

Prace
eksperymentalne



Otrzymywanie koagulantu żelazowego metodą biologiczną z wykorzystaniem bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*

Przemysław Wiśniewski¹

Jacek Nawrocki¹

Włodzimierz Grajek²

¹Zakład Technologii Uzdatniania Wody
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Poznań

²Katedra Biotechnologii
i Mikrobiologii Żywności
Akademia Rolnicza
Poznań

1. Wprowadzenie

Koagulant żelazowy jest znanym i używanym reagentem w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. W porównaniu z koagulantem glinowym charakteryzuje się, przy porównywalnych właściwościach technologicznych (1), niższą ceną oraz nie wpływa negatywnie na zdrowie człowieka (2). Koagulant żelazowy otrzymywano dotychczas za pomocą metody chemicznej przez utlenianie siarczynu żelazowego do żelazowego chlorem lub innym utleniaczem.

Prezentowane badania mają na celu opracowanie sposobu otrzymywania koagulantu żelazowego poprzez utlenianie

Fe(II) do Fe(III) stosując metodę biologiczną z wykorzystaniem bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*. Na podkreślenie zasługuje fakt, że proces biologiczny jest bezodpadowy.

W pierwszej części prowadzonych badań (3) określono optymalny odczyn pH roztworu siarczanu żelazawego poddawanego utlenianiu jako równy 1,3. Podczas utleniania żelaza w wyższym pH na złożu zasiedlonym przez bakterie wytrącał się osad mineralny zwany jarozytem (3,4). Wpływało to niekorzystnie zarówno na intensywność procesu utleniania jak i na warunki hydrauliczne przepływu siarczanu przez bioreaktor. W pH 1,3 proces wytrącania osadu był znacznie zredukowany. Równoległe z badaniami nad utlenianiem żelaza prowadzone są prace nad opracowaniem sposobu oczyszczania złoża z osadzonego jarozytu (5).

W literaturze (6,7,8,9,10,11) można spotkać szereg doniesień dotyczących badań prowadzonych nad biologicznym utlenianiem żelaza za pomocą bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, immobilizowanych na nośniku stałym. Najczęściej opisywane są rozwiązania ze złożem nieruchomym (6,7) oraz bioreaktory rotacyjne (8). Proces utleniania żelaza za pomocą bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* jest znany i wykorzystany w skali technicznej do oczyszczania gazu ziemnego z siarkowodoru oraz przy wymywaniu jonów żelaza i innych metali z rud (6,7). Prowadzone są również badania nad odsiarczaniem węgla kamiennego.

W pracy przedstawiono wyniki z prowadzonych badań nad biologicznym utlenianiem Fe(II) do Fe(III) przy użyciu mieszanej kultury bakterii immobilizowanych na węglu aktywnym, stosując bioreaktor kolumnowy ze złożem nieruchomym (3,12).

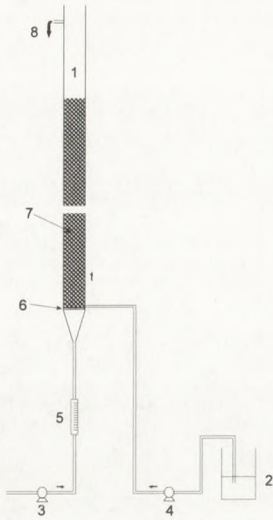
2. Metodyka

2.1. Inoculum

W badaniach stosowano kulturę mieszaną kwasolubnych bakterii żelazowych wyizolowanych z hałdy odpadowego siarczanu żelazawego. Bakterie hodowano w kolbach Erlenmeyera o pojemności 250 ml zawierających 50 ml pożywki 9K o pH 1,8 w temperaturze 25°C. Kolbki były wytrząsane przy 150 obr/min. Repasaże na świeżą pożywkę dokonywano co trzy dni, stosując 10% inoculum z poprzedniego pasażu.

2.2. Bioreaktor

Schemat ideowy używanej aparatury przedstawiono na rys. 1. Korzystano z trzech identycznych bioreaktorów zasilanych z jednej pompy perystaltycznej. Proces utleniania żelaza w roztworach o stężeniu 20g FeSO₄·7H₂O/l prowadzono w bioreaktorach laboratoryjnych o średnicy 1,5 cm i wysokości 50 cm,



Rys. 1. Schemat układu technologicznego.
 1. Reaktor. 2. Zbiornik z roztworem roboczym. 3. Aerator.
 4. Pompa perystaltyczna. 5. Rotametr. 6. Spięk ceramiczny.
 7. Złoże węgla aktywnego. 8. Wypływ.

