

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0 - 81/67

VANNFORURENSING FRA GRUVER

En oversikt over problemet

1972

Saksbehandler: Cand.real. Øystein Mundheim

Rapporten avsluttet juni 1972

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side:
FORORD	4
DEL I	
KARTLEGGING AV AVLØPSPROBLEMER FRA GRUVER TILSLUTTET BERGVERKENES LANDSSAMMENSLUTNINGS INDUSTRIGRUPPE (BVLI)	
1. INNLEDNING	5
2. TABELLSAMMENSTILLINGER	5
3. KOMMENTARER TIL TABELLENE	7
DEL II	
LITTERATURSAMMENDRAG, FORURENSINGSKILDER OG RENSEMETODER	
1. INNLEDNING	11
2. FORURENSINGSKILDER VED GRUVEDRIFT	12
2.1 Gruvevann	12
2.2 Prosessvann	12
2.3 Avgang	12
3. OKSYDASJON AV SULFIDER	13
4. FLOTASJONSKJEMIKALIER OG SVOVELFORBINDELSER I PROSESSVANN	19
4.1 Flotasjonskjemikalier	19
4.2 Svovelforbindelser	20
5. NEDLAGTE GRUVER	22
6. REDUKSJON AV FORURENSINGENE	23
6.1 Felling av metallhydroksyder	24
6.1.1 Kalkstein som nøytraliseringsmiddel	24
6.1.2 Hydratkalk som nøytraliseringsmiddel	25
6.1.3 Sedimentering av slam	27
6.2 Andre rensemetoder	32
6.2.1 Ionebytting	33
6.2.2 Væske-væske ekstraksjon	37

	Side:
6.3 Deponering av avgang	38
6.4 Tildekking av avgang	39
7. SAMMENFATTENDE DISKUSJON	41
8. LITTERATURLISTE	43

- o -

TABELLFORTEGNELSE

Tabell nr.

1	Bedrifter som har svart på spørreskjema vedrørende avløpsvann og avgang	8
2	Oppløste metaller som tilføres vassdrag og sjøområder fra kisgruver	9
3	Årlig mengde og deponeringsmetode for avgang fra norske gruver	9
4	Årlig forbruk av organiske flotasjonsreagenser	10
5	Prosess-vann og gruvevann	10
6	"Spenningsrekke" for en del mineraler, E.M.F. relativt til Cu.	16
7	Slamvolum som funksjon av jern (II)/jern (III) ved HDS-prosessen (17)	28
8	Kostnadsoverslag for forsøksanlegg basert på ionebytting	35
9	Fjerning av jern i ionebytter	36

- o -

FIGURFORTEGNELSE

Figur nr.

1	Flyteskjema for nøytraliseringsprosess med kalkstein	26
2	Slamvolum etter sedimentering med hydratkalk og kalkstein	28
3	Slamvolum som funksjon av nøytraliseringsmiddel	29
4	Flyteskjema for H.D.S.-prosessen	31

- o -

FORORD

I tillegg til de mange norske resipientundersøkelser i forbindelse med gruveanlegg har det vært et behov for en mer samlet fremstilling av gruves, særlig kisgruves, forurensingsproblemer.

Denne undersøkelse, som er utført etter oppdrag fra Bergverkenes Landssammenslutnings Industrigruppe (BVLI), gjør et forsøk på å kvantifisere metallforurensingene fra norske gruver. Videre gis et resymé av de viktigste kilder og metoder til å redusere forurensingene, vesentlig basert på litteraturstudium.

Rapporten er ment å tjene både som informasjon for interesserte, først og fremst bransjens egne folk, og forhåpentligvis også som utgangspunkt for nye forskningsprosjekter.

Blindern, 25. juni 1972

Øystein Mundheim

DEL I

DEL I

KARTLEGGING AV AVLØPSPROBLEMER FRA GRUVER TILSLUTTET BERGVERKENES LANDSSAMMENSLUTNINGS INDUSTRIGRUPPE (BVLI)

1. INNLEDNING

For å få en samlet oversikt over mengde og sammensetning av avløpsvann fra norske gruver, ble BVLI's tilsluttede bedrifter tilsendt et spørreskjema våren 1971. Skjemaet inneholdt spørsmål om produksjon, gruvevann, prosessvann, fast avgang, kjemikalieforbruk og dreneringsforhold. Svar er mottatt fra 25 bedrifter i løpet av 1971, derav 11 kisgruver. (Knaben Molybdængruber A/S er i tabelloppstillingene regnet med under kisgruver.)

Tallmaterialet som er sammenstillet i tabellene 2 - 5, er hovedsakelig basert på de innkomne spørreskjemaer, men der hvor analysedata fra instituttets tidligere arbeid med gruveavløpsvann har vært tilgjengelig, er dette tatt med for å utfylle bildet.

2. TABELLSAMMENSTILLINGER

Dreneringsforholdene i et gruveområde utgjøres som regel av et meget komplisert system, bestående av gruvevann, prosessvann, drens vann fra avgangshauger og eventuell påvirkning fra utgående partier. Disse forskjellige tilførsler er bare ved de færreste gruver adskilt, og tallmateriale for mengde og sammensetning av de enkelte tilførsler foreligger sjelden. En tallmessig vurdering av avløpsforholdene må derfor delvis baseres på anslag. Det er f.eks. velkjent at gruvevann kan variere sterkt både i sammensetning og mengde over året. Det samme gjelder drens vann fra

avgangshauger. Dataene i tabell 2 er likevel anslått ut fra én eller flere stikkprøver ved de enkelte gruver. Nøyaktigheten i det tallmateriale som er sammenstillet, må forstås ut fra dette.

Tabell 1 er en liste over de bedrifter som har besvart spørreskjemaet. Det er utelukkende disse bedrifter som er tatt med i de følgende tabeller.

Tabell 2 er en sammenstilling av de data man pr. 1971 har for oppløste metaller i gruveavløpsvann. I denne sammenheng foreligger det bare tallmateriale for kisgruvene. Ut fra det kjennskap vi har til de øvrige gruvene etter stikkprøver, og på grunnlag av malmens sammensetning og gruvevannets pH-verdi, kan man imidlertid si at metallinnholdet er lite. Tabellen inkluderer for kisgruvene både gruvevann og avrenning fra avgangsområder. Der hvor et gruveområde er sterkt belastet med avgangshauger, er resipientdata lagt til grunn for å fange opp mest mulig. Andre steder er tallene basert på sammensetning og volum av utpumpet gruvevann.

Tabell 3 gir årlig mengde avgang ifølge gruvenes opplysninger. Metallinnholdet varierer noe, men er for kisgruvens vedkommende 0,04-0,2% kobber og 0,1-0,5% sink.

Tabell 4 angir bedriftenes forbruk av flotasjonskjemikalier. Det er ukjent hvor stor del av dette som forlater bedriften med avløpsvannet. Disse stoffene virker ved aktivering av mineraloverflatene, og det er antatt at det meste følger konsentratet eller brytes ned under flotasjonen. En nærmere klargjøring av disse forhold vil bli tatt opp ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA) i et eget forskningsprosjekt for 1973.

Tabell 5 deler grovt gruvevannet i en sur gruppe ($\text{pH} < 5,0$) og en nøytral gruppe ($5,0 < \text{pH} < 8,0$). Prosessvannet er overveiende basisk, ofte med pH i området 9-11. Betegnelsen gruvevann står her for det vann som pumpes ut av gruen.

3. KOMMENTARER TIL TABELLENE

Det fremgår av tabell 5 at surt gruvevann utelukkende skriver seg fra kisgruver, og at ca. 94% av dette slippes ut i vassdrag og de resterende 6% i sjøområder. Sammenholdt med tabell 2 som sier at 60% av kobberutslippet og 35% av sinkutslippet går direkte til sjøområder, medfører dette at utslippet til sjøen er av mye mer konsentrert art enn utslipp til ferskvannsresipienter.

Avgangsmengdene i tabell 3 har direkte sammenheng med produksjonen i bransjen. Deponeringsmetoden, mer enn -mengdene, er imidlertid det som har betydning for forurensingssituasjonen. Det fremgår her at kisgruvene, som jo har de største avrenningsproblemer fra sin avgang, deponerer 77% i ferskvann og 17% i sjøvann. Resten, dvs. 6%, legges på land. For gruppen "Andre gruver og mineralbrudd" består avgangen som deponeres i ferskvann, av mineralpartikler uten vesentlig innhold av tungmetaller. Disse tallene gir grunnlag for å hevde at problemet med drensvann fra avgangshauger helt og holdent er knyttet til kisgruvene.

Fra tabell 4 er det å merke at pine oil og xantater hovedsakelig brukes av kisgruver, mens produsenter av titanjernstein står for det store forbruk av olje. Alle disse stoffgruppene kan gi ulemper i form av lukt og smak på fisk og vann.

Tabell 1. Bedrifter som har svart på spørreskjema vedrørende
avløpsvann og avgang.

1. Folldal Verk A/S
 2. Fosdalens Bergverks-A/S
 3. A/S Bleikvassli Gruber
 4. Elkem A/S, Skorovas Gruber
 5. A/S Killingdal Grubeselskab
 6. A/S Sulitjelma Gruber
 7. Grong Gruber A/S
 8. Orkla Grube Aktiebolag
 9. Bergverkselskapet Nord-Norge A/S
 10. A/S Biddjovagge Gruber
 11. A/S Knaben Molybdængruber
-
12. Titania A/S
 13. A/S Sydvaranger
 14. A/S Norsk Jernverk, avd. Rana Gruber
 15. A/S Rødsand Gruber
 16. Christiania Spigerverk, avd. Bråstad Gruber
-
17. A/S Skaland Grafittverk
 18. Christiania Spigerverk, avd. Norske Nefelin
 19. Norfloat a/s & Co.
 20. Kjørholt Kalkstensbrudd
 21. Hylla Kalkverk
 22. Framfjord Talkgrube- og Mølle
 23. Rendalsvik Glimmergrube
 24. Altermark Talkgrube
 25. Hammerfall Dolomittbrudd
-

Tabell 2. Oppløste metaller som tilføres vassdrag og sjøområder fra kisgruver.

	Kg. pr. år			
	Kobber	Sink	Bly ¹⁾	Kadmium ¹⁾
Tilført vassdrag	153.000	675.000	1.100	450
Tilført sjøområde	292.000	370.000	-	-
Totalt	445.000	1045.000	1.100	450

1) Oppgavene er mangelfulle.

Tabell 3. Årlig mengde og deponeringsmetode for avgang fra norske gruver.

	Årlige avgangsmengder			
	På land	I ferskvann	I sjøvann	Totalt
Kisgruver	90.000 t	950.000 t	206.000 t	1240.000 t
Jernmalm og titan-jernstein	-	-	6980.000 t	6980.000 t
Andre gruver og mineralbrudd	-	350.000 t	150.000 t	500.000 t
Totalt	90.000 t	1300.000 t	7336.000 t	6940.000 t

Tabell 4. Årlig forbruk av organiske flotasjonsreagenser.

	Tonn pr. år					Totalt
	Mineral- olje	Animalsk olje	Pine- oil	Xantater	Diverse forbindelser	
Kisgruver	11	-	42	347	35	435
Jernmalm	-	-	-	-	210	210
Titanjernstein	1500	2260	-	18	-	3778
Andre gruver og mineralbrudd	-	-	27	2	90	119
Totalt	1511	2260	69	367	335	4542

Tabell 5. Prosess-vann og gruvevann.

