ÚČINNOSŤ Fe^0-BARIÉRY PRI REMEDIÁCII DRENÁŽNYCH VÔD Z HALDOVÉHO POĽA ĽUBIETOVÁ - PODLIPA

Effectiveness of Fe^0-barrier at Cu-deposit Ľubietová – Podlipa

Dávid Demeter[1], Peter Andráš Jr.[2,3], Jozef Krnáč[1], Jana Dadová [2]

[1]Bc. Dávid Demeter, RNDr. Jozef Krnáč, PhD., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica; Dawid.demeter@gmail.com; krnac.jozo@gmail.com

[2]RNDr. Jana Dadová, PhD., Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, 708 33 Ostrava-Poruba; jana.ruskova72@gmail.com

[3]Ing. Peter Andráš Jr.; Štátna ochrana prírody SR, Tajovského ul. 28B, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

Abstrakt: Krajina v okolí ľubietovej je kontaminovaná ťažkými kovmi v dôsledku banskej činnosti. Najrizikovejší factor kontaminácie predstavuje znečistenie vody. Na jej remediáciu bola pod haldovým poľom Podlipa inštalovaná Fe^0-bariéra. Táto sa ukázala byť po rok trvajúcej aktivite málo účinnou pri odstraňovaní Cu, Sb, Pb a P. Efektívne odstraňuje Fe uvoľnené v procese cementácie, S a As. Vplyv pH a Eh na účinnosť bariéry sa nepreukázala.

Kľúčové slová: ťažké kovy, kontaminácia vody, Fe^0-barriéra, remediácia

Abstract: The country in the surrounding of Ľubietová is due to the long term mining activities contamined by heavy metals. The most dangerous risk is caused by the water contamination. To remediate the water was near the dump-field Podlipa installed the Fe^0-barrier. The barrier seems to be after one year not very effective for Cu, Sb, Pb and P removing from the water. On the other hand it is able successfully remove from water Fe released in the cementation process, as well as S and As. The pH and Eh influence on barrier effectivity was not proved.

Key words: heavymetals, contaminatedwater, Fe0-barrier, remediation

Úvod

V okolí Ľubietovej sa zachovalo mnoho pozostatkov po banskej činnosti, ktoré poznačili nielen reliéf krajiny, ale spôsobili aj výraznú kontamináciu krajinných zložiek ťažkými kovmi, predovšetkým Cu, Fe, Pb, As, Sb a Cd (András et al., 2009). Z environmentálneho hľadiska predstavuje najväčšie riziko kontaminácia podzemnej vody (vrátane banskej) a povrchovej vody (vrátane drenážnech vôd perkolujúcich sedimenty banských háld).

Remediácia kontaminovanej krajiny vstupuje v súčasnosti do popredia záujmu spoločnosti. Na odstránenie ťažkých kovov z drenážnej vody v oblasti haldového poľa Podlipa(obr. 1) sa zvolilaFe^0-bariéra. Po otestovaní tejto bariéry v laboratórnych podmienkach (Lichý et al., 2010) sa pristúpilo roku 2012 k inštalovaniu dvoch Fe^0-bariér pod hlavným haldovým poľom firmou Envigeo, Banská Bystrica. Vzhľadom na nedostatok vody v občasnom toku, z ktorého mala odstraňovať ťažké kovy jedna z inštalovaných Fe^0-bariér, bolo možné testovať len účinnosť jednej z bariér, a to tej, ktorá je situovaná bližšie k haldovému poľu (obr. 2).

Princíp Fe^0-bariéry je založený na využití cementačného procesu. Cementácia je elektrochemický proces („vnútorná elektrolýza“) vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom - cementátorom a iónmi precipitujúceho kovu (Annamalaiet al., 1978; Karavasteva, 1996), resp. na reakcii vytesňovania ušľachtilejšieho kovu z roztoku kovom menej ušľachtilým. Vo všeobecnom tvare ho možno znázorniť reakciou:

$$Me^{z+} + M^{o} = Me^{o} + M^{z+}$$

kde Me^{o} je ušľachtilejší kov, M^{o} je menej ušľachtilý kov, Me^{z+} je ión ušľachtilejšieho kovu, M^{z+} je ión menej ušľachtilého kovu (Fisher, 1986).



