

Arseeni rikastehiekassa: liikkuvuustarkastelut perättäisutoin ja elektrokineettisesti

Pirjo Isosaari

Rikastehiekka

YLÖJÄRVEN RIKASTEHEIKKA-ALUE

Historia ja nykytilanne

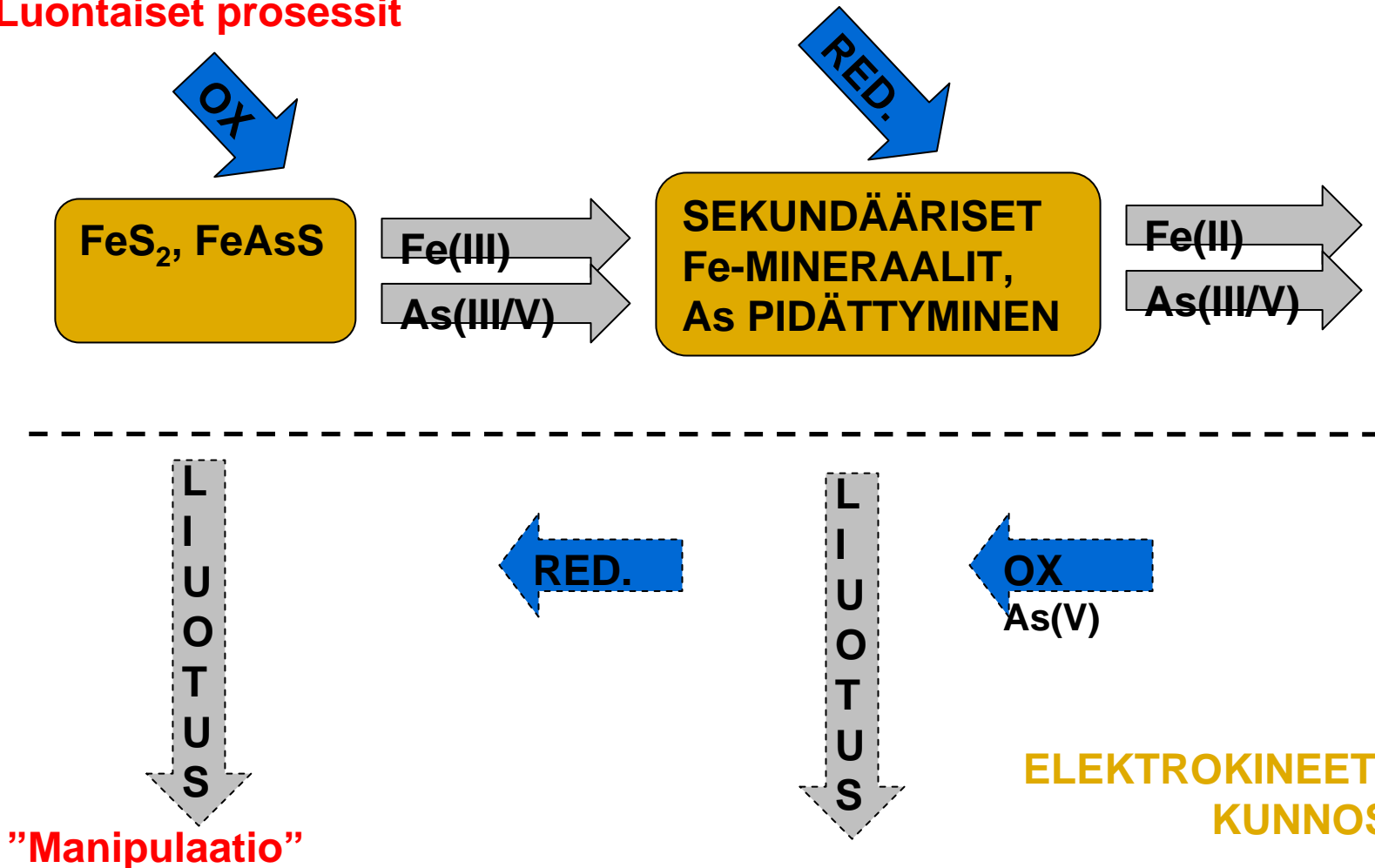
- **Cu-W(-As) kaivos toiminnassa v. 1943-1966**
- **Isäntäkivi turmaliini breksia, ympäröivät sivukivet tuffiitti ja porfyriitti**
- **Hyödynnetyt malmimineraalit: kuparikiisu (CuFeS_2), scheeliitti (CaWO_4) ja arseenikiisu (FeAsS)**
- **Läjitysalue n. 700 x 350 x 9 m**
- **Arseenia kulkeutuu mm. Parosjärveen**



