

Andrzej Jędrzak *

9. TEORETYCZNE PODSTAWY MOŻLIWOŚCI ODNOWY WÓD KWAŚNYCH

Streszczenie

Odnowę wód zbiorników acidotroficznych można osiągnąć przez neutralizację chemiczną kwaśnych składników wody związkami zasadowymi lub przez biochemiczną redukcję siarczanów (do siarkowodoru) związkami organicznymi.

Zobojętnienie wód kwaśnych zachodzi również drogą naturalnych procesów oksydacyjno-redukcyjnych oraz wymiany składników chemicznych pomiędzy wodą a osadami dennymi i atmosferą.

Przedstawiono przebieg reakcji w procesach neutralizacji chemicznej i biologicznej (redukcji siarczanów) wód kwaśnych oraz zobojętniania tych wód w warunkach naturalnych.

Przeprowadzono badania zobojętniania wód kwaśnych metodami chemicznymi (wprowadzenie zasad) i biologicznymi (wprowadzenie substancji organicznych). Wyznaczono wielkości dawek (NaOH, i Ca(OH)₂) potrzebnych do zobojętnienia wód dwóch zbiorników; nr 45 (3,0 pH) i nr 54 (2,27 pH).

1. Wstęp

Na obszarze „pojezierza antropogenicznego” w rejonie Tuplice-Łęknica znajduje się ponad 100 zbiorników o łącznej powierzchni ponad 150 ha. Skład chemiczny około 50% zbiorników różni się znacznie od przeciętnego składu chemicznego wód jeziornych w naszym kraju.

* prof. dr hab. inż. Andrzej JĘDRZAK - Politechnika Zielonogórska

Wykazują one bardzo niski odczyn (2,8 - 3,5 pH), potencjał redoks (Eh) wyższy niż 600 mV oraz zawierają znaczne ilości siarczanów i żelaza (Solski, Jędrzak 1988). Udział siarczanów w wodach zbiorników acidotroficznycych wyrażony w procentach milivali anionów wynosił ponad 80 a ich stężenie w warstwach powierzchniowych wahało się od 101 do 1260 mg SO₄/dm³. Udział jonów żelaza w procentach miliwalei kationów przekraczał w wodach niektórych zbiorników 10 zaś, ich stężenie w warstwach powierzchniowych mieściło się w przedziale od kilku do 182 mg Fe/dm³. W profilach pionowych stężenia siarczanów i żelaza rosły wraz z głębokością. Maksymalne wartości tych składników oznaczono w wodach warstwy przydennej zbiornika 54: C_{SO₄} - 3960 mg/dm³, C_{Fe(II)} - 896 mg/dm³ (Solski, Jędrzak 1991). Taki skład chemiczny wód zbiorników acidotroficznycych wywołany został przez złożone procesy rozkładu pirytu, które doprowadziły do wytworzenia kwasu siarkowego i siarczanu żelaza (Solski, Jędrzak 1991).

Brak w tym rejonie jezior naturalnych był przyczyną podejmowania prób gospodarczego wykorzystania wód zbiorników pojezierza antropogenicznego, które są najczęściej położone w trudno dostępnym terenie. Usiłowano np. wprowadzić ryby do trzech zbiorników, co zakończyło się powodzeniem tylko w jednym przypadku, inne są wykorzystywane jako „dzikie” kąpieliska, odbiorniki ścieków, źródła wody do celów przeciwpożarowych itp. (Matejczuk 1986).

O ile wykorzystanie wód zbiorników powyroboiskowych o składzie zbliżonym do naturalnego jest możliwe mimo dużych trudności (z powodu niewłaściwego uformowania ich mis oraz otwartych i niestabilnych brzegów), to w przypadku zbiorników acidotroficznycych, podstawowym problemem wykluczającym gospodarcze wykorzystanie wód, jest ich skład chemiczny a przede wszystkim bardzo niski odczyn wody.

Odnowa zbiorników acidotroficznycych polega na zmianie równowagi kwasowo-węglowej wód w kierunku zwiększania ich zasadowości. Można to osiągnąć poprzez neutralizację chemiczną kwaśnych składników wód związkami zasadowymi lub intensyfikację procesu biochemicznej redukcji siarczanów związkami organicznymi. Wzrost zasadowości wód zbiorników acidotroficznycych następuje również w wyniku przebiegu w nich naturalnych reakcji oksydacyjno-redukcyjnych oraz procesów wymiany składników chemicznych między osadami

dennymi, skałami i atmosferą. Tą drogą wytworzona została zasadowość wód części zbiorników pojezierza, które wykazują obecnie skład chemiczny zbliżony do naturalnego. Procesy te przebiegają jednak bardzo wolno. Naturalne odtworzenie zasadowości wód zbiorników acidotroficznycy będzie prawdopodobnie wymagało przynajmniej kilkudziesięciu lat.

W związku z powyższym podjęto badania nad możliwością przyspieszenia procesu zobojętniania wód zbiorników acidotroficznycy w celu szerszego gospodarczego ich wykorzystania.

2. Neutralizacja chemiczna wód

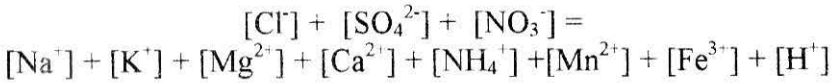
Zobojętnianie wód o odczynie kwaśnym można prowadzić przez mieszanie ich z roztworami silnie zasadowymi lub filtrację przez złoża zasadowe. Do neutralizacji wód kwaśnych stosuje się najczęściej:

- NaOH - w postaci roztworu o stężeniu 20-30%,
- Ca(OH)₂ - w postaci zawiesiny (mleka wapiennego) o stężeniu 5-15%,
- Na₂CO₃ - w postaci roztworu,
- CaCO₃ - w postaci złoża ziarnistego,
- MgO - w postaci złoża granulatu.