	Gruvevann, m ³ /døgn		Prosess-vann m ³ /løgn
	Surt	Nøytralt	
Kisgruver (11 stk.)	16.200	4.900	81.000
Jernmalm og titanjernstein	0	750	175.000
Andre gruver og mineralbrudd	0	1.800	22.000
Totalt	16.200¹⁾	7.450	278.000

1) Fordelt mellom vassdrag og sjøområder får man:

Vassdrag:	15.200 m ³ /døgn	93,8%
Sjøområder:	1.000 "	6.2%
	<u>16.200 m³/døgn</u>	<u>100,0%</u>

DEL II

DEL II

LITTERATURSAMMENDRAG, FORURENSINGSKILDER OG RENSEMETODER

1. INNLEDNING

Av de 18 bergverksbedrifter tilsluttet Bergverkenes Landssammenslutnings Industrigruppe, BVLI, er 11 sulfidmalmgruver. Problemene med vannforurensing for de resterende 7 bedrifter er noe uensartet, varierende fra ubetydelige til spesielle slamproblemer forårsaket av mineralpartikler. For sulfidgruvene kan også problemene variere noe, men består i hovedsaken av svovelsurt vann med høyt innhold av tungmetaller.

I Sør-Norge finner man at flere av våre store vassdrag er merkbart påvirket av gruvevirksomhet. Således kan nevnes Glåma, Folla, Kvina, Orkla, Gaula og Namsen. Lengre nord benyttes mange steder hav eller fjord direkte som resipient, men også i Nordland, Troms og Finnmark medfører gruvevann og avgang forurensing av vassdrag.

I denne del av rapporten skal en del momenter omkring vannforurensing fra gruver omtales og defineres. Det vil bli lagt vekt på hva man i dag vet om prosessene som er årsak til forurensingene, og hva som kan gjøres for å redusere disse. Fremstillingen er hovedsakelig basert på litteraturstudium, supplert med egne erfaringer fra norske og utenlandske gruveanlegg. Instituttets referanseorgan på feltet vannforurensing er systematisk gjennomgått for perioden 1960-70. Det samme gjelder de mer typiske gruvetidsskrift. Perioden før 1960 er godt dekket ved tidligere litteraturstudier (1). Rapporten tar likevel ikke primært sikte på å gi en fullstendig oversikt over avløpsproblemene forbundet med gruve drift. Den er dels ment som en informasjon til gruveindustriens folk og dels, ved å peke på en del problemer og trekke frem prosjekter som er i gang andre steder, kanskje peke ut aktuelle forskningsoppgaver her i landet.

Biologiske effekter i resipienten er ikke behandlet i denne rapporten.

2. FORURENSINGSKILDER VED GRUVEDRIFT

2.1 Gruvevann

Med gruvevann menes her det vann som blir pumpet ut av gruve. Dette vannet er kommet inn i gruve gjennom sprekker i fjellet eller tilført som borevann ved driften. Ved kontakten mellom vann, luftens oksygen og svovelkis foregår oksydasjonsprosesser som gjør det inntrengende vannet surt. Når pH synker, øker igjen utløsningen av metallioner og kis. Gruvevannets surhet og metallinnhold er avhengig av en rekke faktorer som f.eks. malmens sammensetning, størrelsen av kontaktflaten vann/kis og vannets oppholdstid i gruve.

2.2 Prosessvann

I tillegg til gruvevannet som er uønsket i gruve, forbrukes en del vann til bearbeiding av malmen, her kalt prosessvann. Aktuelle prosesser er vasking, synk/flyt-separasjon og flotasjon. Ved disse operasjonene vaskes forvitningsprodukter ut i prosessvannet i tillegg til at vannet tilføres kjemikalier, kis og mineralpartikler. Generalisering av prosessvannets sammensetning er vanskelig fordi oppredningsprosessene er forskjellige fra gruve til gruve. Fra kisflotasjonen er imidlertid avløpsvannet gjennomgående basisk, mens vaskerivannet vil være surt og partikkelholdig. Prosessvannet fra sulfidgruver kan også inneholde svovelforbindelser i lavere oksydasjonsstrinn enn sulfat. Ved oksydasjon av disse forbindelsene dannes svovelsyre som kan påvirke pH i resipienten. Dette problem blir nærmere omtalt under kapittel 4 sammen med flotasjonskjemikalier.

2.3 Avgang

Grovsortering av råmalmen resulterer i en gråbergsfraksjon og en metallholdig fraksjon. Ved oppredningsprosessen og fremstillingen av det ferdige konsentratet skilles det igjen ut en metallfattig fraksjon, her kalt avgang (metallinnhold: kobber 0,04-0,2%, sink 0,1-0,5%). Deponeringen av disse avfallsproduktene, gråberg og avgang, kan foregå på land, i vassdrag

eller direkte i sjøvann. Miljøpåvirkningene fra denne del av produksjonen vil variere sterkt med deponeringsmåten. Produksjonsmetodene er imidlertid også viktige i denne sammenheng. Gamle avgangstipper vil ofte inneholde betydelig mer kis enn det man får ved moderne produksjonsmetoder. Dette har mange steder ført til at relativt metallholdig avgang fra tidligere tider i dag gir de største forurensingsproblemene. Et forhold som ytterligere kompliserer bildet, er at de eldre avganger igjen er overlagret av en nyere og mindre metallrik avgang. Drensvann gjennom slike avgangshauger vil da føre med seg forvittringsprodukter fra de metallrike delene av tippen.

Ved moderne flotasjon knuses malmen så langt ned at avgangen nærmest foreligger som et fint slam (f.eks. mindre enn 0,05 mm). Hovedproblemet er da å hindre de partiklene som transporteres ut fra prosessen som en oppslemming, i å bli ført nedover vassdraget. For å oppnå dette må man oppfylle to krav:

1. Effektiv sedimenteringsprosess.
2. Tilstrekkelige og skjermede deponeringsområder for det sedimenterte slam.

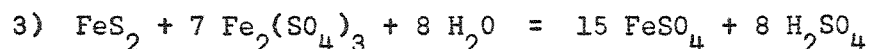
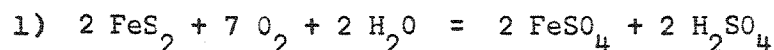
Punkt 2 er særlig viktig fordi det kan dreie seg om ganske store volumer pr. år, flere 100.000 m^3 er ikke uvanlig. Ved oppfylling av for grunne sedimenteringsbassenger risikerer man at store slammengder skyldes ut i flomperioder, særlig ved snesmelting, noe som uavhengig av metallinnholdet i avgangen fører til et slamproblem.

3. OKSYDASJON AV SULFIDER

Hovedproblemet ved vannforurensing fra sulfidgruver, oksydasjon av sulfid og dannelse av svovelsyre har vært beskrevet i en rekke artikler helt siden begynnelsen av dette århundre. Selv om disse arbeidene har bidratt til å belyse problemet, gjenstår fremdeles mange både kvalitative og kvantitative aspekter. Reaksjonslikningene er stort sett velkjent, men forståelsen både av oksygenkildene og kinetiske faktorer er fremdeles mangelfull.

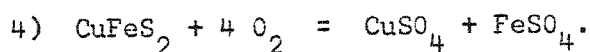
Særlig godt er problemet undersøkt i forbindelse med de store kullforekomstene i Pennsylvania i USA. De arbeidene som skriver seg fra dette området, omhandler imidlertid hovedsakelig oksydasjon av jernsulfidene pyritt og markasitt. Oksydasjon av sulfider av kobber og sink er bare sjeldent beskrevet i litteraturen. Fra norsk synspunkt er forholdet omkring kobber og sink særlig interessant idet kobber- og sink-sulfid her i landet alltid er medvirkende til problemer i forbindelse med surt avløpsvann fra gruver. En del av den litteratur som foreligger om oksydasjon av pyritt, vil likevel bli gjennomgått her idet det er naturlig å ta mekanismene fra denne prosess som utgangspunkt også for vurdering av oksydasjon av andre sulfidmineraler.

Den naturlige oksydasjon av jernsulfid (Fe_2S) og tilstedeværelsen av vann er ansvarlig for mesteparten av svovelsyren som produseres i gruver. Detaljert kjennskap til denne reaksjonen og faktorer som påvirker den, er derfor vesentlig for forståelsen av hele gruveforurensingsproblemet. Et litteraturstudium gjennomført ved U.S. Bureau of Mines, 1962 (1) oppsummerer det meste som er gjort inntil denne tid. Hovedreaksjonene som anføres av de fleste forfattere i denne undersøkelsen, synes å være følgende:



Oksydasjonsprodukter fra denne naturlige pyrittoksydasjon er et velkjent fenomen i avgangshauger og kan observeres etter tørrvårsperioder. Ved kullgruver er disse oksydasjonsprodukter blant annet identifisert som melanteritt (hvite til lysegrønne krystaller av jern (II)-sulfat), copiapit (gule til brune krystaller av jern (III)-sulfat) og halotrichit (hvite krystaller av jern eller magnesium-aluminiumsulfat). Den gule, amorfe masse som ofte finnes i forbindelse med gruveområder, er identifisert som hydrert jern (III)-oksyd, eller hydrert jern (III)-sulfat (1).

De innbyrdes oksydasjonsforholdene for de forskjellige sulfidene har vært undersøkt av flere. Braley (2) har undersøkt oksydasjonshastigheten for pyritt, markasitt (hvit pyritt) og sort, amorf pyritt. Markasitt reagerer ti ganger så hurtig som sort, amorf pyritt og 80 ganger så hurtig som pyritt. Det samme reaksjonsforhold mellom pyritt og markasitt påpekes også av Barnes og Romberger (9). For chalcopyrite (CuFeS_2) er det rapportert at den er mindre reaktiv enn pyritt (3) og oksyderes etter følgende likning:



Hovedreaksjonene, likning 1-3, er verifisert ved flere arbeider i laboratorieskala. Under kontrollerte oksygen-, fuktighet-, temperatur- og konsentrasjonsforhold er det vist (4) at 1 mol pyritt reagerer med tørr luft og danner 1 mol jern (II)-sulfat og 1 mol svoveldioksyd, likning 2. Tilsvarende i fuktig luft dannes det i tillegg 1 mol svovelsyre etter likning 1. Likning 3 er undersøkt ved at finkornet pyritt er satt til en løsning av jern (III)-sulfat hvorved jern (II)-sulfat og svovelsyre dannes (5).

De forskjellige sulfidenes gjensidige innvirkning på oksydasjonsprosessen har lenge vært antatt å ha stor betydning for reaksjonen. Dette ble først undersøkt av Buehler og Gottschalk (6). Deres arbeider konkluderer med at en blanding av to sulfider vil øke oksydasjonen av det ene, samtidig som det andre beskyttes. Bl.a. får man en markert økt oksydasjon av kobber- og sinkulfid i nærvær av jernsulfid. Dette kan forklares ut fra elektrokjemiske mekanismer. Som forklaring på fenomenet anførte Buehler og Gottschalk analogien med spenningsrekken for metaller. Mange av sulfidene har elektrisk ledningsevne i samme størrelsesorden som tilsvarende metaller. Potensialet mot en gitt referanseelektrode, her metallisk kobber, er imidlertid forskjellig fra sulfid til sulfid, og dermed tenker forfatterne seg at de forskjellige metallsulfider ved kontakt virker som elektrokjemiske celler. Det mest elektropositive beskyttes av det minst elektropositive (analogi sink-jern ved galvanisering). Buehler og Gottschalk har på grunnlag av dette satt opp følgende spenningsrekke målt mot metallisk kobber.

