom et al., 1993).

Súčasná klasifikácia SRB (Castro et al., 2000) je vypracovaná na základe analýz sekvencie 16S rRNA a patria k nim rody *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobacter* a pod.

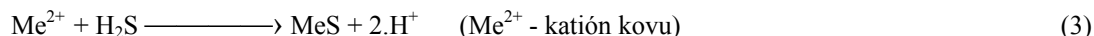
Typovým druhom SRB je *Desulfovibrio desulfuricans* (*D. desulfuricans*), ktorý je pôvodcom tak ako autotrófnej tak ako aj heterotrófnej redukcie síranov, čo popisujú rovnice (1) a (2), výsledkom ktorých je produkcia sulfánu:



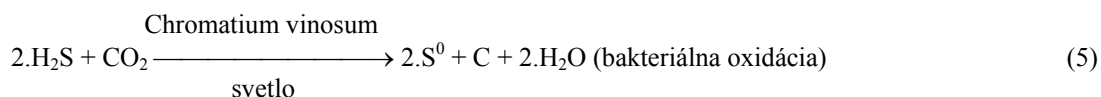
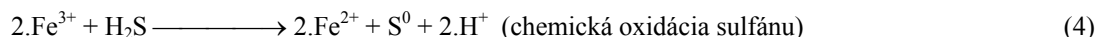
Vyššie uvedené rovnice (1) a (2) poukazujú na možnosť využitia SRB pri riešení spomínanej problematiky recyklácie kvapalných a tuhých priemyselných odpadov s obsahom síranov, pretože sírany nachádzajúce sa v nich, môžu byť utilizované SRB za vzniku sulfánu, ktorý môže byť následne použitý na:

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

- prípravu sulfidov kovov, selektívnou precipitáciou ťažkých kovov (Kontopoulos, 1998) 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, ktoré predstavujú jeden z najväčších environmentálnych problémov týkajúcich sa banskej činnosti;
- prípravu elementárnej síry, pretože bakteriálne vyprodukovaný sulfán môže byť chemicky alebo bakteriálne (Imai et al., 1986) oxidovaný na síru, čo vyjadrujú rovnice (4) a (5):



Predmetom nášho štúdia bolo experimentálne overenie možnosti využitia odpadovej banskej vody s nadlimitným obsahom síranov a odpadového sádrovca obsiahnutého v tzv. stabilizáte, teda konečnom odpadovom produkte z desulfurizácie spalín zo spaľovania fosilných palív, ako zdroja síranov pre kultiváciu SRB s prognózou:

- eliminácie síranov z banskej vody,
- recyklácie odsírovacieho prostriedku – vápenca,
- výroby elementárnej síry z bakteriálne vyprodukovaného sulfánu.

Materiál a metódy

Materiál:

Baktérie - síran-redukujúce baktérie (SRB) vyizolované metódou podľa J.Postgate (Postgate, 1984) pri použití selektívneho živného média DSM-63, zo vzorky minerálnej pitnej vody (prameň Gajdovka - lokalita Košice - sever), ktorá je hygienicky nezávadná, pramenistá, značne zapáchajúca po H₂S a s pH 7,5.

Kvapalný zdroj síranov – odpadová banská voda z bane Cígel', odobratá z vulkanitov Na-Ca bikarbonátového typu, zo 6. úseku (264029) s obsahom síranov 460mg.l⁻¹, Fe²⁺ 0,16mg.l⁻¹ a s pH 7,3.

Tuhý zdroj síranov – vzorka „stabilizátu“ z elektrárne Vojany s nasledovným zložením: 40,84 % CaSO₄, 22,70% SiO₂, 10,70% Al₂O₃, 4,26% Fe₂O₃, 3,00%, CaO, strata žíhaním 18,50%.

Živné médium pre kultiváciu SRB – tzv. DSM-63 Postgate's C médium, ale bez obsahu síranov, ktorého zloženie bolo nasledovné: K₂HPO₄ 0,5 g.l⁻¹, NH₄Cl 1 g.l⁻¹, CaCl₂.6H₂O 0,1 g.l⁻¹ MgCl₂.6H₂O 0,3 g.l⁻¹, C₃H₅O₃Na 2,0 g.l⁻¹, C₂H₃O₂SNa 0,1 g.l⁻¹ a C₆H₈O₆ 0,1 g.l⁻¹.