natomiast roztwory o wyższych stężeniach utleniało w bioreaktorach o średnicy 3 cm i wysokości 60 cm. Bioreaktory wypełnione były granulowanym węglem aktywnym typu AG-2u o parametrach podanych w tab. 1. Objętość złoża w bioreaktorach mniejszych wynosiła 50 cm³, w większych 200 cm³. Do każdego bioreaktora doprowadzone było od dołu poprzez spięk ceramiczny powietrze, którego przepływ mierzono rotametrem. Powyżej spięku, który stanowi dno bioreaktora, wprowadzano współprądowo z powietrzem roztwór siarczany żelazawy za pomocą pompy perystaltycznej. Bioreaktory umieszczone były w termostacie i pracowały w temperaturze 23°C. Przeprowadzono kilkanaście cykli badawczych dla stężeń siarczany żelazawy 20, 30 i 40g FeSO₄·7H₂O/l. Dla każdego stężenia przebadano przebieg utleniania przy różnych prędkościach rozcieńczania. Wszystkie eksperymenty prowadzono bez zachowania warunków sterylnych.

TABELA 1
 PARAMETRY WĘGLA AKTYWNEGO

Właściwości	Węgiel aktywny AG-2u
masa nasypowa (g/dm ³)	480
nasiąkliwość wodna (%)	0,8
zawartość popiołu (%)	13,51
wytrzymałość mechaniczna (%)	99,2
ścieralność (%)	0,2
aktywność dynamiczna w stosunku do benzenu (min)	45,3
aktywność dynamiczna w stosunku do chlorku etylu (min)	35,2
uziarnienie (mm)	1,0-2,0

2.3. Utlenianie siarczanu żelazowego

Do badań używano siarczanu żelazowego pochodzącego z Zakładów Przemysłu Chemicznego w Policach. Siarczan rozpuszczano początkowo w wodzie destylowanej wzbogaconej o pożywkę 9K, później tylko w wodzie wodociągowej. Szybkość przepływu siarczanu żelazowego przez bioreaktor przedstawiono jako prędkość rozcieńczania. Produktywność bioreaktora przedstawiono jako ilość jonów Fe(III) uzyskaną w ciągu godziny z litra objętości roboczej bioreaktora i wyrażona była jako g/lxh.

W prowadzonych badaniach zmiennymi doświadczalnymi były:

- prędkość rozcieńczania,
- stężenie roztworu siarczanu żelazowego.

Utlenianie prowadzono przy intensywności napowietrzania 5 l/h, odczynie pH roztworu siarczanu żelazowego 1,3 i temperaturze reakcji 23°C.

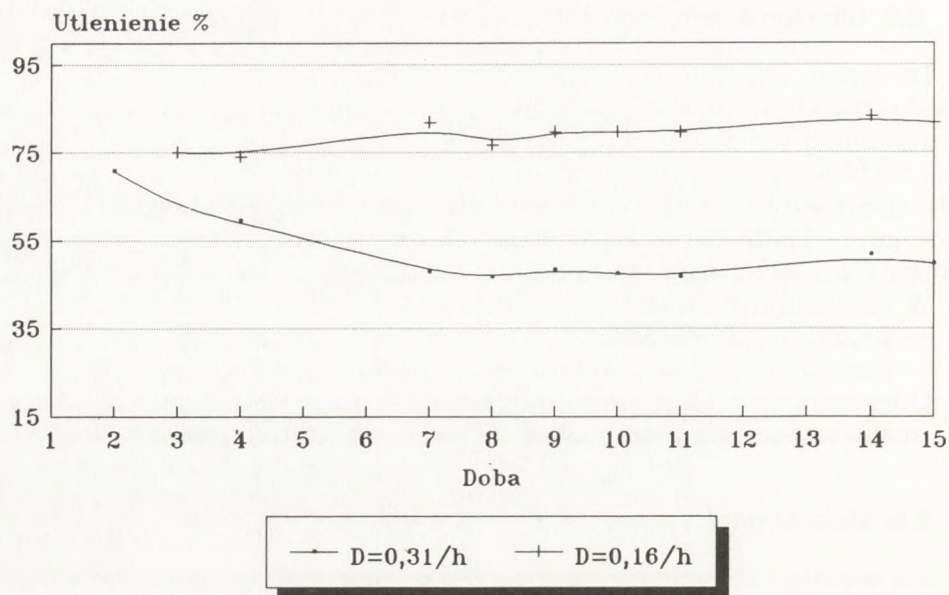
2.4. Metody analityczne

Do określenia stopnia utlenienia żelaza, stosowano metodę polegającą na wykorzystaniu nadmanganianu potasowego do miareczkowania (13). Stężenie Fe(III) obliczono z różnicy zawartości Fe(II) w roztworze przed jego wejściem do bioreaktora i po jego opuszczeniu. Stopień utlenienia żelaza wyrażono w procentach w odniesieniu do początkowej ilości jonów Fe(II).