Obr. 1 *Haldové pole Podlipa s vyznačenou lokalizáciou študovanej Fe^0-bariéry*
Fig. 1 *Heaped field Podlipa showing the localization studied Fe^0-barrier.*

Keď akýkoľvek kov ponoríme do roztoku soli ušľachtilejšieho kovu, kov so zápornejším elektródovým potenciálom vytesní z roztoku kov s kladnejším elektródovým potenciálom a sám prejde do roztoku (Stefanowiczet al., 1997). Napríklad, ak do roztoku síranu meďnatého ponoríme železo, bude sa na ňom vylučovať meď a železo prejde do roztoku podľa reakcie:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

Rozdiely v hodnotách energie atómov na povrchu kovu sú spojené aj s prítomnosťou vedľajších atómov v tuhom roztoku, defektmi štruktúry a podobne. Vznikajú tak akési galvanické mikročlánky a začína dochádzať k výmene iónov medzi kovom a roztokom a na povrchu cementátora sa vytvára povlak vylučovaného kovu. Katódové plôšky sa na povrchu tvoria prevažne tam, kde je vyšší elektródový potenciál. Vrstva vylúčeného kovu predstavuje katódu a časť nepokrytého cementátora anódu. Chemický proces tak vlastne pozostáva z prechodu elektrónov od jedného prvku k druhému:

$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$$

pričom menej ušľachtilý kov, v tomto prípade železo je cementátorom. Fe odovzdáva elektróny a oxiduje sa na Fe^{2+}, zatiaľ čo ióny Cu^{2+} prijímajú tieto elektróny a redukujú sa na Cu. So zvyšovaním teploty rýchlosť aj hĺbka procesu cementácie narastá. Pre udržanie rýchlosti procesu je nevyhnutné intenzívne miešanie. Rýchlosť cementácie je v podstate závislá od rozdielu potenciálov elektród. Čím je tento rozdiel potenciálov väčší, tým je väčšia rýchlosť cementácie. Cementátor musí vytvárať s aniónom cementovaného kovu rozpustnú zlúčeninu. V priebehu cementácie dochádza v roztoku k znižovaniu koncentrácie iónov vylučovaného kovu a zmenšovaniu povrchu cementátora. Keď sa celý povrch cementátora pokryje vrstvou vylúčeného kovu, anódový prúd sa zníži prakticky na nulu a potenciál elektródy sa priblíži k hodnote rovnovážneho potenciálu vylúčeného kovu a proces cementácie pokračuje iba difúziou cez póry cementovanej vrstvy kovu (Sulka a Jaskula, 2004). Vonkajším okruhom článku je elektrolyt a jeho chemický odpor závisí od koncentrácie iónov v roztoku.

Cementácia sa využíva pri čistení roztoku obsahujúceho základný kov (napr. $CuSO_4$) od primiešanín (Zn, Cd), alebo na vyzrážanie základného kovu z roztoku, napríklad získavanie Cu^{2+} cementáciou na Fe^{2+}, zlata na Zn^{3+}, a pod. (Brown a Thirsk, 1965; Sulka a Jaskula, 2004; Karavasteva, 2005). V ostatnom čase sa výskumu mechanizmu zrážania Cu^{2+}iónov na železe, zinku a hliníku venovalo mnoho pozornosti (Brown a Thirsk, 1965; Annamalai a Murr, 1978; 1979, Annamalaiet al., 1978, Fisher, 1986; Karavasteva, 1996, 2005). V procese cementácie možno rozlíšiť dve základné štádiá: a) prívod iónov na katódový povrch a odvod iónov z anodického povrchu difúznou, b) elektrochemická reakcia, t.j. výboj iónov na katodických plôškach a ionizácia na anodických plôškach.

