

SÚ MOŽNOSTI VYUŽITIA PERMEABILNEJ Fe^0 -BARIÉRY PRI SANÁCII VODY PERKOLUJÚCEJ TECHNOGÉNNE SEDIMENTY BANSKÉHO DEPÓNIA NA OPUSTENOM LOŽISKU PODLIPA V ĽUBIETOVEJ VYČERPANÉ?

Peter ANDRÁŠ - Jana DADOVÁ - Peter ANDRÁŠ Jr. - Pavol MIDULA

ARE THE POSSIBILITIES OF Fe^0 -BARRIER UTILIZATION FOR SANATION OF WATER PERCOLATING THE TECHNOGENOUS SEDIMENTS AT MINING DUMP-FIELD OF ABANDONED DEPOSIT PODLIPA IN ĽUBIETOVÁ EXHAUSTED?

ABSTRAKT

Krajinné zložky v blízkom okolí banského poľa Podlipa v Ľubietovej sú v dôsledku exploatácie medených rúd a následného zvetrávania rozsiahlych banských depónií kontaminované potenciálne toxickými prvkami. Z hľadiska zdravotných rizík patrí medzi najrizikovejšie faktory kontaminácia drenážnej vody, ktorá disponuje potenciálom kontaminovať aj podzemnú vodu a vodu povrchových tokov. Na jej sanáciu bola pod telesom haldového poľa inštalovaná Fe^0 -bariéra. Táto sa po štyri roky trvajúcej aktivite stala málo účinnou pri odstraňovaní celého radu rizikových potenciálne toxických prvkov, predovšetkým však Cu, Sb, Pb a P. Karbonáty, ktoré sú súčasťou bariéry však ešte stále pomerne efektívne odstraňujú Fe uvoľnené v procese cementácie ako aj S a As. Výraznejší vplyv zmeny hodnôt pH a Eh na účinnosť bariéry sa nepreukázal. Na dekontamináciu vody obsahujúcej potenciálne toxické prvky bude v budúcnosti pravdepodobne vhodnejšie použiť permeabilnú bariéru obsahujúcu iné ako Fe/dolomitové sorpčné medium.

Kľúčové slová: potenciálne toxické prvky, kontaminácia vody, Fe^0 -bariéra, sanácia

ABSTRACT

Country components in the near surrounding of mining field Podlipa at Ľubietová are in consequence of copper ores exploitation and of the dump-field material weathering contaminated by potentially toxic elements. From viewpoint of health risk belongs to the most dangerous factors contamination of drainage water, which may contaminate also the groundwater and surface water. For its sanation was beneath the dump body installed Fe^0 -barrier. The efficiency of the barrier is after four years of activity not satisfactory and the removal of Cu, Sb, Pb and P seems to be not enough effective. On the other hand the carbonates added to the barrier are able to remedy the Fe released during the cementation process together with S and As. The influence of pH and Eh on efficiency of the barrier was not proved. To remediate the contaminated drainage water will be probably more suitable use in the permeable barrier another type of medium as Fe/dolomite.

Key words: potentially toxic elements, water contamination, Fe^0 -barrier, sanation

Úvod

Oblasť v okolí Ľubietovej je výrazne poznačená dôsledkami stáročnej banskej činnosti, ktorá pozmenila pôvodný reliéf krajiny a zapríčinila kontamináciu krajinných zložiek potenciálne toxickými prvkami (PTP), dominantne zastúpenými v ťaženej rudnej surovine, hlavne Cu, Fe, Pb, As, Sb a Cd (Andráš et al., 2009). Všetky krajinné zložky (pôda, voda, ovzdušie, biota) sú kontaminované PTP, avšak zo zdravotného hľadiska predstavuje najväčšie riziko kontaminácia podzemnej a povrchovej vody.

