

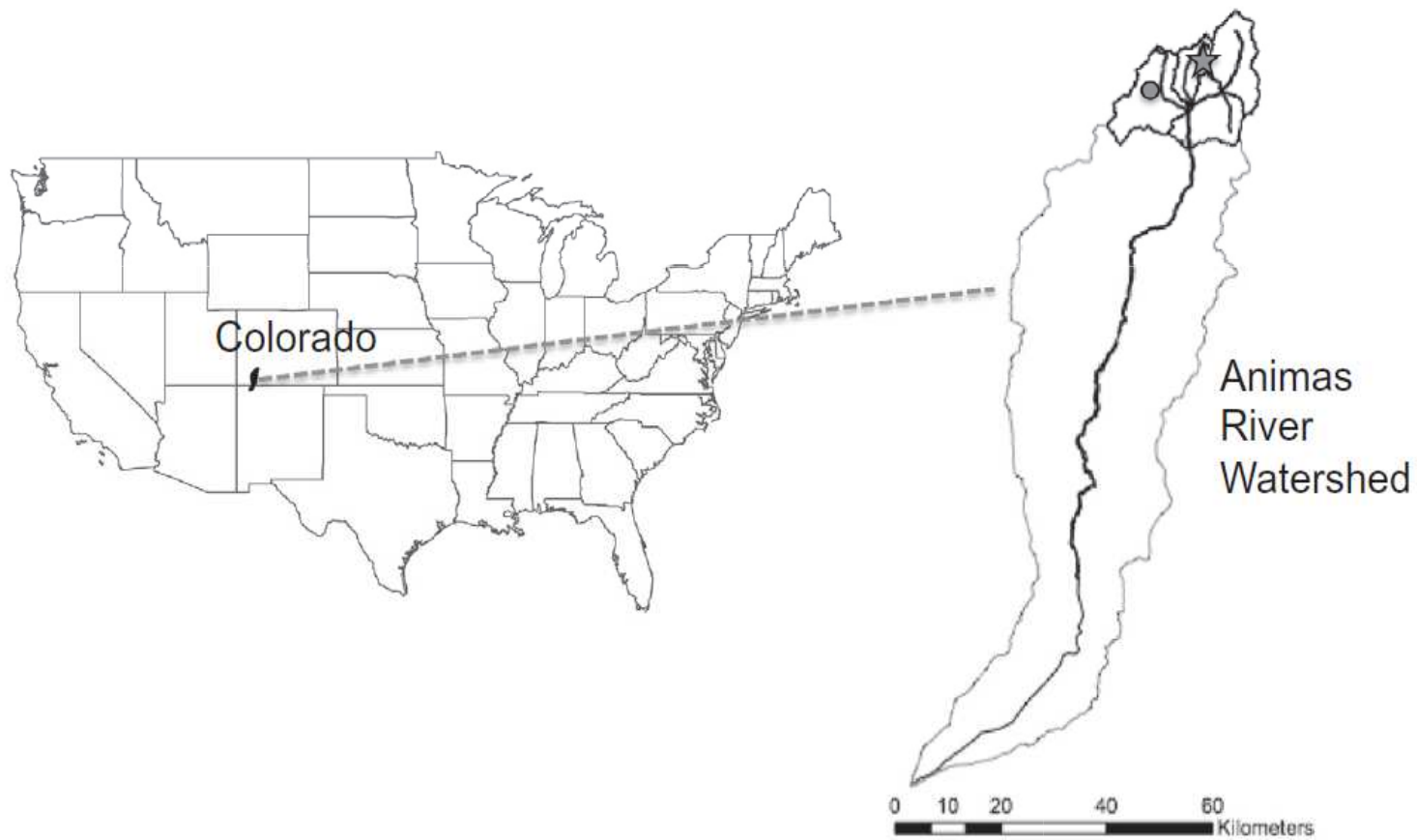
Bioszén alkalmazása bányászati meddőhányók kezelésére