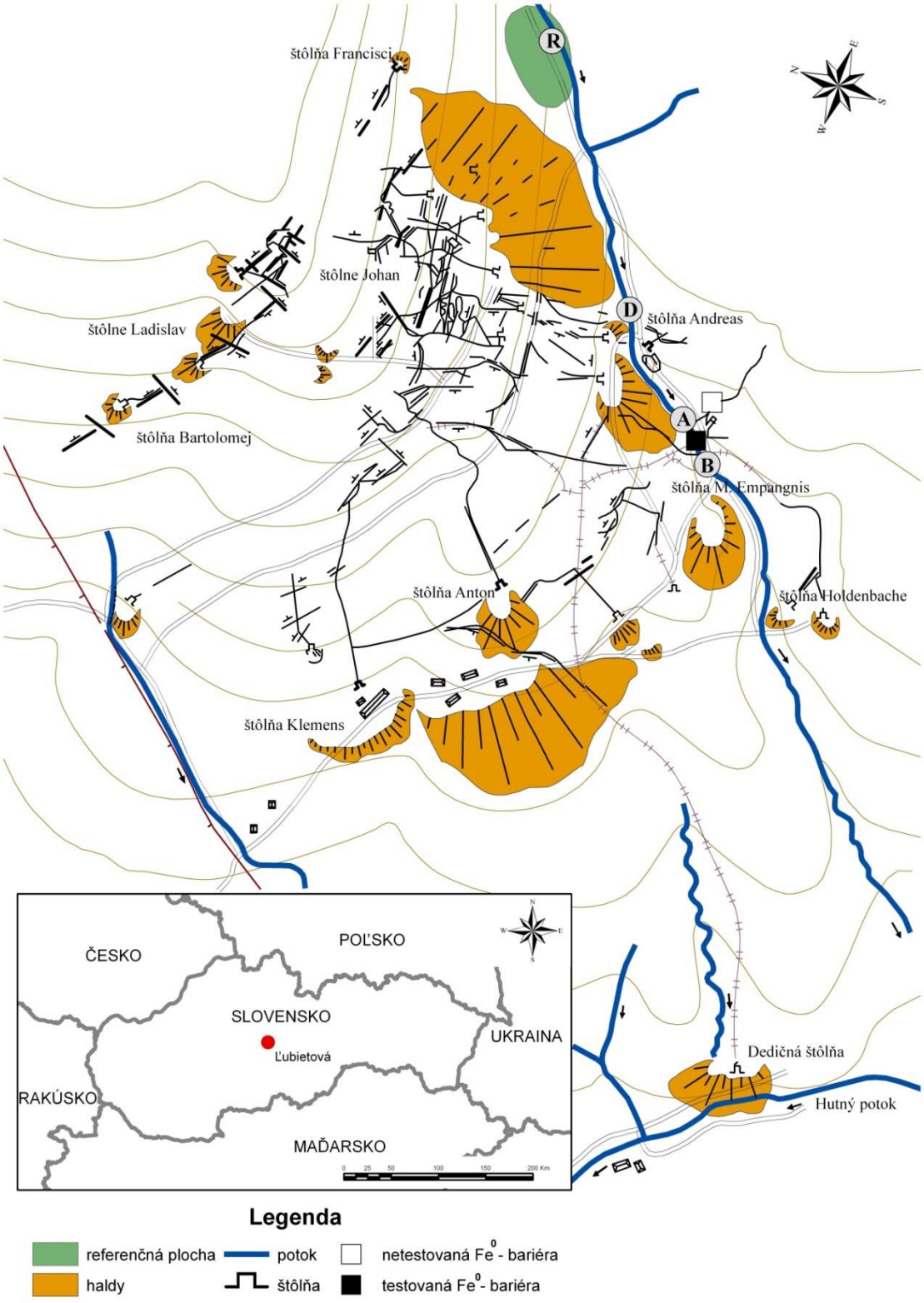
Metodika

Fe^0-bariéra o rozmeroch 1x1x1 m pozostáva zo železných peliet (cca 30 kg) premiešaných s úlomkami dolomitu (cca 30 kg), ktorého úloha spočíva v precipitácii Fe uvoľneného pri cementačnom procese. Je inštalovaná v lesnom potoku, ktorý drenuje spodnú časť haldy a do ktorého vteká aj všetka drenážna a meteorická voda perkolujúca sedimentmi haldového materiálu.