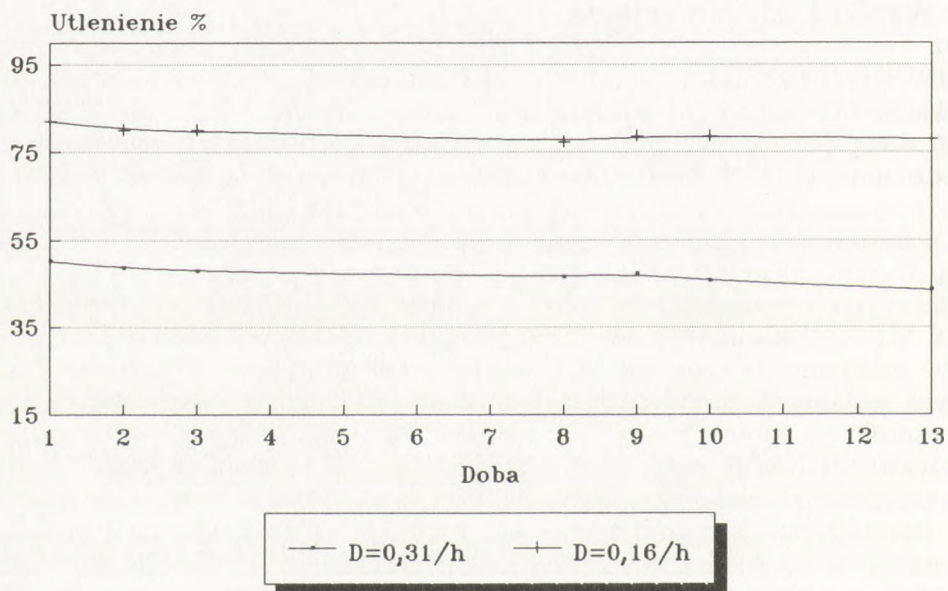
3. Wyniki i ich omówienie

W literaturze można spotkać doniesienia na temat używania wody destylowanej wzbogaconej o pożywkę 9K do rozpuszczenia siarczanu żelazowego (6,7,8,10), jak również na temat stosowania w tym celu niewzbogaconej wody podziemnej (6,9). W prezentowanych badaniach, po początkowym stosowaniu do rozpuszczania siarczanu żelazowego wody destylowanej z pożywką 9K, w pozostałych cyklach stosowano wyłącznie niewzbogaconą wodę wodociągową. Wyniki utleniania żelaza w wodzie destylowanej z pożywką 9K i siarczanu żelazowego rozpuszczonego tylko w wodzie wodociągowej przedstawiono na rys. 2 i 3. Wykazano, że stosowanie wody wodociągowej nie pogorszyło wyników utleniania żelaza i nie wpłynęło ujemnie na aktywność bakterii. W dalszych badaniach siarczan żelazowy rozpuszczano tylko w wodzie wodociągowej. Stanowiło to istotny postęp w badaniach, ponieważ konieczność stosowania pożywki 9K i wody destylowanej stawiałaby pod znakiem zapytania przyszłe wykorzystanie opracowywanej technologii w warunkach technicznych.

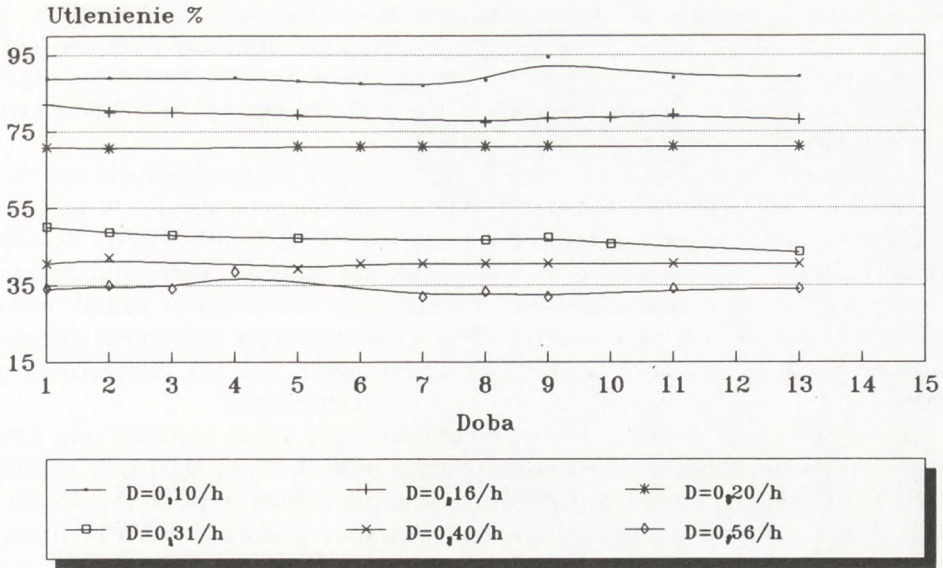
Dla stężenia siarczanu żelazowego równego 20 g/l przebadano proces utleniania w sześciu prędkościach rozcieńczenia: 0,56/h, 0,40/h, 0,30/h, 0,20/h, 0,16/h i 0,10/h. Przebieg procesu utleniania żelaza przedstawiono na rys. 4. Stwierdzono, że im mniejsza prędkość rozcieńczania, a zatem im dłuższy czas retencji, tym wyższy stopień utlenienia żelaza. Jeszcze wyraźniej



