

O-89108

Flotasjonskjemikaliers virkning på resipienter

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor

Postboks 33, Blindern
0313 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80
Telefax (02) 39 41 29

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033
Telefax (041) 42 709

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 78 752

Vestlandsavdelingen

Brevikven 5
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 95 17 00
Telefax (05) 25 78 90

Prosjektnr.:

0-89108

Undernummer:

Løpenummer:

2488

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Flotasjonskjemikaliers virkning på resipienter.	Dato: 9.2.1990
	Prosjektnummer: 0-89108
Forfatter (e): Bente M. Wathne.	Faggruppe: Vannbehandling
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 38

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn.	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt:

Rapporten gir en oversikt over hvilke flotasjonskjemikalier som brukes ved norske bedrifter. Det gis typer og mengder totalt for hele oppredningsbransjen og for hver bedrift for seg. Forbrukstallene er for 1988. Kjemikaliene er inndelt i grupper etter hvilken effekt de har i oppredningsprosessen. Egenskaper og effekter beskrives for hvert kjemikalie for seg. Målte konsentrasjoner i norske resipienter refereres.

4 emneord, norske:

1. Flotasjonskjemikalier
2. Gruver
3. Oppredning
4. Miljøeffekter

4 emneord, engelske:

1. Mine-mills reagents
2. Mines
3. Flotation
4. Environmental effects

Prosjektleder:

Bente M. Wathne

For administrasjonen:

Oppdragsleder

ISBN 82-577-1801-7

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	3
2. SPØRRESKJEMAUNDERSØKELSE	4
3. OPPREDNINGS/FLTASJONSKJEMIKALIER I BRUK I NORGE	5
4. KJEMIKALIENES EGENSKAPER	7
4.1 Skummere	10
4.1.1 Terpentinbasere	11
4.1.2 Alkoholetere	11
4.1.3 Alkylalkoholer	12
4.2 Samlere	12
4.2.1 Sulfidsamlere	12
4.2.2 Oksydsamlere	14
4.2.3 Kationsamlere	14
4.3 Regulerende agenser	15
4.3.1 pH-regulerende agenser	15
4.3.2 Aktivatorer og trykkere	16
4.3.3 Organiske forbindelser	18
4.4 Kombinasjonseffekter ved utslipp av flotasjonskjemikalier	18
5. KJEMIKALIER VED ENKELTBEDRIFTENE	20
6. MÅLTE KONSENTRASJONER I RESIPIENTER	25
7. ANDRE LANDS KRAV TIL FLTASJONSKJEMIKALIER	26
8. KONKLUSJONER OG FORSLAG TIL VIDERE ARBEID	27
9. LITTERATUR	28
Vedlegg 1	31
Vedlegg 2	35

1. INNLEDNING

Flotasjonskjemikalier er en forutsetning for effektiv drift av flotasjonsverk for oppredning av malmer og mineraler. Flotasjonsprosessen ble innført her i landet allerede i 1909, men spilte lenge en underordnet rolle. Grunnen var at de fleste sulfidmalmene var salgbare som stykk-kis. Fra slutten av 60-tallet endret dette seg, og flotasjonsprosessen ble innført ved alle norske kisgruber. Det finnes i dag 10 flotasjonsverk i drift i Norge. Ved disse verkene benyttes flotasjon på sulfidmalmer og industrielle mineraler.

Flotasjonsprosessen benyttes for å skille mineraler, og på denne måte oppnå en anrikning. Prinsipielt kan en skille alle mineraler hvor det er forskjeller i overflateegenskaper. Prosessen utføres alltid i en væske (som regel vann) tilsatt kjemikalier og gjennomblåst av luft.

Flotasjonskjemikaliene deles i tre grupper etter hvilken effekt de har i prosessen. De tre gruppene er skummere, samlere og regulerende agenser. Samlerene adsorberes til overflaten, og gjør hydrofile (vann-tiltrekkende) partikler hydrofobe (vannavstøtende). Deretter tilføres luft som danner bobler, hefter ved mineralpartikkelen og bringer den til overflaten, slik at den kan skilles fra væsken. Skummerene letter dannelsen av luftboblene og gir dem en hensiktsmessig størrelse og styrke.

Alle agenser som benyttes i flotasjonsprosessene og som ikke virker samlende eller skummende kalles regulerende agenser. De benyttes for å få full effekt av samlere og skummere.

Organiske flotasjonskjemikalier vil i stor grad skummes av med mineralpartiklene og følge dem, mens uorganiske kjemikalier følger gråbergpartiklene (avgangen) og prossessvannet som deponeres i spesielle dammer eller går direkte til resipient. Ideelt sett skal de organiske flotasjonskjemikaliene derfor ikke komme ut i resipienten, men kan ved tørking av produktet drives av og gi utslipp til luft. For å sikre en effektiv flotasjon benyttes det ofte et visst overskudd av flotasjonskjemikalier, og resultatet er derfor at både uorganiske og organiske flotasjonskjemikalier kan finnes igjen i resipienten.

2. SPØRRESKJEMAUNDERSØKELSE

For å få en oversikt over typer og mengder av kjemikalier som benyttes ved norske flotasjonsverk i dag, ble det sendt ut spørreskjema til alle de ti verkene som er i drift. Et eksemplar av det spørreskjemaet som ble benyttet er vist i vedlegg 1. Det spørres etter kjemikalieforbruk, type og mengde, og forbruket oppgis både i forhold til produksjonen (g/tonn) og totalt pr. år. Leverandør/produzent av kjemikaliene oppgis også. Tallene gjelder for 1988. Videre gis det svar på om utslippet går til sjøvann eller vassdrag, og resipienten navngis. De verkene som har etterbehandling i form av tørking eller annet oppgir også dette. Benyttes tørking ved høy temperatur kan flyktige flotasjonskjemikalier drives av og gi utslipp til luft. Det anføres også om det har vært undersøkelser av flotasjonskjemikalier i resipienten.

Responser fra de ti verkene var meget bra. Alle har svart på henvendelsen, noe som gir en svarprosent på 100 %. De innsendte svarene er bearbeidet og presenteres i kapittel 3 og 4, først som en samlet oversikt for bransjen, og deretter som enkeltoversikter med hvert verk for seg.

De norske verkene er spredt over hele landet, med utslipp av flotasjonsavgang til lokale fjorder, vann eller vassdrag. En oversikt med henvisning til kommune og resipient er vist her:

<u>Bedrift</u>	<u>Kommune</u>	<u>Utslipp til</u>
Titania A/S	- Hauge i Dalane	Dyngadypet, Jøssingfjorden
Franzefoss Bruk A/S	- Lillesand	Glamslandsvassdraget
Folldal Verk A/S	- Hjerking	Glomma via Folla,
Grong Gruber A/S	- Røyrvik	Huddingselvvassdraget
Bleikvassli Gruber	- Hemnes	Store Bleikvann
Sultjelma Bergverk	- Fauske	Langvann
Nikkel og Olivin A/S	- Ballangen	Ofofjorden/Ballangen

Skaland Grafitverk	- Berg	Bergsfjord
A/S Bidjovagge Gruber	- Kautokeino	Seidasjokka, Stourajauri, Kautokeino/Alta elv ¹
A/S Syd Varanger	- Sør-Varanger	Bøkfjorden

¹ Bare utslipp til vann sommerstid.

3. OPPREDNINGS/FLOTASJONSKJEMIKALIER I BRUK I NORGE

En samlet oversikt over bransjens forbruk i 1988 er satt opp i dette kapitlet. Grunnlaget for oversikten er de opplysningene om kjemikalienavn og forbruk ved hvert enkelt verk som er gitt i de returnerte spørreskjemaene. (Spørreskjemaet som ble benyttet er vist i vedlegg 1). I tillegg til handelsnavnet oppgitt fra verkene er det satt opp kjemisk sammensetning av produktene.