Zdolność wody do zobojętniania dodawanych do niej silnych zasad definiowana jest jako kwasowość. Jest ona wywoływana obecnością w wodzie zdysocjonowanych kwasów, zarówno mocnych jak i słabych oraz soli słabych zasad, ulegających hydrolizie. Rozróżnia się kwasowość ogólną, wywoływaną obecnością silnych i słabych kwasów oraz wolnego dwutlenku węgla i kwasowość mineralną, związaną tylko z obecnością silnie zdysocjonowanych kwasów mineralnych. Kwasowość ogólną wód zbiorników acidotroficznycy pojezierza antropogenicznego można opisać równaniem:

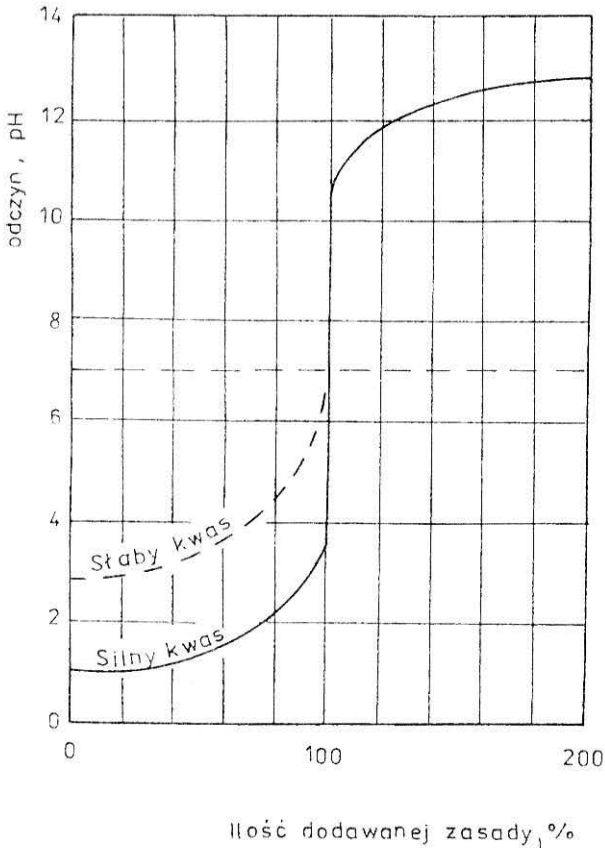
$$K = [H^+] + [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] + [NH_4^+]$$

lub uwzględniając warunek elektroobojętności roztworu (dla wód o odczynie niższym niż 4,3 pH):



równaniem:

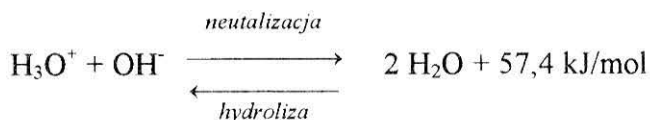
$$K = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - [\text{Mg}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}] - \text{Mn}^{2+}$$



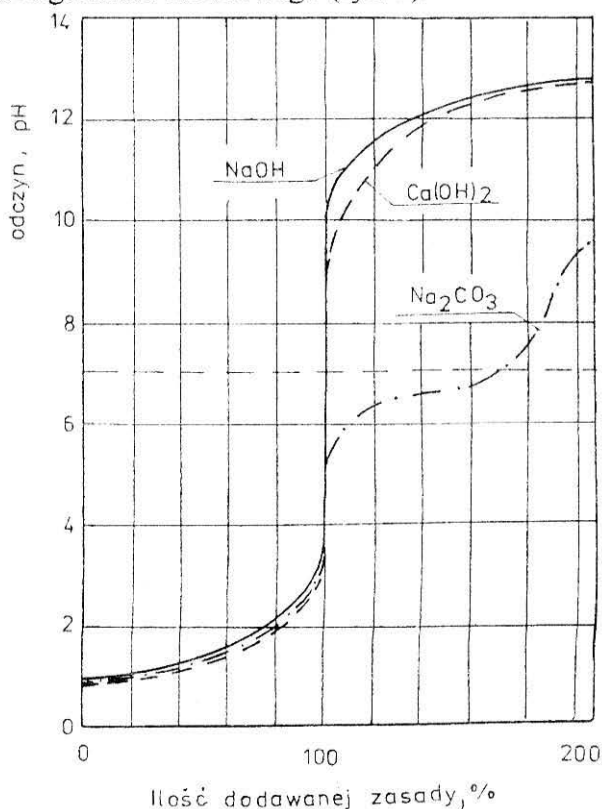
Rys. 1. Zmiany odczynu wód pod wpływem czynnika neutralizacyjnego

Stężenia jonów wyrażono w mval/dm^3 . W bilansie uwzględniono jedynie jony, występujące w wodach zbiorników acidotroficznym, w ilościach znaczących.

Reakcja neutralizacji jonów wodorowych, pochodzących od całkowicie zdysocjonowanych silnych kwasów za pomocą silnych zasad przebiega praktycznie całkowicie, według równania:

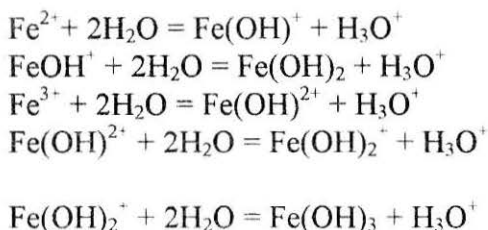


Przebieg neutralizacji słabych kwasów jest zróżnicowany i daje w wyniku inny przebieg zmian wartości odczynu niż w przypadku silnych kwasów. Zmiany pH w pobliżu odczynu obojętnego są mniej ważne, ponieważ kwasy te wykazują zdolności buforowe (rys.1), i zależą od rodzaju użytego regeneratu zasadowego (rys. 2).