*talajminőség, a mikrobiális aktivitás és a toxikus elemek
szorpciójának kérdései*

Esettanulmány

Bevezetés

o Helyszín: San Juan hegység, Colorado, USA



- o A kutatás célja: a csavarttűjű fenyőből (*Pinus contorta*) készült bioszén savas bányatalajra gyakorolt hatásának vizsgálata
 - pH növelése
 - toxikus fémek kimosódásának csökkentése
 - vegetáció elősegítése
- o A vizsgált hatások:
 - toxikus elemek koncentrációja a csurgalékvízben
 - talaj tulajdonságai (pH, térfogattömeg, víztartó-képesség, tápanyag-ellátottság)
 - mikroorganizmus populációk és aktivitásuk
- o Mintavétel helye: Animas folyó vízgyűjtő területe - Bonner bánya és Joe és John bánya
- o A bányák múltja: ~100 éves (1874-1991) arany, ezüst, ólom és cink bányászat → mindkét terület ásványokban gazdag. Kéngazdag hidrotermikus folyadékok → ásványi tömörülések → mineralizáció

Bioszén:

biomassza pirolízise
innovatív (bio)technológia -
talajvédelem, talajfunkciók
fenntartása, talajminőség
javítása. CO₂ csökkentés,
hulladékok felhasználása



A kutatásban: fenyőszú
(*Dendroctonus ponderosae*)
fertőzés által elpusztult
csavarttűjű fenyő.

A bioszén előállítása: darálás, 2mm-es hálón szitálás, két
lépéses folyamatos lassú pirolízis: 5-8 cm-es fenyődarabok
kevesebb, mint 1 percig aerob körülmények 500-700° C
között; 14 percig anaerob gázok 300-550° C között.

Bioszén jellemzők	Mért érték
pH _{H2O}	9,40 (0,19)
Hamu (%)	9,39 (0,26)
Szén (%)	87,2 (1,17)
Nitrogén (%)	0,38 (0,04)
Hidrogén (%)	87,2 (1,17)
Oxigén (%)	1,42 (1,01)
Illékony anyag (%)	9,46 (0,47)
Kötött szén (%)	81,1 (0,34)
Sav semlegesítő kapacitás (ANC) (meq/g)	0,76 (0,01)
Kationcserélő kapacitás (CEC) (meq/100g)	15,8 (-)
Fajlagos felület (m ² /g)	176 (7,40)
Összes pórus térfogat (cc/g)	0,105 (0,004)
Mikropórus térfogat (cc/g)	0,086 (0,005)
Térfogattömeg (kg/m ³)	0,24 (-)

o Bonner bánya mai állapota:

- egy nagy bányászati meddőhányó 3100 m tengerszint feletti magasságban, 2000-ben átalakították
- toxikus elemek (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, S, Zn) fitotoxikus határértékek felett;
- magas kéntartalom

o Joe és John bánya mai állapota:

- 3290 m tengerszint feletti magasságban, 1999-ben helyi talajból 15 cm vastag réteg a meddőhányó felületére
- Nagyon alacsony víztartókéesség (<5%)

o Összehasonlítás: a Bonner bánya fitotoxikusabb és potenciálisan ellenállóbb lehet a remediációval szemben

BÁNYATALAJOK TULAJDONSÁGAI

Tulajdonság	Bonner bánya talaja	Joe és John bánya talaja
Alumínium (mg/kg)	78600 (1550)	76200 (300)
Arzén (mg/kg)	127,5 (8,5)	95,9 (3,7)
Kadmium (mg/kg)	16,5 (1,5)	3,0 (0,0)
Réz (mg/kg)	147 (0,0)	45,5 (0,5)
Vas (mg/kg)	77700 (300)	47150 (150)
Ólom (mg/kg)	3810 (220)	589,0 (5,5)
Kén (mg/kg)	22850 (250)	7450 (3050)
Cink (mg/kg)	2715 (345)	52 (1,0)
Savtartalom (meq/g)	1,11 (0,17)	0,26 (0,06)
pH _{H2O}	2,99 (0,03)	4,41 (0,05)
Homok (%)	57,7 (-)	60,5 (-)
Iszap (%)	28,2 (-)	21,9 (-)
Agyag (%)	14,1(-)	17,6 (-)
Sűrűség (kg/m ³)	0,97 (-)	1,1 (-)