<u>Handelsnavn</u>	<u>Kjemi</u>	<u>Forbruk 1988(kg)</u>
Aerophine 3418 A	Na-diisobutyl- diti fosfinat	27.000
Aerofloat	Na-dietyl og Na- dibutyl diti fosfat	500
Dekstrin	Prod. av stivelse	52.775
Dowfroth 250	Polypropylenglykol- metyleter	18.000
Flotanol D 13	Polypropylenglykol- metyleter	14.760
Flotanol F	Alkylpolyglykoleter	3.240
Flotanol H54	Alkylpolyglykoleter	~ 10.000

Flotanol M	Metylalmylalkohol	37.500
Flotigam T2A	Aminacetat	43.500
Floto1 B	Terpener	8 - 10.000
Fluorokiselsyre	H ₂ (SiF ₆)	27.300
Flussyre	HF	72.988
Hostaflot X-23	Alkyltiokarbaminsyre- ester	8.000
Hydratkalk	Ca(OH ₂)	1.504.305
Jernklorid	FeCl ₃	54.200
Kalium - amylxantat	K-amyl-ditiokarbonat (C ₅ H ₁₁ OCSSK)	81.775
Kalium - isoamylxantat	K-isoamyl-ditiokarbonat	9.900
Kalium - etylxantat	K-etyl-ditiokarbonat	28.120
Kalk, brent	CaO	2.144.039
Kobbersulfat	CuSO ₄	457.700
Metatin K 510	n-hydroksy-metylamin- alkohol	500
MIBC	Metylisobutyl carbinol eller metylalmyl alkohol	1.340
Natronlut (50%)	NaOH	652.277
Natrium - amylxantat	Na-amyl-ditiokarbonat	50.000
Natriumcyanid	NaCN	2.590
Natrium - etylxantat	Na-etyl-ditiokarbonat	250.000
Natrium - iospropylxantat	Na-isopropyl-ditiokarbonat	36.215
Natriumkarbonat (kalsinert soda)	Na ₂ CO ₃	30.000

Natriummetasilikat	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6.700
Natriumpyrosulfit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	125.000
Natriumsulfit	Na_2SO_3	1.400
Parafin		79.943
Petroleumsulfonat (Aero Promoter 825)		53.380
Pine oil	Terpener	700
Polymer (flokkuleringsmiddel)		10.700
Safacid U	Fettsyrer, C18-22	7.750
Sinksulfat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.250
Solvent	Parafin og nafta	572.000
Svoveldioksyd	SO_2	122.000
Svovelsyre (91%)	H_2SO_4	8.427.633
Tallolje	Vegetabilsk olje	895.900
Vannglass	$\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$	649.600

4. KJEMIKALIENES EGENSKAPER

De norske verkene som i dag benytter flotasjon har på forespørsel oppgitt at de bruker tilsammen ca. 40 forskjellige kjemikalier i prosessene. En del av disse er kjemisk nokså likeverdige, med sammenfallende potensielle miljøeffekter. I dette kapitlet er flotasjonskjemikaliene (listet i kapittel 2) samlet i grupper, og egenskaper og effekter er beskrevet for kjemikaliene i hver gruppe for seg.

Giftighet er en viktig parameter når miljøeffekten av kjemikalier i et utslipp skal vurderes. Giftighet eller toksisitet for de enkelte kjemikaliene bestemmes med biotester, og det skilles mellom akutt og

kronisk toksisitet/ giftighet. Akutte effekter er effekter som oppstår raskt, og vanligvis er det snakk om dødelighet. Akutt toksisk effekt oppgis som regel ved LD_{50}/LC_{50} - verdier, som angir den dosen eller konsentrasjonen der 50 % av forsøksdyrene dør i løpet av et angitt tidsrom. Kroniske effekter er langtidseffekter som enten kan være skader eller død etter lengre tids eksponering. Skader som registreres på fisk er endret oppførsel, redusert vekst, reproduksjonsskader og andre forgiftningssymptomer. For skader som ikke er dødelige brukes ofte EC_{50} , som angir den konsentrasjonen hvor den registrerte effekten er fremkalt hos 50 % av organismene etter et angitt tidsrom.

Men måten å angi toksisitet på varierer. I en oversikt fra Ministry of Environment i Canada (Hawley, 1977) som inneholder den mest omfattende samlingen av toksisitetsdata for flotasjonskjemikalier, er det for de fleste kjemikaliene angitt et toksisitetsområde. Dette området indikerer for hver enkelt kjemikalie det konsentrasjonsområdet som antas å gi problemer i resipienten. LD_{50} - verdien for kjemikaliet ligger et sted inne i det angitte toksisitetsområdet.

I det Europeiske Fellesskap (EF) arbeides det med et system for plassering av kjemikalier i vannrisikoklasser. Vannrisikoklasse 1 omfatter de stoffene som er mest skadelige ved utslipp til vann. Stoffene i vannrisikoklasse 2 er mindre skadelige, men underlagt restriksjoner.

Viktige kilder for dette kapitlet og for rapporten i sin helhet har vært "Mineralteknikk" av Digre og Sandvik (1989), og "Kjemiske stoffer som anvendes i oppredningsprosesser, Vedlegg 1" av Ljøkjell (1982). Oppdelingen følger i stor grad den oppdelingen som er gjort i Ljøkjells rapport. En oversikt over oppdelingen og i hvilket kapittel de er omtalt er vist på neste side:

Tabell 4.1 Flotasjonskjemikalier i bruk ved Norske bedrifter, inndelt i grupper etter effekt i prosessen. Kapittelnr. angir hvor hvert enkelt kjemikalie er omtalt i rapporten.

Hovedgruppe Kap. Navn	Undergruppe Kap. Navn	Handelsnavn
4.1 Skummere	4.1.1 Terpentinaserte	Floto1 B Pine Oil
	4.1.2 Alkoholetere	Dowfroth 250 Flotanol D 13 Flotanol F Flotanol H54
	4.1.3 Alkylalkoholer	MIBC Montanol Flotanol
4.2 Samlere	4.2.1 Sulfidsamlere	Aerofloat 208 Aerophine 3418 Hostafloat X-23 Kalium-amyloxantat Kalium-isoamyloxantat Kalium-etyloxantat Natrium-amyloxantat Natrium-etyloxantat Natrium-isopropyloxantat
	4.2.2 Oksydsamlere	Petroleumsulfonat (Aero Promotor 825) Safacid U Tallolje
	4.2.3 Kationsamlere	Flotigam T2A Lilafloat D-814 Metatin K 510 Tomah DA-17

Tabell 3.1 forts.

Hovedgruppe Kap. Navn	Undergruppe Kap. Navn	Handelsnavn
4.3 Regulerende agenser	4.3.1 pH-regulerende agenser	Brent kalk Hydratkalk Kalsinert soda Natronlut Svovelsyre
	4.3.2 Aktivatorer og trykkere	Flussyre Fluorokiselsyre Jernklorid Kobbersulfat Natriumcyanid Natriumpyrosulfitt Natriumsulfitt Natriummetasilikat Sinksulfat Svoveldioksyd Vannglass
	4.3.2 Organiske forbindelser	Dekstrin Flokkuleringsmiddel (polymer) Parafin Solvent (flotasjonssolvent)

4.1 Skummere

Under flotasjonsprosessen er det viktig at det dannes et stabilt skum med riktig selektivitet. Skummet skal holde så lenge at mineralet kan fjernes, og så forsvinne over forholdsvis kort tid slik at det ikke dannes et permanent skum. De gode skummerene er organiske heteropolare

forbindelser, hvor en del av molekylet er hydrofobt og aerofilt (lufttiltrekkende), og en del er hydrofilt. Den aerofile delen er upolar og består av hydrokarbongrupper, mens den hydrofile delen er polar. Som vist i oversikten foran kan skummerene også deles inn i grupper etter kjemisk oppbygning. En omtale av enkeltkjemikaliene i hver gruppe er gitt i det følgende.

4.1.1 Terpentinaserte

Pine oil og Flotol B er terpentinaserte skummere som fremstilles ved destillasjon av tjære fra furu. Pine oil fremstilles fra en amerikansk furuart, mens Flotol B er fremstilt i Tyskland. Begge produktene består i det alt vesentlige av terpenalkoholer (70-80%) og andre terpenforbindelser. Oljene er gulaktige, lettflytende væsker med kokepunkt ved 200-300°C. De er lite løselige i vann og har terpenaktig lukt. Spesifikk vekt ligger i området 0.90-0.94 g/cm³. Toksisiteten for hovedforbindelsen terpineol er bestemt til 10-100 mg/l for regnbueørret (Davis et al. 1976). Oljene betegnes som lite giftige. Undersøkelser av giftighet for fisk (Hawley, 1977) viste at 46-69 mg/l var midlere dødlig dose for "bluegill fingerlings" ved eksponering i 24-48 timer. Den samme fiskesorten overlevde når den ble eksponert for avløpsvann som var behandlet i et aktiv-slamanlegg, og hvor konsentrasjonen i det opprinnelige avløpsvannet var 50 mg/l. Her ble halveringstiden bestemt til 24 timer. Opphold i behandlingsanlegg vil også gi rom for øket fordampning før utslipp til resipient. Ved utslipp til overflatevann med en konsentrasjon på 5 mg/l, hadde pine oil en halveringstid på 6.5 dager. Under slike forhold ble det antatt at pine oil ikke hadde giftvirkning overfor fisk. Sikkerhetsdatabladet fra Hoechst angir at Flotol B har akutt fisketoksisitet for sebrafisk ved 10-100 mg/l. Skadelig konsentrasjon for bakterier er 100-1.000 mg/l, og biologisk eliminerbarhet angis til over 80 %.

4.1.2 Alkoholetere

Dowfroth 250 og Flotanol-gruppen er alkoholetere. Dowfroth 250 og Flotanol D 13 er polyproylenglykol metyletere. Flotanol F og H 54 er henholdsvis en alkylpolyglykoleter, og en forbindelse av alkoholer og polyglykoletere. Disse er vannløselige og lettflytende væsker med kokepunkt i området 100-300°C.