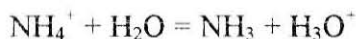


Rys. 2. Przebieg krzywych neutralizacji silnego kwasu roztworem NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i Na_2CO_3

Proces neutralizacji jonów żelaza II i żelaza III przebiega stopniowo z utworzeniem hydroksykompleksów i silnego kwasu zgodnie z reakcjami:



Podobnie z wodą reagują jony kwasu NH_4^+ , wytwarzając silny kwas, który wymaga zobojętnienia:

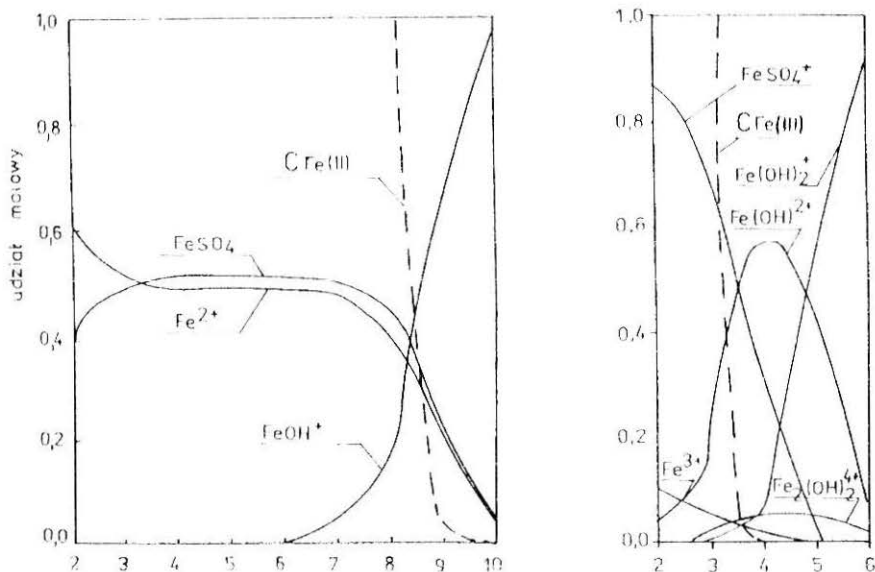


Wzrost odczynu wody w procesie neutralizacji powoduje zmiany udziałów poszczególnych form żelaza II i żelaza III obecnych w wodzie, prowadząc w konsekwencji do ich wytrącenia w postaci wodorotlenków (rys.3). Jony żelaza III, występujące w warstwach natlenionych (powierzchniowych zbiorników acidotroficznym, będą wytrącać się prawie całkowicie już przy odczynie wód niższym niż 4,3 pH (rys.3). Natomiast żelazo II może teoretycznie pozostawać w formie jonowej nawet przy odczynie wód około 8 pH. W rzeczywistości jednak zmniejszenie stężenia jonów żelaza II będzie następować już przy najniższych wartościach pH, w związku ze wzrostem szybkości utleniania jonów żelaza II do żelaza III, w miarę podwyższania odczynu wód. Proces utleniania żelaza w wodach kwaśnych może przebiegać jedynie przy udziale bakterii, praktycznie nie przebiega na drodze chemicznej. W miarę wzrostu odczynu szybkość utleniania żelaza II tlenem cząstkowym rośnie. Przykładowo czas połowicznej przemiany w czystym roztworze siarczanu żelazawego, przy ciśnieniu parcjnym tlenu 21,3 kPa, w temperaturze 25°C, w zależności od odczynu roztworu wynosi:

- 5 pH - około miesiąca,
- 6 pH - ponad 6 godzin,
- 7 pH - około 4 minuty.

Najlepszym reagentem zasadowym do neutralizacji roztworów kwaśnych jest ług sodowy. Zaletami przemawiającymi za jego stosowaniem są:

- dobra rozpuszczalność,
- duża szybkość reakcji,
- łatwość dawkowania.



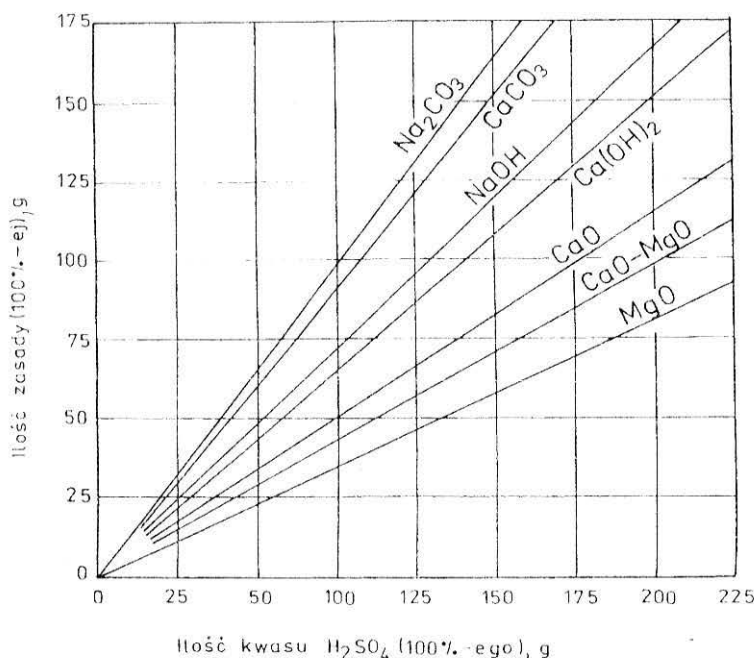
Rys.3. Wpływ odczynu pH wód

na molowe udziały kompleksów żelaza (II) i żelaza (III) na tle rozpuszczalności ich wodorotlenków: temperatura - 25°C, początkowe stężenia $C_{Fe(II)}$ i $C_{Fe(III)}$ - 100 mg·dm⁻³, CSO_4 - 1500 mg·dm⁻³, siła jonowa roztworu I - 0,043

Zasadniczą wadą eliminującą możliwość jego stosowania do neutralizacji dużych ilości wód kwaśnych, jest jego koszt. W przypadku neutralizacji wód zbiorników acidotroficznycy praktyczne znaczenie mogą mieć jedynie zasadowe związki wapnia lub ewentualnie magnezu, które są kilkakrotnie tańsze od ługu sodowego. Proces neutralizacji może być prowadzony w sposób okresowy lub ciągły, dawkując do wód reagenty w postaci roztworów, bądź w formie stałej. Równoważne ilości zasad stosowanych do neutralizacji kwasu siarkowego przedstawiono na rys.4.