Vzorky povrchovej vody boli odobraté na 4 lokalitách, a to dvakrát v suchom období (9.a 25. septembra 2013: vzorky 1 a 2) a dvakrát v daždivom období (19. októbra a 26. novembra 2013: vzorky 3 a 4). Prvé odberové miesto bolo zvolené pod úpätím veľkého haldového poľa pod štôlňami Johan a Bartolomej, aby sa zistila kontaminácia vody perkolujúcej technogénne sedimenty haldového poľa. Tieto vzorky sú označené indexom D (obr. 2).

Druhé odberové miesto bolo tesne nad Fe^0-bariérou (vzorky sú označené indexom A), tretie pod Fe^0-bariérou (vzorky sú označené indexom B) a štvrté odberové miesto bolo v oblasti referenčnej plochy nad haldovým poľom, kde voda nie je kontaminovaná ťažkými kovmi z Cu-zrudnenia (vzorky označené indexom R; obr. 2).

Všetky vzorky vody boli odobraté do 1000 ml PET fliaš a stabilizované prídavkom 10 mlHCl. Následne boli analyzované v Ekologických laboratóriách v Spišskej Novej Vsi atómovou absorpčnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP) a atómovou absorpčnou spektrometriou s generovaním hydridov (HG-AAS) .



Obr. 2 *Lokalizácia Fe^0-bariéry a odberových miest vzoriek vody (D, A, B a R) v oblasti haldového poľa Podlipa.*
Fig. 2 *Location Fe^0-barrier sampling sites and water samples (D, A, B and R) in the dump field Podlipa.*

Výsledky a diskusia

Hodnoty pH, Eh a teploty vody sú uvedené v tab. 1. pH vody pod haldou (vzorky 1D – 4D) je blízke neutrálnej hodnote (kolíše od 6,25 po 6,89). pH vody vo vzorkách odobratých tesne nad Fe^0-bariérou (vzorky 1A - 4A) je o čosi acidnejšie (pH = 5,84 – 6,38), pričom možno pozorovať tendenciu znižovania pH v daždivom období (tab. 1). Voda pod Fe^0-bariérou (vzorky 1B - 4B) vykazuje o niečo vyššie pH (s výnimkou jedného merania vo vzorke 1B) ako voda nad Fe^0-bariérou. pH vody v oblasti referenčnej plochy (vzorky 1R – 4R) kolíše v rozmedzí hodnôt 6,16 – 6,91 (tab. 1).

Tab. 1 *Hodnoty pH, Eh a AES-ICP a HG-AAS analýzy vody z lokality Podlipana odberových miestach D, A, B a R.*
Tab. 1 *The pH, Eh, and ICP-AES and HG-AAS analysis of the water from the sampling site location Podlipana D, A, B and R.*

