

Oksidasjon av jern i gruvevann fra Wallenberg pumpestasjon, Løkken Verk, Meldal kommune



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Oksidasjon av jern i gruvevann fra Wallenberg pumpestasjon, Løkken Verk, Meldal kommune	Løpenr. (for bestilling) 6006-2010	Dato 1.7.2010
	Prosjektnr. 10275	Sider 28
Forfatter(e) Iversen, Eigil Rune Vogelsang, Christian	Fagområde Miljøteknologi	Distribusjon Fritt
	Geografisk område Sør-Trøndelag	Trykket CopyCat AS 2010

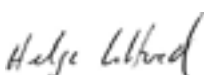
Oppdragsgiver(e) Direktoratet for mineralforvaltning	Oppdragsreferanse Best.nr. 13/10 10/01222-2
---	---

<p>Sammendrag</p> <p>Det er nødvendig å oksidere toverdige jern i gruvevannet fra Wallenberg sjakt i Løkkengruva før vannet viderebehandles med kalk og slippes ut. Det er vurdert tre ulike teknikker inkludert lufting, oksidasjon med peroksid eller ozonering. De to sistnevnte ser ut til å være de mest aktuelle alternativene. Forhold knyttet til investeringer og drift er nødvendig å avklare nærmere før valg av endelig løsning, inkludert nødvendige bygningsmessige arbeider, personellbehov, arbeidsmiljø, energiforsyning, energikostnader, samt kjølevannsbehov.</p>

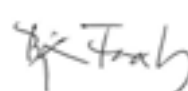
<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Gruveavrenning 2. Jernoksidasjon 3. Hydrogen peroksid 4. Ozon 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Acid Mine Drainage 2. Ferrous iron 3. Hydrogen peroxide 4. Ozone
--	---



Eigil Rune Iversen
Prosjektleder



Helge Liltved
Forskningsleder



Bjørn Faafeng
Seniorrådgiver

O-10275

**Oksidasjon av jern i gruvevann fra Wallenberg
pumpeasjon, Løkken Verk, Meldal kommune**

Forord

Problemstillingene knyttet til forurensingssituasjonen ved Løkken Verk er mangesidige. Selv om det er størst fokus på utslippene av kobber fra gruveområdet er det likevel jernets kjemiske tilstand som er nøkkelen til å forstå de prosessene som pågår i området. Det er derfor også slik at de store kostnadene i forbindelse med å behandle drenevann fra gruver og gruveavfall er knyttet til behandling av jernet. En kan derfor kanskje si at Løkkengruva i første rekke gir et jernproblem.

Når det gjelder å behandle gruvevannet fra Wallenberg pumpestasjon og tiltak mot akutt forurensning, har vi funnet det nødvendig å oksidere toverdige jern til treverdige før vi går videre med behandlingen. I denne rapporten har vi diskutert tre alternative metoder for å oksidere toverdige jern. Vi har også sett på noen av nøkkelkostnadene ved de tre alternativene.

Oppdragsgiver for prosjektet har vært Direktoratet for mineralforvaltning (DIRMIN) og vår kontaktperson der har vært senioring, Steinar Nilssen.

Vi takker direktoratet for samarbeidet.

Oslo, 1.juli 2010

Egil Rune Iversen

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Bakgrunn	7
2. Gjennomføring av forsøkene	9
2.1 Oksidasjon med luft	9
2.2 Oksidasjon med H ₂ O ₂	9
2.3 Oksidasjon med O ₃	9
2.4 Kalkbehov ved heving av pH før og etter oksidering av Fe ²⁺	10
2.5 Analyser	10
3. Resultater og diskusjon	12
3.1 Forsøk med luft	12
3.1.1 Kalkingsbehov ved oksidasjon med luft	12
3.1.2 Kostnader ved oksidasjon med luft og pH-regulering med kalk	14
3.2 Oksidering av Fe ²⁺ med H ₂ O ₂	14
3.2.1 Estimering av doseringsbehov i fullskala	14
3.2.2 Styring av dosering etter redokspotensial og pH	15
3.2.3 Kostnadsoverslag for fullskala dosering med H ₂ O ₂	17
3.3 Oksidering av Fe ²⁺ med O ₃	19
3.3.1 Estimering av doseringsbehov i fullskala	19
3.3.2 Styring av dosering etter redokspotensial og pH	20
3.3.3 Kostnadsoverslag for fullskala ozonering	23
3.4 Kalkbehov ved oksidering av toverdige jern	24
4. Samlet vurdering	25
5. Referanser	26

Sammendrag

Ved å oksidere det toverdige jerninnholdet i gruvevannet fra Wallenberg pumpe-stasjon før en hever pH med kalk for utslipp til Fagerlivatn, vil en sikre en bedre kontroll med vannkvaliteten i Fagerlivatn og en mer effektiv utnyttelse av den kalkmengden som anvendes.