Zastosowanie do neutralizacji żelazianych wód siarczanowych dużych ilości związków wapnia może prowadzić do wytrącenia się oprócz

wodorotlenków żelaza II i żelaza III również siarczaniu wapnia. Na rys. 5 przedstawiono krzywą równowagową wytrącenia siarczynu wapnia w wodach zbiorników acidotroficznycych w temperaturze 25°C.



Rys.4. Równoważne ilości zasad do neutralizacji kwasu siarkowego

W celu prześledzenia procesu neutralizacji wód zbiorników acidotroficznycych, przeprowadzono badania laboratoryjne z powierzchniowymi próbkami wód dwóch zbiorników:

- nr 54, najmłodszy (powstał w roku 1973), o silnie kwaśnym odczynie (2,27 pH), i wysokiej mineralizacji (C_{CO_4} - 1260 mg/dm³, $C_{Fe\ og}$ - 123 mg/dm³),
- nr 45 (powstał w roku 1945) o silnie kwaśnym odczynie (3,0 pH) i średniej mineralizacji (C_{SO_4} - 182 mg/dm³, $C_{Fe\ og}$ - 20,2 mg/dm³).

Wody neutralizowano wodorotlenkiem sodu i wapnia. Po wprowadzeniu określonych dawek reagentów i wymieszaniu, roztwory pozostawiono na okres 4 godzin w celu zapewnienia całkowitej

sedymentacji osadów. W cieczy nadosadowej oznaczono: odczyn, żelazo (II), żelazo (III), siarczany, sól i wapń (tabela I).

Zobojętnianie wód zbiornika nr 54, bardziej kwaśnych i zawierających większe ilości żelaza niż wody zbiornika nr 45, wymagało kilkakrotnie większych dawek substancji zasadowych. Ilości wodorotlenku wapnia, zapewniające uzyskanie podobnych efektów zobojętniania jak w przypadku stosowania wodorotlenku sodu, były o około 5% wyższe.

Zgodnie z przewidywaniami żelazo (III) wytrącało się praktycznie całkowicie po osiągnięciu odczynu wód około 4 pH (rys.3). Podobnie stężenie jonów żelaza (II) zmniejszało się przy wzroście odczynu wód już powyżej 3,5 pH i w wodach o odczynie zbliżonym do obojętnego ich stężenie było niższe niż 0,1 mg Fe/dm³.

Neutralizacja wód związkami zasadowymi wapnia i sodu ma nieznaczny wpływ na stężenie siarczanów w wodach. W wodach zbiornika nr 45 ilość siarczanów utrzymywała się praktycznie na stałym poziomie (w granicach błędu pomiaru) natomiast w wodach zbiornika nr 54 stężenie siarczanów nieznacznie, ale wyraźnie zmieniało się ze wzrostem ich odczynu. W wodach tych iloczyn aktywności jonów siarczanowych i wapniowych był niższy niż rozpuszczalność siarczanu wapnia, stąd wytrącanie gipsu nie mogło przebiegać. Zmniejszenie stężenia siarczanów zostało prawdopodobnie spowodowane przez sorbowanie ich na powierzchni kłaczków osadu wodorotlenku żelaza II, wytrącającego się z tych wód w dużych ilościach. Mimo, że w przeprowadzonych laboratoryjnych badaniach neutralizacji wód zbiornika nr 54 siarczan wapnia nie mógł się wytrącać (badano wody z warstwy powierzchniowej zbiornika, w których stężenia siarczanów i żelaza są znacznie niższe niż w warstwach głębszych), jest to jedyny zbiornik, w którym proces ten może przebiegać w warunkach naturalnych (rys. 5).

W oparciu o wyniki przeprowadzonych laboratoryjnych badań neutralizacji wód oraz wyniki badań składu chemicznego w profilach pionowych zbiorników acidotroficznycy „pojezierza antropogenicznego” (Solski, Jędrzak, 1991) oszacowano średnią kwasowość wód zbiorników oraz teoretyczne dawki wodorotlenku sodu i wapnia w przeliczeniu na CaO (Tabela I). Jak widać dla większości zbiorników acidotroficznycy „pojezierza antropogenicznego” zapotrzebowanie wodorotlenku sodu wyniesie od 130 do 320 mg NaOH/dm³ i odpowiednio reagentów wapniowych od 100 do 250 CaO/dm³. Najniższych dawek wymagają

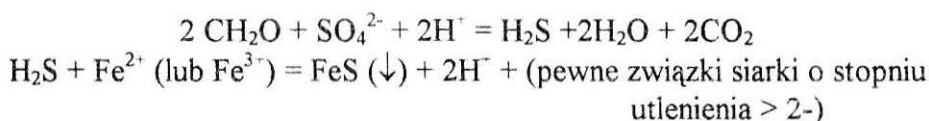
Tabela II

Średnie wartości kwasowości ogólnej wód
zbiorników acidotroficznycych oraz teoretyczne dawki
wodorotlenku sodu i wapnia