I en rapport fra Ontario Ministry of Environment (Hawley, 1977) angis Dowfroth å være relativt ugiftig. Det samme angis i sikkerhetsdatabladet fra leverandør for Dowfroth 250 i Norge, men det

anføres at utslipp til vann må unngås. For Flotanol D 13 oppgis akutt fisketoksisitet til > 500 mg/l for sebrafisk. For Flotanol H 54 er den 10-100 mg/l, og for Flotanol F 100-500 mg/l. Skadelig konsentrasjon for bakterier angis til > 1.0000 mg/l. Biologisk nedbrytbarhet er > 80 % for alle Flotol forbindelsene. De er plassert i vannrisikoklasse 1 i EF's klassifiseringssystem.

4.1.3 Alkylalkoholer

MIBC (metylisobutylkarbinol) og Montanol er alkylalkoholer (parafin-alkoholer). De er forholdsvis lettflyktige, og med kokepunkt i området 120-160°C. Løseligheten i vann kan gå opp i noen gram pr. ml vann. Dyreforsøk har vist at toksisiteten for MIBC er omtrent som for n-butanol (Hawley, 1977). Ved testing av giftighet for alkoholer, viste det seg at kritisk område for "chub fish" som skal være en middels tolerant fisk, strekker seg fra 350 - 500 mg/l for n-propanol til 8.000 - 17.000 mg/l for metanol (Davis et al., 1976). Test på regnbueørret med pentanol ga LC₅₀ etter 96 timer på 370 - 490 mg/l (Finkel, 1981).

4.2 Samlere

Samlereagensene skal bindes til mineraloverflaten for å gjøre mineral-kornene vannavstøtende. De må derfor først kunne fortrenge vannet som allerede er bundet til mineraloverflaten. Når de deretter bindes til mineralet vender den uoplare delen ut fra mineraloverflaten og danner en hydrofob hydrokarbonfilm mot vannet. Slike egenskapene finnes hos grupper av organiske heteroploare forbindelser med en polar og en upolar del.

De fleste samlereagensene dissosierer i vann og er mest effektive i ioneform. De deles gjerne inn i to grupper, kationsamlere og anionsamlere. Anionsamlere er syrer eller salter av tilhørende syre, der anionet har samleregenskaper. De omfatter samlere for sulfider, oksyder og en del saltmineraler. Kationsamlere er baser eller salter av tilhørende baser, der kationet har samleregenskaper. De benyttes spesielt ved silikatflotasjon.

4.2.1 Sulfidsamlere

Sulfidsamlerene har en spesifikk samleevne overfor sulfider. Det finnes mange typer, men felles for dem alle er at de inneholder minst

et svovelatom uten oksygenbinding. Aerofloat 208 er en Na-dietyl- og Na-dibutyl-ditiofosfat. Ved testing på vannloppe (D. Magna), ble toksisiteten angitt å være moderat og i området 1.0 - 10 mg/l (Hawley, 1977). Aerophine 3418 A er Na-diisobutyl-ditiofosfinat i vandig løsning (50%). LD₅₀ for rotte angis til ca. 3350 mg/kg (Datablad, Cyanamid).

Hostafлот X-23 er en alkyltiocarbaminsyreester. Giftighet/toksisitet overfor fisk angis til 1 - 10 mg/l (24 h, gullfisk). Biologisk nedbrytbarhet er 30 - 70 %, og skadelig konsentrasjon for bakterier (gjærrørstest) angis til 100 - 1.000 mg/l (Datablad fra Hoechst). Hostafлот X-23 er plassert i vannrisikoklasse 2 i EF's klassifiseringssystem. (Kjemisk oksygenbehov er 5.12 mg O₂/l, og innhold av organisk karbon 1.95 mg C/l i mettet vandig løsning fremstilt av 10 g/l produkt).

En viktig gruppe sulfidsamlere er xantatene. De er ditiokarbonater, og er i praksis de mest brukte sulfidsamlerene. Xantatene har også fått mest oppmerksomhet når det gjelder virkninger på miljøet. Xantatene leveres som kalium- eller natriumforbindelser. De er fullstendig vannløselige og relativt stabile. Med en del tungmetaller danner de tungtløselige tungmetallxantater (Cu, Pb). Xantatene nedbrytes til mono- og di-xantogener, karbondisulfid, hydrogensulfid og alkoholer. Nedbrytningen er temperatur- og pH-avhengig (Bertills et al., 1986).

Det er utført flere biotester med xantater og fisk. Det bestemmes akutt giftighet som angis ved LD₅₀, den dosen hvor 50% av fisken dør i løpet av forsøket. Akuttoksiske nivåer er rapportert mellom 0.5 og 320 mg/l for de forskjellige xantatene (Fürstenau et al 1974, Webb et al 1976, Finkel 1981, Bertills et al 1986). Noen resultater er vist i tabell 1 i vedlegg 2. For regnbueørret var Na-etyl-, K-etyl- og K-amylxantat de giftigste (Finkel, 1981). Tester viste at amyl-, etyl- og isopropylxantat var meget giftige overfor vannloppe (D. Magna). Toksisitet lå i området 0.1 - 1.0 mg/l (Hawley, 1977).

I Sverige ble det gjennomført en biologisk karakterisering av de fire vanligste xantatene som blir brukt ved svenske oppredningsverk (Bertills et al 1986). Det var etyl-, isopropyl-, isobutyl- og amylxantat. Kombinasjoner av xantater og tungmetaller ble også testet. Det hele ble gjennomført som laboratorieforsøk, og programmet omfattet akuttoksikologiske tester med fisk, alger og bakterier med såkalt mikrotoxteknikk, samt registrering av metalloptak i fisk med og uten xantater tilstede. Det viste seg at xantatene var meget giftige overfor alger og bakterier, EC₅₀ - verdier mellom 0.04 og 0.65 mg/l (40 og 650 µg/l) ble registrert. (Toksisiteten registreres som

redusert lysemisjon fra en marin bioluminescensbakterie når den utsette for toksiske stoffer). Slike konsentrasjonsnivåer kan forekomme i avløpsvannet fra oppredningsverk og ute i resipientene. For laks var xantatene mindre giftige. Her ble det funnet fire døgns LC_{50} - verdier på mellom 11 og 65 mg/l. Den laveste verdien ble funnet for amyloxantat. Den kjemiske nedbrytningen av xantat var relativt rask i surt miljø. Ved pH 5.5 ble det registrert en halveringstid på 7 døgn ved 15 °C, og en total nedbrytning på 38 døgn. Ved pH 7.5 var derimot halveringstiden drøye to måneder, og akuttoksisiteten endret seg ikke før etter 22 døgn. Da begynte reduksjonen som deretter var proporsjonal med nedbrytningen.

Ved Naturvårdsverket i Stockholm (Solna) er det arbeidet videre med testing av metall-xantat-forbindelser og deres toksiske effekter på miljøet. En ny rapport skal utgis i februar/mars 1990 (Bjørklund, pers. medd.)

4.2.2 Oksydsamlere

Oksydsamlerene er anionreagenser på samme måten som sulfidsamlerene. De kan deles i to undergrupper, fettsyrer med såper og organiske sulfater og sulfonater. Fettsyrer og såper kan benyttes til flotasjon av mineraler som kalkspatt, apatitt, hematitt og ilmenitt. Organiske sulfonater og sulfater brukes normalt ved flotasjon av tungmetall-oksyder og oksydsalter av tungmetaller i surt miljø.

Safacid U består av 90 % umettede og 10 % mettede fettsyrer på animalsk basis. Kjedelengden er på 18-22 C-atomer. Tallolje inneholder fettsyrer på harpiksbasis. Tallolje kan være mer eller mindre raffinert og inneholde en del harpiks. Petroleumsulfonat (et handelsnavn er Aero Promoter 825) er et biprodukt fra raffinering av råolje. Petroleumsulfonater er viskøse væsker noe tyngre enn vann men vannløselige. Aero Promoter 825 er testet på "fathead minnow" (et amerikansk fiskeslag som ikke finnes i Europa), og angis å være moderat giftig. Toksisiteten lå i området 10 - 100 mg/l (Hawley, 1977).

4.2.3 Kationsamlere

Kationsamlerene som anvendes i flotasjon er alle alifatiske aminer eller ammoniumforbindelser. Aminer benyttes først og fremst til silikatflotasjon, og i tillegg til samlerevnen virker de også skummende. Aminer og aminsalter er giftige, og spesifikke

toksikologiske data er oppgitt for de forbindelsene der det er funnet.