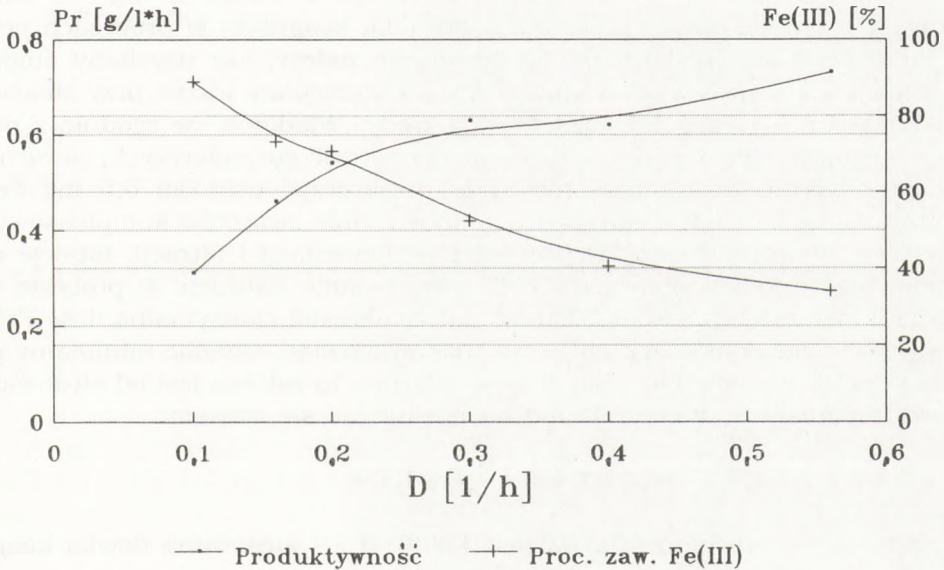
Rys. 2. Utlenianie Fe(II), (9K, woda destylowana); $T=23^{\circ}\text{C}$; $c=20\text{ g/l}$; $\text{pH } 1,3$; D — prędkość rozcieńczania, c — stężenie siarczany żelazawego.



Rys. 3. Utlenianie Fe(II), (woda wodociągowa); $T=23^{\circ}\text{C}$; $c=20\text{ g/l}$; $\text{pH } 1,3$; D — prędkość rozcieńczania, c — stężenie siarczany żelazawego.



Rys. 4. Przebieg procesu utleniania Fe(II); $T=23^{\circ}\text{C}$; $c=20\text{ g/l}$; pH 1,3; D — prędkość rozcieńczenia, c — stężenie siarczanu żelazowego.



Rys. 5. Produktywność i stężenie Fe(III) w zależności od prędkości rozcieńczenia; $c=20\text{ g/l}$.

zobrazowano to na rys. 5, na którym przedstawiono zależność stopnia utlenienia żelaza od prędkości rozcieńczania. Stopień utlenienia żelaza jest tu przedstawiony jako wartość średnia z całego cyklu. Inaczej kształtuje się produktywność procesu. Średnia produktywność dla całego cyklu rośnie ze wzrostem prędkości rozcieńczania (zob. rys. 5).

