

TRATAMENTUL APELOR POLUATE CU METALE GRELE CU HIDROGEN SULFURAT BIOGENIC

Svetlana G. Bratkova, *Universitatea de mine și geologie, Sofia, Bulgaria*
Anatoliy T. Angelov, *Universitatea de mine și geologie, Sofia, Bulgaria*
Katerina T. Nikolova, *Universitatea de mine și geologie, Sofia, Bulgaria*
Alexandre R. Loukanov, *Universitatea de mine și geologie, Sofia, Bulgaria*

Abstract: Apele acide poluate cu Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} și Co^{2+} (fiecare a câte 10 mM) au fost tratate prin intermediul unei instalații de laborator. Instalația de laborator este alcătuită dintr-un bioreactor anaerob, un reactor chimic și un bazin de decantare. Hidrogenul sulfurat a fost obținut prin biopeliculă de bacterii reducătoare de sulfat care aderă la zeolit în bioreactorul anaerob. Bacteriile au fost cultivate pe un mediu care conține lactat ca sursă de carbon și energie. Îndepărtarea metalelor grele a fost realizată într-un reactor chimic datorită H_2S biogenic. S-a studiat efectul a ratei de încărcare a reactorului chimic asupra gradului de îndepărtare a poluanților la o rată constantă de reducere a sulfaților. Poluanții precipită într-un bazin de decantare în special sub formă de sulfiți insolubili. Datele experimentale arată că concentrația de ioni de metale grele a scăzut sub nivelul permeabil pentru apă destinat folosirii în agricultură și/sau industrie. Acest efect a fost obținut în cazul unde este acces la hidrogenul sulfurat.

CUVINTE-CHEIE: Bioreactor anaerob, reducerea sulfaților, metale grele, ape acide

INTRODUCERE

Apele reziduale acide din activitățile industriale și miniere constituie un pericol mondial pentru mediul înconjurător. Acestea sunt adesea foarte acide și de obicei sunt caracterizate de un conținut semnificativ de sulfați și metale solubile precum Zn, Fe, Cu,

TREATMENT OF WATERS POLLUTED WITH HEAVY METALS WITH BIOGENIC HYDROGEN SULPHIDE

Svetlana G. Bratkova, *University of mining and geology, Sofia, Bulgaria*
Anatoliy T. Angelov, *University of mining and geology, Sofia, Bulgaria*
Katerina T. Nikolova, *University of mining and geology, Sofia, Bulgaria*
Alexandre R. Loukanov, *University of mining and geology, Sofia, Bulgaria*

Abstract Acid waters polluted with Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Co^{2+} in equimolar concentrations (each of 10 mM) were treated by means of a laboratory installation. The laboratory installation consists of anaerobic bioreactor, chemical reactor and settler. The hydrogen sulphide was obtained through biofilm of sulphate-reducing bacteria, which is adhered to the zeolite in anaerobic bioreactor. Bacteria were cultivated on a medium containing lactate as a source of carbon and energy. The removal of the heavy metals was realized in a chemical reactor due to biogenic H_2S . It was studied the effect of volume loading rate of chemical reactor on the degree of pollutants removal at constant rate of sulphate-reduction. The pollutants precipitated in a settler mainly in the forms of relevant insoluble sulphides. The experimental data shows that the heavy metals ions concentration decreased below the permeable level for water intended for use in agriculture and/or industry. This effect was achieved in the case where hydrogen sulphide is in access.

KEY WORDS: Anaerobic bioreactor, sulphate-reduction, heavy metals, acid waters

INTRODUCTION

Acidic waste waters from industrial and mining activities constitute a worldwide environmental hazard. They are often highly acidic and typically characterized by a significant content of sulphates and soluble metals, such as Zn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cd.

Ni, Pb, Cd. Tratamentele convenționale ale acestor ape reziduale folosesc calcar pentru a precipita metalele sub formă de carbonați și hidroxizi. În ultimii ani, folosirea bacteriilor reducătoare de sulfăți (SRB) pentru a reduce sulfății și precipita metalele a fost propusă ca o alternativă pentru precipitarea hidroxidului. Schemele de tratament ale apelor reziduale solubile cu conținut de metale și sulfăți se bazează de obicei pe reactivii reducători de sulfăți dezvoltăți recent atât la nivel experimental cât și la scară completă [1-5].

Baza chimică a remedierii SRB implică o reducere a sulfăților cu mediere microbială cuplată oxidarea materiei organice (reprezentată de CH₂O):



Aceasta implică de asemenea reacția chimică a precipitării metalului (M):



Cadmiul, cuprul, fierul, plumbul, mercurul, nichelul și zincul sunt unele dintre metalele care vor precipita sub formă de sulfuri metalice. Arsenicul, antimoniul, și molibdenul formează minerale sulfurice mai complexe. Metalele precum manganul, fierul, nichelul, cuprul, zincul, cadmiul, mercurul și plumbul pot fi de asemenea îndepărtate până la un punct prin co-precipitare cu alte sulfuri metalice.