Otázky sanácia kontaminovaných polygónov krajiny sa v súčasnosti stále výraznejšie presadzujú do povedomia dotknutého obyvateľstva a stávajú sa dôležitými oblasťami záujmu širokej verejnosti. Na odstránenie PTP z drenážnej vody v oblasti haldového poľa Podlipa sa zvolila Fe^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. Bariéry boli umiestnené v lokalite, kde je zväčšená voda z celého údolia do zuženého hrdla a kde je na kompaktnom horninovom podloží len veľmi plytký pôdny pokryv. Overená bola len účinnosť jednej z inštalovaných Fe^0 -bariér (a to tej, ktorá je situovaná bližšie k haldovému poľu), pretože v dôsledku nedostatku zrážok bolo v období testovania rameno horskeho potoka, v ktorom bola inštalovaná druhá bariéra (obr. 1), bez vody.

Permeabilná Fe^0 -bariéra využíva na odstraňovanie PTP z vody princíp založený na využití elektrochemického procesu nazývaného cementácia. Ide v ňom o vytesnenie kovov z roztoku založené na elektrochemickej reakcii medzi kovom - cementátorom a iónmi precipitujúceho kovu (Annamalai et al., 1978; Karavasteva, 1996), resp. na reakcii vytesňovania ušľachtilejšieho kovu z roztoku kovom menej ušľachtilým (Fisher, 1986). Ak sa kov ponorí do roztoku soli ušľachtilejšieho kovu, kov so zápornejším elektródovým potenciálom vytesní z roztoku kov s kladnejším elektródovým potenciálom a sám prejde do roztoku (Stefanowicz et al., 1997).

Je potrebné si uvedomiť, že rozdiely v hodnotách energie atómov na povrchu kovu sú spojené aj s prítomnosťou vedľajších atómov v tuhom roztoku, defektní 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 plochy 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, 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.

V minulých desaťročiach sa detailnému výskumu mechanizmu zrážania Cu^{2+} iónov na povrchu Fe, Zn a Al venovala vo vedeckých kruhoch značná pozornosť. Štúdiu týchto procesov sa venujú napríklad práce Browna a Thirsk (1965) a Fishera (1986). Z ostatných prác je vhodné menovať aspoň štúdie: Annamalai a Murr (1978; 1979), Annamalai et al. (1978), či Karavasteva (1996, 2005). Proces cementácie sa uplatňuje v technologických postupoch využívaných pri čistení roztoku obsahujúceho základný kov (napr. CuSO_4) od primiešani (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 procese cementácie možno rozlíšiť dve základné štádiá: a) privod iónov na katódový povrch a odvod iónov z anodického povrchu difúznou, b) elektrochemická reakcia.