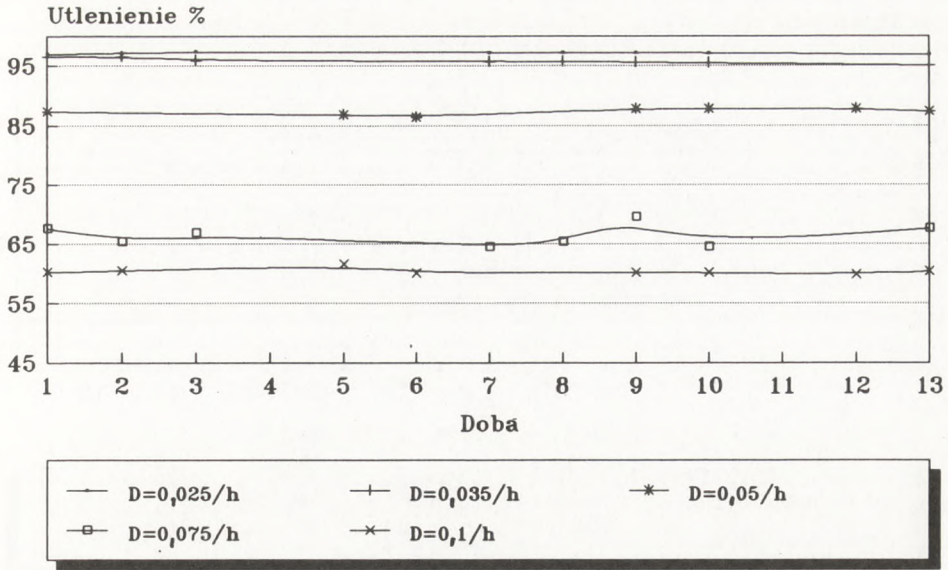
Dalsze badania prowadzone były w tych samych warunkach dla siarczanu żelazawego o stężeniu $30\text{g FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O/l}$. Badania prowadzono w pięciu cyklach stosując prędkości rozcieńczania (D) 0,10/h, 0,075/h, 0,050/h, 0,035/h i 0,025/h. Zauważyć można obniżenie stopnia utlenienia żelaza ze wzrostem prędkości rozcieńczania, a zatem ze skróceniem czasu retencji (rys. 6). Pokazano to również na rys. 7 przedstawiającym zależność utlenienia żelaza od produktywności i prędkości rozcieńczania. Tak jak poprzednio, produktywność rośnie ze wzrostem prędkości rozcieńczania.

Dla stężenia $40\text{g FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O/l}$ wykonano pięć cykli badawczych. Stosowana w nich prędkość rozcieńczania równa była 0,10/h, 0,075/h, 0,050/h, 0,025/h i 0,013/h. Przebieg procesu utleniania żelaza w poszczególnych cyklach przedstawiono na rys. 8. Zaobserwowano, podobnie jak dla niższych stężeń siarczanu żelazawego, że ze wzrostem prędkości rozcieńczania, a zatem ze zmniejszeniem czasu retencji, następuje spadek stopnia utlenienia żelaza, oraz wzrost produktywności procesu. Wyraźnie zobrazowano tę tendencję na rys. 9 przedstawiając średnie dla danych cykli wartości produktywności i stopnia utlenienia żelaza.

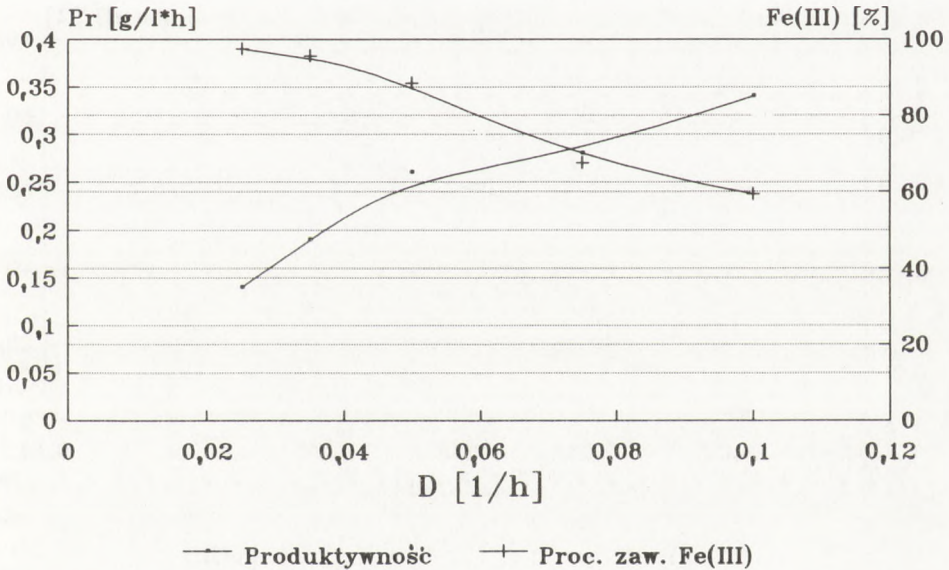
Summaryczne zestawienie otrzymanych wyników dla wszystkich, również opisanych wcześniej (1) cykli badawczych zobrazowano na rys. 10. Ukazuje on zależność stopnia utlenienia żelaza jednocześnie od prędkości rozcieńczania i stężenia utlenianego siarczanu żelazawego. Z uwagi na fakt, że otrzymany siarczan żelazowy ma zostać użyty jako koagulant w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody, ocenić należy, czy uzyskany stopień utlenienia żelaza jest wystarczający. Jest to szczególnie ważne przy stosowaniu koagulantu w procesie uzdatniania wody. Wiadomo, że zgodnie z obowiązującymi wytycznymi dla wody do picia i potrzeb gospodarczych, zawartość żelaza w wodzie uzdatnionej nie może przekroczyć wartości $0,5\text{ mg Fe/l}$. Wprowadzone do wody Fe(III) wytrąci się w formie związków kompleksowych i zostanie usunięte z wody w procesach sedymentacji i filtracji. Istnieje natomiast uzasadniona obawa, że Fe(II) nie zostanie usunięte w procesie uzdatniania i zanieczyści wodę. Dlatego należy określić maksymalną ilość Fe(II), którą może zawierać koagulant, czyli inaczej mówiąc, określić minimalny poziom Fe(III) w otrzymanym koagulancie. Wartość ta zależna jest od stosowanej dawki koagulantu. Obliczyć ją można posługując się wzorem:

$$X = \left(1 - \frac{0,5}{d}\right) \times 100\%$$

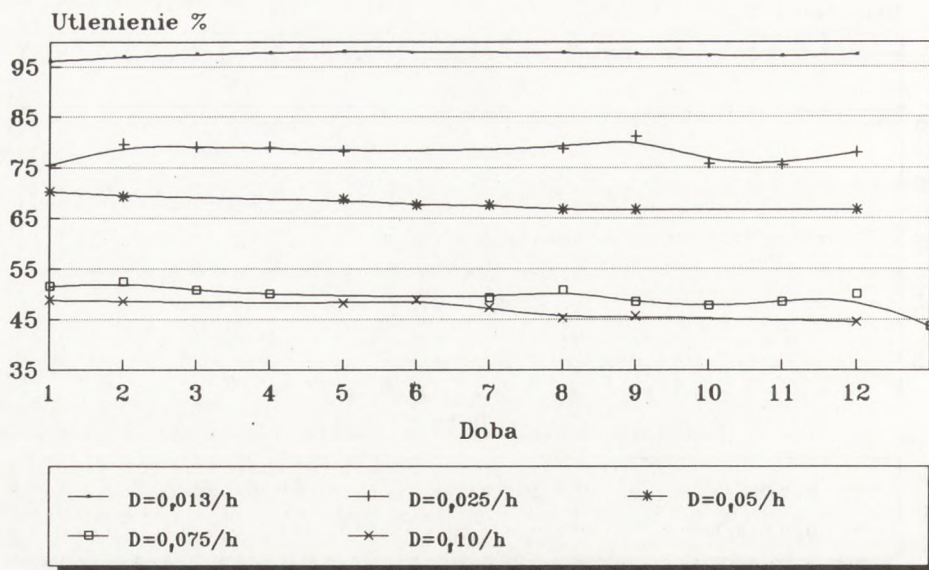
gdzie: X — procentowa zawartość Fe(III), d — stosowana dawka koagulantu.



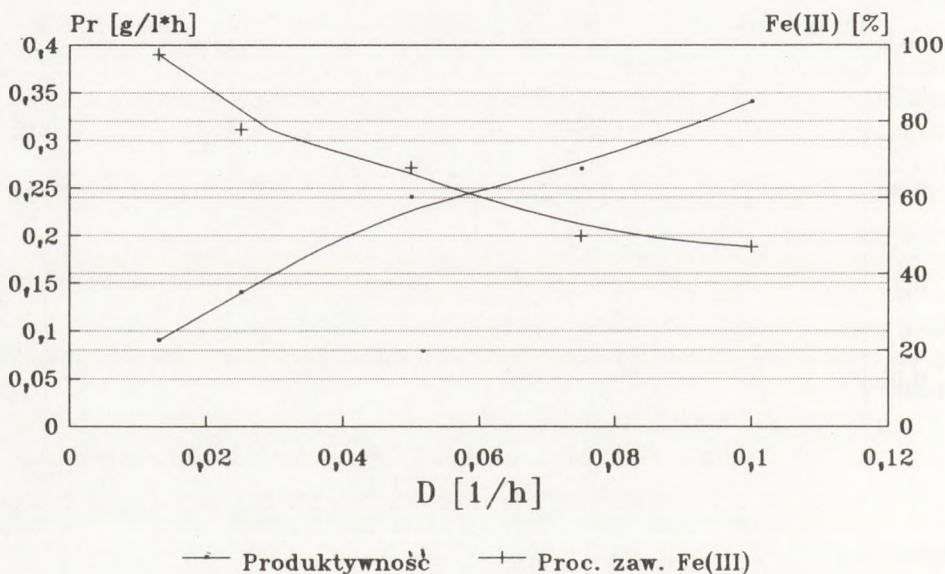
Rys. 6. Przebieg procesu utleniania Fe(II); $T=23^{\circ}\text{C}$; $c=30\text{ g/l}$; $\text{pH } 1,3$; D — prędkość rozcieńczenia, c — stężenie siarczanu żelazowego.