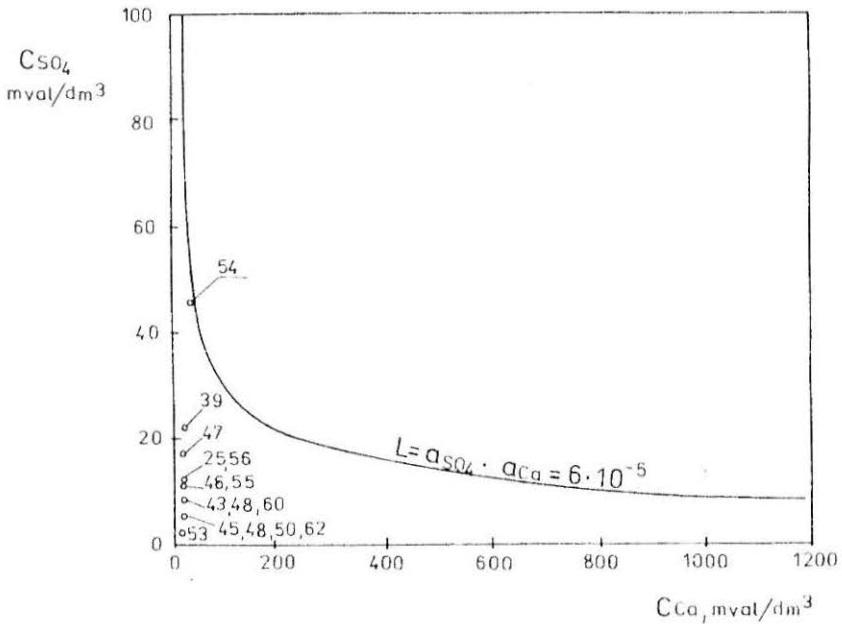
Nr zbiornika	Kwasowość ogólna mval/dm ³	Wielkość dawki	
		NaOH mg/dm ³	CaO mg/dm ³
25	8,0	320	237
38	14,1	560	435
43	4,0	160	118
45	2,2	88	65
46	5,9	236	175
47	12,0	480	370
48	7,0	280	208
49	5,5	220	163
50	4,0	160	119
53	1,4	56	42
54	30,0	1200	1008
55	3,3	132	98
58	4,5	180	134
60	5,0	200	148
62	4,3	172	128

3. Biologiczna redukcja siarczanów

W wodach pozbawionych tlenu, a więc przy niskim potencjale redoks i w obecności siarczanów mogą rozwijać się bakterie redukujące siarczany. Bakterie te (np. *Desulfovibrio desulfuricans*) utleniają substancję organiczną i redukują siarczany do siarczków, które reagując z powszechnie występującymi w wodach jonami żelazowymi powodują wytrącanie FeS lub FeS₂ zgodnie z reakcjami (Carignan 1988):



Warunkami niezbędnymi do przebiegu procesów redukcji siarczanów w wodach kwaśnych są: bardzo niski potencjał redoks od -150 do 200 mV oraz obecność organicznych substancji stanowiących źródło energii i węgla dla heterotroficznych, beztlenowych bakterii.

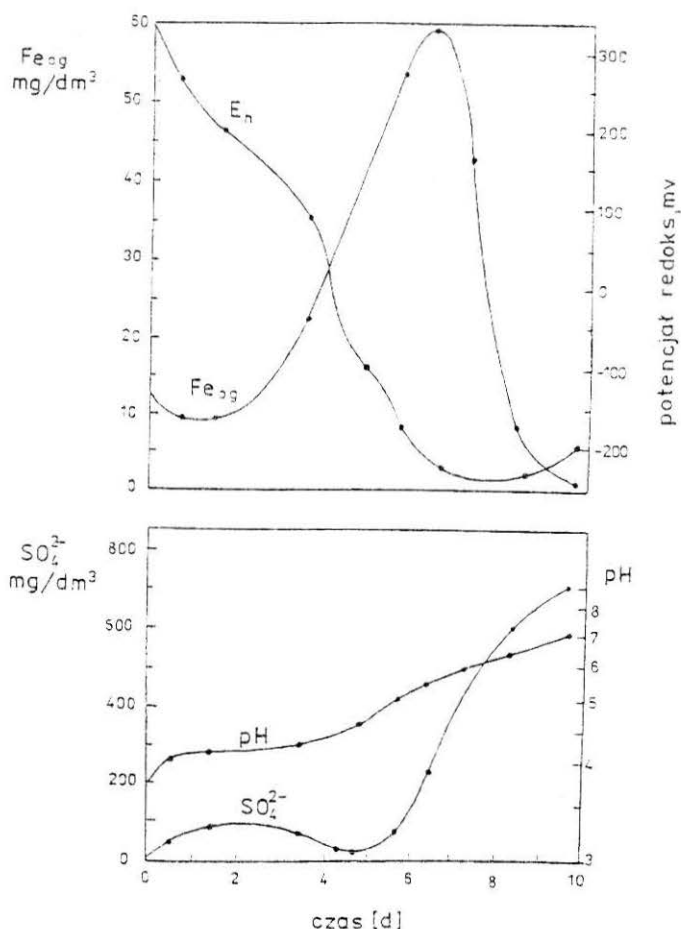


Rys.5. Krzywa równowagi wytrącania siarczanu wapnia w wodach zbiorników acidotroficznych.

Bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* mogą się rozwijać w różnych warunkach środowiska, wykazując znaczną tolerancję na jego zmiany. Nie są m.in. wrażliwe na zmiany temperatury i zasolenia. Np. bakterie *Desulfovibrio var. aestuarii* wytrzymują zasolenie wód przekraczające 50 g NaCl na 1 dm³ (Macioszczyk 1987).

Redukcja siarczanów do siarczków w kwaśnych kopalnianych wodach przez heterotroficzne beztlenowe bakterie została opisana przez Tuttle i innych (1969). Przebiegowi tego procesu w wodach towarzyszyły:

- redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+} i wytrącenie Fe^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnego FeS ,
- wzrost odczynu wód,
- zanik procesów utleniania żelaza przez chemoautotroficzne bakterie.



Rys.6. Zależność pomiędzy Eh, żelazem og. (A) oraz pomiędzy pH a ilością zredukowanych siarczanów (B) w cieczy nadosadowej mieszanki kwaśnych wód kopalnianych z częściowo rozłożonym pyłem drzewnym

Na rys.6 przedstawiono typowe zmiany: pH, Eh, SO_4 i ΣFe w funkcji czasu wywołwane przez mikroorganizmy w silnie kwaśnym środowisku kopalnianych wód (Tuttle 1969). Rozmnożenie mieszanki kultur bakteryjnych uzyskano przez wprowadzenie do wód kopalnianych pyłu drzewnego i 0,1% roztworu mleczanu sodu. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny (Eh) w okresie 8 dni stale malął z tym, że w pierwszych 4 dniach szybkość jego obniżania się była największa. Po osiągnięciu ujemnych wartości potencjału redoks, nachylenie krzywej pH wzrastało i

następował ostry wzrost szybkości usuwania siarczanów z roztworu. W ciągu pierwszych 6 dni rosło stężenie żelaza ogólnego, co mogło być wynikiem wzrostu rozpuszczalności związków żelaza wywołanej obniżeniem potencjału redoks. Proces redukcji siarczanów uzyskał najwyższą szybkość, gdy potencjał redoks obniżył się do -200 mV. W tym czasie obserwowano też wytrącenie się czarnego FeS.