Näytteenottomonttu ja montun kaivaja

ARSEENIN LIUKENEMINEN

Luontaiset prosessit



RIKASTEHEIKAN OMINAISUUKSIA

Pitoisuudet, mg/kg

As	1 230
Al	45 900
Ca	5 800
Fe	117 000
K	11 900
Mg	14 500
Mn	842
Na	489
P	781
S	1 660
Ti	1 700

Cd	2
Co	19
Cr	18
Cu	51
Ni	10
Pb	15
Zn	17

Kuningasvesi,
ICP-AES

Raekokojakauma

< 20 μm	24 %
< 63 μm	63 %
< 210 μm	87 %
< 595 μm	100 %

Muuta

pH	4.8
CEC	45 mmol/kg

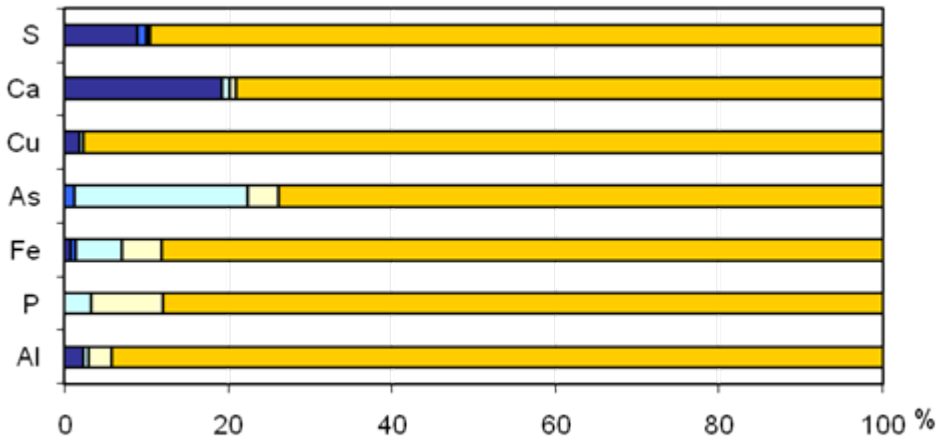
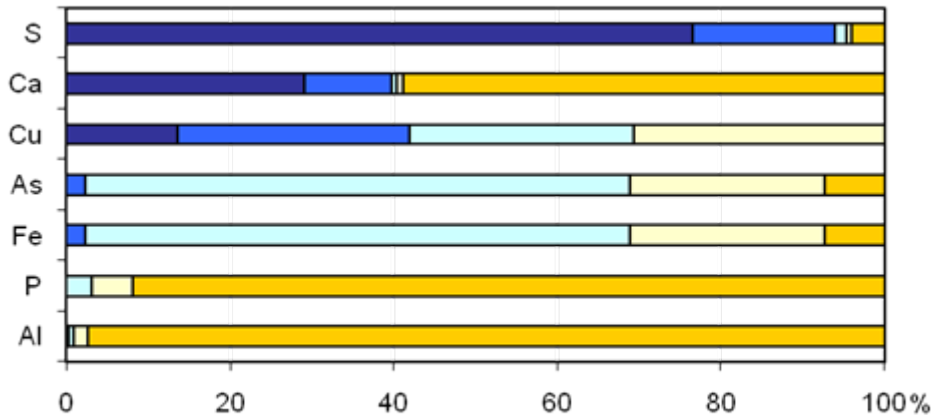
PERÄTTÄISUUTTOMENETELMÄ