Obiectivul principal al acestui studiu este ca prin aplicarea unei scheme tehnologice adecvate, cele două procese – reducerea sulfăților microbieni și formarea de sulfuri metalice insolubile să fie divizate în reactoare separate. Mai mult, pentru a determina principalii parametri tehnologici ai reactorului anaerob cu micropeliculă fixă și eficiența îndepărtării metalelor grele la diverse rate de încărcare ale reactorului chimic.

MATERIALE ȘI METODE

Instalația de laborator pentru îndepărtarea metalelor grele din ape este dată în fig.1. Volumul geometric al reactorului

Conventional treatments of these wastewaters use lime to precipitate metals as carbonates and hydroxides. In recent years, the use of sulphate reducing bacteria (SRB) to reduce sulphate and precipitate metals has been proposed as an alternative to hydroxide precipitation. Soluble metal- and sulphate-bearing wastewater treatment schemes are usually based on sulphate-reducing reactors recently developed in both pilot and full scale [1-5].

The chemical basis of SRB remediation involves microbially-mediated sulphate reduction coupled with organic matter (represented by CH₂O) oxidation

It also involves the chemical reaction of metal (M) precipitation

Cadmium, copper, iron, lead, mercury, nickel, and zinc are some of the metals that will precipitate as metal sulphides. Arsenic, antimony, and molybdenum form more complex sulphide minerals. Metals such as manganese, iron, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead may also be removed to some extent by co-precipitation with other metal sulphides.

The main aim of this of this study is through the applying of an adequate technological scheme the two processes – microbial dissimilative sulphate-reduction and formation of insoluble metal sulphides to be divided into separate reactors. Furthermore, to determine the main technological parameters of fixed-bed biofilm anaerobic reactor and efficiency of removal of heavy metals at different volume loading rate of chemical reactor.

MATERIALS AND METHODS

The laboratory installation for heavy metals removal from waters is given in fig.1. The geometric volume of the anaerobic

anaerob (4) este 1.2 dm³ și este umplut cu 1.13 kg zeolit natural. Volumul fazei lichide din reactor este 0.67 dm³. Mediul nutritiv (6) este alimentat cu o rată de flux ajustabil în bioreactor printr-o pompă peristaltică (9). Omogenizarea în reactor se datorează fluxului ascendent realizat de o pompă de recirculare (10). Un filtru de nisip (7) este furnizat în schemă pentru a precipita particulele insolubile. H₂S (2). Volumul geometric al reactorului este 0.5 dm³. Soluția de metale grele este alimentată în reactorul chimic printr-o pompă peristaltică (8) din rezervor (1).

Pompele peristaltice cu flux ajustabile (8 și 9) sprijină ratele necesare de încărcare cu sulfați din bioreactor, alimentând reactorul chimic cu o soluție de metal greu la diferite rate de flux și furnizează timpul necesar de lucru în toate facilitățile instalației de laborator. Sulfurile insolubile au precipitat într-un bazin de decantare cu flux vertical al cărui volum este 0.85 dm³. Efluenții se acumulează într-un rezervor colector (12) cu volumul de 6 dm³. Experimentul este realizat la temperaturi care variază între 21°C și 22°C.

Mediul Postgate modificat a fost folosit pentru cultivarea SRB. Concentrația de sulfați în mediu a fost aleasă după experimente preliminare realizate în condiții de lot. Experimentele pe loturi au fost realizate în sticle de 250 ml care conțin mediu Postgate modificat cu trei concentrații diferite de sulfați – 1.0, 3.0 și 6.0 g/l. Concentrația de lactat, folosită ca sursă unică de energie, a fost 4 g/l. pH-ul inițial s-a modificat la 6.5. Sticlele au fost inoculate cu cultură mixtă îmbogățită de bacterii reducătoare de sulfat. Bacteriile au fost incubate la 30 °C.

Mediile microbiene folosite pentru cultivarea SRB într-un bioreactor anaerob au conținut apă distilată pe litru: K₂HPO₄ - 0.5g, NH₄Cl - 1.0g, Na₂SO₄ - 4.0g, CaCl₂ - 0.1g, MgSO₄.7H₂O - 8.0g, lactat de sodiu - 12.0g, extras de drojdie - 0.25g. Concentrația de sulfați din mediu este 6 g/l deoarece conținutul de carbon organic la raportul de acceptori de electroni este egal cu 0.67. pH-ul

reactor (4) is 1.2 dm³ and it is filled with 1.13 kg natural zeolite. The volume of liquid phase in the reactor is 0.67 dm³. Nutrient medium (6) is fed with adjustable flow rate into the bioreactor through a peristaltic pump (9). Homogenization in the reactor is due to upward flow performed by a recirculating pump (10). A sand filter (7) is provided in the scheme to precipitate the insoluble particles. The microbial produced H₂S contacts with the solution of heavy metals in a chemical reactor (2). The geometric volume of the reactor is 0.5 dm³. The solution of heavy metals is fed into the chemical reactor through a peristaltic pump (8) from tank (1).

Adjustable flow peristaltic pumps (8 and 9) support the necessary volume loading rates with sulphates in the bioreactor, feeding the chemical reactor with a heavy metal solution at different flow rates and provide the necessary residence time in all facilities of the laboratory installation. The insoluble sulphides precipitated in a vertical-flow settler which volume is 0.85 dm³. Effluents accumulate into collector tank (12) with volume of 6 dm³. The experiment is performed at temperatures ranging from 21°C to 22°C.