Flotigam T2A er et talgfettaminacetat, og løselig i vann. Lengden på hydrokarbonkjeden er variabel. I databladet fra leverandøren (Hoechst) oppgis det at akutt fisketoksisitet (LC_{50}) er 0.1 - 1 mg/l (96 h, sebrafisk). Biologisk nedbrytbarhet er > 90 %. Skadelighet for bakterier angis til > 1.000 mg/l (gjærrørstest). I EF's klassifiseringssystem er Flotigam T2A plassert i vannskadeklasse 2. (Kjemisk oksygenforbruk er 1.47 mg O_2 /g, og organisk karboninnhold er 510 mg C/g).

Lilafлот D 812 er en blanding av alifatiske aminer med 11 - 15 karbon-atomer i hydrokarbonkjeden. Tester av aminer på "chub fish" ga et kritisk område fra 5 - 20 mg/l for diamylamin til 900 - 1100 mg/l for dietylnitrosamin (Davis et al.1976). Det er Sydvaranger som har benyttet Lilafлот D 812, og de oppgir nå at Lilafлот D 812 er byttet ut med Tomah DA-17.

Tomah DA-17 er en langkjedet alkyl-diamin med kjemisk sammensetning isotridecyl-oksypopyl-diaminopropan. Det er en klar væske med ammoniakklukt. Den er ikke løselig i vann, har spesifikk vekt 0.85 og kokepunktet er 177 °C (Datablad, Kenobel AB).

Metatin K 510 er en n-hydroksy-metylaminalkohol. Akutt oral toksisitet er oppgitt til 1200 mg/kg (LD_{50}). Kokepunktet angis til > 100 °C (Datablad, Acima AG).

4.3 Regulerende agenser

De regulerende agensene er delt inn i tre grupper etter hvilken funksjon de har i flotasjonsprosessen, trykkere (hindrer flotasjon av mineraler), aktivatorer (fremmer flotasjon), pH-regulerende agenser og organiske forbindelser (flokkulering, avvanning m.m.). Innen hver gruppe kan kjemiske egenskaper og økologiske effekter variere mye, og et og samme stoff kan også ha flere funksjoner i prosessene. For eksempel vil syrene i gruppen aktivatorer og trykkere også ha pH-regulerende effekt.

4.3.1 pH-regulerende agenser

Utslipp av syrer og baser kan ha giftvirkning både lokalt og over større områder, spesielt ved utslipp til ferskvann med dårlig

bufferkapasitet. Store pH-svingninger eller generelt lav eller meget høy pH vil ødelegge livsgrunnet for fisk og dens næringsdyr. Lagring av surt materiale som kan lekke ut store mengder syre over lengre tid er også et registrert problem. I tillegg til at pH-endringene i seg selv er skadelige vil de også gi endringer i egenskapene for andre kjemikalier.

Brent kalk, CaO , og hydratkalk, Ca(OH)_2 , vil gi øket pH ved utslipp. CaO i vann reagerer til Ca(OH)_2 . Konsentrasjoner av Ca(OH)_2 i området 18 - 700 mg/l er angitt å være giftig for fisk (Hawley, 1977).

Natronlut, NaOH , eller kaustisk soda brukes i stedet for kalk når virkningen av Ca-ioner vil unngås. Det samme gjelder kalsinert soda, Na_2CO_3 . Begge er baser som vil gi øket pH ved utslipp til vann. Toksisitetsdata for kalsinert soda angir at konsentrasjoner i området 68 - 500 mg/l har gitt fiskedød.

Toksisitetsdata for svovelsyre (H_2SO_4) angir konsentrasjoner i området 1.2 - 167 mg/l som dødelig eller giftig for forskjellige fiskearter (Hawley, 1977). Men effekten av svovelsyreutslipp vil avhenge fullstendig av vannkvaliteten forøvrig, fordi giftvirkningen skyldes redusert pH.

4.3.2 Aktivatorer og trykkere

Flussyre (HF) og fluorokiselsyre (H_2SiF_6) inneholder begge fluor. Dette er sterke syrer som anvendes ved flotasjon av silikater. Flussyre er rapportert å være skadelig for fisk ved 40 mg/l og dødelig ved 60 mg/l (Hawley, 1977).

Jernklorid (FeCl_3) med treverdig jern, benyttes bl.a. som aktiveringsmiddel ved silikatflotasjon. Aktiveringen skjer ved at jern adsorberes på mineraloverflater. Jernklorid er meget surt og vil kunne påvirke pH-verdiene i resipientene ved utslipp. Toksisitetstester på fisk har vist at dødlig dose ligger i området 0.6 mg/l til 5400 mg/l, avhengig av fisketype og eksponeringstid (Hawley, 1977). På samme måte som med svovelsyre vil effekten av jernkloridutslipp avhenge av den øvrige vannkvaliteten i resipienten.

Natriumcyanid (NaCN) benyttes som trykker for sulfider. Natriumcyanid er meget giftig og dødelig for mennesker i doser på ca. 100 mg. For fisk varierer dødlig konsentrasjon mellom 0.05 mg/l og 1.0 mg/l (Finkel, 1981). En annen referanseoversikt oppgir dødelighet i området 0.05 mg/l til 10 mg/l. Ved de høyeste konsentrasjonene er det snakk om

fiskedød etter få minutter (Hawley, 1977). Cyanid danner tungtløselige komplekser med en rekke tungmetaller og blir da avgiftet, men i surt miljø vil fri cyan kunne oppstå igjen. Det dannes hydrogencyanid (HCN) som i betydelig grad vil avgis til atmosfæren eller brytes ned av mikroorganismer. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) indikerer en grense på 5 µg/l i vann (EPA, 1978).

Kobbersulfat (CuSO_4) benyttes ved sulfidflotasjon som aktiveringsreagens for sinkblende. Giftvirkningen av kobbersulfat på fisk avhenger av fiskeart, eksponeringstid og vannets hardhet. Det er angitt at konsentrasjoner mellom 0.002 mg/l og 200 mg/l er dødelig for ulike arter fisk i forskjellige vanntyper. European Inland Fisheries and Advisory Commission (EIFAC) har satt skadegrensen for laksefisk til 0.005 mg Cu/l som 95 %-til på årsbasis. (Kobber gis som løst metall etter filtrering med porestørrelse 0.45 µm). Verdien er knyttet til 10 mg/l CaCO_3 (Alabaster and Lloyd, 1982). For sinksulfat (ZnSO_4) varierte dødlige konsentrasjoner mellom 1.5 og 25 mg/l i en eksponeringsoversikt (Finkel, 1981), mens de i en annen varierte mellom 0.13 mg/l (som Zn) og 1000 mg/l (i hardt vann) (Hawley, 1977). EIFAC skadegrense for laksefisk er 0.03 mg Zn/l som 95 %-til på årsbasis, når CaCO_3 innholdet er 10 mg/l (Alabaster and Lloyd, 1982).

Natriumpyrosulfitt ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) og natriumsulfitt (Na_2SO_3) brukes ved sulfidflotasjon som trykkere for sinkblende. De oksyderer i vandig løsning raskt til sulfater. I datablad for $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Hoechst) er det gitt økologiske data for natriumhydrogensulfitt (NaHSO_3) fordi dette dannes når natriumpyrosulfitt løses i vann. Her angis at kjemisk oksygenforbruk (teoretisk) er 154 mg O_2 /g, og skadelighetsgrense for fisk er i området 40 - 180 mg/l. For vannbakterier er den > 5 g/l. I Hawley's (1977) oversikt over dødelige konsentrasjoner av natriumsulfitt, er verdien for gullfisk angitt til 100 mg/l ved 96 timers eksponering og 18-23 °C, men konsentrasjoner opp til 260 mg/l ved pH 5 - 9 er observert å være uskadelig for unge karper. Giftig terskelverdi for flatorm (*Poycelis nigra*) ble bestemt til 7580 mg/l. Laveste dødelige konsentrasjon for *Daphnia magna* (vann fra Lake Erie, 25 °C) er rapportert å være 300 mg/l (Hawley, 1977).

Natriummetasilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) og vannglass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$) er sterkt alkaliske i vandig løsning. De benyttes bl.a. som trykkere for silikater og jernoksyder. Vannglass er en noe ubestemmelig sammensetning av natriumsilikater. Toksisitetsgrensen for *Daphnia magna* ved 100 timers eksponering for natriumsilikat er bestemt til 247 mg/l (dobbel destillert vann, 23 °C), noe som gir en pH-verdi på 9.1 (Hawley). Forsøk for "The Water Pollution Research Board of England" konkluderte med at natriumsilikat ikke var dødelig for små

regnbueørret ved 256 mg/l.

Svoveldioksyd (SO_2) benyttes som trykker for sinkblende ved sulfidflotasjon. Svoveldioksyd løst i vann gir svovelsyrting (H_2SO_3) som kan oksyderes videre til svovelsyre. Toksisitetsdata for svoveldioksyd angir at fiskedød er registrert ved konsentrasjoner mellom 5 og 19 mg/l. Det angis også at 0.5 mg/l svovelsyrting er giftig for fisk, mens 1.0 mg/l er dødlig etter 2 timers eksponering.