FRAKTIO	UUTTO	LIUKENEVAT MINERAALIT
1) VESILIUKOISET	VESI	Sekundääriset sulfaatit, mm. kipsi
2) "AEC"	1.0 M CH ₃ COONa, pH 5	Adsorboituneet ja vaihtuvat ionit, karbonaatit, sekundäärinen vermikuliitti
3) Fe OKSIHYDROKSIDIT	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3	Amorfiset Fe(III) oksihydroksidit, Mn hydroksidit
4) Fe OKSIDIT	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3, 80 °C	Loppu amorfinen Fe(III), primääriset Fe(II) oksidit
5) SULFIDIT	KClO ₃ , HCl, HNO ₃	Primääriset ja supergeeniset sulfidit, orgaaninen aine

- Perustuu sulfidimineraaleilla testattuihin menetelmiin

PERÄTTÄISUUTTOTULOKSIA

2 rikastehiekkänäytettä

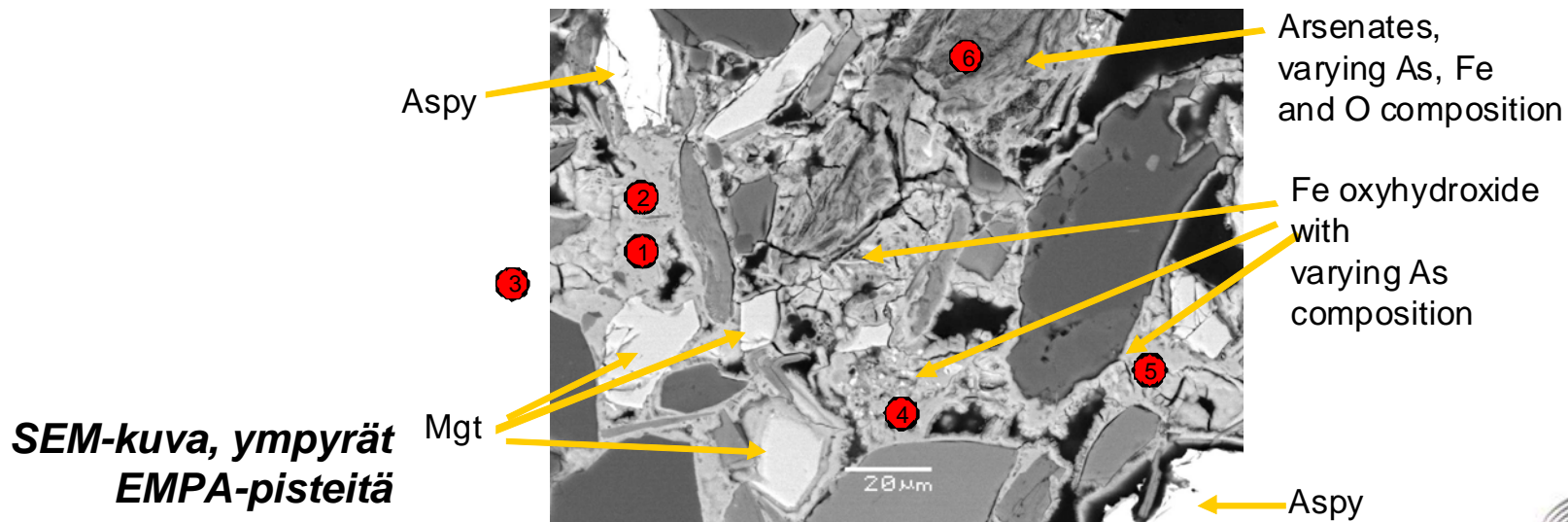


Tutkimuksessa käytetty

- oksalaatilla huoneenlämmössä liukeni n. 67% arseenista

- vesiliukoiset
- AEC (asettaatti)
- Fe oksihydroksidit (oksalaatti)
- Fe oksidit (oksalaatti)
- sulfidit (kloraatti)