Tabell 6. "Spenningsrekke" for en del mineraler,
E.M.F. relativt til Cu.

Marcasite	FeS_2 (hvit pyritt)	+ 0,37	volt
Argentite	Ag_2S	+ 0,27	"
Cassiterite	SnO_2	+ 0,27	"
<u>Chalcopyrite</u>	CuFeS_2	+ 0,18-0,30	"
Enargite	Cu_3AsS_4	+ 0,18-0,23	"
Molybdenite	MoS_2	+ 0,20	"
Covellite	CuS	+ 0,20	"
<u>Pyrite</u>	FeS_2	+ 0,18	"
Bornite	Cu_5FeS_4	+ 0,17	"
Mixed copper ore		+ 0,15	"
Galena	PbS	+ 0,15	"
Chalcocite	Cu_2S	+ 0,14	"
Hematite	Fe_2O_3	+ 0,08-0,26	"
Cuprite	Cu_2O	+ 0,05	"
Niccolite	NiAs	+ 0,02	"
Domeykite		+ 0,01	"
Metallisk kobber	Cu	0,00	
Stibnite	Sb_2S_3	- 0,17-0,6	"
<u>Sphalerite</u>	ZnS	- 0,2-0,4	"
Corundum		- 0,25-0,6	"
Metallisk sink	Zn	- 0,83	"

Pyritt vil etter denne teorien akselerere oksydasjonen av f.eks. PbS , Cu_2S , ZnS og Cu_5FeS_4 , mens den skulle redusere oksydasjonen av CuFeS_2 .

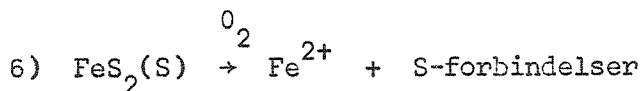
Flere forfattere peker på det forhold at konsentrasjonen av oppløst oksygen ikke ser ut til å være begrensende (9, 10). Dette baseres bl.a. på eksperimentelle observasjoner av svovelsyre under praktisk talt oksygenfrie forhold. Dette fenomen kan imidlertid også skyldes transport av svovelsyre fra et område med høyere oksygenkonsentrasjoner til et område med lavere oksygenkonsentrasjon, dvs. et rent strømningsfenomen. Et annet alternativ, som blir omtalt senere i dette kapittel, er transport av andre oksydasjonsmidler som f.eks. jern (III) inn i systemet. Barnes og Romberger (9)

konkluderer sin vurdering av oksygenkilder i forbindelse med pyrittoksydasjon med at oppløst oksygen akselererer både oksydasjon av pyritt og dannelsen av svovelsyre, men at fravær av oksygen ikke nødvendigvis vil hindre nevnte reaksjon å finne sted. Dette siste har stor betydning ved vurdering av avgang deponert under vann, og vil bli behandlet nærmere i avsnitt 6.3.

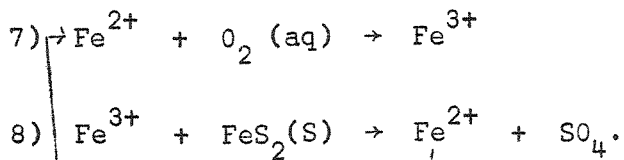
I en spesialstudie av pyrittoksydasjon i kullfeltene i Pennsylvania vurderer Clark (10) mulige oksydasjonsmekanismer for pyritt, og på bakgrunn av de tidligere nevnte elektrokjemiske mekanismer (6) drøftes oksydasjon av pyritt som funksjon av løsningens pH og elektrokjemiske potensialer. På dette grunnlag fremstår treverdig jern som et mulig oksydasjonsmiddel ved reaksjonen $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Reduksjonen av H^+ til H_2 er ikke mulig. Derimot er reduksjon av oksygen ifølge Clark mulig på termodynamisk grunnlag.

På eksperimentelt og teoretisk grunnlag er det av andre foreslått at reduksjonen av vann kan fungere som oksydasjonsmiddel for pyritt (11, 12). Ifølge dette skulle oppløst oksygen være av underordnet betydning. Clark (10) kommer på termodynamisk grunnlag igjen frem til at reduksjon av vann ikke er mulig som oksydasjonsmiddel for pyritt.

Av senere litteratur som har brakt nytt inn i diskusjonen om oksydasjonsmekanismene, må spesielt nevnes Singer og Stumm (7). Reaksjonene beskrives av disse i to sekvenser. Startreaksjonen kan skrives:



og det videre reaksjonsforløp:



Singer og Stumm beskriver samtidig forsøk hvor 50% av jern (III) innholdet ved pH = 1 reduseres i løpet av 50 min. ved kontakt med pyritt. Uten jern (III) i løsningen kan det ikke observeres oksydasjon av pyritt-materialet i løpet av en uke. Halveringstiden for reaksjonen i likning 8 er av størrelsesorden 1 time (7). Av dette følger at den kjemiske oksydasjon av pyritt hovedsakelig skjer ved hjelp av jern (III) etter likning 8.

Dette er et viktig resultat fordi reaksjonshastigheten for denne reaksjonen samtidig er vist å være uavhengig av oksygenkonsentrasjonen. Det vil igjen si at reduksjon av oksygentilgangen, f.eks. ved deponering av avgang under vann, har liten betydning dersom man ikke samtidig kan hindre tilførselene av treverdig jern.

Oksydasjonen av jern (II) etter likning 7 er viktig for å opprettholde syklusen, men den er betydelig langsommere enn likning 8. Halveringstiden er oppgitt til ca. 1000 døgn (7). Oksydasjonen av jern (II) blir derfor det hastighetsbestemmende ledd i prosessen. Hastigheten for dette trinn er av Singer og Stumm vist å være en funksjon av pH ved pH-verdier > 4,5 hvor hastighetslikningen er gitt ved:

$$9) - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}] \cdot \left[\text{O}_2 \right] \cdot \left[\text{OH}^- \right]^2$$

med $k = 8,0 \cdot 10^{13} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}$ ved 25 °C.

Ved lavere pH-verdier enn 3,5 er reaksjonshastigheten uavhengig av pH med en form som:

$$10) - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k' [\text{Fe}^{2+}] \cdot \left[\text{O}_2 \right]$$

$k' = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \text{ min.}^{-1}$.

Toverdig kobber virker katalyserende og kan øke hastigheten betraktelig, mens små mengder sulfat og jern (III) ikke har noen effekt.

Reaksjonens orden med hensyn på jern (II) er antatt (8) å være avhengig av ionesammensetningen i mediet, første orden ved tilstedeværelsen av sterke kompleksbindere til jern (II) og annen orden ved svakere.

Hastighetslikningene over er bestemt i et sterilt system. Under naturlige forhold vil oksydasjonen av jern (II) i tillegg til de nevnte likninger også foregå ved hjelp av jernoksyderende bakterier. Disse er imidlertid avhengig av oksygen for sin aktivitet, slik at oksygentilgangen blir begrensende både for den rent kjemiske og for den bakterielle oksydasjon. Da dette er den hastighets-bestemmende reaksjon, blir oksygen en begrensende faktor for sulfid-oksydasjonen, såfremt ikke andre oksydasjonsmidler som f.eks. jern (III) tilføres systemet.

4. FLOTASJONSKJEMIKALIER OG SVOVELFORBINDELSER I PROSESSVANN

4.1 Flotasjonskjemikalier

I moderne flotasjonsprosesser anvendes en rekke organiske og uorganiske kjemikalier for å aktivisere mineralpartiklene. Av tabell 4, side 10 fremgår det at mineralsk og animalsk olje mengdemessig er det mest brukte kjemikalium. Det er imidlertid påvist effekter på vann og fisk også som følge av pine oil og xantater, antakelig i meget små konsentrasjoner. Lite er publisert om disse effektene bortsett fra verdier for klart toksiske virkninger. Nedenfor gjengis noen resultater fra svenske toksisitetsforsøk (35) utført med lakseyngel og vann fra Mälaren (pH = 7,5, CaO = 25 mg/l).

Pine oil	dødelig	:	40 mg/l
	påvirkning:		30 "
K-Amyl-xanthat	dødelig	:	5 "
	påvirkning:		3 "
K-Ethyl-xanthat	dødelig	:	2,5 "
	påvirkning:		2,5 "

Disse verdiene ligger relativt høyt, men erfaringer fra norske vassdrag tyder på at betydelig lavere konsentrasjoner kan gi ulemper. Det er også grunn til å nevne at giftvirkningen øker både med avtakende pH og hårdhet, og at vanntypen som er benyttet, er relativt hard etter norske forhold. Man vet også at f.eks. xanthater spaltes hurtig slik at spaltningsproduktene ikke kan utelukkes som kilde til effekter på vann og fisk.

En nylig utkommet (1972) oversikt over gruvevannsproblemer i Ontario, Canada, lister opp de kjemikalier som brukes i flotasjonsprosesser, men sier ingenting konkret om analyser, terskelverdier eller smaksproblemer (36). Sikre analytiske metoder til karakterisering av flotasjonskjemi-kaliene og deres spaltningsprodukter er nødvendige for å få tilfredsstillende kjennskap til deres virkning både på vannkvaliteten og på akvatiske organismer.

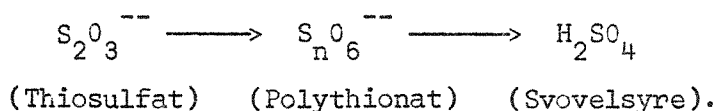
4.2 Svovelforbindelser

I løpet av 1967-68 ble det foretatt omfattende registreringer av avrenningen fra sulfidgruver i New Brunswick, Canada (28, 29). Ut fra det tallmateriale som derved fremkom, var det særlig to fenomener som ikke lot seg forklare ut fra en enkel mekanisme om oksydasjon av sulfid etter skjema av likningene i kapittel 3. Disse kan oppsummeres som følger:

1. Dannelsen av svovelsyre synes å fortsette i de frie vannmasser også etter at kontakten med sulfidholdig avgang er over. Eksempelvis finner man lavere pH 25 km nedstrøms for gruveen ved overløp fra sedimenteringsdammen. Dette fenomen er uavhengig av variasjoner i årstid og vannføring.
2. Den totale jernkonsentrasjon i sedimenteringsdammene er ikke stor nok til å forklare svovelsyreproduksjonen ut fra oksydasjonen av sulfid etter reaksjonsmønsteret i kapittel 3. Disse observasjoner er gjort i et system hvor det ikke var mulig å påvise jernbakterier.

Disse uoverensstemmelsene mellom teori og praksis har senere ledet til videre undersøkelse av avløpsvannet fra sulfidgruvene (30). Man har ved disse undersøkelsene vist at gjennom et system med flere sedimenteringsdammer i serie øker sulfatkonsentrasjonen kraftig, samtidig som pH avtar. Samtidig er tilstedeværelsen av svovelforbindelser i lavere oksydasjonstrinn enn sulfat påvist (thiosulfat, polythionater). Konsentrasjonene av svovel i disse mellomtrinnene avtar etter som sulfatkonsentrasjonen øker.