Kísérleti összeállítások és monitoring

- o Mintavétel: 2011 október, a felső 0-20 cm, 10-10 random hely, kb. 130 l minta mindkét bányából, homogenizálás, 4 nap levegőn száradás ~30% víztartalomra, szitálás 2 mm-es hálón.
- o Analízis:
 - Al - fúziós lebontás Na_2O_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; ICP
 - As -feltárás HCl, HClO_4 , KClO_3 ; hidrid/AA
 - Cd, Cu, Fe, Pb, Zn - feltárás HCl, HNO_3 , HClO_4 , HF/AA
 - S - Leco Sulfur analyzer (kén analizátor)
 - Savtartalom - 16 órás rázatás NaOH feleslegben, visszatitrálás HCl-lel
 - pH - 1:1 talaj: ionmentes víz elegy, 1 óra egyensúly beállási idő; Orion Research 601A műszer
 - Szerkezeti összetétel (szemcseméret eloszlás) - hidrométer módszer

- o Oszlopreaktor töltet: 1,80 l össztérfogat;
 - 0%, 10%, 20%, 30% bioszén:bányatalaj (V/V%);
 - 0%, 0,25%, 0,50%, 1,0% (m/m%).
- o Egységek: 30*10 cm-es PVC cső, felül nyitott, alul lezárt, 3 cm-es lyuk a csurgalékvíz elvezetésére, benne ~5g poly-fil (poliészter szitaszövet) a talaj benntartására.
- o Tárolás: 2012 február - április szobahőmérséklet = 22 °C felül nyitva
- o Mindegyik keverékből 3 párhuzamos minta, összesen 24 inkubációs egység.

Oszlopok átmosása/kioldódási kísérletek

- o Mosás az inkubálás 1., 9., 23., 35., 42., 51. és 65. napján
- o 600 ml mosófolyadék (1,2-1,3 pórustérfogat), híg tápanyag oldat pH: 5,0 (híg NaOH-val), max. 24 óra, gyűjtés savval kimosott HDPE műanyag flakonba.
- o Tömeg, pH (Orion Research 601A), vákuumszűrés 0,45 μm polikarbonát szűrőn
- o Teljes oldott szilárdanyag, vezetőképesség, sótartalom - vezetőképesség mérő (Thermo Orion 350)
- o Savanyítás ultratiszta 1% (V/V%) HNO_3 -val tartósításhoz
- o Oldott toxikus elemek és bázikus kation-tartalom ICP-AES (Fe, Mg) és ICP-MS (maradék ionok)
- o Al, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, As

Monitoring - talajbiológiai vizsgálat

- Biolog EcoPlate™ → mikrobiális aktivitás, közösségi szintű fiziológiai profilok (CLPP)
- 10g minta felső 3 cm-ből, 1 óra rázatás 100 ml ionmentes vízzel, 18 óra inkubálás.
- 10x hígítások → 10⁻⁴-re, 100 µl oltása a 96 lyukú mikro-plate-re. 31 különböző szénforrás + víz vak, festék: CO₂ jelzése, 3 párhuzamos
- Inkubálás: 25°C, 5 nap, OD mérése 590 nm-en minden 24 órában 7 napig.
- Átlagos szín keletkezés (AWCD) =
$$\frac{\frac{\Sigma OD}{31}}{\text{száraz talaj súlya}}$$
- Fajgazdagság: oxidált szénforrások számából (min. 0,25*OD)

Monitoring - a talaj tápanyagtartalmának, és fizikai jellemzőinek vizsgálata

- o Extrahálható szervesetlen N: KCl-es extrakció, autoanalizátorral (Alpkem, RFA-300TM).
- o pH: 1:1 talaj:ionmentes víz
- o szervesanyag tartalom: égetés 360° C 2 óra
- o Extrahálható P-tartalom: Mehlich III extrakció
- o Ca, K, Mg, Na ammónium-acetátos extrakció → bázis telítettség (BS) és kation-cserélő kapacitás (CEC). (Olsen Agricultural Laboratory Inc.)