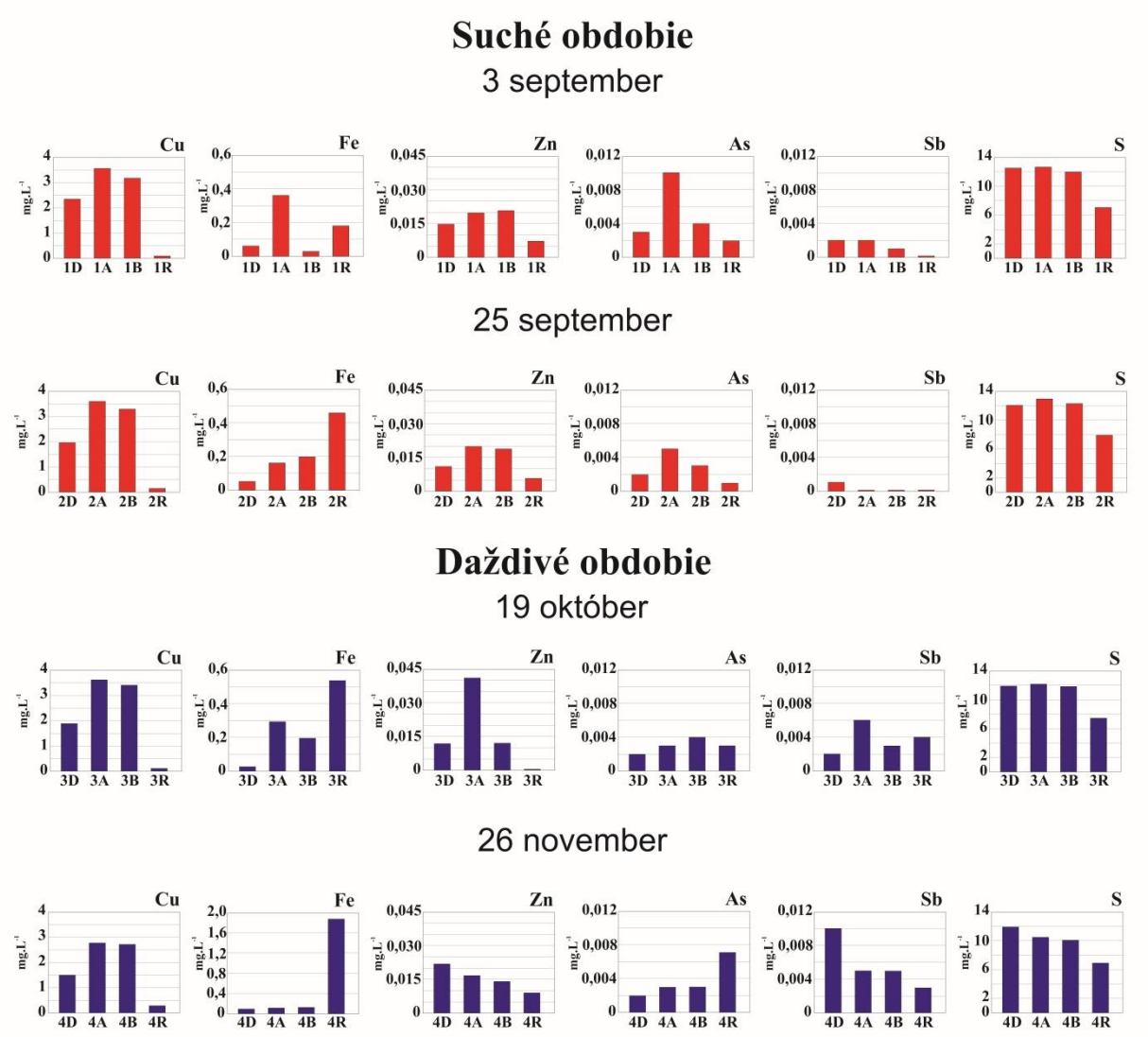
Vzorka	pH	Eh		Cu	Fe	Zn	As	Sb	P	S
				mg,L^{-1}						
Suché obdobie										
3, september										
1D	6,87	-37		2,360	0,064	0,015	0,003	0,002	<0,050	12,540
1A	6,38	-10		3,551	0,360	0,020	0,010	0,002	<0,050	12,500
1B	6,03	12		3,240	0,028	0,021	0,004	0,001	<0,050	12,000
1R	6,16	5		0,115	0,175	0,007	0,002	<0,001	0,050	7,170
25, september										
2D	6,66	-24		1,960	0,053	0,011	0,002	0,001	<0,050	12,000
2A	6,22	1		3,570	0,163	0,020	0,005	<0,001	0,050	12,800
2B	5,95	16		3,330	0,200	0,019	0,003	<0,001	<0,050	12,300
2R	6,49	-20		0,161	0,468	0,006	0,001	<0,001	0,060	7,970
Daždivé obdobie										
19, október										
3D	6,25	-3		1,889	0,028	0,012	0,002	0,002	<0,050	11,870
3A	5,84	23		3,612	0,296	0,041	0,003	0,006	<0,050	12,140
3B	5,88	20		3,415	0,200	0,012	0,004	0,003	<0,050	11,780
3R	6,32	-6		0,142	0,545	<0,005	0,003	0,004	<0,050	7,420
26, november										
4D	6,89	8		1,506	0,098	0,022	0,002	0,010	<0,050	11,840
4A	5,85	23		2,776	0,118	0,017	0,003	0,005	<0,050	10,240
4B	5,87	21		2,733	0,130	0,014	0,003	0,005	<0,050	10,080
4R	6,91	-43		0,340	1,840	0,009	0,007	0,003	0,010	6,930