Det er antatt at økning i første rekke skyldes oksydasjon av thiosulfat til thionater fulgt av hydrolyse til svovelsyre. Siden bakterier (*Thiobacillus ferrooxidans*) ikke er påvist i sedimenteringsdammene, er prosessen der antatt å være kjemisk betinget. Man kan tenke seg et reaksjonsforløp etter følgende mønster:



Ifølge Pollard (31) er trithionater og tetrathionater ganske stabile i svak surt miljø, dvs. under de forhold man gjerne finner etter sammenblanding med resipienten. Under disse betingelser er det derfor antatt at bakteriell virksomhet er nødvendig for at oksydasjonen av polythionatene til sulfat skal føre til forsurening av vannmassene. Ved undersøkelsen i Canada (30) har dette vist seg å være tilfellet, idet *Thiobacillus ferrooxidans* er funnet i den sure del av resipienten, i motsetning til i sedimenteringsdammene. Sammenfattende kan man si at erfaringene fra sulfidgruver i New Brunswick, Canada, hittil tyder på følgende hovedeffekter av prosessvannet:

- 1) pH senkning i sedimenteringsanlegget ved kjemisk oksydasjon av thiosulfat og polythionater til sulfat.
- 2) pH senkning i resipienten, hovedsakelig ved bakteriell oksydasjon av polythionater til sulfat. En fortsatt kjemisk oksydasjon er antatt å spille mindre rolle i dette miljø.

Det spesielle problem med svovelforbindelser som her er omtalt, kan oppstå under basisk nedmaling. Allerede i 1948 (32) ble det beskrevet at thiosulfat oppstod ved innvirkning av alkali på pyritt, og Hägg (33) nevner at oksydasjon av sulfider med luft kan gi thiosulfat (eks. $\text{CaS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3$). Problemet har likevel vært lite påaktet i gruvesammenheng, men må antas å få økt betydning etter som selektive flotasjonsprosesser blir mer vanlige.

Problemetets omfang viser imidlertid i praksis betydelige variasjoner.

Det er bl.a. avhengig av avløpsvannets oppholdstid før dette kommer ut i resipienten, pH i oppholdsbassenget og resipientens størrelse. Erfaringer fra kanadiske anlegg (25) tyder også på at oksydasjon av thionater kan foregå ved pH = 7-10, og at oppholdstider på ca. 30 døgn synes å være nødvendig.

5. NEDLAGTE GRUVER

I forurensingssammenheng representerer nedlagte gruver et helt spesielt problem. Ved annen industriell virksomhet vil forurensingen normalt opphøre når produksjonen er over. En gruve som nedlegges, vil imidlertid fortsette å avgi forurenset gruvevann i lang tid såfremt vannet og malmen er av en slik art at surt gruvevann dannes. Mange eldre gruver her i landet representerer på denne måten en alvorlig fare for fiskerike vassdrag.

I særlig grad gjelder dette øvre del av Gaula hvor det i nedbørfeltet finnes en rekke nedlagte smågruver. Det er ikke kjent at tiltak for å redusere slike forurensingskilder har vært gjort her i landet.

I Pennsylvania hvor vassdragene er sterkt forurenset fra produserende og nedlagte kullgruver, er det nettopp satt i verk et større prosjekt (150 mill. \$ over en 10-års periode) for å kartlegge og redusere forurensingene fra de nedlagte gruvene (18). Selv om forholdene omkring kullgruvene i Pennsylvania kan være noe spesielle, bør prosjektet ha en viss interesse, da det ellers publiseres og antakelig også gjøres svært lite omkring dette problemet.

Det omtalte prosjekt i Pennsylvania er lagt opp i fire faser. Første fase består av kartlegging og beskrivelse av problemene etter nedbørfelt.

I fase to vurderes de tiltak som kan komme på tale i de forskjellige tilfeller. Vurderingene baseres bl.a. på vannanalyser og måling av vannføring over en 12 måneders periode. Den gunstigste metode prosjekteres så før fase tre, som er den praktiske utførelse av prosjektet, starter. Fase fire består av oppfølging og vedlikehold. De tiltak som særlig vurderes, er følgende:

1. Forsegling av gruven
2. Tildekking av avgangshauger
3. Bortledning av elver og overflateavrenning
4. Regulering av vannføring (f.eks. fordrøyningsmagasin)
5. Direkte behandlingsanlegg.

Alle disse metodene vurderes alene eller i forskjellige kombinasjoner.

Det ligger i sakens natur at drift og vedlikehold av renseanlegg er vanskelig i forbindelse med nedlagte gruver. Hovedvekten bør derfor legges på punktene 1-4 som gir mer permanente resultater. Også for igangværende gruver er det viktig å disponere etter disse retningslinjene, for på den måten å holde forurensingene på et lavest mulig nivå selv etter at driften er stoppet.

6. REDUKSJON AV FORURENSINGENE

Det som er sagt foran, omhandler kort mekanismene for oksydasjon og utløsning av metaller fra malmen til vannet den er i kontakt med. Kunnskap om disse prosessene er fundamentale for å kunne sette inn tiltak med sikte på å redusere forurensingene. De enkleste, og sannsynligvis billigste tiltak er ofte de som tar sikte på å redusere muligheten for at forurensingene oppstår. I denne kategori kommer f.eks. reduksjon av vanninntrengning i gruven og valg av riktig deponeringsløsning for avgang. Først etter at slike tiltak er vurdert, bør siste mulighet - sluttrensing - vurderes. Ved vurdering av sluttrensing for gruvevannet kommer den totale vannmengde, driftsvann, gruvevann og eventuelt forurenset drensvann sterkt inn i bildet, og tiltak for å redusere volumet av noen av disse bidragene er ofte nødvendig.

I det følgende skal kort nevnes noen av de metoder og anlegg som til nå finnes omtalt i litteraturen om sluttrensing av avløpsvann fra gruver. Det vil i denne omgang bli lagt vekt på selve renseprosessen, uavhengig av eventuelle forutgående tiltak.

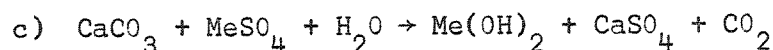
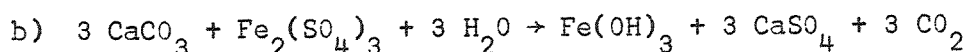
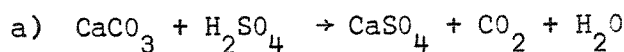
6.1 Felling av metallhydroksyder

Den mest brukte metoden til fjerning av metaller fra surt vann er uten tvil hevning av pH ved hjelp av hydratkalk eller kalkstein. Andre pH-regulerende reagenser, som f.eks. lut, kan også anvendes selv om slike ikke kan sees å være omtalt i litteraturen i de senere år (3).

6.1.1 Kalkstein som nøytraliseringsmiddel

Kalkstein består hovedsakelig av CaCO_3 . I praksis vil imidlertid innholdet både av magnesium og uløselige forbindelser variere en del, og som vi skal se nedenfor, innvirke merkbart på kalksteinens anvendelighet som fellingskjemikalium.

Kalkstein reagerer med surt gruvevann etter følgende likninger:



Me kan være Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} etc.

For å oppnå maksimal effekt må den dannede CO_2 -gassen fjernes ved lufting. Kalkstein vil likevel ikke kunne heve pH lengre enn til mellom 6 og 7. Dette er imidlertid nok til å felle treverdige jern og det meste av toverdige jern som er til stede. Ved de fleste anlegg som nytter kalkstein som fellingsmiddel, er det også jerninnholdet i avløpsvannet som er hovedproblemet.

Både renheten av den kalkstein som benyttes, og konsentrasjonen av svovelsyre i avløpsvannet er viktig for reaksjonstiden. Jo høyere svovelsyrekonsentrasjon man har, jo mer utsatt er kalksteinpartiklene for å bli dekket av CaSO_4 . Høyt innhold av dolomitt, dvs. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, vil også redusere reaksjonshastigheten. Det er oppgitt at reaksjonshastigheten er omtrent omvendt proporsjonal med det prosentvise innhold av MgCO_3 når dette

overstiger 2%. På bakgrunn av disse forhold er valg av god kalkstein av stor betydning for fellingsresultatet. For nøytralisering av gruvevann regnes god kalkstein å inneholde minst 95% CaCO_3 og mindre enn 1% MgCO_3 (3).

Som tidligere nevnt må kalkstein gis en kraftig bevegelse for å unngå overdekking med gips, CaSO_4 . I pilot-skala har Deul og Mihok (13) ved hjelp av grov kalkstein (6-13 mm) oppnådd pH-hevning fra ca. 3 til mellom 7 og 8, og mer enn 99% fjerning av jern. Reaksjonstiden var i størrelsesorden 5 min. Økende innhold av jern (II) øker reaksjonstiden.

Reaktoren som ble brukt i dette forsøket, var en modifisert sementblander som hele tiden gav steinene kraftig omrøring. Full skala-anlegg for nøytralisering med kalkstein baserer seg vanligvis på dosering i form av "slurry". Anlegg for bruk av kalkstein knust til henholdsvis ± 20 og ± 400 mesh er i den senere tid omtalt i litteraturen (14, 15). Anvendelse av så finmalt kalkstein som 90% mindre enn 400 mesh er relativt nytt og bare utprøvet i pilot-anlegg. Kalksteinen males ned fra 75 mm ved autogenmaling, og resultater tyder på at første fase av nøytraliseringsen går hurtigere med kalkstein i mikronområdet enn med ulesket kalk. Figur 1 er en oversikt over et slikt anlegg (15). Kjemikaliegevinstene ved bruk av denne type kalkstein kan bli store (3), og avhengig av anleggets størrelse, kjemikalie- og strømpris, representerer det et nytt alternativ som bør vurderes, eventuelt i kombinasjon med hydrat-kalk.

6.1.2 Hydratkalk som nøytraliseringsmiddel

Hydratkalk, Ca(OH)_2 , gir en hurtigere og mer effektiv nøytralisering pr. vektenhet enn kalkstein. På den annen side koster den mer, slik at avhengig av f.eks. lokalisering, transportforhold og anleggstørrelse, kan forholdet mellom driftskostnader og annleggskostnader bli vesentlig forskjellig for de to reagensene. Som det vil fremgå av kapittel 6.1.1 og 6.1.3, har de også sine fysiske og kjemiske fortrinn og ulemper som må vurderes i hvert enkelt tilfelle.