Monitoring - a talaj fizikai jellemzőinek vizsgálata

- o Térfogattömeg: $V = 80,263 \cdot d - 101,99$ ($R^2=0,998$) Bemért talaj tömegéből és 3 mérésből
- o Víztartóképeség: talaj víztartalma 10 nappal az utolsó mosás után, 10 g a felső 5 cm-ből, 105 °C-on szárítás 24 óráig

Eredmények-talaj fiziko-kémiai tulajdonságai

- o pH: Mindkét talajban pH növekedés a bioszén hatására
- o Térfogattömeg: mindkét talajban szignifikánsan csökkent már 10%-os bioszén bekeverés esetén is
- o N-tartalom: a teljes szervesetlen N-tartalom nem változott egyik bányában se, Bonner - az NH_4/NO_3 arány változott, Joe és John - nem
- o Sótartalom: mindkét bányában jelentősen csökkent 30%-os bioszén dózis esetén
- o Bázis telítettség: Bonner - nem változott, Joe és John - nőtt

- o Nedvességtartalom: a bioszén-tartalom növekedésével nőtt mindkét talajban, de statisztikailag nem volt szignifikáns
- o CEC és extrahálható P-tartalom: nem volt szignifikáns változás egyik talajban sem a bioszén-tartalomtól függetlenül

Eredmények-mikrobaközösség tulajdonságai

- o Eredetileg: Joe és John bánya talajában nagyobb mikrobiális aktivitás, mint a Bonner bánya mintájában; Nem változott.
- o Joe és John: 7,33 fajgazdagság, Bonner: 0. Egyik sem változott szignifikánsan.