- Menetelmät: malmimikroskopia, SEM, EMPA, XRD
- Muuttumattomissa rikastehiekkakerroksissa As pääasiassa rikki- ja arseenikiisussa (FeS_2 , FeAsS)
- Etenkin pintakerroksissa voimakasta sulfidien hapettumista: huokostiloissa sekundäärisiä mineraaleja
 - Fe(III) oksihydroksidit (götiittiä?): As keskimäärin 1.7 paino-%
 - Fe arsenaatit: As keskimäärin 31 paino-%



Elektrokinettiset käsittelyt

ELEKTROKINEETTINEN KUNNOSTUS

Toimintaperiaate

- Polaaristen ja vesiliukoisten yhdisteiden liikkuvuus sähkökentässä
 - Vedenkäsittelyssä elektrodialyysi, elektrokoagulaatio
 - Elektromigraatio, -foreesi ja -osmoosi
 - Ionien liikenopeus riippuu niiden sähkövarauksesta, sähkökentän voimakkuudesta, partikkelien zetapotentialista sekä väliaineen sähkönjohtokyvystä
-
- **Anodi:**
 - + varaus, vetää puoleensa anioneja (-)
 - reaktio: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 - hapettavat olosuhteet, alhainen pH
 - **Katodi:**
 - – varaus, vetää puoleensa kationeja (+)
 - reaktio: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$
 - pelkistävät olosuhteet, korkea pH

ELEKTROKINETIIKKA JA PERÄTTÄISUUTOT

- Kumpikin nopeuttavat luontaisia prosesseja
- EK:lla poistotuloksia esim. 90% tietystä fraktiosta
- pH/Eh-olosuhteet luonnottomat ja epähomogeeniset

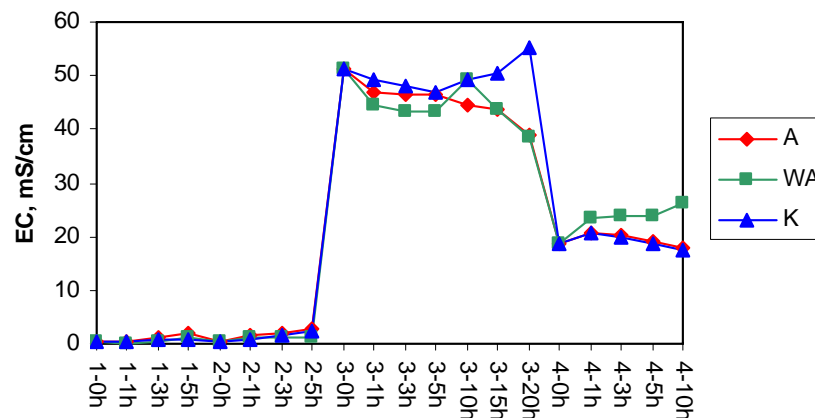
Elektrokineettisen kunnostuksen kysymyksiä

- **Mitä on tarpeen poistaa (riskinarvio)?**
- **Mitä pystytään poistamaan?**
 - Liuotettavissa olevat fraktiot
- **Miten poistetaan?**
 - Tarvittavat elektrolyyttiliuokset, pH:n säätö
- **Miten stabiloidaan?**
- **Millainen on jäljelle jäävän haitta-aineen mobiliteetti?**