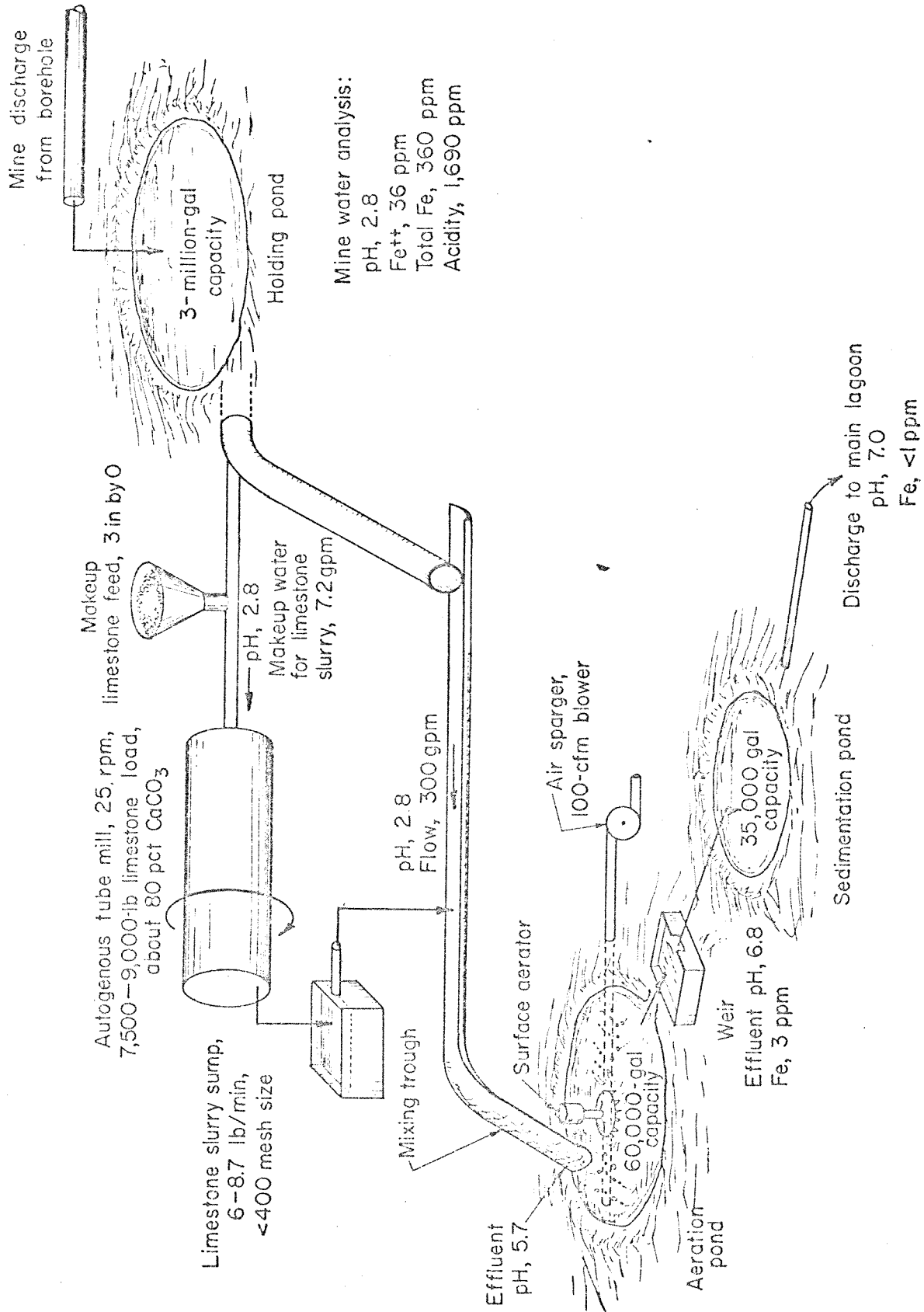


Fig. 1 Flyteskjema for nøytraliseringsprosess med kalkstein. Figuren er hentet fra MIHOK, E.A. "Mine Water Research. The Limestone Neutralization Process." U.S. Bureau of Mines, Investigation no. 7191 (1968).

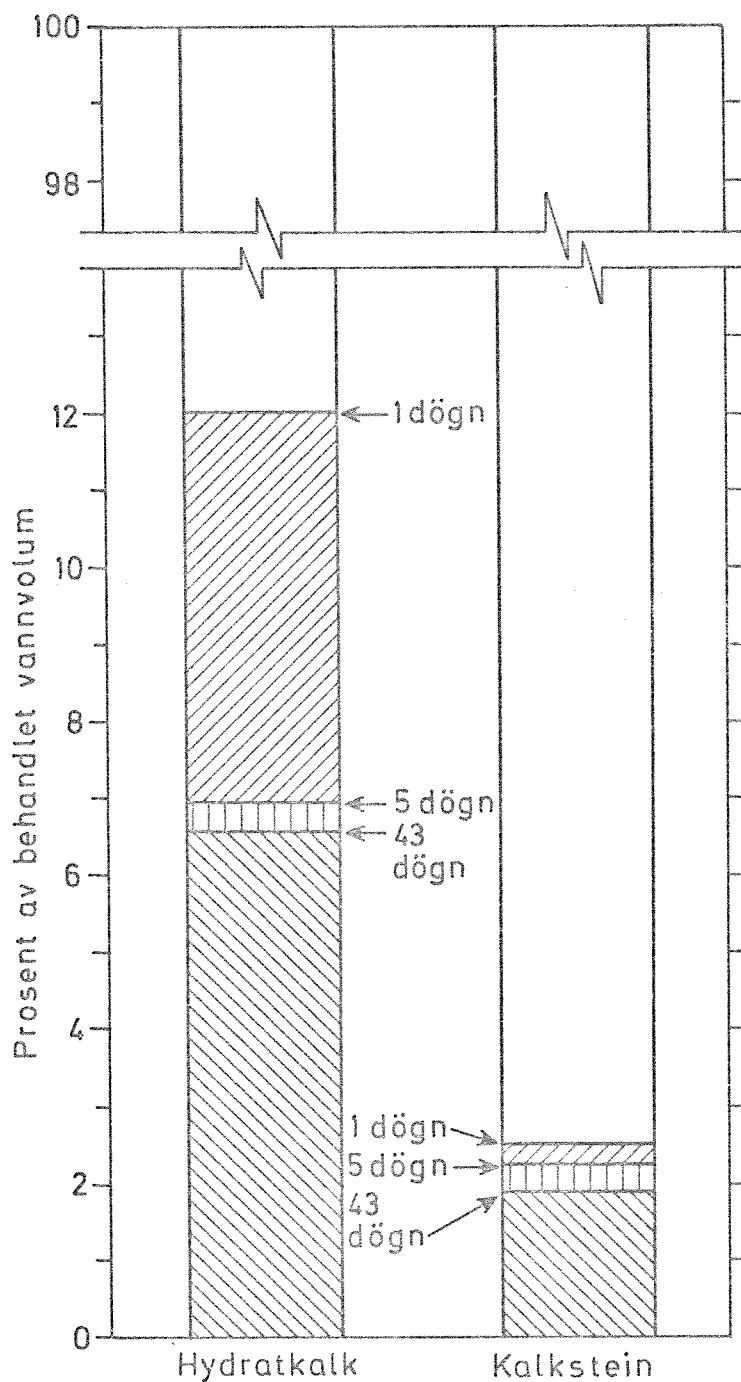
Hydratkalk i form av en oppslemming (kalkmelk) er antakelig det mest brukte nøytraliseringsmiddel for surt gruvevann og avløpsvann i sin alminnelighet. Det kan i motsetning til kalkstein heve pH til ca. 13. Dette er et viktig moment i de tilfeller man har andre metallioner enn jern som skal felles, hvilket er tilfellet for de fleste norske kisgruver. På grunn av muligheten for overdosering med ekstremt høy pH som resultat, krever imidlertid et kalkmelkanlegg noe mer regulerings- og kontrollutstyr enn et kalksteinanlegg. Teknologien for slike anlegg er imidlertid så velkjent og godt utviklet at de ikke skal omtales nærmere her.

6.1.3 Sedimentering og slam

Hovedproblemet ved anlegg av de beskrevne typer har opp til i dag vært behandlingen av hydroksydslam. Den litteratur som finnes om emnet, omhandler først og fremst felling av jernhydroksyd. Også for norske gruver vil dette utgjøre hovedmengdene, men i de fleste tilfeller har man også andre metallioner det er ønskelig å fjerne.

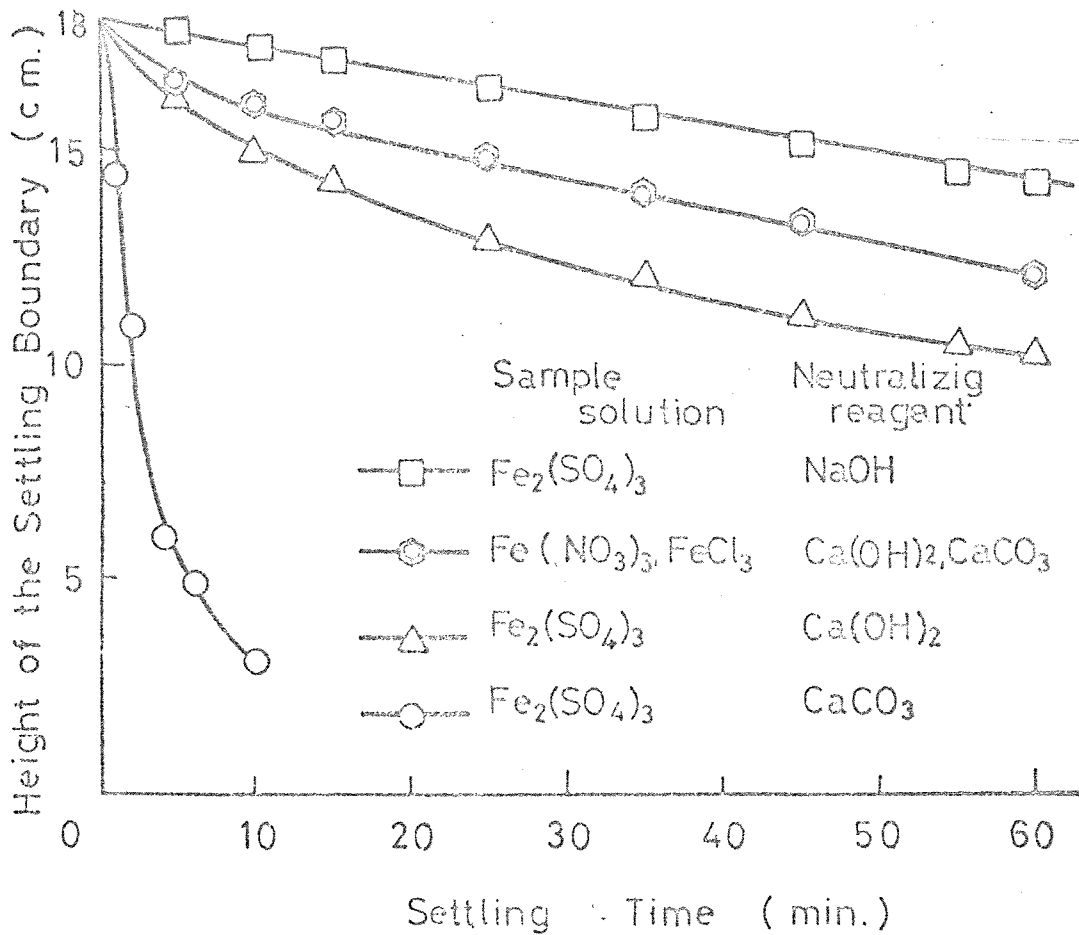
I tillegg til tidligere nevnte forskjeller mellom kalkstein og kalk angående reaksjonshastighet, nøytraliseringssevne etc., utgjør forskjellen i slamvolum et vesentlig moment. Enkle forsøk med nøytralisering av gruvevann (pH = 2,8; Fe^{2+} = 37 ppm; Fe tot. = 415 ppm) med henholdsvis finmalt kalkstein (89% < 400 mesh) og ulesket kalk, begge til pH = 6,9, viser stor forskjell i slamvolum (15). Figur 2 illustrerer forskjell i slamvolum etter 1, 5 og 43 døgn sedimentering. Etter ett døgn er slamvolumet i kalksteinsbegeret bare 17% av volumet i kalkbegeret. Den samme forskjell i slamvolum og sedimenteringshastighet er også funnet av Hasebe og medarbeidere (16). Figur 3 viser den markerte forskjell i slamvolum som oppnås ved felling av jern (III) med forskjellige baser. Det viser seg imidlertid at forskjellen bare fremkommer i de løsninger som inneholder sulfat. Dette leder til den antakelse at gips som dannes på overflaten av CaCO_3 -partiklene, bevirker en økning av sedimenteringshastigheten. Partiklene antas å bryte opp den $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel som ellers dannes ved kalkfelling, og som sedimenterer dårlig.