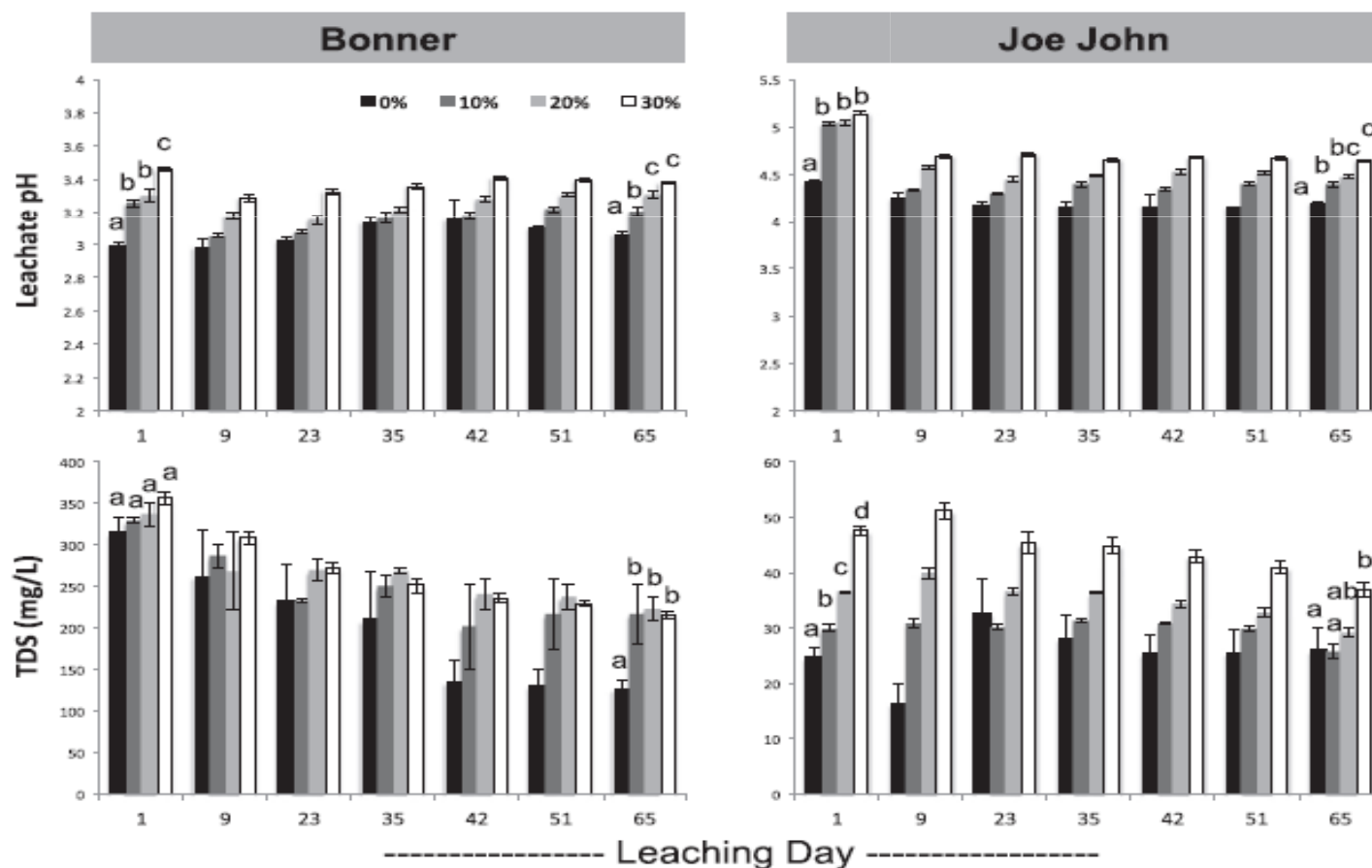
Tulajdonság	Bonner			
Bioszén-tartalom	0%	10%	20%	30%
pH	3,33 (0,12)	3,40 (0,01)	3,43 (0,06)	3,63 (0,06)
Térfogattömeg (kg/m ³)	0,85 (0,07)	0,71 (0,04)	0,61 (0,03)	0,46 (0,02)
NO ₃ -tartalom (mg/kg)	1,15 (0,74)	3,88 (1,07)	4,64 (2,65)	8,17 (1,37)
Sótartalom (m mhos/cm)	0,78 (0,14)	0,70 (0,09)	0,60 (0,03)	0,47 (0,07)
AWCD	0,17 (0,01)	0,18 (0,01)	0,25 (0,1)	0,17 (0,01)

Tulajdonság	Joe és John			
Bioszén-tartalom	0%	10%	20%	30%
pH	4,07 (0,06)	4,37 (0,01)	4,57 (0,06)	4,77 (0,06)
Térfogattömeg (kg/m ³)	0,81 (0,10)	0,65 (0,02)	0,57 (0,02)	0,50 (0,02)
NO ₃ -tartalom (mg/kg)	4,18 (3,41)	4,53 (0,47)	4,88 (0,65)	5,30 (1,00)
Sótartalom (m mhos/cm)	0,17 (0,05)	0,08 (0,02)	0,09 (0,03)	0,07 (0,02)
AWCD	0,39 (0,21)	0,29 (0,09)	0,22 (0,03)	0,25 (0,02)

Eredmények-csurgalékvíz kémiai jellemzői

pH: A csurgalékvíz pH-ja mindkét talajnál nőtt, és ez meg is maradt

Teljes oldott szilárdanyag (TDS): nem volt egységes a két talajban, bár mindkettőben nőtt



Eredmények-toxikus elemek koncentrációja a csurgalékvízben

o Bonner:

- Al, Cd, Cu és Fe csökkent, Zn koncentráció: kis csökkenés; Pb és As nem változott
- A Zn és Cd koncentráció a 42. naptól kontrollnál magasabb

o Joe és John:

- jelentősen csökkent az Al, Cd, Zn, Cu és Pb koncentráció
- Fe és As nem változott
- Al, Zn, Cd, Cu és Pb csökkenése végig megmaradt

redmények-toxikus elemek összes mennyisége

- o Bonner: csak Fe összes mennyisége csökkent, Cd és Zn jelentősen nőtt

Elem	Változás
Fe	Csökkent, 56%
Cd	Nőtt, ~80%
Zn	Nőtt, 91%

- o Joe és John: Cu és Pb szignifikánsan csökkent, Fe nőtt

Elem	Változás
Cu	Csökkent, 70%
Pb	Csökkent, 63%
Fe	Nőtt, 76%

Eredmények-bázikus kationok mennyisége a csurgalékvízben

- o Mindkét bányából vett talajnál nőtt a csurgalékvíz bázikus kationtartalma bioszén hatására

Bázikus kation	Bonner	Joe és John
Ca-koncentráció	Nőtt, 450%	Kezdetben nőtt
K-koncentráció	Nőtt, 446%	Nőtt, 520%
Mg-koncentráció	Nőtt, 273%	Nem nőtt
Ca-összes	Nőtt, 600%	Nőtt, 160%
K-összes	Nőtt, 780%	Nőtt, 1000%
Mg-összes	Nőtt, 320%	Nőtt, 100%

Eredmények összefoglalása

Tulajdonság	Bonner	Joe és John
Talaj pH	Nőtt	Nőtt
Térfogattömeg	Csökkent	Csökkent
N-tartalom	NH ₄ /NO ₃ változott	Nem változott
Extrahálható sótartalom	Csökkent	Csökkent
Bázis telítettség	Nem változott	Nőtt
Nedvességtartalom	Nőtt	Nőtt
CEC	Nem változott	Nem változott
Extrahálható P-tartalom	Nem változott	Nem változott
Mikrobiális aktivitás	Nem változott	Nem változott
Fajgazdagság	Nem változott	Nem változott
Csurgalékvíz pH	Nőtt	Nőtt
TDS	Végén nőtt	Nőtt
Toxikus elemek konc.	Cd, Zn nőtt	Al, Zn Cd, Cu, Pb csökkent
Toxikus elemek összes	Fe csökkent, Cd, Zn nőtt	Cu, Pb csökkent, Fe nőtt
Bázikus kation-konc.	Nőtt	K nőtt, Ca, Mg maradt
Bázikus kation összes	Nőtt	Nőtt

Értékelés-talaj tulajdonságai

- o Mindkét bánya talajában nőtt: pH, szervesanyag tartalom; csökkent: talajsűrűség, extrahálható sótartalom
- o Nitrát-tartalom és bázis telítettség - a bányától függően változott
 - Bonner: nitrát-tartalom nőtt, bázis telítettség nem változott
 - Joe és John: nitrát-tartalom maradt, bázis telítettség nőtt
- o Kation-cserélő kapacitás - nem változott
 - Kutatások: növekedés bioszénnel, most a bioszén és a talajok eredeti kation-cserélő kapacitása ~= Függ az időtartamtól
- o Extrahálható P-tartalom - nem változott
 - Függhet a bioszén P-tartalmától, a talaj-bioszén keverék pH-jától