ELEKTROKINEETTISET KÄSITTELYT

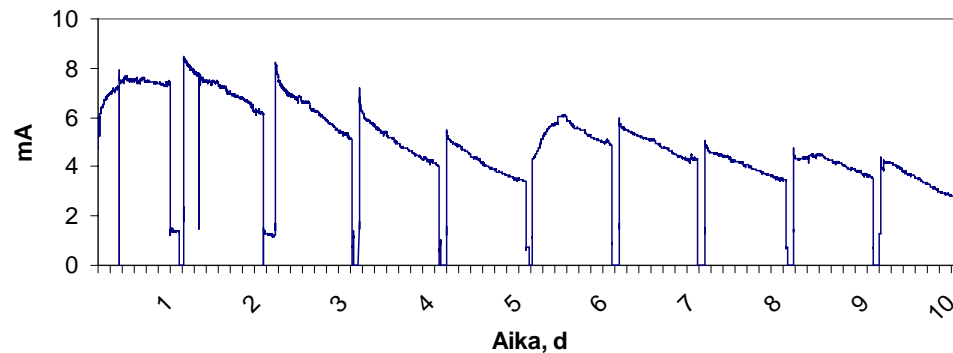
1. Koe: perättäisuuuttostrategia

- Elektrolyyttiliuoksina käytettiin peräkkäin vettä, Na-asetaatia ja NH_4 -oksalaattia
- Liukeneminen vs. perättäisuuotot:
 - Al, Ca ja S liukenivat jo vedellä ja asetaatilla
 - As ja Fe vasta oksalaatilla