Vysvetlivky:
D – vzorky vody odobraté pod haldovým poľom
A – vzorky vody odobraté nad Fe^0-bariérou
B – vzorky vody odobraté pod Fe^0-bariérou
R – vzorky vody odobraté z oblasti referenčnej plochy nad haldovým poľom
Obsahy Cd sú <0.002, Pb<0,010

Eh (tab. 1) vykazuje vo všetkých vzorkách pomerne nízke hodnoty (-43 až 12,6), čo indikuje, že sa vzorky študovanej vody nevyznačujú výrazne oxickejším charakterom.

Obsah ťažkých kovov v jednotlivých vzorkách je uvedený v tab. 1. Grafické znázornenie obsahu Cu, Fe, Zn, As, Sb a S je zobrazené na obr. 3. Porovnaním tab. 1 s obr. 3 možno zistiť, že účinnosť Fe^0-bariéry pri remediácii vody je vzhľadom na obsahy Cu nevýrazná. Vo

všetkých štyroch termínoch odberu vzoriek vody, bez ohľadu na rozdiely v suchom a daždivom období, dochádza len k minimálnemu cementačnému procesu a Fe^0-bariéra skoro vôbec neodstraňuje z vody Cu. Toto zistenie je v rozpore so zmenou farby vody, ktorá bola pred inštaláciou bariéry v retenčnej nádrži pod haldovým poľom zelená a v súčasnosti stratila túto svoju farbu, typickú pre kontamináciu vody meďou. Možno to vysvetliť tým, že po roku by bolo vhodné náplň Fe^0-bariéry vymeniť, pretože je jej potenciál už vyčerpaný a nie je ďalej schopná ďalej cementačného procesu.



Obr. 3 *Grafické zobrazenie koncentrácie jednotlivých prvkov vo vzorkách vody (D, A, B a R) v oblasti haldového poľa Podlipa. Pomer obsahu študovaných prvkov vo vzorkách A a B poukazuje na účinnosť Fe^0-bariéry pri remediácii vody, perkolujúcej cez technogénne sedimenty haldového poľa.*

Fig. 3 *The graphical representation of three different concentrations in a sample (D, A, B, and R) in the area of the field Haldová Podlipa. The ratio of the studied elements in samples A and B points to the effectiveness of Fe0-barrier for remediation of water, sediments perkolujúcej through technogenous dump- field.*

Pomerne prekvapivá je účinnosť bariéry vzhľadom k Fe vo vzorke 1, kde došlo na Fe^0-bariére k poklesu obsahu Fe z 360 na 28 $mg.L^{-1}$. Podobne, aj keď k menšiemu poklesu (z 296 na 200 $mg.L^-$) obsahu Fe došlo vo vzorke 3 aj v daždivom období. U ďalších dvoch vzoriek (vzorka 1 a 4) došlo pri prechode vody bariérou, naopak, k miernemu nárastu obsahu Fe. Celkove možno konštatovať, že prímes dolomitu je schopná zadržať väčšinu Fe, uvoľneného v procese cementácie pri prechode vody bariérou (tab. 1, obr. 3).