Modified Postgate medium was used for the cultivation of SRB. The sulphates concentration in the medium was chosen after preliminary experiments conducted in batch conditions. Batch experiments were carried out in 250 ml glass bottles containing modified Postgate medium with three different concentrations of sulphates – 1.0, 3.0 and 6.0 g/l. The concentration of lactate, used as sole energy source, was 4 g/l. The initial pH was adjusted to 6.5. The bottles were inoculated with mixed enriched culture of sulphate-reducing bacteria. The bacteria were incubated at 30 °C.

Microbial media used for the cultivation of SRB in anaerobic bioreactor contained per liter of distilled water: K₂HPO₄ - 0.5g, NH₄Cl - 1.0g, Na₂SO₄ - 4.0g, CaCl₂ - 0.1g, MgSO₄.7H₂O - 8.0g, sodium lactate - 12.0g, yeast extract - 0.25g. The concentration

inițial este ajustat la 6.5. Bioreactorul anaerob este inoculat cu 40 ml cultură microbială îmbogățită a bacteriilor reducătoare de sulfat. Microparticula astfel formată aderă la un zeolit natural, clinoptilolit de 2.5 - 5.0 mm mărime, luat din depozitul Beli Plast, Eastern Rhodopes, Bulgaria. Zeolitul utilizat în acest studiu are următoarea compoziție: SiO₂ - 67.96, Al₂O₃ - 11.23, Fe₂O₃ - 0.83, K₂O - 2.85, Na₂O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO₂ - 0.90. Capacitatea de schimb de cationi și cationii interschimbabili sunt respectiv: CEC – 112.75, K⁺ - 33.88, Na⁺ - 21.01, Ca²⁺ - 63.48, Mg²⁺ - 2.68. Metalele grele din soluția sintetică sunt în concentrații echimolare (fiecare a câte 10 mM) respectiv sub formă de CuSO₄.5H₂O, FeSO₄.7H₂O, NiSO₄.7H₂O, ZnSO₄.7H₂O, CdCl₂.2.5H₂O și CoCl₂ la o concentrație totală de 60 mM. pH-ul soluției este ajustat la 1.8 – 1.9 cu 1 N H₂SO₄.

Metode analitice

În unele puncte de colectare ale instalației sunt determinați parametrii pH și Eh, mV. În aceleași puncte sunt realizate măsurători spectrofotometrice ale concentrațiilor de sulfați folosind reagent BaCl₂ la o lungime de undă 420 nm și hidrogen sulfurat folosind testul Nanocolor 1-88/05.09 la o lungime de undă de 620 nm. Concentrația de metale grele a fost măsurată de ICP

of sulphates in the medium is 6 g/l as the organic carbon content to final electron acceptor ratio equals to 0.67. The initial pH is adjusted to 6.5. The anaerobic bioreactor is inoculated with 40 ml enriched microbial culture of sulphate-reducing bacteria. The so formed biofilm is adhered to a natural occurred zeolite, clinoptilolite of 2.5 - 5.0 mm size fraction, taken from Beli Plast deposit, Eastern Rhodopes, Bulgaria. Zeolite used in this study is with the following composition: SiO₂ - 67.96, Al₂O₃ - 11.23, Fe₂O₃ - 0.83, K₂O - 2.85, Na₂O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO₂ - 0.90. Cation exchange capacity and exchangeable cations are respectively: CEC – 112.75, K⁺ - 33.88, Na⁺ - 21.01, Ca²⁺ - 63.48, Mg²⁺ - 2.68. The heavy metals in the synthetic solution are in equimolar concentrations (each of 10 mM) respectively in the forms of CuSO₄.5H₂O, FeSO₄.7H₂O, NiSO₄.7H₂O, ZnSO₄.7H₂O, CdCl₂.2.5H₂O and CoCl₂ to a total concentration 60 mM. The pH of the solution is adjusted in the range of 1.8 – 1.9 with 1 N H₂SO₄.

Analytical methods

In some certain sampling points of the installation are determined the parameters pH and Eh, mV. In the same points are conducted spectrophotometrical measurements of the concentrations of sulphates using BaCl₂ reagent at a wavelength of 420 nm and of hydrogen sulphide - using a Nanocolor test 1-88/05.09 at a wavelength of 620 nm. The concentration of heavy metals was measured by ICP.