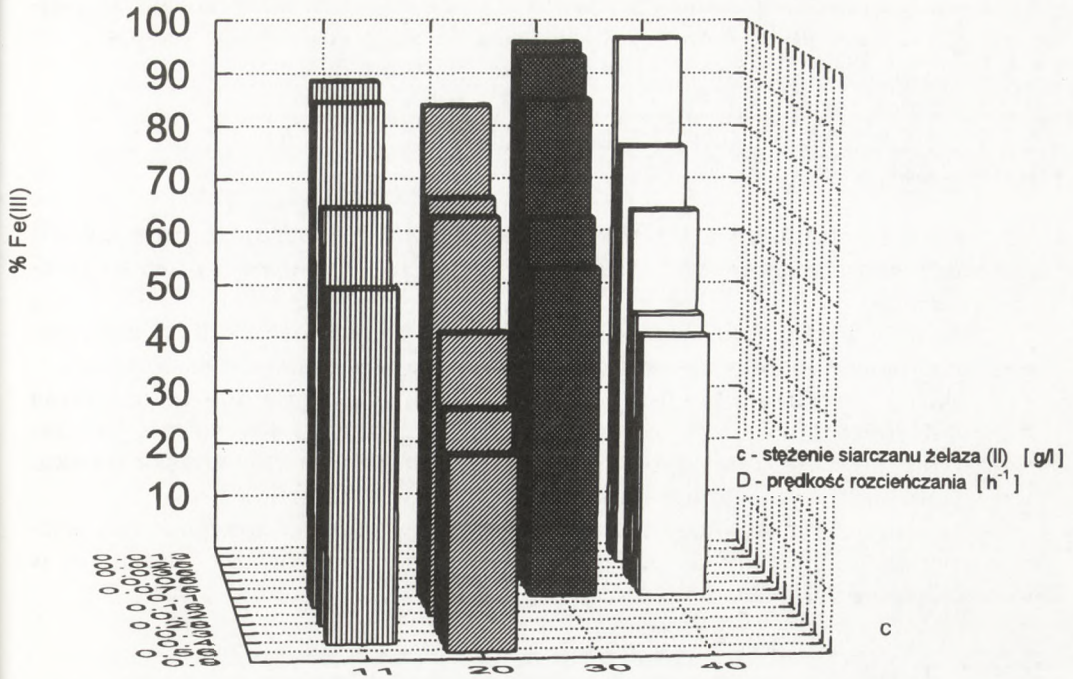
Rys. 7. Produktyność i stężenie Fe(III) w zależności od prędkości rozcieńczenia; $c=30\text{ g/l}$.



Rys. 8. Przebieg procesu utleniania Fe(II); $T=23^{\circ}\text{C}$; $c=40\text{ g/l}$; $\text{pH } 1,3$; D — prędkość rozcieńczenia, c — stężenie siarczany żelazowego.



Rys. 9. Produktywność i stężenie Fe(III) w zależności od prędkości rozcieńczenia; $c=40\text{ g/l}$.



Rys. 10. Przebieg procesu utleniania Fe w zależności od prędkości rozcieńczania i stężenia siarczanu żelaza (II).

Dla przykładu, przy dawce 5,0mg Fe/l $x = 90,0\%$
 10,0mg Fe/l $x = 95,0\%$
 15,0mg Fe/l $x = 96,7\%$
 20,0mg Fe/l $x = 97,5\%$

Stosowana dawka zależy oczywiście od jakości uzdatnianej wody. W procesie oczyszczania ścieków nie trzeba przestrzegać tak ostrych warunków. Najwyższa dopuszczalna wartość żelaza w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi wynosi 10mg Fe/l. Wynika z tego, że stężenie Fe(II) w stosowanym koagulancie może być w tym przypadku znacznie wyższe.