Értékelés-mikrobiális válasz

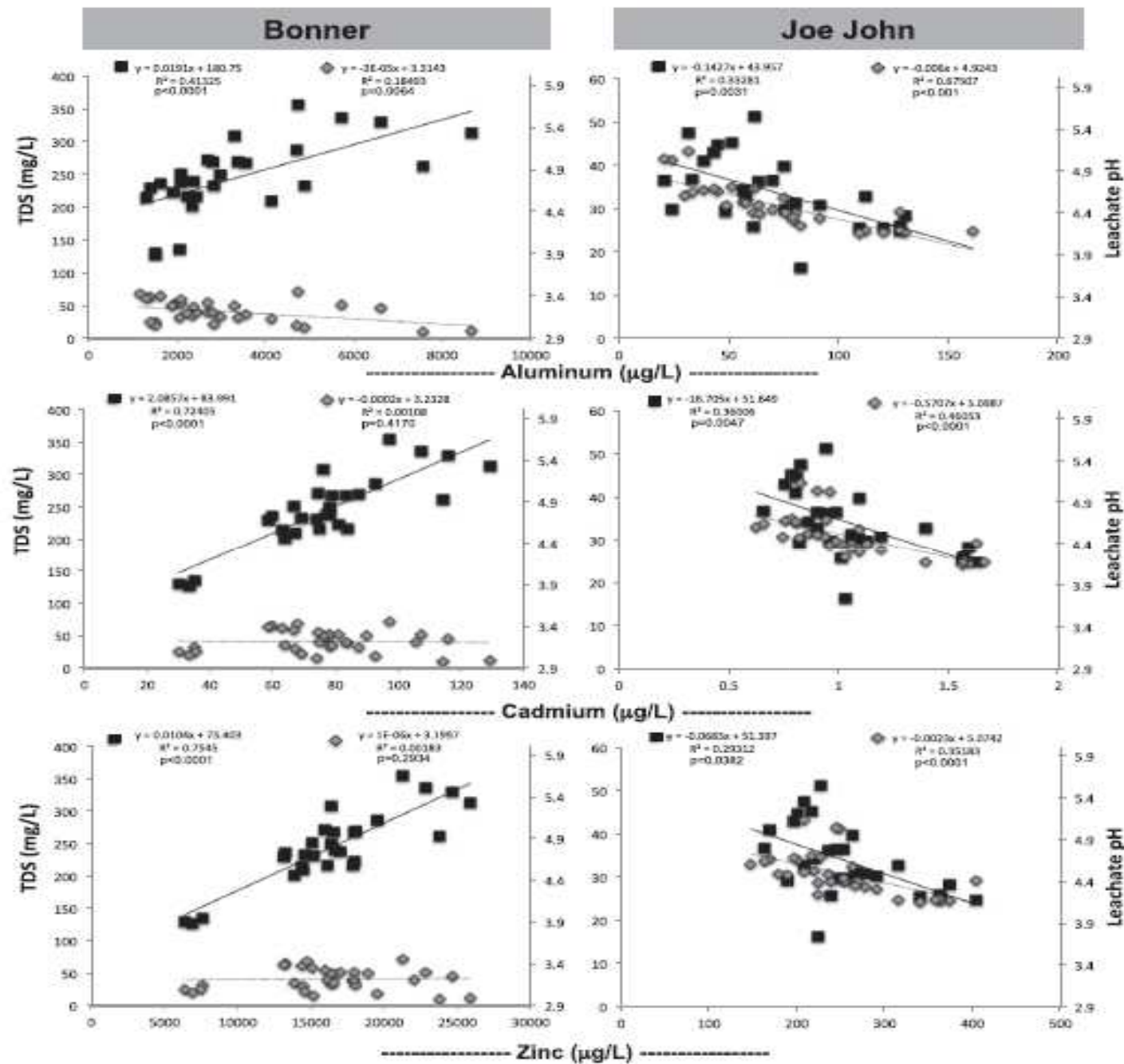
- o Várakozásnak megfelelően a Joe és John bánya talajában nagyobb mikrobiális aktivitás, mint a Bonner bánya talajában
- o A bioszén addíció nem volt hatással se a mikrobiális aktivitásra, se a fajgazdagságra
- o Lehetséges okok:
 - Biolog EcoPlate mérési határa
 - A bioszén hatására a pH növekedés túl kicsi a mikrobiális aktivitás növeléséhez
 - A fenyőből készült bioszén főleg ellenálló, hozzáférhetetlen aromás szénforrást tartalmazhat

- A magas hőfokon készült bioszén ellenállóbb lehet a mikrobiális degradációval szemben
- Bizonyos bioszenek szorbeálhatnak nélkülözhetetlen enzimeket, tápanyagokat, főleg N-t, ezzel szén- és nitrogén limitációt okozva

o A Bonner talajban a növekvő NO_3 és csökkenő NH_4^+ koncentráció a nitrifikáció intenzitásának növekedését jelzi, a Joe és John bánya talajában nem látható, ott eleve kevés hozzáférhető NH_4^+ volt.