Roztok pre oxidáciu sulfánu - pre chemickú oxidáciu bakteriálne vyprodukovaného sulfánu, bol použitý roztok s obsahom Fe³⁺ kationov, pripravený z Fe₂(SO₄)₃. 9H₂O (stupeň čistoty p. a.) o koncentracii 8 g Fe³⁺l⁻¹.

Metódy:

Analytické metódy - koncentrácia síranov v priebehu kultivácie SRB, t.j. síranovej-redukcie, bola sledovaná nefelometricky (APHA, 1989) vo forme koloidného BaSO₄, na prístroji Spektrom 195, pri vlnovej dĺžke 420 nm. Vznik a prítomnosť sulfánu bola stanovovaná orientačnou skúškou, ktorej podstatou je reakcia Cu²⁺ kationov so sulfánom v kyslom prostredí, pri vzniku hnedého zafarbenia (vznik CuS), ktorého intenzita je úmerná množstvu sulfánu. Meranie pH bolo realizované kombinovanou sklenenou elektródou so zabudovanou (Ag/AgCl) referenčnou elektródou, ktorá bola pripojená k digitálnemu pH-metru GPRT 144AGL. Kvalitatívne chemické zloženie „stabilizátu“ pred a po aplikácii SRB bolo skúmané kvalitatívnou RTG analýzou (RTG difraktometer DRON 2.0) a bodovou energiovo-disperznou analýzou (EDS) na prístroji EDS 7200/60. Pevné vzorky boli pred EDS analýzou pokovované s Au.

Kultivácia SRB - prebiehala v hermeticky uzatvorenom reaktore, pri použití kvapalného selektívneho živného média pre rast SRB (Postgate's C médium), ale bez obsahu síranov, pri teplote 30°C, pH 7,5, s 10% inokulom SRB, za stacionárnych diskontinuálnych podmienok v anaeróbnom prostredí (inertný plyn – dusík). V prípade štúdia banskej odpadovej vody, ako zdroja síranov pre rast SRB, bol jej objem 400 ml, objem živného média 100 ml a proces prebiehal 8 dní. Pri aplikácii sádrovca zo „stabilizátu“, ako zdroja síranov pre rast SRB bol jeho návažok 20 g a objem kvapalnej fázy 500 ml (400 ml Postgate's C médium a 100 ml destilovanej vody). Po uplynutí 40 dní kultivácie SRB nasledovalo oddelenie tuhej fázy od kvapalnej filtráciou, jej vysušenie

a identifikácia zmien kvalitatívnou RTG analýzou. V priebehu všetkých experimentov bola sledovaná koncentrácia síranov, hodnoty pH, prítomnosť sulfánu a SRB. Abiotické experimenty boli realizované v rovnakých podmienkach, ale bez prítomnosti SRB.

Produkcia síry – prebiehala z bakteriálne vyprodukovaného sulfánu, chemickou oxidáciou pomocou Fe^{3+} iónov, v troch po sebe nadväzujúcich etapách, v dvoch navzájom prepojených reaktoroch:

1. etapa – mikrobiálna produkcia H_2S – t. j. kultivácia SRB, bola uskutočnená pri anaeróbných podmienkach v diskontinuálnom a hermeticky uzavretom reaktore č. 1, pri teplote $30\text{ }^\circ\text{C}$, pH 7,5, staticky a pri použití Postgate's C média, bez obsahu síranov. Ako zdroj síranov pre rast SRB bol použitý sádrovec zo „stabilizátu“.
2. etapa – produkcia síry z bakteriálne vyprodukovaného H_2S nasledovala po „naštartovaní“ bakteriálnej síranovej redukcie v reaktore č. 1, t. j. po uplynutí 3-4 dní od začiatku kultivácie SRB. Prebiehala kontinuálnym privádzaním plynnej fázy pomocou inertného plynu (dusíka) z reaktora č. 1 do reaktora č. 2, naplneného roztokom s obsahom Fe^{3+} , v ktorom dochádzalo k precipitácii síry.
3. etapa – separácia elementárnej síry filtráciou.