Remediácia vody od Zn je vzhľadom na vysokú mobilitu tohto prvku nevýrazná (tab. 1, obr. 3). As je z perkolujúcej vody Fe^0-bariérou čiastočne odstraňovaný predovšetkým v suchom období. V daždivom období sa účinnosť bariéry výrazne znižuje. Účinnosť bariéry voči Sb, Pb, Cd a P nemožno preukázať vzhľadom na veľmi nízke obsahy týchto prvkov vo vzorkách.

Síra je rovnako v suchom období ako aj v daždivom období z vody pretekajúcej bariérou čiastočne odstraňovaná. Vzťah účinnosti Fe^0-bariéry vzhľadom na pH (zmeny pH sú nedostatočne preukazné) nezistil.

Záver

Fe^0-bariéra inštalovaná pod haldovým poľom Podlipa v Ľubietovej sa ukázala byť pomerne účinnou pri odstraňovaní Fe, As, a S z perkolujúcej vody, drenujúcejhaldové sedimenty. Naopak, odstraňovanie Cu a Zn je značne limitované. Obsahy Cd, Pb a P boli veľmi nízke a výsledky sú preto nepreukazné.Vzťah medzi pH/Eh a účinnosťou Fe^0-bariéry sa vzhľadom na malé zmeny v nameraných hodnotách pH/Eh nedá potvrdiť. Účinnosť bariéry v priebehu roka a pol od jej inštalovania výrazne poklesla v dôsledku vyčerpania reagentov (železných peliet a dolomitu).

Poďakovanie

Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

Literatúra:

ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., KRIŽÁNI, I., RUSKOVÁ, J., 2009. *Heavy metals and their impact on environment at the dump-field Ľubietová-Podlipa (Slovakia).* In: Advanced Technologies. Ed.: Jayanthakumaran, K. In-Tech, Olajnica, 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, (printed in India), 163-185, ISBN: 978-953-307-009-4.

ANNAMALAI, V., MURR, L., 1978.*Effectsofthesourceof chloride ion and surface corrosion patterns on the kinetics of the copper-aluminum cementation system.*Hydrometallurgy3, 163-180, ISSN 1935-0988.

ANNAMALAI, V. HISKEY, J., MURR, L., 1978.*The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminumdiscs: A scanning electron microscopic study*. Hydrometallurgy 3, 249-263, ISSN 1935-0988.

ANNAMALAI, V., MURR, L., 1979.*Influenceofdepositmorphology on thekineticsofcoppercementation on pureiron.*Hydrometallurgy 4, 57-82, ISSN 1935-0988

BROWN, O. R., THIRSK, H. R., 1965.*Therate-determining step in the electro-deposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions.* Electrochimica Acta, 10, 4, 383-393, ISSN 0013-4686.

FISHER, W. W., 1986.*Copper Cementation in a Revolving - Drum Reactor, A Kinetic Study*. Hydrometallurgy, 16, 55-67, ISSN 1935-0988.

KARAVASTEVA, M., 1996.*Theeffectofcertainsurfactants on thecementationofcopper by suspendedzincparticles.*Hydrometallurgy, 43, 379-385, ISSN 1935-0988

KARAVASTEVA, M., 2005.*Kinetics and deposi tmorphology of copper cementation on to zinc, iron and aluminium.* Hydrometallurgy, 76, 149-151, ISSN 1935-0988.

LICHÝ, A., ANDRÁŠ, P., RUSKOVÁ, J., MÉSZÁROSOVÁ, Z., LALÍNSKA, B., 2010.*Charakteristika kvality podzemných a povrchových vôd v banskom regióne obce Ľubietová.*Podzemná voda, XVI, 1, 20-32, ISSN1335-1052.

STEFANOWICZ, T., OSINSKA, M., NAPIERALSKA-ZAGOZDA, S., 1997.*Copper recovery by the cementation method.* Hydrometallurgy 47, 69-90, ISSN 1935-0988.

SULKA, G. D., JASKULA, M., 2004. *Study of the mechanism of silverions cementation on tocop perfrom acids ulphate solutions and themorphology o fthe silver deposit.* Hydrometallurgy 72, 93-110, ISSN 1935-0988.