Értékelés-oldott toxikus elemek a pH és a csurgalékvíz koncentrációjának függvényében

- o Al, Cd és Cu koncentráció csökkent, Joe és John talajban a Zn és Pb is, Bonnerben Fe is
- o Bonner: végére Zn és Cd koncentráció nőtt
- o Joe és John: Al, Cd, Cu, Pb és Zn végig kisebb koncentrációk
- o A két talaj különböző pH, toxikus elemek koncentráció, teljes oldott szilárdanyag (TDS)
- o Magasabb pH → fémek immobilizációja DOC-fém komplexekben (DOC=Oldott szerves szén)
- o Bonner: pH kevésbé hat, mint a TDS; TDS és Zn, Cd konc. között pozitív kapcsolat;
- o Joe és John: pH és TSD is negatív kapcsolatban a Zn, Cd koncentrációkkal;



Értékelés-Bizonyítékok toxikus elemek szorpciójára vagy felszabadítására

- o TDS nőtt → a megkötés/ immobilizáció gyenge → bioszén és megkötött ionok transzportja a vízi-ökoszisztémába;
- o Megnövekedett TDS → iszaposodás, ionok toxicitása nőhet, káros lehet az ökoszisztémára
- o Bioszén hatásai a vízi-ökoszisztémára ismeretlenek
- o Joe és John talajban Cu és Pb specifikus immobilizációja
- o Bonner talajban mobilizálódott a Zn és Cd, negatív hatás növényekre és vízminőségre.
 - Lehetséges ok: erősebben kötődő, nagy koncentrációjú ionok kiszorítják ezeket.
- o Bázikus kationok koncentrációja és összes mennyisége nőtt, növényeknek előnyös

Bioszén tulajdonságai, alkalmazási aránya, remediáció hatékonysága

- o Bioszenek fém-szorpciós hatékonyságukban nagyon eltérőek
- o Kutatások: nagy O/C arány, nagy felület és porozitás → nagyobb szorpciós kapacitás
- o Ebben a kutatásban relatív nagy felületű ($176 \text{ m}^2/\text{g}$) és porozitású, de relatív kis O/C arányú (0,15) bioszén; szorpciós kapacitása a vártnál kisebb
- o Alkalmazott bioszén kisebb hőmérsékleten gyártva hatékonyabb lehetne → nagyobb O/C arány, de alacsonyabb pH és hamutartalom
- o A bioszén hatékonyságához nagy mennyiség kell → drága lehet; negatív hatással lehet a vízminőségre a Zn és Cd mobilizálásával

Következtetések

- o Bioszén alkalmazása:
 - o nagy mennyiség → megfelelő szorpciós kapacitás
 - o pH növelése toxikus elemek kioldódásának gátlásához
 - o N-tartalma tápanyagként hasznosulhat
- o A bioszénnek nagyon különböző hatásai lehetnek → minden alkalmazás előtt minta az adott területről
- o Kísérletek minden alkalmazás előtt → vizek szennyezésének megakadályozása

Felhasznált irodalom

- o Charlene N. Kelly, Christopher D. Peltz , Mark Stanton, David W. Rutherford, Colleen E. Rostad - **Biochar** application to hardrock mine tailings: Soil quality, microbial activity, and toxic element sorption, *Applied Geochemistry* 2014, 35-48
- o <https://en.wikipedia.org/wiki/Biochar> ; Wikipedia
- o <http://www.economist.com/node/14302001>; Getty Images

Köszönöm a figyelmet!