Metódy práce

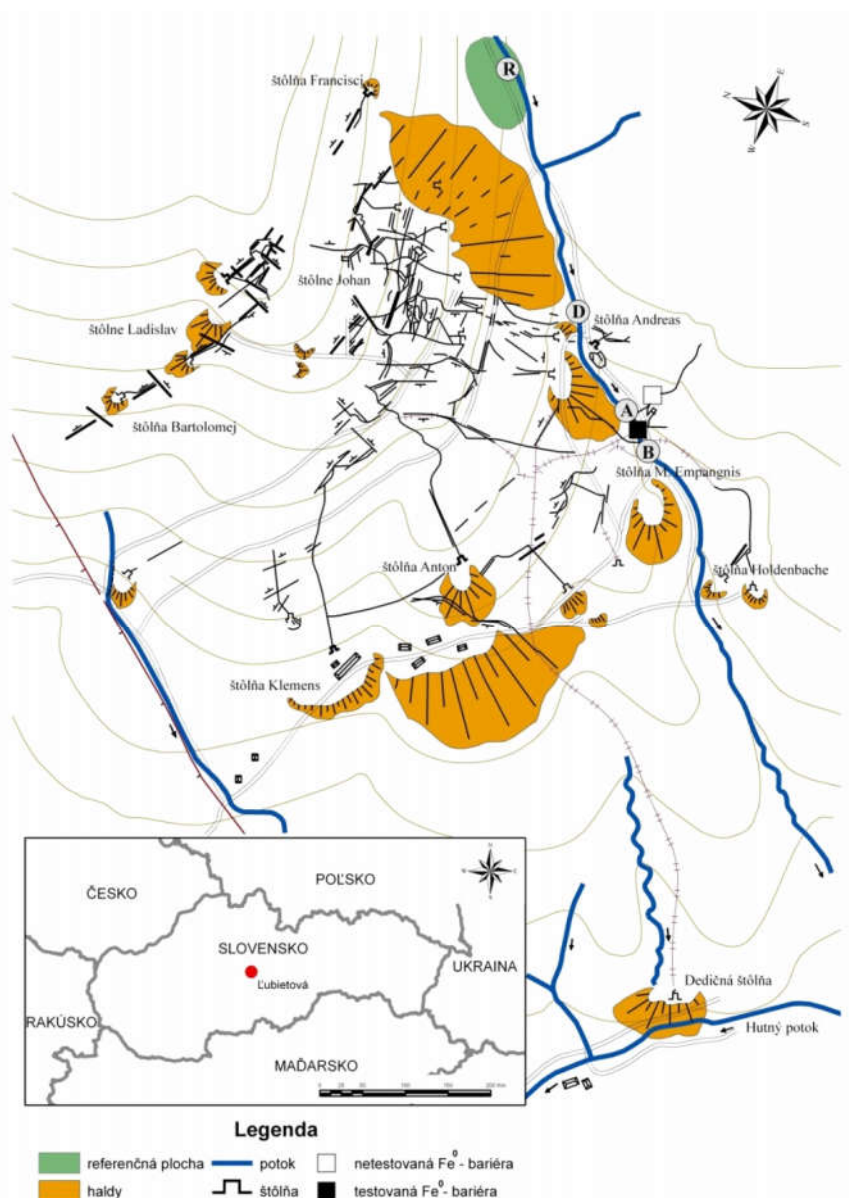
Obidve Fe^0 -bariéry inštalované v oblasti haldových poľí Podlipa pozostávajú zo železných peliet premiešaných s úločkami dolomitu, ktorého úloha spočíva v precipitácii Fe uvoľneného pri cementačnom procese. Sú inštalované v dvoch ramenách lesného potoka, ktorý drenuje spodnú časť haldy a do ktorého vteká aj všetka drenážna meteorická voda perkolujúca sedimentmi haldového materiálu. Kvôli nepriaznivým zrážkovým pomeroch bola testovaná len jedna z dvoch inštalovaných Fe^0 -bariér.

Vzorky povrchovej vody boli odobraté do 1000 ml PET fliaš a stabilizované prídavkom 10 ml HCl.

Odbery sa realizovali na 4 miestach, 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 úpäťom veľkého haldového poľa pod štôľňami Johan a Bartolomej, aby sa zistila kontaminácia vody perkolujúcej technogénne sedimenty haldového poľa. Tieto vzorky sú označené indexom D (obr. 1).

Druhé odberové miesto bolo tesne nad Fe^0 -bariérou (vzorky sú označené indexom A), tretie pod Fe^0 -bariérou (vzorky sú označené indexom B)



Obr. 1 Lokalizácia Fe^0 -bariér a odberových miest vzoriek vody (D, A, B a R) v oblasti haldového poľa Podlipa

a štvrté odberové miesto bolo v oblasti referenčnej plochy nad haldovým poľom, kde voda nie je kontaminovaná PTP z Cu-zrudnenia (vzorky označené indexom R; obr. 1).

Hodnoty pH a Eh sa stanovili *in situ* pH metrom WTW Multi 3420 s redox-elektrodou typu SenTix ORP s referenčným systémom Ag/AgCl (elektrolyt 3 M KCl). Namerané hodnoty boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektrodu podľa Pittera (2009). Následne boli vzorky 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).

Vsledky a diskusia

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

Tab. 1 Hodnoty pH, Eh a AES-ICP a HG-AAS analýzy vody z lokality Podlipa na odberových miestach D, A, B a 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

Obsah PTP v jednotlivých vzorkách je uvedený v tab. 1. Grafické znázornenie obsahu Cu, Fe, Zn, As, Sb a S je zobrazené na obr. 2. Porovnaním údajov v tab. 1 možno zistiť, že účinnosť Fe^0 -bariéry pri sanácii 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 bariéra skoro vôbec neodstraňuje Cu z vody. O čosi výraznejší pokles obsahu sa predsa len ukazuje v suchom období (z 3,551 na 3,240 mg.L⁻¹ a z 3,570 na 3,330 mg.L⁻¹). 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.