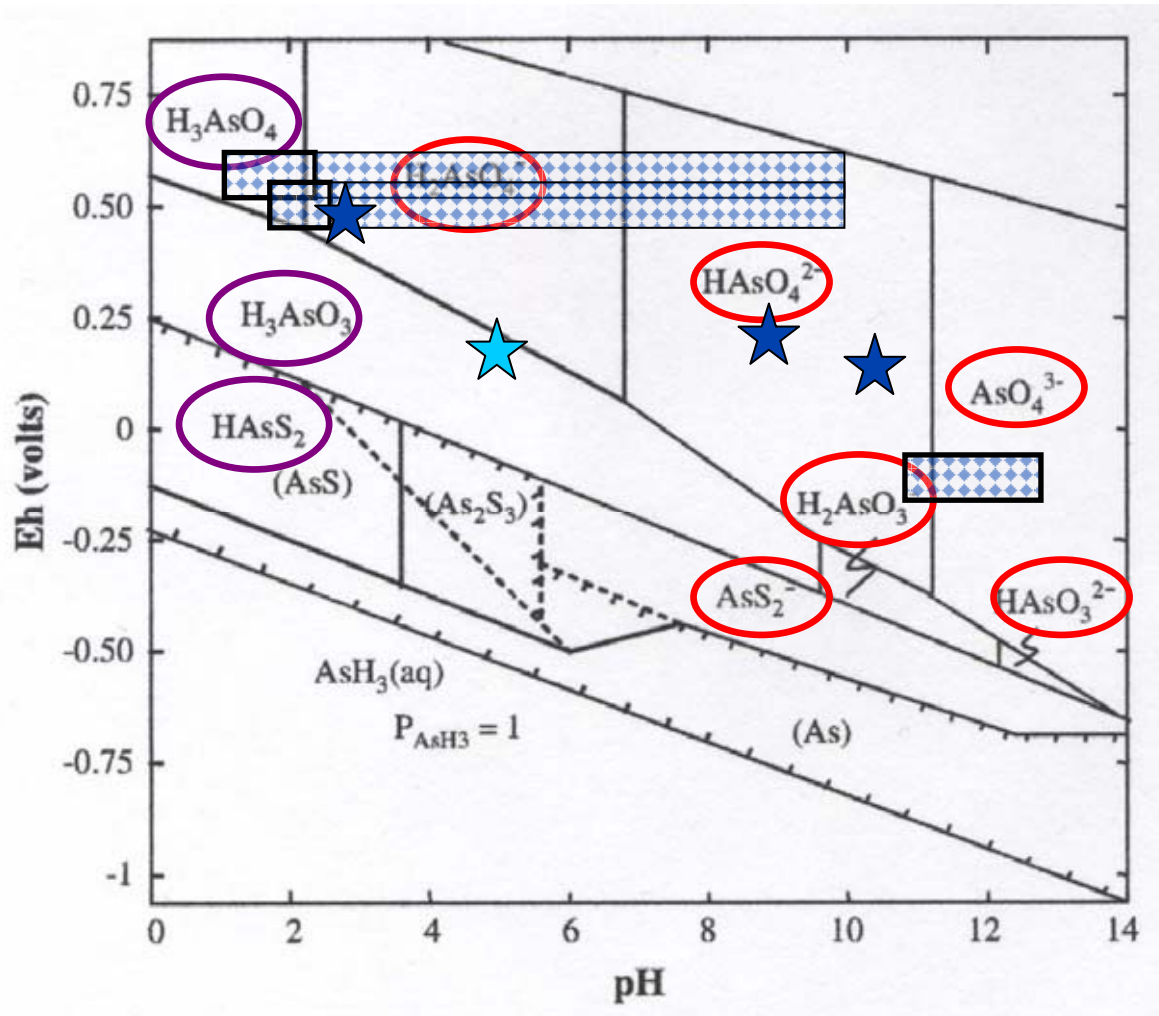


2. Koe: pelkkä oksalaatti

- Pitempi käsittelyaika
- Sähkönjohtavuus kuitenkin huono, eikä juuri muutoksia pitoisuuksissa



ARSEENIN SPESIAATIOT



-  altaalla
-  hiekassa (lopputilanne)
-  hiekassa (alkutilanne)

OKSALAATIN VAIKUTUS

pH 3 (A+), oksalaatilla

	anionit	kationit	neutraalit
As(III)			100% H_3AsO_3
As(V)	88% H_2AsO_4^-		12% H_3AsO_4
Fe	12% $\text{Fe}(\text{oxal.})_2^{2-}$	24% Fe^{2+}	62% $\text{Fe-oxal.}(\text{aq})$
Al	96% $\text{Al}(\text{oxal.})_3^{3-}$ 4% $\text{Al}(\text{oxal.})_2$		
Ca		63% Ca^{2+} 4% CaNO_3^+	28% $\text{Ca-oxal.}(\text{aq})$, 5% $\text{CaSO}_4(\text{aq})$
Mn	3% $\text{Mn}(\text{oxal.})_2^{2-}$	28% Mn^{2+}	66% $\text{Mn-oxal.}(\text{aq})$

Vertaa ilman oksalaattia:

- ei vaikutusta arseeniin
- Fe, Al, Ca ja Mn: enemmän anioneina ja neutraaleina kuin ilman oksalaattia

- Käytetyt elektrolyytit + metallien oletuspitoisuudet n. 10% oksalaatilla (Fe-oxihydroksidifraktio) liukenevasta
- As alunperin H_3AsO_3 tai AsO_4^{3-}

pH 10 (K-)

	anionit	kationit	neutraalit
As(III)	87% H_2AsO_3^-		13% H_3AsO_4
As(V)	95% HAsO_4^{2-} , 5% AsO_4^{3-}		
Fe	45% Fe-(oxal.) $_2^{2-}$	4% Fe^{2+} 4% FeOH^+	46% Fe-oxal. (aq)
Al	98% Al(OH)_4^-		
Ca		30% Ca^{2+}	66% Ca-oxal. (aq)
Mn	10% Mn-(oxal.) $_2^{2-}$	46% $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$ 3% Mn^{2+}	39% Mn-oxal. (aq)

- **Vertaa pH:ssa 3:**
 - As, Fe ja Al vielä enemmän anioneina
 - Ca vähemmän mobiili
 - Mn enemmän mobiili

- **EK-käsittelyllä mahdollista poistaa leviämiskäynnin aiheuttava As ja estää kulkeutuminen anodien ohi**
- **Ei liuota sulfideja?**
- **Oksalaatin hyödyt ja haitat**
 - + Fe liukenee myös korkeahkossa pH:ssa ja kulkeutuu anionina (Fe:n liukeneminen edellyttää As liukenemistä)
 - + Myös Al anionina
 - + As:n saostuminen Fe:n ja Al:n kanssa
 - +/- Ei vaikuta As:n spesiaatioon
 - Osa As:sta voi jäädä varauksettomaksi
 - Saostumien muodostuminen mm. Ca:n kanssa
- **Muut käyttökohteet**
 - Jätevesi/Fe-As sakan
 - Maaperä

Annika Parviainen

Kirsti Loukola-Ruskeeniemi

Markku Peltoniemi

Labtium

Suomen Akatemia