Porównując uzyskane wyniki utleniania żelaza z określonymi kryteriami stwierdzić można, że dla stężenia 20g FeSO₄·7H₂O maksymalny stopień utlenienia żelaza uzyskany został przy prędkości rozcieńczania 0,10/h i wyniósł około 90%. Wynika z tego, że koagulant taki mógłby zostać użyty do uzdatniania wody tylko dla dawki 5mg Fe/l.

Utleniając siarczan żelazawy o stężeniu 30 g/l uzyskano utlenienie żelaza w 95,5% i 97,5% odpowiednio dla prędkości rozcieńczania 0,035/h i 0,025/h. Takie koagulanty mogłyby być stosowane w uzdatnianiu wody odpowiednio dla dawek 10 i 20mg Fe/l.

Dla siarczanu żelazowego o stężeniu 40 g/l stopień utlenienia żelaza przy prędkości rozcieńczania 0,013/h wyniósł 97,4%. Koagulant taki można sto-

sować do uzdatniania wody dla dawki 20g Fe/l. Podkreślić należy, że najczęściej praktycznie stosowane dawki koagulantu żelazowego w procesie uzdatniania wody mieszczą się w przedziale 10-20mg Fe/l.

4. Wnioski

— Zastąpienie pożywki 9K wodą wodociągową do sporządzania roztworu siarczanu żelazowego nie wpłynęło na zmniejszenie wydajności procesu utleniania żelaza.

— Ze wzrostem prędkości rozcieńczania maleje zawartość Fe(III) w otrzymanym koagulancie, natomiast produktywność reakcji utleniania żelaza rośnie.

— Można określić minimalną zawartość Fe(III) niezbędną dla zastosowania otrzymanego koagulantu w procesie uzdatniania wody. Jej wysokość jest zależna tylko od określonej optymalnej dawki koagulantu. Im wyższa dawka, tym wyższa jest wymagana zawartość Fe(III) w koagulancie.

— Podczas używania koagulantu żelazowego w procesie oczyszczania ścieków, wymagana minimalna zawartość Fe(III) jest zdecydowanie niższa niż w procesie uzdatniania wody.

Literatura

1. Misztak B., Konopka E., (1993), *Doświadczenia ze stosowaniem koagulantu żelazowego PIX w Wodociągu Północnym. Nowoczesne metody koagulacji i strącania chemicznego w procesach oczyszczania wody i ścieków — aktualne wyniki stosowania ich w Polsce i za granicą*, Wyd. Akson s.c., Gdańsk.
2. *WHO Consultation in Removal of Organic and Inorganic Micropollutants from Drinking-water Sources*, (1987), Siofok.
3. Nawrocki J., Wiśniewski P., Grajek W., Astriab M., (1995), *Biotechnologia*, 1.
4. Grishin S. I., Bigham J. M., Tuovinen O. H., (1988), *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 3101-3106.
5. Nawrocki J., Wiśniewski P., Grajek W., (1994), Zgłoszenie patentowe P-305463.
6. Grishin S. I., Tuovinen O. H., (1988), *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 3092-3100.
7. Armenita H., Webb C., (1992), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36, 697-700.
8. Nakamura K., Noike T., Matsumoto J., (1986), *Wat. Res.*, 20, 73-77.
9. Ahonen L., Tuovinen O. H., (1989), *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 312-316.
10. Kang S., Sproull R. D., (1991), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28/29, 907-915.
11. Ahonen L., Tuovinen O. H., (1991), *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 138-145.
12. Nawrocki J., Wiśniewski P., Grajek W., Biłozor S., (1994), Zgłoszenie patentowe P-305464.
13. Lipiec T., Szmaj Z., (1972), *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa.

Biological method of Ferric sulphate coagulant production with *Thiobacillus ferrooxidans*

Summary

A packed-bed bioreactor with activated-carbon particles as a carrier matrix material inoculated with *Thiobacillus ferrooxidans* was operated at a pH 1.30 to convert ferrous sulfate to ferric sulfate. The experimental variables were dilution rate, medium composition and Fe(II) ion concentration. The reactors were operated within a dilution rate range of 0.013 to 0.560/h and within a ferrous sulfate concentration range of 20 to 40 g/l. The aeration rate was 5-7 l/h.

It was showed that replacement of the 9K medium with tap water had no negative effect on iron oxidation process.

Key words:

Thiobacillus ferrooxidans, ferrous oxidation, coagulant.

Adres dla korespondencji:

Jacek Nawrocki, Zakład Technologii Uzdatniania Wody,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Michała Drzymały 24,
60-613 Poznań.