Fig. 2 Slamvolum etter sedimentering med hydratkalk og kalkstein.



Figuren hentet fra MIHOK, E.A. "Mine Water Research. The Limestone Neutralization Process." U.S. Bureau of Mines, Investigation no. 7191 (1968).

Fig. 3 Slamvolum som funksjon av nøytraliseringsmiddel.



Fe⁺³ ion concentration : 1870 mg/l
NaOH, Ca(OH)₂ 1.05 eq. CaCO₃ 1.5 eq.

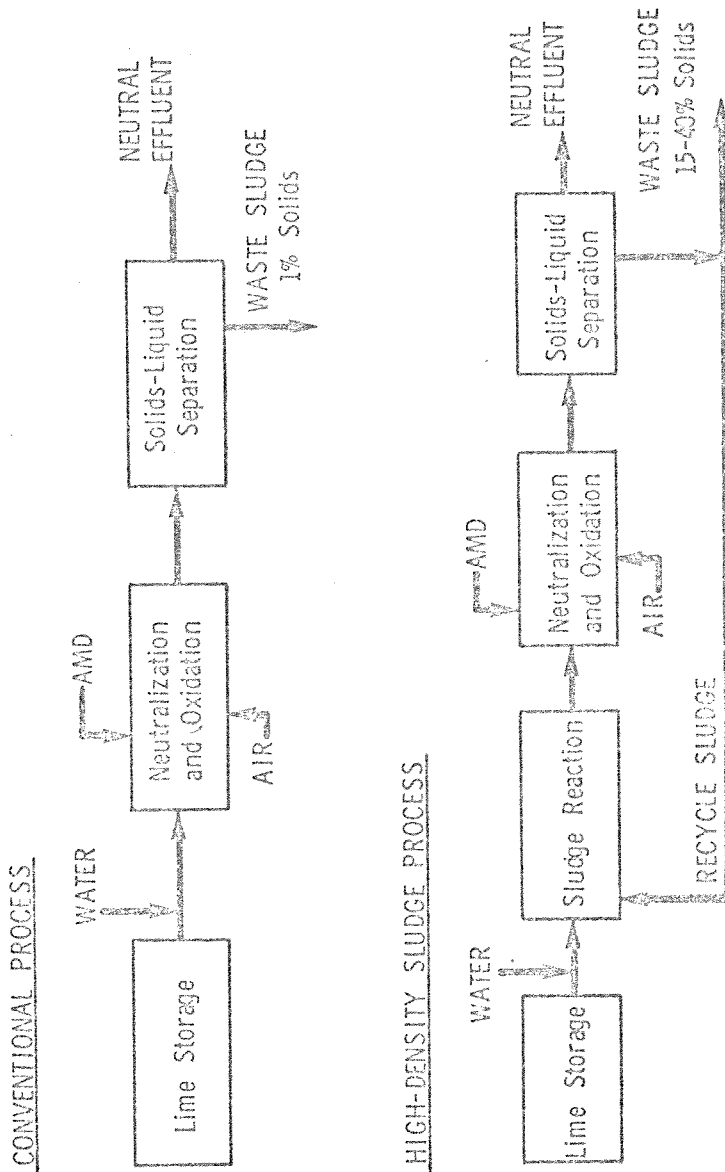
Figuren hentet fra Hasebe S. Iwate Universitet, Japan, "The Utilization of Calcium Carbonate and Calcium Hydroxide as Neutralizing Agent in Acid Mine Water Disposal".

Omfattende undersøkelser har vært gjort av Kostenbader og Haines (17) for å forbedre sedimenteringsegenskapene og tørrstoffinnholdet i hydrok-sydslam etter felling med $\text{Ca}(\text{HO})_2$. Disse hadde oppnådd forbedringer ved hjelp av den såkalte "heavy density sludge process" (HDS). Som tidligere nevnt gir den konvensjonelle felling av jern med hydratkalk et stort slam-volum, ca. 1% tørrstoffinnhold i slammet er vanlig. Dette gjør videre slambehandling f.eks. ved filtrering, svært vanskelig. HDS-prosessen derimot har i laboratorie- og pilot-skala gitt slam med opptil 50% tørrstoffinnhold. Figur 4 viser skjematisk HDS-prosessen sammenliknet med en konvensjonell fellingsprosess. En del av slammet resirkuleres og blandes med kalkmelk før tilblending av det sure gruvevann. Et forholdstall mellom resirkulert og sedimentert slam på 25-30 har vist seg optimalt. Det er ellers viktig å merke seg at variasjoner i den kjemiske sammensetning av avløpsvannet fra gruve til gruve innvirker sterkt på prosessen. Særlig har forholdet jern (II)/jern (III) stor betydning. Jern (II) som gir størst slamvolum ved den konvensjonelle prosess, gir det beste resultat i HDS-prosessen. Tabell 7 gir et bilde av hvor sterkt forholdet mellom jern (II) og jern (III) i avløpsvannet innvirker på tørrstoffprosenten i slammet ved HDS-prosessen.

Tabell 7. Slamvolum som funksjon av jern (II)/jern (III) ved HDS-prosessen (17).

Jern (II) i prosent av total jern	Maksimum oppnådd tørrstoffprosent i slam
90	40
> 95	50
> 95	45
> 95	45
70	22
30	15
2	18

Fig. 4 Flyteskjema for H.D.S.-prosessen.



Figuren hentet fra Kostenbader, P.D. og Haines, G.F. "High Density Sludge Process for treating Acid Mine Drainage".

De forskjellige resultatene representerer gruvevann fra forskjellige lokaliteter. Det er foreløpig ingenting som tyder på at andre ioner enn jern har vesentlig innflytelse på tørrstoffprosenten. I relasjon til problemene i Norge kan bemerkes at det anvendte gruvevann ikke inneholder kobber eller sink. Derimot er det rikt på aluminium, noe som kan virke inn på fellingen i det pH-området det her er snakk om. I de forsøkene som er beskrevet ovenfor, er det optimale pH-området funnet å være 7,2-7,7. Høyere pH, f.eks. 8,5, reduserer riktignok turbiditeten i det rensede vann, men tørrstoffprosenten i slammet reduseres også fra ca. 35 til 20. Ved pH så høy som 9-9,5 får man praktisk talt ikke sedimenterbart slam. Disse resultatene er av vesentlig betydning ved vurdering av prosessens anvendelighet under norske forhold. De fleste norske gruver har gruvevann som avviker betydelig fra det som er brukt i denne undersøkelsen. Særlig er innholdet av kobber og sink høyt, noe som gjør det nødvendig å arbeide ved en høyere pH enn den som er omtalt her. Hvor vidt disse metallene kan fjernes samtidig som man beholder den høye faststoffprosenten i slammet ved denne prosessen, er ikke kjent. Man kan imidlertid også tenke seg prosessen som første trinn i en to-trinns prosess hvor de mer verdifulle metallene gjenvinnes på annen måte.

6.2 Andre rensemetoder

En del rensemetoder som tidligere var forbeholdt behandling av renere vann, f.eks. avherdning av kjelevann, er i den senere tid blitt utviklet til også å omfatte avløpsvann. I denne sammenheng kan nevnes ionebytting, omvendt osmose og ekstraksjonsprosesser. Anvendelse av disse metoder på gruveavløpsvann er ennå på forsøksstadiet, men et par anlegg for behandling av gruveavløpsvann er i drift i USA, særlig i kullområdene i Pennsylvania (19, 21). Ved kanadiske malmgruver, som kanskje best kan sammenliknes med norske gruver, er det ikke kjent at slike metoder for tiden er i drift eller under prosjektering.

Problemene med de mer raffinerte rensemetodene er både av teknisk og økonomisk art, og berettigelsen av slike anlegg, kostnadene tatt i betraktning, må sees i sammenheng med de resipienter som er tilgjengelige

og de krav som stilles. Flere av prosessene gir avløpsvann av meget høy kvalitet. På den annen side, dersom man går til så høygradig rensing av avløpsvannet som f.eks. ionebytting kan gi, er resirkulasjon av vannet en naturlig konsekvens.

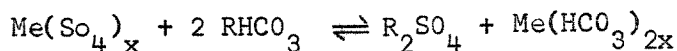
Selv om den praktiske anvendelsen av disse metodene er noe fjern i dag, arbeides det aktivt med problemene flere steder, og det kan derfor ha en viss interesse å betrakte noen metoder fra et mer prinsipielt synspunkt, samtidig som enkelte av de anlegg som er kjent, omtales kort.

6.2.1 Ionebytting

Ionebytting baserer seg i prinsippet på en reversibel reaksjon mellom ioner i en løsning og et fast medium. Dette mediet kan være naturlige stoffer, men er oftest en syntetisk, organisk forbindelse med høy molekylvekt. Mediet må inneholde et ion som kan byttes ut med ett eller flere ioner fra løsningen. I regenereringsfasen blir så ionebyttermassen tilført de opprinnelige ioner ved hjelp av en konsentrert løsning. Ionebytting er således en konsentreringsmetode, hvorved de stoffer som tas ut av avløpsvannet i rensfasen, fås igjen i en mer konsentrert løsning ved regenereringen av mediet.

For sterkt forurenset gruvevann er det kanskje mest realistisk å tenke seg ionebytteprosessen etter nøytralisering og fjerning av tungmetaller. Dette da for å gjøre vannet egnet som vannkilde til industrielle eller andre formål.

Pollio og Kunin (20) beskriver en prosess for surt gruvevann som baserer seg på utbytting av sulfat med bikarbonat. Utbyttingsreaksjonen er:



R = Amberlite IRA-68

Me = Fe²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ etc.

Lufting etter ionebytingen vil her drive ut CO_2 og heve pH hvorved jern felles ut. Prosessen fungerer altså som nøytraliseringstrinn samtidig som den fjerner sulfat. Den CO_2 som drives ut, benyttes til regenerering av ionebytteren. Laboratorieforsøk har vist at slamvolumene ved denne felling blir betydelig mindre enn ved "konvensjonell" kalkbehandling. (Prosess uspesifisert.) Et forsøksanlegg med en kapasitet på 37 l/sek. og basert på denne prosessen er bygd i Pennsylvania (19). Råvannet inneholder der ca. 120 mg/l som totalt jern og har pH mellom 3,0 og 3,6. Det er gitt et kostnadsoverslag for prosessen, basert på driften av forsøksanlegget. Dette overslag viser en total kostnad på kr. 0,83 til 1,35 pr. m^3 . På grunn av de mange forutsetninger som ligger til grunn for dette kostnadsoverslag, gjengis her oppstillingen direkte fra kilden (19), tabell 8.

Forsøksanlegg hvor også jern fjernes i selve ionebytteren, er beskrevet av Sterner og Conahan (21). Tabell 9 gir noen data for reduksjonen av jern ved en serie forsøk i dette anlegget.

De forskjellige forsøkene i tabell 9 representerer ulike regenereringskonsentrasjoner og forholdstall mellom behandlet vannmengde og regenereringsvolum. Kolonnen til høyre representerer den jernkonsentrasjon man får ved regenerering av ionebytterkolonnen med NaCl. Avløpsvannet fra regenereringsfasen utgjør bare 1,7% av totalt behandlet volum. Også andre ioner som kalsium, magnesium og aluminium byttes ut med Na i denne prosessen. Kjemikalie- og energikostnader oppgis til kr. 0,54 pr. m^3 , i tillegg kommer kjemikalieutgifter til nøytralisering. Denne post blir imidlertid omtrent den samme enten man benytter ionebytteren eller ikke, idet ionebytterprosessen bare endrer problemet fra å felle jernet ut av hele avløpsvolumet til det å behandle det konsentrerte avløpsvannet etter regenereringen.