Źródłem energii i węgla organicznego dla kultur bakteryjnych redukujących siarczany mogą być również ścieki. Testowe badania laboratoryjne biochemicznej redukcji siarczanów z wykorzystaniem ścieków przeprowadzono w wodach ze zbiorników nr nr 38 i 54. Jako źródło substancji organicznej stosowano zagnięte ścieki miejskie oraz ścieki mleczarskie, zaszczepione mieszaniną kultur bakteryjnych. Próby badanych wód mieszano osobno z obydwojma rodzajami ścieków w stosunku 1:1. Otrzymane w ten sposób mieszaniny wodno-ściekowe rozlano do butli, które zamknięto korkiem (z odprowadzeniem dla ewentualnie wydzielających się gazów) w celu zapewnienia beztlenowych warunków przebiegu procesu. W odstępach co kilka dni otwierano butle i badano zawarte w nich wody. Wyniki analiz zestawiono w tabelach III i IV.

Procesy biochemicznej redukcji siarczanów przebiegały stosunkowo wolno. W pierwszych kilkunastu dniach proces praktycznie nie przebiegał. Po 17 dniach redukcja siarczanów wynosiła od 7 do 20%. Niewielki był również przyrost odczynu i spadek potencjału redoks. Obserwowane w tym czasie zmiany składu chemicznego wód związane były z redukcją i wytrącaniem żelaza III, średnio około 70-80%. Wyraźna redukcja siarczanów nastąpiła dopiero po 24 dniach. Stężenie siarczanów zmniejszyło się o 60-70%, odczyn wzrósł do 5,0-6,2 pH oraz wystąpiło znaczne obniżenie potencjału redoks. Lepsze efekty stwierdzono w wodach zmieszanych ze ściekami mleczarskimi.

Tabela III

*Biochemiczna redukcja siarczanów
w wodach zbiornika nr 38*

A - ścieki miedzarskie

Czas otwarcia próby	Oznaczenia				
	Odczyn <i>pH</i>	Potencjał redoks <i>mV</i>	Siarczany <i>mg/dm³</i>	Żelazo III <i>mg/dm³</i>	Żelazo II <i>mg/dm³</i>
po wymieszaniu	3,1	633	367	35,8	4,1
po 4 dniach	3,3	631	342	20,9	4,2
po 8 dniach	3,4	628	342	16,3	4,2
po 17 dniach	3,4	621	318	12,2	4,6
po 24 dniach	4,2	-51	256	6,2	5,1
po 29 dniach	5,0	-182	112	1,2	5,3

B - ścieki miejskie

Czas otwarcia próby	Oznaczenia				
	Odczyn <i>pH</i>	Potencjał redoks <i>mV</i>	Siarczany <i>mg/dm³</i>	Żelazo III <i>mgFe/dm³</i>	Żelazo II <i>mgFe/dm³</i>
po wymieszaniu	3,0	627	340,1	36,7	2,4
po 4 dniach	3,0	626	340,1	22,3	3,5
po 8 dniach	3,2	619	316,1	18,1	4,3
po 17 dniach	3,25	518	316,1	11,2	4,3
po 24 dniach	3,9	-86	286,2	7,2	5,3
po 29 dniach	5,2	-170	156	1,8	5,7

Tabela IV

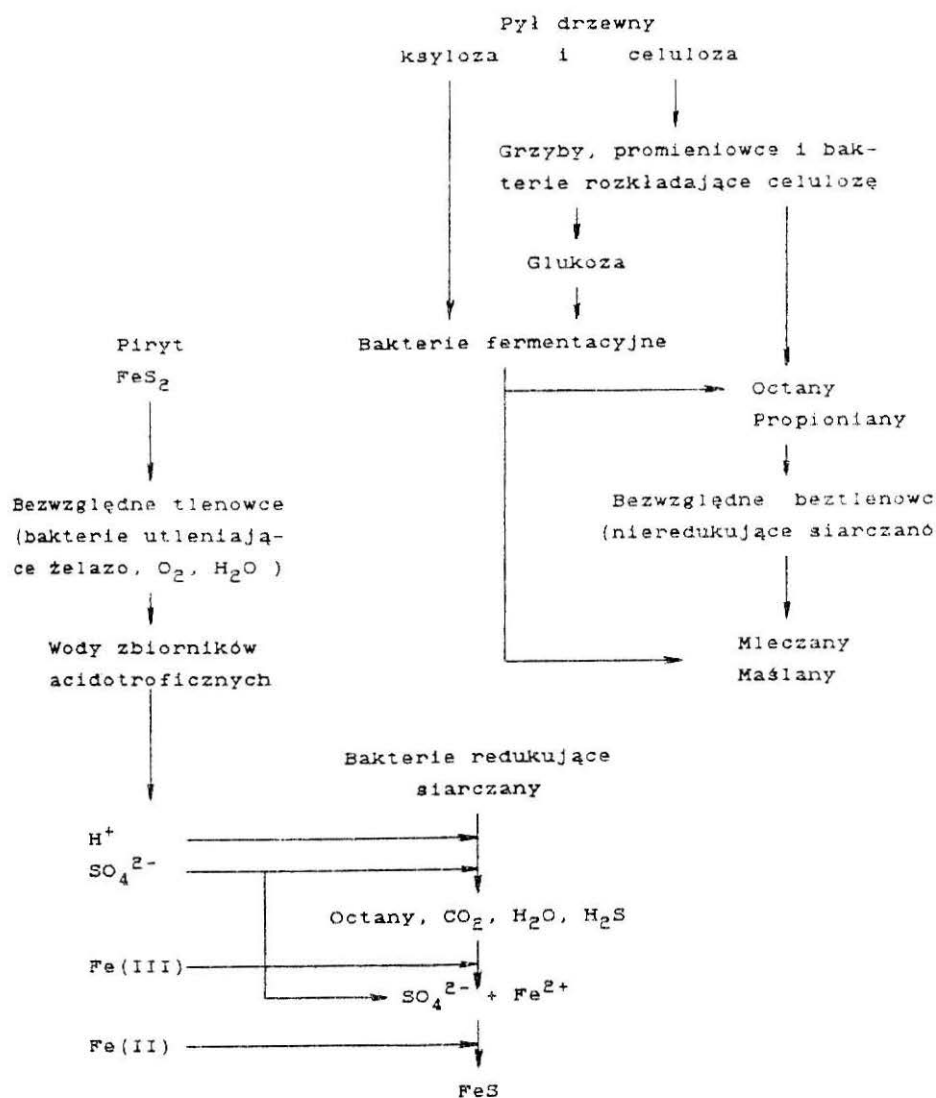
*Biochemiczna redukcja siarczanów
w wodach zbiornika nr 54*