4.3.3 Organiske forbindelser

Dekstriner lages av stivelse og består av meget langkjedete molekyler. De benyttes som trykkere ved flotasjon. Effekter ved utslipp vil bare være som organisk belastning.

Flokkuleringsmiddel kan benyttes for å oppnå et klarere vann fra avgangs- eller konsentratpulp. Polymerer spesielt laget for flokkulering er kjemikalier med meget langkjedete molekyler, og polyacrylamider er mye brukt. Toksisitetstester på flere polyacrylamider har vist at disse er relativt ugiftige (Hawley,1977).

Parafin og Solvent (flotasjonssolvent) benyttes sammen med samlerreagenser, både for å forsterke flotasjonsevnen og for å regulere skumkarakteren. Solvent består av 49 % normal- og isoparafiner og ca. 51 % naftener med hovedvekt på C_{12} og C_{11} . Koepunktintervallet er 152 - 200 °C, og spesifikk vekt er 0.77. Parafin og Solvent er ikke løselige i vann. Toksisiteten angis å være liten. Solvent forventes å ha $\text{LD}_{50} > 5.0$ g/kg for rotte (Datablad, Esso Chemicals).

4.4 Kombinasjonseffekter ved utslipp av flotasjonskjemikalier

Ved utslipp av flotasjonskjemikalier er det også utslipp av mineraler og store mengder med slam. Effekten på miljøet vil derfor være avhengig av sammensetningen og den resulterende samvirkning av enkeltkomponentene i utslippet. Resultatet kan bli en toksisk effekt som er lik summen av flere enkeltkomponenters effekter, eller det kan resultere i synergistiske eller antagonistske effekter. Synergistisk effekt blir det når den observerte effekten er større enn summen av enkeltkomponentenes effekter, mens en antagonistske effekt er resultatet når den observerte effekten er mindre enn summen av enkeltkomponentenes effekter.

Kombinasjonen av flotasjonskjemikalier og metaller danner bl. a. forbindelser som kan påvirke opptaket av metaller hos levende organismer. Synergistiske effekter er beskrevet for kombinasjonen av anionaktive tensider og metallene kobber og kvikksølv (Finkel, 1981). Kombinasjonen av etylxantat og kobber viste seg å gi økt akutt giftvirkning på krepsdyr i marint miljø (Ahsanullah and Florence, 1984).

En svensk rapport beskriver også synergistiske effekter ved kombinasjon av xantater og metaller (Bertills et al. 1986). Laboratorieforsøk viste at den akutte giftvirkningen av metallene økte kraftig, når de ble kombinert med xantater. For fisk ble det registrert en økning i giftvirkningen på opp til 25 ganger, og for alger økte virkningen 3.5 ganger sammenlignet med den additive effekten. Akkumuleringsforsøk viste en åtte gangers anrikning av bly i fisk i nærvær av xantater. Etyl- og isobutylxantat hadde størst effekt. For kobber, sink og kvikksølv ble det ikke registrert tilsvarende effekter. Men alle metallene som inngikk i undersøkelsen (Zn, Cu, Hg, Pb og Al) ga etter 14 dagers eksponering tydelige effekter på leveren hos fisk (Bertills et al., 1986, Borg et al., 1976).

Laboratorieforsøkene ble fulgt opp med feltforsøk for å belyse effekter av metaller i kombinasjon med flotasjonskjemikalier i resipienter (Bjørklund, 1988). Forsøkene ble utført i resipientene nedenfor Kristineberg og Boliden. Kombinasjonen metall og xantat i konsentrasjonsområdet 30 - 40 ug/l ga ingen vesentlig økning av toksiske effekter på fisk utplassert i bur. En økning i opptaket av bly eller andre metaller i fisk kunne ikke registreres sikkert i intervallet 30 - 300 ug xantat/l. I resipienten var pH-variasjonene store. I løpet av høsten ble det målt lave pH-verdier på grunn av kjemisk oksydasjon av tiosulfater, mens det i løpet av vinteren ble målt pH-verdier opp mot 11.5. Store pH-svingninger og priodevis høye metallkonsentrasjoner ga problemer og høy dødelighet for den usatte fisken. De planlagte studiene av kombinasjonseffektene av xantat og metall ble derfor ikke så gode som ønskelig. Forsøkene er senere fulgt opp med studier i laboratoriet, og disse resultatene skal som nevnt under pkt. 4.2.1 utgis i en rapport som kommer i februar/mars 1990 (Bjørklund, pers.medd.).

5. KJEMIKALIER VED ENKELTBEDRIFTENE

I dette kapitlet presenteres opplysningene om kjemikalieforbruk ved hver enkelt bedrift slik de er gitt i spørreskjemaene (se vedlegg 1). Forbruket i forhold til produksjonen og forbruket totalt er gitt i hver sin kolonne.

Titania A/S :

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Tallolje	302.5	895.900
Solvent	193.1	572.000
Svovelsyre	2714	8.039.200
Fluorokiselsyre	9.22	27.300
Kaliumisoamylxantat	3.34	9.900
Kobbersulfat	1.38	4.100
Pine Oil	0.236	700
Natriumsulfitt	0.473	1.400
Natriummetasilikat	2.26	6.700
Natronlut	120.0	355.500
Brent kalk	298.3	883.600
Polymer, flokkuleringsm.	3.61	10.700

Titania produserer magnetitt-, kis- og ilmenittkonsentrat. Flotasjonsavgangen slippes ut på 113 m dyp i Dygnadypet utenfor munningen av Jøssingfjorden. Magnetittkonsentratet (ca.28.000 tonn/år) og kiskonsentratet (ca. 8.000 tonn/år) filtreres. Ilmenittkonsentratet (ca.900.000 tonn/år) gjennomgår syrelaking og flotasjon for fjerning av talloljerester før filtrering og tørking. temperatur i godset ved utløpet er 62 °C.

Utslipet fra Titania går til sjøen hvor problemet med sure eller sterkt basiske utslipp er mindre enn ved utslipp til ferskvann på grunn av sjøvannets bufferkapasitet.

Franzefoss Bruk A/S,
avd. Lillesand :

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Petroleumsulfonat	386	53.380
Flussyre (70% HF)	528	72.988
Flotanol D 13	72	9.950
Flotigam T2A	315	43.450

Svovelsyre (91%)	553	76.368
Vannglass	359	49.600
Natronlut (50%)	2.040	281.777
Parafin	579	79.943
Jernklorid	392	54.200
Hydratkalk	1.612	222.680
Safacid U	56	7.750

Ved Franzefoss avd. Lillesand produseres kalifeltspat, natronfeltspat og kvarts. Konsentratet tørkes ved ca. 100 °C. Flotasjonsavgangen slippes ut i Glamslandsvassdraget etter opphold i sedimenteringsdammer. NIVA har analysert flotasjonskemikaliene petroleumsulfonat, parafin og polypropylenglykolmetyleter (tidligere Dowfroth 1012, nå Flotanol D 13) i prøver fra 3 stasjoner i Glamslandsvassdraget en gang pr. år siden 1977. (En stasjon ved utløpet av første klaringsdam, en stasjon nede i utløpsbekken før denne munner ut i Glamslandsvannet, og en stasjon ved utløpet av Glamslandsvannet). Analyser av pH, turbiditet, ledningsevne og fluor foretas 8-12 ganger pr. år ved 5 stasjoner i vassdraget. Resultatene er nærmere omtalt i kapittel 6. I 1978 ble det også utviklet analysemetode for bestemmelse av aminacetat. De to første årene ble aminacetat analysert i prøvene, men ble ikke påvist i noen av dem (Berglind og Arnesen, 1978). Deteksjonsgrensen var 0.05 mg/l. Parafin er heller ikke påvist i prøvene tatt i perioden 1977 - 1989 (deteksjonsgrense 0.05 mg/l), mens petroleumsulfonat og polyetylen glykol er påvist i de fleste prøvene tatt i samme periode.

Folldal Verk :	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg, ca. verdi
Natiumamylxantat	60	35.000
Natriumetylantat	450	250.000
Kobbersulfat	377	200.000
Brent kalk	2.000	1.000.000
Svovelsyre	4.500	2.400.000
Svoveldioksyd	230	122.000
Aerophine 3418 A	45	24.000
Dowfroth 250	30	16.000

Ved Folldal Verk produseres kobberkis (CuFeS_2), sinkblende (ZnS) og svovelkis (FeS_2). Alle konsentratene avvannes, filtreres og tørkes. Innløpstemperaturen er ca. 500 °C for alle tre tørkene. Utløpstemperaturene er ca. 100 °C for Cu- og Zn-tørken, og ca. 70 °C for S-tørken. Folldal Verk har utslipp av flotasjonsavgang gjennom en

kunstig dam til Folla som senere renner ut i Glomma. I Folla-vassdraget har det pågått undersøkelser siden 1966, og resultatene er beskrevet i årlige NIVA-rapporter. Det er foretatt biologiske og fysisk/kjemiske undersøkelser, og i 1981 og 1987 er det i tillegg foretatt undersøkelser av fiskebestanden (Aanes et al., 1987, Iversen et al., 1988). De fysisk/kjemiske undersøkelsene omfatter ikke analyse av flotasjonskjemikaliene som brukes ved Follidal Verk, så konsentrasjonsnivåene av disse er ikke kjent. Det er imidlertid ved NIVA's årlige befaringer observert skumdannelse og registrert lukt av flotasjonskjemikalier i Folla nedenfor Verket.