Výsledky a diskusia

Kultivácia síran-redukujúcich baktérií: zdroj síranov – banská voda

Po uplynutí 2-3 dní od začiatku a až do ukončenia kultivácie SRB, boli v porovnaní s abiotickou kontrolou pozorované nasledovné zmeny, poukazujúce na rast SRB:

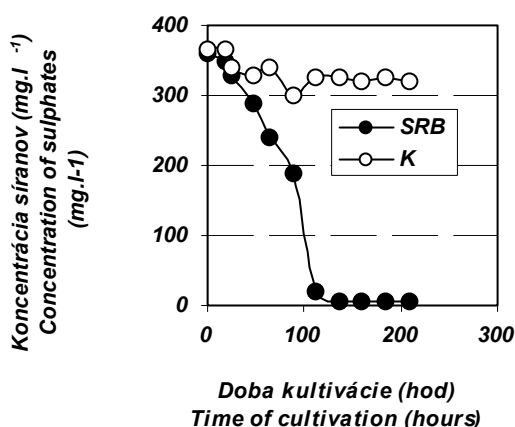
- vznik čiernych precipitátov, t. j. tvorba FeS (katióny Fe^{2+} sú zložkou skúmanej banskej vody), prebiehajúci podľa (2) a (3),
- pozitívny výsledok orientačnej skúšky prítomnosti sulfánu,
- senzorická detekcia klasického zápachu po sulfáne.

Na obr. 1 sú uvedené zmeny koncentrácie síranov v kvapalnej fáze v závislosti od doby ich eliminácie z banskej vody t. j. doby kultivácie SRB. Tieto výsledky poukazujú na 100 % účinnosť redukcie síranov pomocou SRB v porovnaní s abiotickou kontrolou.

Kultivácia síran-redukujúcich baktérií: zdroj síranov – sádrovec zo „stabilizátu“

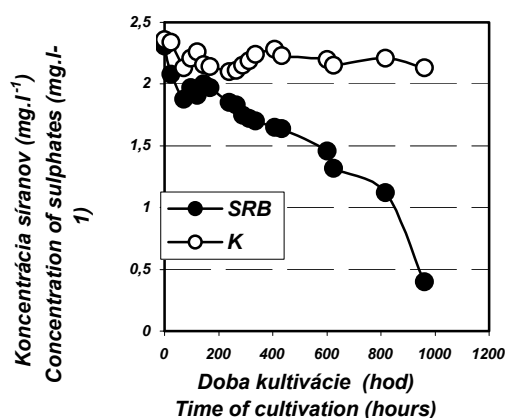
Vznik čiernych precipitátov FeS podľa rovníc (2) a (3), prítomnosť sulfánu, senzorická detekcia klasického zápachu po sulfáne a prítomnosť SRB, boli pri kultivácii SRB v reaktore pozorované po uplynutí 3-4 dní od začiatku experimentu, a dokazujú tak opäť rast SRB. Pri abiotických podmienkach tieto vyššie uvedené pozorovania neboli zaznamenané.

Zmeny koncentrácie síranov v kvapalnej fáze počas kultivácie SRB, v prítomnosti „stabilizátu“ ako zdroja síranov pre rast SRB, v priebehu 40 dní trvania experimentu, sú uvedené na obr. 2. Zaznamenané zmeny poukazujú na aktívnu účasť SRB pri redukcii síranov (uvolňovaných zo „stabilizátu“) na sulfán. V abiotickej kontrole boli zaznamenané len zanedbateľné zmeny, ktoré mohli súvisieť s prirodzenou rozpustnosťou CaSO_4 v aplikovanom živnom médiu.



Obr. 1. Zmeny koncentrácie síranov v priebehu kultivácie síran-redukujúcich baktérií. Zdroj síranov – odpadová banská voda z bane Cigel'. SRB – síran-redukujúce baktérie, K – abiotická kontrola

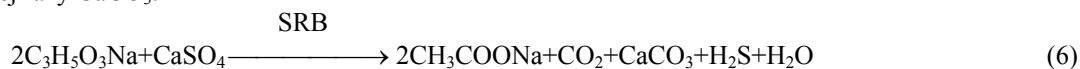
Fig. 1. Changes of the sulphates concentration during the cultivation of sulphate-reducing bacteria. The source of sulphates – mine water from the locality Cigel'. SRB – sulphate-reducing bacteria, K – abiotic control experiment