Tabell 8. Kostnadsoverslag for forsøksanlegg basert på ionebytting.

	Plant Capacity			
	1 MGD		10 MGD	
	Solids Removed		Solids Removed	
	1000 mg/l	500 mg/l	1000 mg/l	500 mg/l
	Cents per Thousand Gallons			
Chemicals				
Hydrated Lime a \$ 20/ton	10.7	5.4	10.7	5.4
Anhydrous Ammonia a \$ 100/ton (1)	3.0	1.5	3.0	1.5
Carbon Dioxide a \$ 45/ton	<u>27.8</u>	<u>13.9</u>	<u>27.8</u>	<u>13.9</u>
Subtotal	41.5	20.8	41.5	20.8
Resin Replacement (2)	9.4	4.7	9.4	4.7
Utilities				
Electricity (3)	8.6	8.6	6.4	6.4
Fuel (4)	2.9	1.5	2.9	1.5
Labor	28.0	28.0	5.6	5.6
Capital Charges (5)	10.3	9.3	7.2	6.5

- Notes: (1) Ammonia recovery 90% Costs are for make-up
 (2) 10% per year
 (3) \$0.01 per kw - hr
 (4) 3.1 performance ratio or distillation operations
 (5) 15% of construction costs per year, includes interest, amortization, maintenance and replacements.

Tabell 9. Fjerning av jern i ionebytter.

Forsøk nr.	Total jern, mg Fe/l		
	Surt gruvevann	Effluent	Etter regenerering
1	217	52	8100
2	217	10,5	8860
3	217	3,6	7800
4	269	20,5	13600
5	269	3,6	12640
6	269	16	12500
7	269	126	13600
8	269	27	13620
9	269	7,1	13500
10	269	5,0	12920

Ingen av de vanntyper som er anvendt i forsøkene foran, har inneholdt kobber eller sink. Resultatene kan av den grunn ikke uten videre overføres til norske forhold. I laboratorieskala er det imidlertid mulig å gjenvinne de aller fleste metaller, også kobber og sink, ved hjelp av ionebytting (22). Ved vurdering av kostnadene spiller imidlertid avløpsvannets øvrige sammensetning så stor rolle at generelle tall vanskelig kan settes opp. De relativt store omkostningene med slike prosesser må imidlertid vurderes mot følgende hovedfordeler og verdien av disse.

1. Gjenvinning av metaller
2. Volumreduksjon av avløpsvannet
3. Gjenvinning av vann.

Sammen med disse tre faktorene må man i hvert enkelt tilfelle vurdere kostnadene forbundet med alternative tiltak for å møte spesielle forureningskrav.

6.2.2 Væske-væske ekstraksjon

Ekstraksjonsprosesser er i utstrakt bruk i laboratoriet og delvis også i hydrometallurgisk virksomhet for å skille forskjellige metaller fra en vandig løsning. Den metallholdige fasen bringes i kontakt med en organisk fase, ekstraksjonsmidlet, hvorved de aktuelle metallioner kompleksbindes i den organiske fase. Gjenvinning av metallet skjer ved tilbake-ekstraksjon med fortynnet mineralsyre. Man oppnår derved en relativt ren og konsentrert metalløsning som f.eks. kan elektrolyseres.

Vann som drenerer gjennom metallrike avgangshauger, får, som tidligere nevnt, et høyt innhold av metaller og lav pH. I prinsippet kan metaller ekstraheres fra en slik løsning. Problemet tidligere har imidlertid vært mangelen på selektive ekstraksjonsmidler som kunne brukes i den sure oppløsning uten forutgående pH-justering. I den senere tid er det markedsført produkter (LIX-64) som ekstraherer kobber fra løsninger helt ned til pH = 2 med tilfredsstillende selektivitet overfor f.eks. jern (II) og jern (III). Sink ekstraheres ikke med i dette tilfelle.

Et anlegg basert på denne prosessen er i drift hos Bagdad Copper Corporation, Bagdad, Arizonas. Kobber ekstraheres her fra en sur løsning inneholdende 1 gram Cu/l, og det produseres ca. 20 tonn elektrolytisk kobber pr. døgn (23). Kjemikalieforbruket oppgis til 0,152 l pr. kg produsert kobber, mens andre kilder oppgir dette til 0,05-0,12 l pr. m³ vannfase (24). Metallkonsentrasjonen i avløpsvannet vil bl.a. ha en viss betydning for kjemikalieforbruket. Virkningene av de kjemikaliemengdene som går tapt til vassdraget, er ikke undersøkt.

I prinsippet kunne samme prosessen anvendes for gjenvinning av metaller fra avløpsvann, idet flere norske gruver har gruvevann med kobberinnhold i konsentrasjonsområdet 0,5-1,0 mg/l. Omkostningene ved prosessen øker med avtakende kobberkonsentrasjon og anleggets størrelse. Det er ikke i denne rapport vurdert de økonomiske mulighetene for prosessen som renseprosess i Norge, men som en indikasjon kan nevnes at beskrivelsen av Bagdad Copper Co's anlegg (23) antyder en investering på ca. 3 mill. \$ for et anlegg på 100 l/sek.

Det er ikke kjent om prosessen anvendes til avløpsrensing andre steder i verden.

6.3 Deponering av avgang

Det metallholdige avløpsvann har sin opprinnelse enten i gruen eller ved utløsning fra flotasjonsavgang, evt. gamle avgangshauger. Med dagens tendens til økende bruk av selektive flotasjonsprosesser er det naturlig at flotasjonsavgang som kilde til tungmetallforurensinger i vassdrag tillegges stor betydning. På dette felt må det også antas at meget kan vinnes ved god planlegging av avgangsdeponeringen. Det gjenstår imidlertid en hel del ubesvarte spørsmål angående den optimale deponeringsmetode. Det som finnes av praktiske løsninger, synes dels å være valgt ut fra rent praktisk-økonomiske hensyn, og dels baserer det seg på de kjemiske prinsipper beskrevet i kapittel 3. Lite systematisk arbeid er imidlertid publisert omkring prosesser som foregår i de forskjellige typer avgangssystemer. I det følgende skal det gis noen momenter om det man i dag vet og ikke vet om slike deponeringsløsninger.

Finkornigheten av nyere flotasjonsavgang gjør det nødvendig med et godt system for væske-faststoff separasjon. I Norge har kunstige eller naturlige sedimenteringsdammer, inklusiv sjøer, hittil vært i bruk til dette formål. I Canada, derimot, har man i stor utstrekning prøvd å unngå bruk av sjøer som sedimenteringsdammer for avgang. I stedet er det ved flere store kisgruver satsset på store oppdemte områder hvor avgangen i form av en "slurry" ledes ut sentralt eller perifert. På grunn av de store arealene som her nyttes, kan man klare seg med et relativt lite volum i selve oppsamlingsdammen for flotasjonsavløpsvann. Dette skyldes at helningsvinkelen på de slambankene som bygges opp, er så liten at det meste av faststoffet avsettes før det når vannivå. Man får på denne måten en høy utnyttelse av det areal som står til rådighet. En nærmere beskrivelse av disse deponeringsløsninger er omtalt av Johansen og Mundheim (1972) etter en studietur ved kanadiske gruver (25).

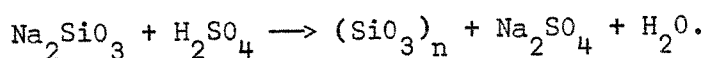
Etter de grunnreaksjonene som er behandlet i kapittel 3, er det i første rekke viktig å unngå kontakt mellom jern (III) og sulfidene. For å oppnå dette kan man redusere oksygentilgangen til avløpsvannet før dette kommer i kontakt med sulfidholdig avgang. Oksygen er som nevnt nødvendig både for den kjemiske og den bakterielle oksydasjon av jern (II) til jern (III).

Det er dette forhold som har vært bakgrunnen for deponering av avgang under vann. I lys av de mekanismene som er beskrevet i kapittel 3, har man imidlertid hittil lagt liten vekt på å avskjære tilførselene av andre oksydasjonsmidler som f.eks. jern (III). Av spesiell interesse for vurderingen av fremtidige deponeringsløsninger vil det være å få fastslått oksydasjonen av sulfider lagret i dype sjøer og fjordområder, det siste i lys av den nye "Lov om vern mot vannforurensing" som også omfatter fjordområder. Forholdene omkring avgangen i ferskvann bør i første rekke undersøkes med hensyn på konsentrasjonen av bakterier og oksygen i relasjon til de ytre tilførselene av jern (III).

6.4 Tildekking av avgang

Et hovedproblem i gruveområder er ofte eldre avgangshauger som ved vanngjennomtrengning avgir surt og metallholdig vann. Løsninger på dette problemet har hittil vært behandling av drensvannet. Løsninger som kan hindre dannelsen av metallsalter i avgangshaugen, er imidlertid langt å foretrekke. Bl.a. vil slike løsninger gi muligheter for å redusere forurensingene fra våre mange nedlagte gruver. Et interessant forsøk på å redusere denne metallutvaskingen er utført av Tyco Laboratories Inc., Mass., på oppdrag av Environmental Protection Agency (26). Forsøkene er utført med avgang fra kullgruver i Pennsylvania.

Grunnlaget for denne behandling er at når en løsning av natriumsilikat, vannglass (Na_2SiO_3), nøytraliseres, dannes en tredimensjonal gel-struktur med Si-O-Si-bindinger. Prosessen kan representeres ved følgende likning:



Hastigheten for dannelsen, og stabiliteten av gelen er avhengig av en rekke faktorer som f.eks. pH, temperatur og silikatkonsentrasjonen. Formålet med de omtalte forsøk i USA har vært å undersøke i hvilken grad en slik gel kan innkapsle pyrittpartiklene i avgangen og således hindre kontakt mellom vann og avgang. Det er videre antatt at oppløste metaller i avgangen vil bindes i gelen, idet de fleste tungmetaller danner tungtløselige silikater.

Forsøk er gjort i laboratorieskala med overrisling av 5 avgangshauger som er gitt følgende behandling:

1. Kontroll, ubehandlet
2. Nøytralisert med Na_2SiO_3 uten gel dannelse
3. Silika-gel i overflaten
4. Aluminat/silika-gel i overflaten
5. Aluminat/silika-gel i dybden.

Analyse er foretatt av dreinsvannet. Overrislingen i forsøksperioden tilsvarer ca. 12.000 mm nedbør, dvs. mer enn 10 års middelnedbør de fleste steder i Trøndelag. Analyseresultatene viser at dreinsvannet fra samtlige behandlede hauger er bedre enn det ubelandede. Ren silika-gel taper imidlertid det meste av sin beskyttende effekt etter ca. 2.500 mm nedbør på grunn av sin vannløselighet. En løsning bestående av silikat og aluminat gir en mindre vannløselig gel, og dersom denne får anledning til å trenge et stykke ned i avgangen, vil den gi en relativt god beskyttelse. Ved forsøkets slutt holdt dreinsvannet fra nr. 5 en pH på ca. 5-6 og et jerninnhold på 5-10 mg Fe/l mot kontrollhaugens pH = 2-3 og ca. 100 mg Fe/l.