A - ścieki miedzarskie

<i>Czas otwarcia próby</i>	<i>Otwarcia</i>				
	<i>Odczyn pH</i>	<i>Potencjal redoks mV</i>	<i>Siarczany mg/dm³</i>	<i>Żelazo III mgFe/dm³</i>	<i>Żelazo II mgFe/dm₃</i>
po wymieszaniu	4,0	539	509	21,2	1,68
po 4 dniach	4,3	508	485,2	15,4	2,4
po 8 dniach	4,5	485	461,2	8,2	3,3
po 17 dniach	4,6	281	413,2	4,8	3,9
po 24 dniach	5,2	-125	225,2	1,8	5,1
po 29 dniach	5,7	-172	167	0,9	5,9

B - ścieki miejskie

<i>Czas otwarcia próby</i>	<i>Oznaczenia</i>				
	<i>Odczyn pH</i>	<i>Potencjal redoks mV</i>	<i>Siarczany mg/dm³</i>	<i>Żelazo III mgFe/dm³</i>	<i>Żelazo II mgFe/dm₃</i>
po wymieszaniu	3,9	546	495	18,5	1,3
po 4 dniach	4,2	535	471	10,2	1,6
po 8 dniach	4,2	505	471	7,1	2,7
po 17 dniach	4,3	398	447	4,1	3,8
po 24 dniach	4,9	-157	265	2,1	4,9
po 29 dniach	6,2	-181	182	1,1	5,6



Rys.7. Biochemiczne procesy redukcji i utlenienia żelaza oraz siarki w ekosystemach o wodach kwaśnych, przy stosowaniu pyłu drzewnego jako źródła węgla

Wyniki opisanych doświadczeń wskazują, że w warunkach laboratoryjnych desulfatacja wód (odpowiednio sterowana) może osiągnąć wysoką wydajność. Pozwala to sądzić, że proces ten właściwie prowadzony w skali technicznej zapewni również możliwość głębokiej desulfatacji kwaśnych, siarczanowych wód zbiorników acidotroficznych „pojezierza antropogenicznego”. Wody te spełniają podstawowe warunki, w których zastosowanie biologicznych metod redukcji siarczanów w ich odnowie może osiągnąć sukces.

Źródłem węgla dla bakterii redukujących siarczany mogą być: pył drzewny (zrzynki), ścieki, odpady z przemysłu papierniczego oraz inne odpadowe substancje roślinne.

Na rys. 7 przedstawiono bardziej szczegółowy przebieg biochemicznych i chemicznych reakcji, które mogą towarzyszyć desulfatacji wód kwaśnych pyłem drzewnym (Tuttle 1969). Wynikiem pełnego cyklu przemian żelaza i siarki w wodach zbiorników acidotroficznych będzie przejście ich do formy zredukowanej FeS_2 , poprzez utlenioną $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ponownie do zredukowanej FeS . Skład chemiczny wód zbiorników ulega wówczas przekształceniom od typu wodorowęglanowego, przez siarczanowy do wodorowęglanowego z siarkowodorem. Wytrącony w procesie desulfatacji FeS , jeżeli nie zostanie usunięty, może być utleniany tlenem cząsteczkowym, powodując ponowne zasiarczenie i zakwaszenie wód zbiorników.

4. Zobojętnianie wód w warunkach naturalnych

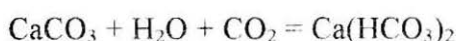
Proces tworzenia się zasadowości w zbiornikach wodnych został dostatecznie wyjaśniony (Dickson 1980). Opracowano szereg modeli pozwalających przewidzieć wzrost zasadowości wód zbiorników w wyniku następujących procesów:

- rozpuszczanie węglanowych minerałów wapnia i magnezu,
- produkcja amoniaku wywołana przez rozkład substancji organicznych,
- denitryfikacja,
- redukcja siarczanów połączona z wytrącaniem siarczków żelaza lub organicznych związków siarki,
- wymiana jonowa z osadami dennymi.

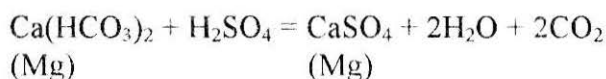
Rozpuszczanie skał

Wzrost zasadowości wód acidotroficznych wywołany przez rozpuszczanie skał może wynikać bardziej z przebiegu procesów ługowania w wodach zlewni poszczególnych zbiorników (w wodach podziemnych i spływach powierzchniowych) niż z bezpośredniego oddziaływania wód na minerały.