Grong Gruber A/S :

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Hydratkalk	2082	1.063.880
Kobbersulfat	427	218.000
Natriumpyrosulfit	245	125.000
Kaliumamylxantat	45	22.950
Kaliumetyl xantat	47	24.050
Hostaflot X-23	13	6.600
MIBC	3	1.340

Ved Grong Gruber startet produksjonen i 1972. Her oppredes kobber og sink. Konsentratene tørkes ved 150-200 °C. Flotasjonsavgang slippes ut i Huddingselv-vassdraget. NIVA har tatt vannprøver for kjemisk analyse 6 - 7 ganger pr. år siden 1970, og en gang pr. år er det foretatt prøvefiske, og samlet sediment- og bunndyrprøver i resipienten. En oppsummering av undersøkelsene er gitt i "Tailings disposal from Grong Gruber A/S under water in lake Huddingsvatn" (Arnesen et al., 1990). Resultatene viser at fiskebestanden i Huddingsvatnet er redusert. Dessuten er spesielt bestanden av *Gammarus Lacustris* er påvirket av utslippet. Denne bunndyrarten er nå nærmest utryddet i Huddingsvatnet. Det er analysert flotasjonskjemikalier i en enkeltprøve fra Huddingsvatnet i 1977.

Bleikvassli Gruber :

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Hydratkalk	1177	217.745
Natriumcyanid	14	2.590
Sinksulfat	50	9.250
Dekstrin	15	2.775
Kobbersulfat	130	24.050

Kaliumetylksantat	22	4.070
Natriumisopropylksantat	29	5.365
Flotanol D 13	26	4.810
Svovelsyre	85	15.725

Ved Bleikvassli Gruber var produktene blyglans (PbS), sinkblende (ZnS) og kobberkis (CuFeS_2) i 1988. I 1989 var det ingen kobberflotasjon, og det blir det sannsynligvis heller ikke for 1990. Flotasjonsavgang slippes i dag ut i Store Bleikvatn. Tidligere gikk utslippet til Lille Bleikvatn. I 1976 ble det bestemt flotasjonskjemikalier i to prøveserier fra Lille Bleikvatn. Resultatene for kobber, cyanid, ksantat og trietoksybutan (T.E.B.) er vist i vedlegg 2. Dagens nivå er ikke kjent.

Sulitjelma Bergverk AS :

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Brent kalk	939	175.439
Flotanol F	17	3.240
Kaliumamylksantat	20	3.825
Kobbersulfat	62	11.550
Natriumisopropylksantat	165	30.850
Svovelsyre	1573	293.940
Aerofloat 208		500
Hostafloat X-23	7.8	1.400

Ved Sulitjelma Bergverk oppredes kobber, sink og svovelkis. Kobber- og sinkkonsentratene tørkes, og temperaturen på avgassene er ca. 65 °C. Flotasjonsutslippet går til Langvann.

Nikkel og Olivin A.S.:

	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Vannglass	1200	600.000
Kaliumamylksantat	110	55.000
Flotanol M	75	37.500

Ved Nikkel og Olivin fremstilles olivin- og sulfidkonsentrater med et nikkelinhold på henholdsvis 0.1% og ca. 10% (pentlanditt og magnetkis), og det brytes 500.000 tonn fjell pr.år. Foreløpig er det ingen tørking av konsentratene. Tørketrinn skal settes i gang for begge prosesslinjer i 1990. Flotasjonsvann dreneres gjennom en lagune for sedimentering og ut i Ofotfjorden ved Ballangen. Etter

produksjonsstart ved bedriften i 1989 er det tatt vannprøver bl. annet i Ofotfjorden, men analysene omfatter ikke bestemmelse av flotasjonskjemikalier.

A/S Skalands Grafittverk :	Forbruk 1988	
	g/tonn	kg
Floto1 B	800 - 1000	8 - 10.000

Ved Skalands Grafittverk oppredes grafitt. Floto1 B er det eneste flotasjonskjemikallet som benyttes. Det har erstattet MIBC som tidligere har vært brukt. Flotasjonsavgangen går til Bergsfjorden.

A/S Bidjovagge Gruber :	Forbruk 1988	
	g/tonn	(kg, ca. verdier)
Flotanol H 54	25 - 50	10.000
Brent kalk	200 - 300	85.000
Natriumamylxantat	40 - 60	15.000
Aerophine 3418 A	~ 10	3.000
Kalsinert soda	~ 100	30.000

Ved Bidjovagge Gruber oppredes gull og kobber. På grunn av for liten tilførsel av vann resirkuleres driftsvannet slik at direkte utslipp til vassdrag er det bare sommerstid. Utslipet går da til Seidasjokka og via Stourajauri til Kautokeino/Alta elv.

A/S Sydvaranger :	Forbruk 1988		
	g/tonn		kg, ca. verdier
	a)	b)	
Lilaflo1 D-812	8	19	25.000
Dekstrin	16	37	50.000
NaOH	5	11	15.000
Dowfroth 250	0.6	1.5	2.000
Metatin K 510	0.16	0.4	500

- a) g/tonn malm påsatt separasjonsverket i Kirkenes
 b) g/tonn konsentrat magnetitt

Ved A/S Sydvaranger i Kirkenes oppredes magnetitt. I tillegg til

separasjonsverket satte bedriften i gang et nytt anlegg for produksjon av anrikt magnetittkonsentrat høsten 1989. Utslippssted for flotasjonsavgang er Bøkfjorden.

6. MÅLTE KONSENTRASJONER I RESIPIENTER

Forholdsvis få målinger er utført av flotasjonskjemikalier i norske vassdrag og resipienter. I to NIVA rapporter (Berglind og Arnesen, 1974 og 1978) som beskriver analysemetoder for flotasjonskjemikalier i vann og en undersøkelse i Glamslandsvassdraget, er det referert noen resultater. Ved rutinemessig analyse av pine oil i avløpsvannet fra Franzefoss avd. Lillesand (dengang Norfloat A/S) ble det i 1978 bare ved ett tilfelle funnet 0.05 mg/l α -terpineol (hovedforbindelsen i pine oil). Avløpsvannet hadde først hatt en oppholdstid på ca. 20 døgn i sedimenteringsdammer. Årsaken ble antatt å være at pine oil er relativt flyktig og at forbindelsen lett bindes til avgangspartikler som sedimenterer. I 1973 ble det målt 1 mg/l pine oil i samme resipient. Resultatene er også i samsvar med andre rapporterte undersøkelser (Hawley, 1977) hvor det oppgis halveringstider på 24 timer ved behandling i aktiv slam anlegg (startkonsentrasjon 50 mg/l) og 6.5 dager ved utslipp til overflate-vann (startkonsentrasjon 5 mg/l).

Amin BGM Acetat ble analysert i det samme avløpsvannet i 1978 uten at det ble registrert. Deteksjonsgrensen var 0.05 mg/l. I 1973 ble det målt konsentrasjoner på 0.1 mg/l. Amin BGM Acetat er en kationsamler som består av en blanding av langkjedete mettede og umettede primære aminer (C_{16} - C_{18}), og er i dag erstattet med Flotigam T2A som også er en aminacetetat. Petroleumsulfonat, parafin og polypropylen-glykolmetyleter (tidlgre Dowfroth 1012, nå Flotanol D13) er analysert jevnlig i vannprøver fra tre stasjoner i Glamslandsvassdraget nedenfor Franzefoss siden 1977. Parafin har ikke vært over deteksjonsgrensen på 0.05 mg/l i noen av prøvene etter 1977. I 1973 var konsentrasjonen oppe i 0.15 mg/l. Høyeste verdi for petroleumsulfonat etter 1977 er 1.59 mg/l som ble målt i avløpet fra første klaringsdam (stasjon 1). I 1973 var verdien 4.9 mg/l. Laveste registrerte verdi er 0.05 mg/l som ble målt ved utløpet fra Glamslandsvann (stasjon 5). Polypropylen-glykol-metyleter har variert mellom 13.9 mg/l (stasjon 1) og < 0.1 mg/l (stasjon 5). En oversikt over de målte verdiene er vist i tabell 2, vedlegg 2, sammen med andre målte parametre. Verdiene for perioden fra 1977 til 1989 er funnet i brev fra NIVA til bedriften etter hver analyseserie, og i årsrapporter fra bedriften til Statens Forurensningstilsyn. Det opplyses fra Franzefoss at fisk lever i beste velgående i Glamslandsvassdraget nedstrøms bedriften.