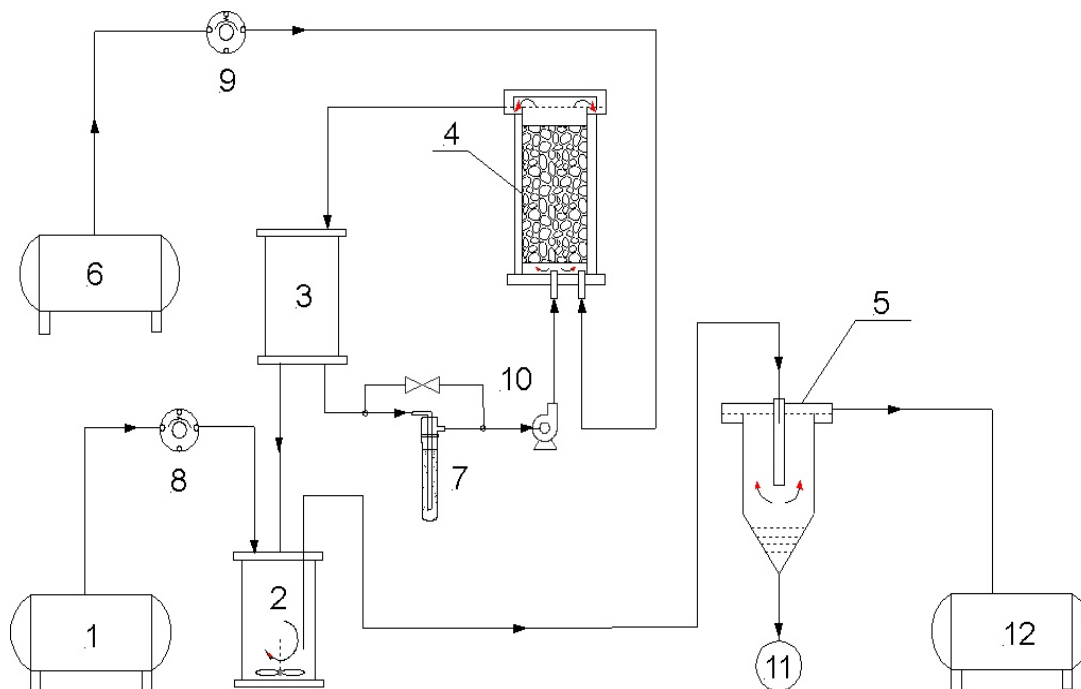


Fig.1. Diagrama schematică a instalației de laborator pentru tratamentul activ al apelor reziduale poluate cu metale grele 1 – Rezervor de soluție cu metale grele, 2 – reactor chimic, 3 – rezervor de amestecare, 4 – reactor cu micropeliculă fixată anaerobă, 5 – bazin de decantare, 6- rezervor cu mediu de nutrienți, 7- filtru de nisip, 8 și 9 – pompă peristaltică (cilindru), 10 – pompă de recirculare, 11 – nămol, 12 – rezervor de colectare

Fig.1. Schematic diagram of the laboratory installation for active treatment of wastewaters polluted with heavy metals 1 – Heavy metals solution tank, 2 – chemical reactor, 3 - mix tank, 4 - anaerobic fixed-bed biofilm reactor, 5 – settler, 6- nutrient medium tank, 7- sand filter, 8 and 9 – peristaltic (roller) pump, 10 – recirculating pump, 11 – sludge, 12 – collector tank

Bacteriile reducătoare de sulfat, facultative aerobe heterotrofe și care fermentează cu producția de gaz din faza lichidă a bioreactorului anaerob sunt numărate prin metode microbiologice standard, inclusiv acelea ale numărului cel mai probabil și unității care formează colonii pe placa cu nutrienți geloză.

Numbers of sulphate-reducing, facultative aerobic heterotrophic and fermenting sugars bacteria with gas production in the liquid phase of anaerobic bioreactor are counted through standard microbiological methods, including those of most probable number and colony-forming unit on plate with nutrient agar.

REZULTATE ȘI DISCUȚIE

RESULTS AND DISCUSSION

Efectul concentrației inițiale de sulfați asupra ratei de reducere a sulfaților bacterieni în experimentele pe loturi a fost estimat după 30 de zile de la cultivare. Datele referitoare la rata maximă și medie a procesului sunt reprezentate în Tabelul 1. Rata maximă a

The effect of initial concentration of sulphate on the rate of bacterial sulphate reduction in batch experiments was estimated after 30 days cultivation. The data about maximum and average rate of the process are represented in Table 1. The maximum rate of sulphate

reducerii de sulfat a fost calculată în timpul fazei logaritmice a creșterii bacteriene pentru toate testele, iar rata medie / pentru cultura globală. S-a descoperit că procesul de reducere a sulfatului are loc cu rata cea mai ridicată la concentrația maximă studiată a sulfatilor - 6 g / l. Concentrația cea mai scăzută a lactatului (4 g / l) nu asigură reducerea completă a sulfatilor (datele nu sunt prezentate). Din acest motiv SRB din bioreactorul anaerob a fost cultivată într-un mediu care conține sulfat 6 g/l și lactat de sodiu - 12.0 g/l.

reduction was calculated during logarithmic phase of bacterial growth for all tests, whereas the average rate – for overall cultivation. It was found that sulphate-reduction process occurs with the highest rate at the maximum studied concentration of sulphates - 6 g / l. Lowest concentration of lactate (4 g / l) did not ensure full reduction of sulphates (data is not presented). For this reason SRB in anaerobic bioreactor was cultivated on medium, containing sulphates 6 g/l and sodium lactate - 12.0 g/l.