Relatívne 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⁻¹) 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 prímies dolomitu je schopná

zadržať väčšinu Fe, uvoľneného v procese cementácie pri prechode vody bariérou, avšak hodnoverné zhodnotenie účinnosti bariéry pri odstraňovaní Fe z drenážnej vody znemožňuje skutočnosť, že nemožno kvantifikovať podiel Fe vo vode opúšťajúcej bariéru, ktorý je do nej uvoľnený zo železných peliet (tab. 1).

Sanácia vody od Zn je na rozdiel od Cu o čosi výraznejšia v daždivom období (tab. 1). Najvýraznejší pokles bol zaznamenaný vo vzorkách vody odobratých 19. októbra (z 0,041 na 0,012 mg.L⁻¹). As je z perkolujúcej vody Fe⁰-bariérou pomerne výrazne odstraňovaný v suchom období. V daždivom období sa účinnosť bariéry výrazne znižuje, ba dokonca dochádza k uvoľňovaniu na bariére sorbovaného As do odtoku. Sír a je rovnako v suchom období ako aj v daždivom období z vody pretekajúcej bariérou odstraňovaná len nepatrne. Účinnosť bariéry voči Sb, Pb, Cd, P a S nemožno jednoznačne preukázať vzhľadom na veľmi nízke obsahy týchto prvkov vo vzorkách. Zmeny v účinnosti Fe⁰-bariéry vo vzťahu ku kolísaniu hodnôt pH sa nezistili.

Záver

Študovaná Fe⁰-bariéra v ústí údolia pod haldovým polom Podlipa v Ľubietovej preukázala pomerne dobrú účinnosť pri odstraňovaní Fe a As z perkolujúcej vody, drenujúcej technogénne sedimenty banskej haldy. Naopak, potvrdilo sa, že odstraňovanie Cu, Zn a S je značne limitované. Obsahy Cd, Pb a P boli veľmi nízke a výsledky sú preto nepreukazné. Vzťah medzi pH/Eh a účinnosťou Fe⁰-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).

Uvedené výsledky indikujú potrebu zmeny prístupu pri voľbe vhodných postupov pre sanáciu kontaminovanej vody. V súčasnosti laboratórne testované použitie aktívneho uhlia sa neosvedčilo a preto sa prišlo k výskumu možnosti využitia žihaneho dolomitu, ktorý sa podľa dostupných údajov z vedeckej literatúry javí ako potenciálne vhodné sorpčné médium na odstraňovanie PTP.

Podakovanie [zaradenie príspevku]

Práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA 1/0538/15.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- Andráš, P., Lichý, A., Križani, 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. *Effects of the source of chloride ion and surface corrosion patterns on the kinetics of the copper-aluminum cementation system*. Hydrometallurgy 3, 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 aluminum discs: A scanning electron microscopic study*. Hydrometallurgy 3, 249-263, ISSN 1935-0988
- Annamalai, V., Murr, L., 1979. *Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron*. Hydrometallurgy 4, 57-82, ISSN 1935-0988
- Brown, O. R., Thirsk, H. R., 1965. *The rate-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. *The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles*. Hydrometallurgy, 43, 379-385, ISSN 1935-0988
- Karavasteva, M., 2005. *Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto 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, ISSN 1335-1052
- Pitter, P. 2009. *Hydrogeochémia*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

- 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 silver ions cementation onto copper from acid sulphate solutions and the morphology of the silver deposit.* Hydrometallurgy 72, 93-110, ISSN 1935-0988

ADRESY AUTOROV:

prof. RNDr. Peter ANDRÁŠ, PhD.

Univerzita Mateja Bella, Fakulta prírodných vied
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: peter.andras@umb.sk

doc. RNDr. Jana DADOVÁ, PhD.

Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky
Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: jana.dadova@sopsr.sk

Ing. Peter ANDRÁŠ Jr.

VŠB-Technická Univerzita v Ostrave
17. listopadu, 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika
e-mail: paand4@gmail.com

Ing. Pavol MIDULA

Univerzita Mateja Bella, Fakulta prírodných vied
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
e-mail: pavol.midula@umb.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.