En isopropyletylthionokarbamat med og uten emulgator (SA 1797, Z 200) som nå ikke lenger er i bruk, ble også analysert i 1978 i avgang og i Huddingsvatnet. Prøvene ble tatt på 1 m dyp henholdsvis 100 m og 1500 m fra utslippet fra Grong Gruber. Konsentrasjonen i avgang utslippet var 5.65 mg/l, og 0.011 mg/l i de to andre prøvene. Resultatene tydet på at denne sulfidsamleren var tungt nedbrytbar. Produktinformasjonen anga at stoffet ikke var biologisk nedbrytbart, og halveringstid med UV-belysning var 12 døgn. Dette tyder på at lagret avgang kan inneholde og lekke ut denne typen flotasjonskemikalier i meget lang tid etter deponering (Berglund og Arensen, 1978).

Fettsyrer (Moss flotasjonsolje) ble undersøkt i resipientprøver nedenfor et flotasjonsverk. Konsentrasjonene lå lavere enn 0.1 mg/l. Siden hovedeffekten på miljøet ble angitt å være organisk stoffbelastning ble ikke denne konsentrasjonen ansett å være noe problem.

Xantater ble analysert i to prøveserier fra Lille Bleikvatn i 1976, sammen med kobber, cyanid og trietoksybutan (T.E.B.). Den første prøveserien besto av 6 prøver, og den andre av 3 prøver. Analyseresultatene er vist i tabell 3, vedlegg 2. Konsentrasjonene i resipienten varierte mellom < 0.01 og 0.45 mg/l som kalium-etyl xantat. I avløpsvannet var konsentrasjonen 2.1 mg/l. Konsentrasjonen av T.E.B. i resipienten var 0.05 mg/l og lavere. I avløpsvannet var konsentrasjonen 4.8 mg/l. Cyanid lå i området 4 - 8 µg CN⁻/l, og kobber i området 2 - 50 µg/l.

Målinger i Sverige i 1986 viste at xantatverdiene i resipienten til oppredningsverk kan variere mye (Bjørklund, 1988). Nedenfor verkene i Kristineberg og Boliden ble det registrert xantatverdier mellom <0.009 og 4.3 mg/l. De høyeste xantatverdiene ble målt i vinterperioden. Det var også forventet høyere verdier i vinterperioden, fordi nedbrytningshastigheten for xantatene er temperaturavhengig og lavere ved lave temperaturer (Bertills et al., 1986). Det ble registrert høye konsentrasjoner av metaller i vann i løpet av høsten 1986, mens vinterverdiene var betydelig lavere.

7. ANDRE LANDS KRAV TIL UTSLIPP AV FLOTASJONSKJEMIKALIER

For å kartlegg andre lands krav til utslipp av flotasjonskemikalier er det tatt kontakt med Lars - Åke Lindahl og Ingvar Bjørklund, Naturvårdsverket i Sverige, Matti Koponen, Outokumpu Oy i Finland og Keith D. Ferguson, Environment Protection Service Pacific Region,

Environment Canada. Keith D. Ferguson var også orientert om forholdene i USA.

I Sverige er Naturvårdsverket i gang med en utredning om bruk av flotasjonskjemikalier, eller spesielt xantater. Det finnes ingen spesielle regler eller krav til utslipp av organiske flotasjonskjemikalier av denne typen. De har også arbeidet for å finne frem til pålitelige analysemetoder for xantater. Arbeidet med mer omfattende målinger i resipienter er nå i gang. Institut for Vatten og Luftvård (IVL) har samarbeidet med Naturvårdsverket om analysene, og er også en aktuell samarbeidspartner for NIVA med tanke på videreutvikling av analysemetoder.

I Finland finnes ingen generelle krav eller genseverdier for utslipp av flotasjonskjemikalier. Det finnes bare grenseverdier for sulfat, cyanid, metaller og suspendert stoff.

I Canda eller USA finnes heller ingen spesielle krav til utslipp av flotasjonskjemikalier, bortsett fra grenseverdier for cyanid, metaller og totalt suspendert stoff (Environment Canada, Metal Mining Liquid Effluent Regulations and Guidelines). Ontario Provincial Ministry of Environment starter nå et større prøvetakingsprogram rundt gruver som også vil omfatte bestemmelse av organiske flotasjonskjemikalier. Resultatene fra dette arbeidet vil avgjøre om det skal stilles spesielle krav til utslipp av flotasjonskjemikalier.

8. KONKLUSJONER OG FORSLAG TIL VIDERE ARBEID

Ved gjennomgang av listen over flotasjonskjemikalier som benyttes ved de norske verkene i dag og den gruppeinndelingen som er gjort, er det klart at det finnes noen grupper hvor effektene på miljøet er rimelig godt kjent. Det gjelder f. eks. gruppen med pH-regulerende virkning som hovedeffekt, eller organiske forbindelser som er vist å være ugiftige, og der hovedeffekten vil være organisk stoff-belastning. Andre grupper, spesielt der det er snakk om samvirking mellom flere kjemikalietyper og komponenter i utslippet, er dårligere kartlagt når det gjelder miljøeffekter.

Av norske vassdrag er det bare Glamslandsvassdraget hvor det rutinemessig har vært utført målinger av flotasjonskjemikalier over en lengre periode. I de prøvene som er tatt, ligger konsentrasjonene under angitte toksisitetsnivåer, og det lever fisk nedstrøms utslippet. For

de andre resipientene vet vi lite om konsentrasjonsnivå og effekter. De få målingene som finnes er 12-17 år gamle og trolig ikke representative for dagens situasjon. Men det er f. eks. i Huddingsvatnet registrert effekter på bunnfaunaen som vi ikke kan forklare bare ut fra partikkeltransport og tungmetallkonsentrasjon i vannet. Muligheten for utlekking av kjemikalier med lang nedbrytningstid fra gamle deponier bør også vurderes.

For å kartlegge nivået av flotasjonskjemikalier som ut fra oppgitte mengder og toksisitetsdata kan gi uønskede effekter i norske vassdrag bør det lages et program for innsamling og analyse av vannprøver. Det bør også gjøres toksisitetstester med bunndyr (Gammarus) og kombinasjonen metall og xantat. Slike forsøk kan bidra til å klarlegge årsaken til de registrerte effektene i Huddingsvatn.

Naturvårdsverket i Sverige er interessert i et samarbeid når det gjelder xantater. De planlegger arbeid med undersøkelser av erstatningsstoffer for xantater i 1990.

9. LITTERATUR

Alabaster, J.S. and Lloyd, R. 1982

Water Quality criteria for freshwater fish. 2nd ed.
Butterworths, London.

Arnesen, R.T., Grande, M., Iversen, E. 1990

Tailings disposal from Grong Gruber A/S under water in lake Huddingsvatn. In proceedings from International Conference on Control of Environmental Problems from Metal Mines. June 1988
Røros - Norway

Ahsanullah, M. and Florence, T.M. 1984

Toxicity of copper to the marine amphipod *Allorchestes compressa* in the presence of water- and lipid-soluble ligands. *Marine Biology* 84.

Berglund, L. og Arnesen, R.T. 1974

Gasskromatografiske undersøkelser av organiske flotasjonskjemikalier i Glamslandsvassdraget ved Lillesand 14/7-72 til 17/12-73. NIVA, Oslo

- Berglind, L. og Arnesen, R.T. 1978
Analysemetoder for organiske flotasjonskemikalier i vann.
NIVA, Oslo.
- Borg, H., Karlsson, A.-M., Lithner, G. 1976
Inverkan av flotationsreagenset isopropylxantat på blyopptaget
hos öring - Resultater av laboratorieförsök. Statens
Naturvårdsverk. Solna
- Bjørklund, I. 1988
Flotationskemikalier från anrikningsverk. Föroreningspåverkan
på fisk. Rapport från kemikalieinspektionen. Utrednings-
avdelingen 5/88.
- Clarke R.M. 1974
The effects of effluents from metal mines on aquatic
ecosystems in Canada. A literature review. Environment Canada
Fisheries and marine service.
- Davis, F.T., Hyatt, D.E., Cox, C.H. 1976
Environment Problems of Flotation. Reagents in Mineral
Processing Plant Tailings Water. Flotation - A M Gaudin
Memorial, Vol 2 AIME, N Y
- Digre, M. og Sandvik, K.L. 1989
Mineralteknikk. Institutt for Geologi og Bergteknikk.
NTH Trondheim.
- Environment Canada 1977
Metal Mining Liquid Effluent Regulations and Guidelines.
Regulations, Codes and Protocols Report EPS 1-WP-77-1
Water Pollution Control Directorate.
- EPA Information Center Complex, Information Division, Oak Ridge
Reviews of the Environmental Effects of Pollutants: V. Cyanide
- Finkel, M. 1981
Flotationreagenser och miljön. Litteraturstudie.
Naturvårdsverket, Solna.
- Fuerstenau, M.C., Wakawa, B.M., Price, R.K., Wellik, R.D. 1974
Toxicity of Selected Sulphydryl Collectors to Rainbow Trout.
Society of ME, AIME Trans.