Tablelul 1. Efectul concentrației de sulfat asupra reducerii disimilative a sulfatilor

Table 1. The effect of concentration of sulphate on dissimilatory sulphate reduction

Concentrația de sulfat, g/l	Rata maximă a reducerii sulfatilor, mg SO ₄ ²⁻ /l.d	Rata medie a reducerii sulfatilor, mg SO ₄ ²⁻ /l.d
1	175	128
3	275	133
6	615	178

Concentration of sulphate, g/l	Maximum rate of sulphate-reduction, mg SO ₄ ²⁻ /l.d	Average rate of sulphate-reduction, mg SO ₄ ²⁻ /l.d
1	175	128
3	275	133
6	615	178

Formarea unei microparticule active care conține SRB într-un reactor cu micropeliculă fixată anaerobă

Formation of active biofilm containing SRB in the anaerobic fixed-bed biofilm reactor

Aderența microparticulei active a SRB în zeolitul produs natural se realizează pentru o perioadă de trei luni. În acest scop, mediul Postgate modificat este inoculat cu cultură mixtă de SRB, folosită în experimentele pe lot menționate mai sus. Formarea de micropeliculă activă se realizează prin înlocuirea periodică repetată a 50% din faza lichidă a bioreactorului cu mediu proaspăt. Înlocuirea fazei lichide se realizează după ce concentrația de sulfat scade sub 0.2 g/l. La finalul acestei perioade începe alimentarea continuă a bioreactorului anaerob cu mediu de nutriție modificat.

The adherence of active biofilm of SRB onto the natural occurred zeolite is carried out for a period of three months. For this purpose the modified Postgate medium is inoculated with mixed SRB culture, used in above mentioned batch experiments. The formation of active biofilm is carried out through repeated periodic replacement of 50% of the liquid phase of the bioreactor with fresh medium. Replacement of the liquid phase is performed after the concentration of sulphates reduces below 0.2 g/l. In the end of this period started continuous feeding of the anaerobic bioreactor with the modified

Influența ratelor de încărcare a SO_4^{2-} (SO_4^{2-} -g/l.h) asupra ratelor de reducere a sulfaților microbieni

Influența ratei de încărcare cu sulfați asupra vitezei procesului este examinată prin bioreactorul anaerob de încărcare cu rate de flux, care asigra un timp de locuire de 108.1 - 14.5h. Valorile parametrilor tehnologici de bază pentru 6 moduri diferite după atingerea echilibrului dinamic sunt indicate în Tabelul 2. S-a stabilit că atunci când se alimentează bioreactorul anaerob cu 6 g/l sumediu de sulfați, cu creșterea ratei de încărcare crește rate de reducere a sulfaților, dar eficiența procesului este redusă. Probabil din cauza concentrațiilor ridicate de hidrogen sulfuric (aproximativ 1.34 la 1.67 g / l) activitatea SRB este limitată

Tabelul 2. Valorile parametrilor operaționali în bioreactorul anaerob

Timpul de locuire, h	Rata de încărcare, g/l.h	Concentrația sulfaților, g/l	Rata de reducere a sulfaților, mg/l.h	Eficiența reducerii sulfaților, %
108.1	0.056	0.12	54	98.0
41.4	0.145	0.49	133	91.8
24.0	0.249	1.15	202	80.8
14.5	0.413	2.10	268	65.0

Residence time, h	Volume loading rate, g/l.h	Concentration of sulphates, g/l	Rate of sulphate-reduction, mg/l.h	Sulphate-reduction efficiency, %
108.1	0.056	0.12	54	98.0
41.4	0.145	0.49	133	91.8
24.0	0.249	1.15	202	80.8
14.5	0.413	2.10	268	65.0

Informațiile referitoare la principalele grupuri fiziologice de microorganisme în faza lichidă a bioreactorului anaerob la rata de încărcare 0.145 g/l.h sunt date in Tabelul 3.

Tabelul 3. Numărul de microorganisme în faza lichidă a bioreactorului anaerob

Microorganisme	Number, cells/ml
----------------	------------------

nutrient medium.

Influence of SO_4^{2-} volume loading rates (SO_4^{2-} -g/l.h) to the rates of microbial sulphate-reduction

The influence of volume loading rate with sulphates on the speed of the process is examined through feeding anaerobic bioreactor with a flowrates, that provide a residence time in the range 108.1 - 14.5h. The values of basic technological parameters for 6 different modes after reaching dynamic equilibrium are shown in Table 2. It was determined that when feeding the anaerobic bioreactor with 6 g/l sulphates medium, with the increasing of volume loading rate enhance the rates of sulphate-reduction, but also the process efficiency reduces. Probably due to high concentrations of hydrogen sulphide (about 1.34 to 1.67 g / l) the activity of SRB is limited.

Table 2. Values of basic operational parameters in the anaerobic bioreactor

The data of number of main physiological groups of microorganisms in the liquid phase of the anaerobic bioreactor at volume loading rate 0.145 g/l.h is given in Table 3.