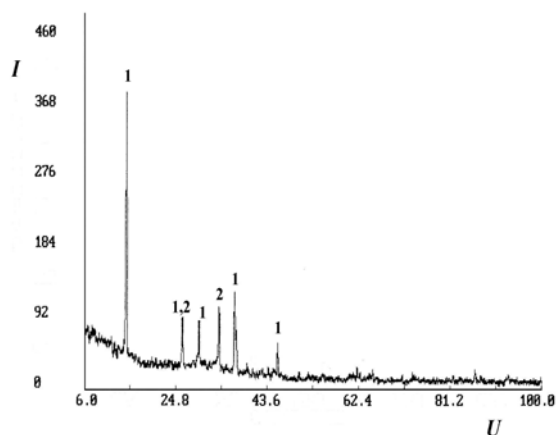
Obr. 2. Zmeny koncentrácie síranov v priebehu kultivácie síran-redukujúcich baktérií. Zdroj síranov – sádrovec zo „stabilizátu“. SRB – síran-redukujúce baktérie, K – abiotická kontrola

Fig. 2. Changes of the sulphates concentration during the cultivation of sulphate-reducing bacteria. The source of sulphates – gypsum from the „stabilizát“. SRB – sulphate-reducing bacteria, K – abiotic control experiment

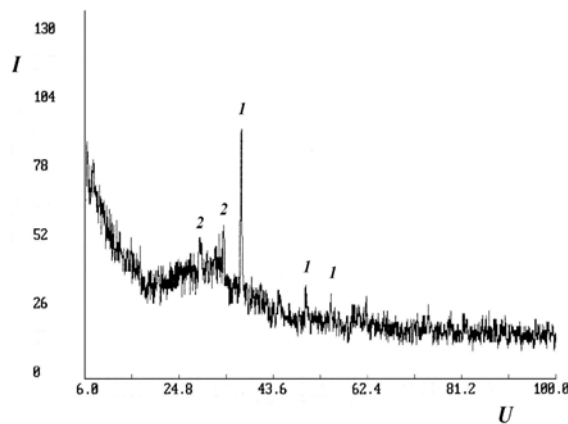
Výsledky kvalitatívnej RTG analýzy pôvodného „stabilizátu“ a bakteriálne upraveného „stabilizátu“ sú zobrazené na obr. 3. a 4., a poukazujú na jeho významné kvalitatívne zmeny, iniciované SRB. Sírany z pôvodnej majoritnej zložky „stabilizátu“ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (obr. 3), boli pravdepodobne podľa rovnice (6) zredukované prostredníctvom SRB pri vzniku sulfánu, čo potvrdzuje obr. 4., ktorý dokazuje zánik CaSO_4 a vznik novej fázy CaCO_3 .



Túto skutočnosť dokumentuje aj obr. 5, ktorý zobrazuje záznam kvalitatívnej RTG analýzy stabilizátu, po ukončení kontrolného experimentu za abiotických podmienok, pretože je zhodný s obr. 3, teda s kvalitatívnou RTG analýzou pôvodného stabilizátu.



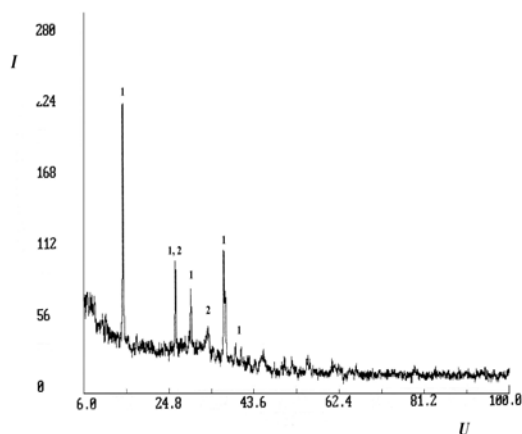
Obr. 3. Kvalitatívna RTG analýza „stabilizátu“ pred aplikáciou síran-redukujúcich baktérií; I – intenzita, U – 2-theta uhol, 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – SiO_2