W czasie eksploatacji węgla na powierzchnię zostały wyniesione różnego rodzaju skały, które ulegały wietrzeniu chemicznemu, przykładowo według reakcji:

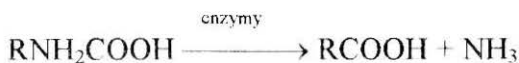


Rozpuszczalne w wodzie substancje są transportowane do zbiorników przez wody spływające powierzchniowo oraz wody gruntowe i podziemne. Skład chemiczny wód, zasilających zbiorniki, zależy od rodzaju minerałów skalotwórczych budujących otaczający je teren. Do minerałów ulegających najłatwiej rozkładowi należą: halit, gips, kalcyt i dolomit. Z punktu widzenia wzrostu zasadowości wód zbiorników acidotroficznych, podstawowe znaczenie mają procesy ługowania kalcytu i dolomitu. Minerały te dostarczają do wód wodorowęglany wapnia (kalcyt) i wodorowęglany wapnia i magnezu (dolomit), które neutralizują kwas siarkowy obecny w wodach zbiorników acidotroficznych zgodnie z reakcją:



Rozkład związków organicznych

Obumarłe części roślin i inne związki organiczne zawierające azot, podlegają rozkładowi biochemicznemu, w wyniku którego azot organiczny przechodzi w azot amonowy. Proces jest bardzo złożony, można go jednak w sposób uproszczony przedstawić następująco:



Proces ten zwany jest amonifikacją lub dezaminacją. Uwalniany amoniak powoduje wzrost zasadowości wód zbiorników.

Denitryfikacja

Proces denitryfikacji obejmuje szereg przemian biochemicznych, w których następuje redukcja NO_3^- i NO_2^- do tlenku azotu lub wolnego azotu. Procesy te przebiegają przy udziale bakterii heterotroficznych z grupy anaerobów: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alkaligenes*, *Flavobacterium* i inne. Denitryfikacja jest procesem wielostopniowym i przebiega według następującego schematu:



Przebieg procesu denitryfikacji wymaga obecności w środowisku węgla organicznego. Teoretyczny stosunek węgla do azotu powinien wynosić $\text{C} : \text{N} = 2,75 : 1$. Proces przebiega w warunkach beztlenowych lub przy małej ilości tlenu. Przy wyższych ilościach tlenu staje się on konkurencyjnym akceptorem elektronów w porównaniu z azotanami i hamuje przebieg procesu.

Duży wpływ na proces denitryfikacji wywiera odczyn środowiska. Decyduje on zarówno o szybkości przebiegu procesu jak i o składzie chemicznym produktów rozkładu azotanów. Z publikowanych danych wynika, że w większości przypadków proces denitryfikacji zachodzi szybciej przy odczynie wód w przedziale od 7,5 do 9,1 pH, dając jako produkt końcowy gazowy azot. Wraz z obniżaniem odczynu środowiska szybkość procesu wyraźnie maleje. Proces denitryfikacji podwyższa odczyn wód zgodnie z reakcją:



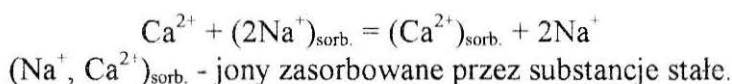
Za optymalną dla procesu denitryfikacji przyjmuje się temperaturę od 20 do 30°C.

Redukcja siarczanów

Wzrost zasadowości wód zbiorników acidotroficznych może następować w wyniku redukcji siarczanów. Powstający siarkowodor reaguje z powszechnie występującymi w wodach jonami żelaza (II), tworząc trudnorozpuszczalny czarny FeS, który może być wiązany w związkach organicznych lub wydzielac się z wody w postaci gazowej (patrz - biochemiczna redukcja siarczanów).

Wymiana jonowa

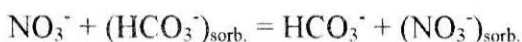
Skład chemiczny wód badanych zbiorników może być kształtowany przez procesy adsorpcji wymiennej, zwanej wymianą jonową. Polega ona na absorbowaniu z wody przez substancje stałe (skały, osady denne) pewnych jonów w miejsce innych, które przechodzą do wód. Reakcje wymiany jonowej są z reguły odwracalne i podlegają prawu działania mas:



W typowych warunkach Eh i pH dla wód powierzchniowych w procesie wymiany uczestniczą głównie kationy. Ogólnie można stwierdzić, że energia wymiany rośnie ze wzrostem ich wartościowości. Najbardziej stabilne w połączeniach z cząsteczkami mineralnymi są jony żelaza, zaś najłatwiej do roztworu przechodzić będą jony sodu:



W wodach silnie kwaśnych, w procesach wymiany uczestniczyć mogą również aniony, na przykład według reakcji:



Literatura

- [1] **Carignan R.:** *Seasonal dynamics of sulfate hydrogen sulfide near the sediment-water interface on an oligotrophic acid lake.* Verh. Internat. Verein. Limnol. 23, 106-115, 1988.
- [2] **Dickson W.:** *Properties of acidified waters.* In: Drablos D., Tollan A. (Eds.) *Ecological impact of acid precipitation*, 75-85, SNSF - project, 1980.
- [3] **Macioszczyk A.:** *Hydrochemia.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1987.
- [4] **Matejczuk W.:** *Charakterystyka ekologiczna zbiorników wodnych w wyrobiskach poeksploatacyjnych węgla brunatnego.* Politechnika Wrocławska, Instytut Inż. Ochrony Środowiska, Wrocław (rozprawa doktorska), 1986.
- [5] **Solski A., Jędrszak A.:** *Skład chemiczny wód zbiorników „pojezierza antropogenicznego” w rejonie Tuplice-Łęknica.* Zeszyty Naukowe, WSI, Zielona Góra, Nr 84, Inżynieria Środowiska Nr 4, 65-76, 1988.
- [6] **Solski A., Jędrszak A.:** *Ionic composition of waters of the „Antropogenic lake district”.* Pol. Arch. Hydrob. No. 37/3, 361-382, 1991.
- [7] **Tuttle J., Dugan P.R., Randles C.J.:** *Microbiological sulfate reduction and its potential utility as a water pollution abatement procedure.* Appl. Microbiol. 17, 297-302, 1969.