Table 3. Number of microorganisms in the liquid phase of the anaerobic bioreactor

Bacterii heterotrofe aerobe facultative	$2,6 \cdot 10^6 - 6,9 \cdot 10^6$
Bacterii cu zaharuri care fermentează cu producția de gaz	$2,5 \cdot 10^7 - 6,0 \cdot 10^7$
Bacterii reducătoare de sulfați, folosind lactat	$6,0 \cdot 10^7 - 1,3 \cdot 10^8$

Microorganisms	Number, cells/ml
Facultative aerobic heterotrophic bacteria	$2,6 \cdot 10^6 - 6,9 \cdot 10^6$
Fermenting sugars bacteria with gas production	$2,5 \cdot 10^7 - 6,0 \cdot 10^7$
Sulphate-reducing bacteria, using lactate	$6,0 \cdot 10^7 - 1,3 \cdot 10^8$

Influența ratelor de încărcare a metalelor grele ale reactorului chimic la îndepărtarea poluanților

Influența ratelor de încărcare a metalelor grele ale reactorului chimic asupra raportului de îndepărtare a poluanților este stabilită prin operarea instalației în patru regimuri tehnologice diferite. Pentru acestea se modifică rata de flux din reactorul chimic cu soluția de alimentare și se păstrează concentrații constante ale H₂S. În acest scop se menține o rată de flux a alimentării cu bioreactorul anaerob cu mediu de nutrienți la care rata de încărcare a sulfaților este 0.145 g/l.h. În aceste condiții, concentrația H₂S în apele curgătoare este aproximativ 1.3 to 1.7 g/l. Datele rezumate din cele 4 regimuri operaționale studiate sunt prezentate în Tabelul 4 și Figura 2.

Tabelul 4. Parametrii de bază măsurați în emisarii instalației de laborator la rate diferite de încărcare ale reactorului chimic cu metale grele

Parametru	Soluția de metale grele	Emisarul instalației de laborator la diverse rate de încărcare			
		3.25 mM/l.h	2 mM/l.h	1.65 mM/l.h	1 mM/l.h
pH	1.80 – 1.90	4.56 – 4.75	5.26- 5.90	6.37 – 6.86	7.05 – 7.65
Eh, mV	-	+ 64 - + 83	+3 - + 28	-51 - -116	-237 - -285
SO ₄ ²⁻ , g/l	3.92 – 4.07	2.53 – 2.68	2.19 – 2.23	1.98 – 2.09	1.52 – 1.69
H ₂ S, g/l	-	0	0	0	0.153 – 0.198
Cu, mg/l	614.8 – 637.3	2.11 – 2.83	1.68 – 1.76	0.08 – 1.07	<0.005
Fe, mg/l	527.9 – 530.1	61.3 – 66.2	13.7 – 15.5	15.64 – 22.12	1.08 – 1.50
Ni, mg/l	567.8 – 576.2	354.3 – 363.5	224.1 – 236.9	65.7 – 74.87	0.17 – 0.19

Influence of heavy metals volume loading rates of the chemical reactor to the removal of pollutants

Influence of heavy metals volume loading rates of the chemical reactor to the removal ratio of pollutants is established through operating the installation in 4 different technological regimes. For them is changed the flowrate in the chemical reactor with feed solution and are held a constant concentrations of incoming H₂S. For this purpose is maintained a flowrate of feeding with nutrient medium the anaerobic bioreactor at which the sulphates loading rate ranges to 0.145 g/l.h. Under these conditions the concentration of H₂S in effluent waters is at about 1.3 to 1.7 g/l. Summarized data for the removal under the 4 studied operational regimes is presented in Table 4 and Figure 2.

Table 4. Basic parameters measured in outlets of the laboratory installation at different volume loading rates of chemical reactor with heavy metals

Zn, mg/l	625.7 – 632.3	332.2 – 346.2	209.1 – 216.3	114.9 – 123.6	0.42 – 2.49
Cd, mg/l	1118 - 1127	187.6 – 192.7	187.8 – 192.3	1.54 – 1.70	0.007 – 0.01
Co, mg/l	573.1 – 586.9	199.5 – 205.1	119.3 – 134.9	17.86 – 18.89	0.03 – 0.07
Raportul de îndepărtare a metalelor grele, %		65.2 – 65.4	80.2 – 81.1	92.7 – 93.9	99.99

Parameter	Solution of heavy metals	Outlet of the laboratory installation at different volume loading rate			
		3.25 mM/l.h	2 mM/l.h	1.65 mM/l.h	1 mM/l.h
pH	1.80 – 1.90	4.56 – 4.75	5.26- 5.90	6.37 – 6.86	7.05 – 7.65
Eh, mV	-	+ 64 - + 83	+3 - + 28	-51 - -116	-237 - -285
SO ₄ ²⁻ , g/l	3.92 – 4.07	2.53 – 2.68	2.19 – 2.23	1.98 – 2.09	1.52 – 1.69
H ₂ S, g/l	-	0	0	0	0.153 – 0.198
Cu, mg/l	614.8 – 637.3	2.11 – 2.83	1.68 – 1.76	0.08 – 1.07	<0.005
Fe, mg/l	527.9 – 530.1	61.3 – 66.2	13.7 – 15.5	15.64 – 22.12	1.08 – 1.50
Ni, mg/l	567.8 – 576.2	354.3 – 363.5	224.1 – 236.9	65.7 – 74.87	0.17 – 0.19
Zn, mg/l	625.7 – 632.3	332.2 – 346.2	209.1 – 216.3	114.9 – 123.6	0.42 – 2.49
Cd, mg/l	1118 - 1127	187.6 – 192.7	187.8 – 192.3	1.54 – 1.70	0.007 – 0.01
Co, mg/l	573.1 – 586.9	199.5 – 205.1	119.3 – 134.9	17.86 – 18.89	0.03 – 0.07
Removal of heavy metals ratio, %		65.2 – 65.4	80.2 – 81.1	92.7 – 93.9	99.99