Obr. 4. Kvalitatívna RTG analýza tuhej fázy vzniknutej pôsobením SRB na „stabilizát“; I – intenzita, U – 2-theta uhol, 1 – CaCO_3 , 2 – SiO_2

Fig. 3. Qualitative X-ray analysis of „stabilizate“ before the application of sulphate-reducing bacteria. I – intensity, U – 2-theta angle, 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – SiO_2

Fig. 4. Qualitative X-ray analysis of solid phase formed by the effect of SRB on the „stabilizate“. I – intensity, U – 2-theta angle, 1 – CaCO_3 , 2 – SiO_2



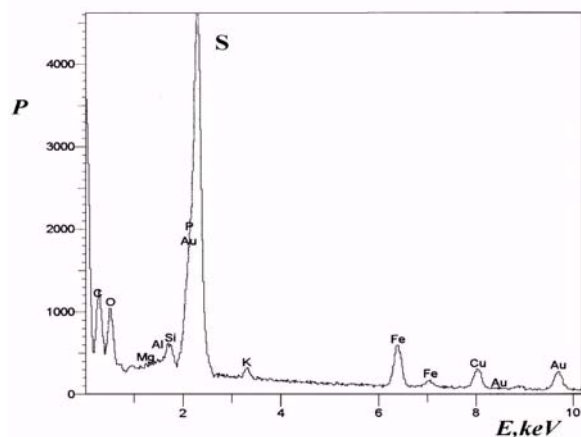
Obr. 5. Kvalitatívna RTG analýza tuhej fázy vzniknutej pri abiotických podmienkach, I – intenzita, U – 2-theta uhol, 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – SiO_2

Fig. 5. Qualitative X-ray analysis of solid phase in the abiotic control I – intensity, U – 2-theta angle, 1 – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – SiO_2

Produkcia síry

Pozitívny priebeh bakteriálnej redukcie síranov v reaktore č. 1 bol zaznamenaný po uplynutí 3 dní od začiatku kultivácie SRB. Potom nasledovala 2. etapa procesu – produkcia elementárnej síry z bakteriálne vyprodukovaného sulfánu pomocou Fe^{3+} katiónov, podľa rovnice (4):

Na obr. 6 je uvedený záznam kvalitatívnej bodovej energiovo-disperznej analýzy vznikajúcich precipitátov, ktorý dokumentuje vznik síry.



Obr. 6. Kvalitatívna bodovo energiovo-disperzná analýza precipitátov, vznikajúcich z bakteriálne vyprodukovaného sulfámu pomocou Fe^{3+} katiónov; P – počet impulzov, E – energia

Fig. 6. EDS qualitative analysis of produced precipitates from the biologically produced hydrogen sulfide by chemical oxidation with Fe^{3+} , P – impulse count, E – energy

Záver

Prezentované teoretické poznatky, ako aj experimentálne výsledky využitia síranov z banskej vody Cigeľ a sádrovca zo „stabilizátu“, ako zdroja síranov pre kultiváciu síran-redukujúcich baktérií potvrdili, že prirodzená činnosť síran-redukujúcich baktérií môže byť v princípe využitá so synergickým efektom v environmentálnych technológiách:

- čistenia priemyselných odpadových vôd s nadlimitným obsahom síranov,
- recyklácie desulfurizačného aditíva – vápenca, v spojení s výrobou elementárnej síry.

Aplikácia získaných poznatkov v reálnych podmienkach by mohla byť veľkým prínosom pre ekológiu procesov výroby elektrickej energie v tepelných elektrárnach, nakoľko by umožnila znížiť objem deponovaného stabilizátu a spotrebu desulfurizačných aditív (vápenca).

Pod'akovanie: Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy č. 2 2106 22 grantovej agentúry VEGA a v rámci riešenia projektu č. 124 Slovensko-Českej MVTS.

Literatúra - References

- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1987 17th edition, American Public Health Association, USA, Washington D. C.
- Castro, H., F., Williams, N., H., Ogram, A.: Phylogeny of Sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 31,2000, pp.1-9.
- Imai, K.: Utilization of sulphate-reducing bacteria and photolithotrophic bacteria in Biohydrometallurgy. In: *Process metallurgy*, New York, Elsevier, 1986, p. 383 – 394.
- 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.
- 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.