Forsøkene antyder også at en overflate-gel er sterkt utsatt for frost og høye temperaturer, mens en gel som får trenge mer ned i avgangshaugen, er mer stabil overfor klimatiske variasjoner.

Forsøkene gir alt i alt interessante aspekter for behandling av gamle avgangshauger. Forhold som kjemikaliemengder (og dermed kostnader) i relasjon til kornstørrelse gjenstår imidlertid å undersøke, likeså metodens anvendbarhet under våre klimatiske forhold. Det må imidlertid antas at mulighetene for overdekking og tilsåing er bedre etter en slik silikatbehandling. Nettopp mulighetene for påfølgende tilsåing, og derav mer permanent tildekking, er av de aspekter som bør tillegges stor betydning. Overdekking med tynne jordlag direkte på avgangsmasse viser seg ofte å være problematisk på grunn av det sure miljø som finnes i avgangen. Fra Ontario, Canada, kjenner man imidlertid også eksempler på at gress og korn vokser nærmest direkte på avgangsområdene (27). Det må dog bemerkes at det forut for såingen, og senere årlig tilføres store mengder jordbrukskalk og kunstgjødsel.

Tilsåingen alene hindrer ikke vanngjennomtrengning gjennom avgangsmassen. Kombinasjonen silika-gel eller andre stoffer som f.eks. plastmaterialer og tilsåing må antas å hindre kontakten vann-avgang, samtidig som de mekaniske påkjenninger gelen utsettes for, antakelig reduseres ved tilsåing.

7. SAMMENFATTENDE DISKUSJON

Det synes i litteraturen å være stor enighet om de reaksjonene som foregår ved oksydasjon av sulfider i vandig løsning. Nyere laboratorieundersøkelser viser også at oksydasjonen av pyritt i avgang vesentlig foregår ved hjelp av jern (III) som oksydasjonsmiddel. Den hastighetsbestemmende kjemiske reaksjon er oksydasjon av jern (II) til jern (III). Denne reaksjon akselereres av bakterielle prosesser og er avhengig av oksygen. Virkemåten av eksisterende norske deponeringsløsninger bør klarlegges nærmere i lys av dette, spesielt med henblikk på oksygenforholdene og tilførselene av treverdige jern.

Tilstedeværelsen av thiosulfat og polythionater i prosessvannet fra oppredningsverk representerer en potensiell kilde til forsurening av resipienten. Dette har sammenheng med oksydasjonen av svovelforbindelsene til sulfat. Problemet kan unngås ved å gi vannet tilstrekkelig oppholdstid før det går ut i resipienten. Den nødvendige oppholdstid som funksjon av thionatkonentrasjon, temperatur og pH er fremdeles omdiskutert.

Nedlagte gruver representerer et spesielt forurensingsproblem. Problemene er i hovedtrekkene de samme som ved gruver i drift, men tiltak som settes i verk, må nødvendigvis være av mer permanent karakter. Et større prosjekt er nettopp satt i gang i USA hvor særlig tildekking av avgangshauger og drenering av gamle gruveområder vurderes.

Fellingsanlegg er i utstrakt bruk for rensing av gruvevann. I de tilfeller hvor jern er hovedproblemet, kan kalkstein anvendes som nøytraliseringsmiddel. Spesielt har finmalt kalkstein gitt gode resultater, både med hensyn til nøytralisering og slamvolum. Hydratkalk kan gi høyere pH og følgelig felle ut et større antall metaller, men ved konvensjonelle

anlegg blir slamvolumene større enn med kalkstein. Det finnes imidlertid anleggstyper som reduserer slamvolumet og gir et slam med høy tørrstoffprosent, 40-50% er oppnådd i pilot-skala. Tørrstoffprosenten er sterkt avhengig av pH. Skal denne prosess brukes i Norge til fjerning av jern, kobber og sink, gjenstår det å undersøke slammets egenskaper ved de pH-verdier man da må arbeide under.

Mer avanserte rensemetoder som ionebytting, væske-væske ekstraksjon og omvendt osmose er stort sett ennå på forsøksstadiet for dette bruksområdet. Av disse prosessene er det ionebytting som er kommet lengst, og som er i mest utstrakt bruk. Kostnadene er vanskelig å sammenlikne fra utenlandske forsøk, da vanntypene det arbeides med i USA, avviker betydelig fra dem som finnes ved norske gruver.

Deponering av avgang, særlig fra kisgruver, kan bli et hovedproblem i årene fremover. Bare fra disse gruvene deponeres årlig ca. 1,0 mill. tonn avgang i norske ferskvannsförekomster. Utløsning av sulfider fra disse vil påvirke vassdrag i lang tid fremover. Kjennskap til utløsningshastigheter under naturlige forhold er mangelfull. I særlig grad mangler en kunnskap om hvilken betydning avgangsmassens vanngjennomtrengelighet og vekslende bakterieaktivitet kan ha på metallutløsningen. Deponeringsmetoden i Norge avviker også fra det som er vanlig f.eks. i et stort gruveland som Canada, noe som gjør det spesielt nødvendig for oss å arbeide med disse problemene.

8. LITTERATURLISTE

1. LORENZ, Walter C.: "Progress in controlling Acid Mine Water: A literature review." U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, information circular 8080, (1962).
2. BRALEY, S.A.: "Acid Mine Drainage II. Sources." Mechanization, 18, No. 2, s. 113-115, (1954).
3. HARRISON, V.F.: "Neutralization and aeration of Acid Mine Waters." Dept. of Energy, Mines and Resources, Mine Branch, Ottawa. Sept. 1969.
4. BRALEY, S.A.: Summary report of Commonwealth of Pennsylvania, Dept. of Health. Ind. Fellowship. No. 326-B, 1954.
5. TEMPLE, K.L. og KOEHLER, W.A.: "Drainage from Bituminous Coal Mines." West Virginia Univ. Eng. Experiment St.; Res. Bull. 25, 1954.
6. BUEHLER, H.A. og GOTTSCHALK, V.H.: "Oxidation of sulphides." Economic Geology, Vol. V, s. 28, (1910) og Vol.VII, s. 15, (1912).
7. SINGER, P.C. og STUMM, W.: "Acid Mine Drainage: The Rate-Determining Step." Science, 167, s. 1121, 20. Feb. (1970).
8. HUFFMANN, R.E. og DAVIDSON, N.: J. Am. Chem. Soc., 78, 4836 (1956).
9. BARNES, H.L. og ROMBERGER, S.B.: "Chemical aspects of acid mine drainage." Journal W.P.C.F., 40, No. 3, s. 371 (1968).
10. CLARK, C.S.: "Oxidation of coal mine pyrite." Journ. Sanitary Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng., 92, s. 127, April (1966).
11. BARNES, I. og CLARKE, F.E.: "Geochemistry of Ground Water in Mine Drainage Problems." Professional Paper 473-A. Geol. Survey, U.S. Dept. of the Interior, Washington D.C. (1964).

12. BARNES, I., STUART, W.T. og FISHER, D.W.: "Field Investigation of Mine Waters in the Northern Anthracite Field Pennsylvania." U.S. Geol. Surv. Prof. Paper No. 473-B (1964).
13. DEUL, M. og MIHOK, E.A.: "Mine Water Research. Neutralization." U.S. Bureau of Mines. Investigation No. 6987. (1967).
14. KEMMER, F.N. og ODLAND: "Chemical Treatment in Water Pollution Control." Chem. Eng. Oct. 1968, s. 83-88.
15. MIHOK, E.A.: "Mine Water Research. The Limestone Neutralization Process." U.S. Bureau of Mines. Investigation No. 7191. (1968).
16. HASEBE, S. og medarbeidere; Iwate Universitet, Japan:
"The Utilization of Calcium Carbonate and Calcium Hydroxide as Neutralizing Agent in Acid Mine Water Disposal." Internasjonal kongress om industriavløpsvann. Stockholm 1970.
17. KOSTENBADER, P.D. og HAINES, G.F.: "High-Density Sludge Process for treating Acid Mine Drainage. Third symposium on Coal Mine Drainage. May 1970." s. 12. Mellon Institute, Pittsburg, Pennsylvania.
18. "Abatement of Pollution from Abandoned Mines in Pennsylvania." A progress report. March 1. 1970. Publ. No. 26. Sanitary water board. Dept. of Health.
19. ROSE, John L.: "Treatment of Acid Mine Drainage by ion exchange processes." Third symposium on Coal Mine Drainage research. Mellon Inst. 1970. Pennsylvania.
20. POLLID, F. og KUNIN, R.: "Ion Exchange Processes for the Reclamation of Acid Mine Drainage Waters." Env. Science and Technology. 1, No. 3, s. 235-41, (1967).

21. STERNER, J.J. og CONAHAN, H.A.: "Ion Exchange Treatment of Acid Mine Drainage." 23. Industrial Waste Conference, 1968. Part one. Purdue University.
22. KUNIN, R.: "Application of Ion Exchange." Rohm and Haas Company. Amber - Hi - Lites No. 102 - 103 - 104 - 105.
23. McGARR, H.J.: "Liquid ion exchange recovers copper from wastes and low grade ores." F/MJ - Oct. 1970, s. 79.
24. ARNESEN, R.T. og DAHL, I.: "Ekstraksjonsmetoder for oppkonsentrering av kopper fra vandige oppløsninger." Tidsskrift for Kjemi, Bergvesen og Metallurgi, nr. 8/9, 1968, s.1.
25. JOHANSEN, Ø. (Skorovas Gruber) og MUNDHEIM, Ø. (NIVA): Reiserapport. Studietur til Canada, jan./feb. 1972.
26. Tyco Laboratories Inc.: "Silicate Treatment for Acid Mine. Drainage Prevention." Water Pollution Control Research, Series 14010 DL 1 02171 Environmental Protection Agency.
27. PETERS T.H.: "The use of vegetation to stabilize maine tailings areas at Copper Cliff." The International Company of Canada, Ontario, Division Copper Cliff, Ontario.
28. WATSON, A.E.P.: "Pollution problems associated with base metal mines." Proceedings of the fifth annual meeting of the Canadian gold metallurgist. Jan. 1968.
29. WATSON, A.E.P.: "Pollution problems associated with base metal mines." Proceedings of the first annual meeting of the Canadian mineral processors. Jan. 1969.
30. SCHMIDT, J.W. og CONN, M.: "Abatement of pollution from mine wastewater." Proceedings of the first annual meeting of the Canadian mineral processors. Jan 1969.

31. POLLAND, F.H., NICKLESS, G. og GLOVER, R.B.:
"Chromatographic Studies on Sulphur Compounds, Part IV.
The decomposition of Acidified Thiosulphate and Polythionate
Solutions." Journ. Chromatography, 15, s. 518-532, (1964).
32. PLANTE, E. og SUTHERLAND, K.L.: "Effects of oxidation of sulphide
minerals on their flotation Properties." AIMME, Technical Pub-
lication, No. 2297, (1948).
33. HÄGG, Gunnar: "Allmän och oorganisk kemi." s. 502. Uppsala 1964.
34. NIVA - rapport 0-61/71. Dumping av kis i Hausjøen.
En del laboratorieforsøk til belysning av problemer.
35. VALLIN, Sten: Søvattenlaboratoriet, Drottningholm. Bilag til
foredraget "Gruveindustriens Vattenföroreningsfrågor".
Prof. P.G. Kihlstedt, (1960).
36. HAWLEY, John R.: "The Problem of Acid Mine Drainage in the
Province of Ontario". The Ontario Water Resources Commission,
(1972).

---o0o---