- Hawley, J.R. 1977
The use, characteristics and toxicity of mine-mill reagents in the province of Ontario. Ministry of the Environment, Ontario.
- Iversen, E., Aanes, K.J., Bækken, T. 1989
Folldal Verk A/S. Kontrollundersøkelser 1988.
NIVA, Oslo.
- Ljøkjell, P. 1982
Kjemiske stoffer som anvendes i oppredningsprosesser.
Vedlegg til "Prosjektrapport om arbeidsmiljøtiltak ved oppredningsverk", Direktoratet for Arbeidstilsynet
- Ritcey, G.M. 1989
Tailings Management. Problems and solution in the mining industry. Elsevier
- Aanes, K.J., Grande, M., Iversen, E. 1988
Rutineovervåking i Folla 1987. Overvåkingsrapport nr. 344/89
NIVA, Oslo.

Vedlegg 1.

FLOTASJONSKJEMIKALIER - BRUK I NORGE

Norsk institutt for vannforskning (NIVA) har fått i oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT) å lage en vurdering av flotasjonskemikaliers virkning på resipienter. Oppdraget omfatter innsamling og bearbeiding av tilgjengelig viten fra Norge og utlandet om flotasjonskemikaliers virkning og nedbrytbarhet i resipienter. SFT's kontaktperson er Kari Kjøningsen.

For å kunne gjennomføre arbeidet ber vi om opplysninger om bruk av flotasjonskemikalier ved Deres bedrift. Vennligst fyll ut vedlagte spørreskjema og returner til NIVA v/Bente M. Wathne. Hvis noe er uklart, kan NIVA kontaktes pr. telefon (02) 23 52 80 (Bente M. Wathne eller Rolf T. Arnesen). Vi ber om at spørreskjemaet returneres i utfylt stand innen 15. september 1989.

Vennlig hilsen

Bente M. Wathne
Bente M. Wathne

BRUK AV FLOTASJONSKJEMIKALIER I NORGEBedriften

Navn :

Adresse :

Kommune :

Fylke :

Kontaktperson :

Telefon :

Utslippssted for
flotasjonsavgang
(Kryss av og sett navn på
vassdrag, fjord og sjøområde)

Sjøvann	Vassdrag

Utfyllende opplysninger

Skriv her opplysninger som kan ha betydning for bedriftens utslipp/bruk av flotasjonskemikalier og som det ikke er spurt om i skjemaet.

Proessen

Prosessen som brukes i bedriften

Metaller som oppredes:

Opprednings/flotasjonskemikalier:

Produktnavn	Tilsetningsmengde		Produsent/ leverandør
	g/tonn	kg/år	

Foreligger det undersøkelsesresultater for
flotasjonskemikalier i resipienten?

Ja

Nei

Hva slags etterbehandling av
konsentratet benyttes ved
bedriften?

Ingen	Tørking (angi temp.)	Annet (angi hva slag)

Vedlegg 2.

Tabell 1. Xantaters akutte toksisitet overfor regnbueørret etter 96 timers eksponering ved 10 °C.

Xantat	Leverandør ¹	LC ₅₀ - 96 h (mg/l)	Fiskens vekt
Na sek butyl	C	166	0.9
	C	100	2.6
	Z	~ 320	3.5
K etyl	C	52	7.6
	Z	10 - 100	3.5
Na isobutyl	C	> 100	8.0
		70	7.9
		> 100	0.8
	Z	56 - 100	1.8
		10 - 50	3.5
Na isopropyl	C	217	2.0
	Z	100 - 180	3.5
K amyl	C	32 - 56	6.8
	Z	~ 18	3.5
K isopropyl	Z	32 - 320	3.5
K heksyl	Z	10 - 100	3.5

¹ C = Cyanamid, Z = Dow Chemical

Tabell 2. Målte resultater i Glamslandsvassdraget nedenfor Franzefoss Bruk, avd. Lillesand (tildligre Nofloat A/S)

Dato	Stasjon	pH	Turb. FTU	Kond.	F(mg/l)	(mg/l) Petr. sulf.	(mg/l) Paraf.	(mg/l) Polyprop glyk.
1977-6	1	10.65	1.2	465	35.3	0.52	< 0.1	8.2
	4	9.41	2.2	326	22.0	0.35	< 0.1	4.2
	5	8.01	1.0	151	6.8	0.12	< 0.1	1.2

1978-3	1					0.80	x	x
	4					0.54	< 0.1	2.5
	5					0.20	< 0.1	0.8
1978-9	1					0.35	x	4.9
	4					0.38	< 0.05	2.1
	5					0.27	< 0.05	0.5
1979-3	1	9.98	5.7	356	26.9	0.75	x	5.0
	4	7.62	16.0	234	11.5	0.19	0.05	2.8
	5	6.92	3.5	144	6.0	0.28	0.05	0.26
1979-9	1	10.83	9.7	469	37.2	0.85	x	3.9
	4	8.68	12.0	417	25.5	0.59	< 0.05	3.1
	5	7.94	1.7	172	9.16	0.39	< 0.05	1.2
1980-3	1	10.10	27.0	345	37.1	0.91	x	13.9
	4	7.72	1.8	370	31.7	0.60	< 0.05	5.3
	5	7.18	2.5	137	6.5	0.23	< 0.05	1.2
1981-3	1	10.87	44	517	27.8	0.32	x	4.7
	4	7.97	4.8	305	16.9	0.25	< 0.05	2.4
	5	6.94	2.6	128	4.5	0.05	< 0.05	0.9
1981-9	1	9.39	30	380	30.1	0.60	< 0.05	2.26
	4	7.90	3.2	360	25.2	0.70	< 0.05	1.16
	5	6.82	2.2	130	2.41	0.06	< 0.05	0.53
1982-3	1	10.3	23	313	19.9	1.59	< 0.05	2.28
	4	7.54	17	159	7.44	0.23	< 0.05	0.13
	5	6.65	3.2	102	3.06	0.05	< 0.05	< 0.1
1983-3	1	10.10	10	37.6	21.7	0.74	< 0.05	1.9
	4	8.88	7.4	27.7	12.0	0.35	< 0.05	1.2
	5	6.41	2.4	12.8	2.88	0.09	< 0.05	< 0.1
1984-6	1	7.69	160	43.6	33.0	0.57	x	1.5
	4	8.10	11	39.9	25.5	0.36	< 0.05	0.6
	5	7.00	0.88	16.5	6.87	0.19	< 0.05	< 0.1
1985-7	1	6.85	88	46.5	32.9	0.84	< 0.05	2.1
	4	7.30	1.0	42.1	24.9	0.53	< 0.05	4.7
	5	6.94	0.44	17.5	6.38	0.16	< 0.05	< 0.1
1986-7	1	8.93	66	45.9	34.2	0.53	< 0.05	0.8

	4	7.47	8.5	32.8	17.7	0.31	< 0.05	0.4
	5	7.23	8.9	17.6	7.3	0.05	< 0.05	0.1
1987-6	1	9.18	32	50.0	39.7	0.55	< 0.05	2.0
	4	8.99	3.90	41.0	25.4	0.43	< 0.05	1.0
	5	7.61	1.30	16.0	6.7	0.15	< 0.05	< 0.2
1988-8	1	10.1	14.3	36.3	17.1	0.59	x	x
	4	7.56	6.3	20.0	7.8	0.24	< 0.05	0.2
	5	7.17	1.6	13.1	4.3	0.09	< 0.05	0.1
1989-6	1	11.03	40.0	52.0	31.5	1.15	< 0.05	0.9
	4	9.03	4.2	42.4	25.0	0.37	< 0.05	< 0.1
	5	7.19	1.0	16.8	6.2	0.07	< 0.05	< 0.1

x = ikke målt

Tabell 3. Flotasjonkjemikalier i avløpsvannet fra Bleikvassli Gruver (stasjon 2) og fra Lille Bleikvatn, med utslipp fra Bleikvassli Gruver.

Prøver mottatt	Prøve mrk.	Kobber µg Cu/l	Cyanid a) µg CN ⁻ /l	Xantater b) mg/l	T.E.B. mg/l
23/3-76	2	70	4	2.1	4.8
	3	6	6	0.45	0.05
	4	2	4	0.12	< 0.05
	5	3	8	0.12	< 0.05
	7	50	-	< 0.01	< 0.05
2/4-76	2	-	< 2	-	-
	3	-	< 2	-	-
	5	-	< 2	-	-

a) I prøver mottatt 23/3 var prøvene for cyanidanalyse ikke konserverte

b) Bestemt som kaliumetylksantat

c) Bestemt ut fra hovedforbindelsen i T.E.B.

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69, Korsvoll
0808 Oslo 8

ISBN 82-577-1801-7