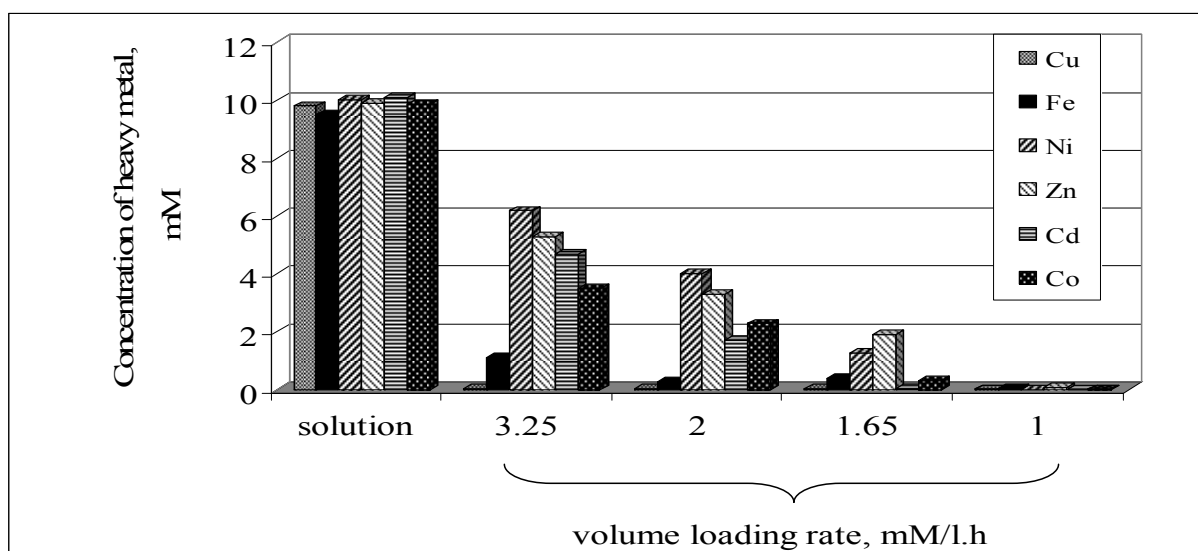


Fig. 2. Îndepărtarea ionilor de Cu, Fe, Ni, Zn, Cd și Co cu concentrații inițiale 10 mM la diverse rate de încărcare ale reactorului chimic

Fig. 2. Removal of Cu, Fe, Ni, Zn, Cd and Co ions with initial concentrations 10 mM at different volume loading rates of the chemical reactor

Datele reprezentate indică faptul că la cea mai mare rată de încărcare testată a

The represented data shows that at the highest tested volume loading rate of the chemical

reactorului chimic cu ioni ai metalelor grele, 3.25 mM/l.h, se obține o îndepărtare de numai 65.2 – 65.4 % a poluanților din apă. Reducerea ratei de încărcare a reactorului chimic cu metale grele duce la o creștere a ratei lor de îndepărtare. În cursul celei mai scăzute rate de încărcare studiate a reactorului chimic 1.0 mM/l.h se atinge îndepărtarea completă a ionilor de metale grele și a concentrațiilor lor și concentrațiile lor în fluxurile afluenților sunt sub nivelul permeabil de apă destinat pentru utilizare în agricultură și/sau industrie, adică se realizează o precipitare de 99.99% a poluanților sub formă de sulfuri insolubile. Totuși, în acest mod, concentrația de hidrogen sulfurat din reactorul chimic depășește cantitatea echimolară necesară pentru precipitarea metalelor grele cu un conținut total de 60 mM. Acest rezultat indică faptul că este necesar să se realizeze o dozare precisă a ratelor de flux în reactorul chimic și să se mențină un raport optim între concentrațiile de metale grele și acelea de sulfuri microbiene și apoi bazinul de decantare să fie alimentat cu oxigen suficient pentru a îndepărta excesul de *H₂S sub formă de sulf elementar*. Deoarece afluenții instalației conțin concentrații ridicate de sulfați este necesar să se implementeze o recirculare a fluxurilor din bazinul de decantare la bioreactorul anaerob.

CONCLUZII

În acest studiu sunt prevăzute condițiile în care într-un bioreactor anaerob umplut cu zeolit obținut natural ca substrat solid, se reușește formarea de micropeliculă activă, care conține SRB. În reactorul chimic, în care se realizează amestecul optim al fluxurilor, apele sunt tratate cu un conținut total de 60 mM de ioni de Cu, Fe, Ni, Zn, Cd și Co.

Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că prin instalația construită în acest mod se obține îndepărtarea completă a metalelor grele în bioreactorul anaerob cu o

reactor with ions of heavy metals, 3.25 mM/l.h, is achieved only 65.2 – 65.4 % removal of the pollutants from water. Reducing the volume loading rate of chemical reactor with heavy metals leads to an increase of their removal rate. In the course of the lowest investigated volume loading rate of the chemical reactor 1.0 mM/l.h is reached a complete removal of the ions of the heavy metals and their concentrations in the effluent flows are below the permeable level for water intended for use in the agriculture and/or industry, i.e. there is realized 99.99% precipitation of the pollutants in forms of insoluble sulphides. In this mode, however, the concentration of microbial produced hydrogen sulphide in chemical reactor exceeds the required equimolar quantity for precipitation of heavy metals with a total content of 60 mM. This result shows that it is necessary to perform precise dosing of flowrates into the chemical reactor and maintaining the optimal ratio between the concentrations of heavy metals and that of microbial produced sulphide and after the settler to be provided the necessary *oxidation step to remove the excess of H₂S as elemental sulphur*. Because the effluents of the installation contain high concentrations of sulphates it is necessary to implement a recirculation of flows from the settler to the anaerobic bioreactor. Changes of medium content are prevised.

CONCLUSION

In this study are provided conditions under which in the anaerobic bioreactor, filled with natural occurred zeolite as a solid substrate, is achieved formation of active biofilm, containing SRB. In chemical reactor, in which is performed optimal mixing of the flows, are treated waters with a total content of 60 mM of Cu, , Fe, Ni, Zn, Cd and Co ions.

Based on the obtained results it can be concluded that through the installation constructed that way is achieved complete

rată de încărcare a sulfatilor de 0.145 g /l.h. Atunci când alegem o rată de încărcare a reactorului chimic cu metale grele 1 mM / l.h, 99.99% se obține îndepărtarea contaminanților, dar diferența din raportul molar duce la concentrații ridicate de hidrogen sulfurat în fluxurile la ieșire. Atâta timp cât ionii de cupru formează o sulfură cu cea mai scăzută solubilitate, este posibilă precipitarea elementului de soluții polimetalice. În acest scop este necesar să se realizeze un amestec cu două etape al soluțiilor care conțin metale cu apă bogată în H₂S și prezența a două bazine de decantare în instalație.

BIBLIOGRAFIE

1. Dvorak D., Hedin R., Edenborn H., McIntire P., Tratarea apei contaminate cu metale folosind reducția de sulfati bacterieni: rezultate de la reactoarele la scară pilot, *Biotechnol. Bioeng.* 40 (5) 609–616, 1992
2. Figueroa, L., Ecologia microbiană a biosistemelor anaerobe care tratează apele afectate de minerit. Prezentat la Conferința referitoare la Tehnologia pentru Tratarea Apelor Miniere, Pittsburgh, PA, August 15-18, 2005.
3. Foucher S., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Morin D., Tratarea prin bacteriile reducătoare de sulfati din canalizarea de la mina acidă Chessy și recuperarea metalelor, *Chem. Eng. Sci.* 56 (4) 1639–1645, 2001.
4. Gaikwad, R. and Gupta, D., Revizuirea îndepărtării metalelor grele din canalizările de la minele acide, *Ecologia aplicată și cercetarea mediului înconjurător* 6(3): 81-98., 2008
5. Kaksonen A., Franzmann P., Puhakka J., Performanța și cinetica oxidării etanolului unui reactor cu pat fluidizat care reduce sulfatii în tratarea apelor reziduale cu conținut metalic, *Biodegradarea* 14 (3) 207–217, 2003

removal of heavy metals in the anaerobic bioreactor in a mode with sulphates loading rate of 0.145 g /l.h. When choosing a volume loading rate of the chemical reactor with heavy metals 1 mM / l.h, 99.99% removal of contaminants is achieved, but the difference in molar ratios leads to high concentrations of hydrogen sulphide in output flows. For as much as the copper ions form a sulphide with the lowest solubility, the selective precipitation of the element of poly-metallic solutions is possible. For this purpose it is necessary to provide a controlled two-stage mixing of solutions, containing metals, with water rich of H₂S and also a presence of two settlers in the installation.

REFERENCES

1. Dvorak D., Hedin R., Edenborn H., McIntire P., Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulphate reduction: results from pilot-scale reactors, *Biotechnol. Bioeng.* 40 (5) 609–616, 1992
2. Figueroa, L., Microbial ecology of anaerobic biosystems treating mining influenced waters. Presented at the Mine Water Treatment Technology Conference, Pittsburgh, PA, August 15-18, 2005.
3. Foucher S., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Morin D., Treatment by sulphate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery, *Chem. Eng. Sci.* 56 (4) 1639–1645, 2001.
4. Gaikwad, R. and Gupta, D., Review on removal of heavy metals from acid mine drainage, *Applied ecology and environmental research* 6(3): 81-98., 2008
5. Kaksonen A., Franzmann P., Puhakka J., Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulphate-reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater, *Biodegradation* 14 (3) 207–217, 2003