Det er gjennomført småskala forsøk med ulike teknikker, inkludert lufting og oksidasjon med peroksid eller ozon, for å oksidere toverdige jern i vann fra Wallenberg pumpe-stasjon. Forsøkene ble gjennomført på stedet. Resultatene fra forsøkene er gjengitt i denne rapporten, og problemstillinger knyttet til de 3 alternative teknikkene er diskutert, og det er gjort noen beregninger knyttet til kjemikalieforbruk for de ulike metodene for å gjøre noen innledende sammenlikninger av driftskostnader.

- Bruk av luft er den tradisjonelle og vanligste teknikken. I dette tilfelle ser det ut til at dette alternativet blir det dyreste på grunn av høye investerings- og driftskostnader. Eksisterende anlegg må bygges om. En må ha en større kalksilo, og forbruket av kalk vil bli høyere enn ved bruk av peroksid eller ozon.
- Basert på en foreløpig vurdering i forhold til nødvendige investeringer og kjemikaliekostnader ser det ut til at bruk av peroksid vil bli det rimeligste alternativet. Men ved valg av dette alternativet må en også se på andre forhold som har betydning, som håndtering av et korrosivt kjemikalium, arbeidsmiljø, personellkostnader og sikring vinterstid.
- Ozon synes også å være et egnet oksidasjonsmiddel til dette formålet. Kostnader til "kjemikalier" som vil bli energi i dette tilfelle, ser ut til å bli lavere enn for peroksid. Investeringskostnadene vil imidlertid bli høyere, men her må en også legge vekt på den driftstiden anlegget ventes å ville få. Videre er det to andre forhold som en må vurderes spesielt når det gjelder ozonalternativet: 1) om det finnes tilstrekkelige mengder vann av riktig kvalitet for å dekke kjølevannsbehovet og 2) om energien som det er behov for kan leveres. Det må innhentes tilbud fra energileverandør for å få en bedre oversikt over driftskostnadene.

Det er nødvendig å vurdere alle problemstillinger rundt de to siste alternativene nærmere før en kan konkludere, inkludert forhold som er knyttet til lokaliteten. For bedre dokumentasjon av oksidasjonseffekt, driftsstabilitet og driftskostnader vil det være hensiktsmessig å kjøre oksidasjonprosessen kontinuerlig i et mindre demonstrasjonsanlegg før oppskalering til full skala.

Summary

Title: Oxidation of ferrous iron in acid mine drainage from the Løkken mine in Meldal municipality, Norway

Year: 2010

Author: Eigil Rune Iversen, Christian Vogelsang

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-5741-0

The mine water discharge from the Løkken sulphide ore mine is about 600.000 m³ annually. The iron content in the minewater is about 300 mg/l and is gradually increasing. The iron content is almost 100 % in the ferrous state. The ferrous iron is oxidising in two small lakes downstream the mine causing a drop in the pH-values down to about pH 3.5.

A lime treatment of the mine water is prepared. However, it is necessary to oxidise the ferrous iron before liming and discharge. Three different oxidation techniques are discussed; aeration at an elevated pH and oxidation by peroxide or ozone.

At this site, the use of peroxide or ozone is found to be the most cost-effective technique.

1. Bakgrunn

Det er etablert en kalkingsstasjon på utgående ledning for gruvevann fra Wallenberg pumpestasjon før avløp til Fagerlivatn. Hensikten med tiltaket er en beredskap i tilfelle av uventet utvikling i vannkvaliteten til utgående vann fra gruva. Ved å dosere kalk til gruvevannet har en som mål å ha kontroll på metalltransporten ved utløpet av Bjørnlivatn nedstrøms Fagerlivatn og til vassdraget nedenfor. En tar ikke sikte på en optimal metallutfelling. Det er etablert målestasjoner for kontinuerlig oppfølging av vannkvalitet i gruvevann, ved utløpet av Bjørnlivatn og i Raubekken.

I den tiden som har gått etter at kalkingsstasjonen ble etablert og prøvekjørt har en gjort en del erfaringer. Foreløpig har en valgt en pH-verdi for starting av kalkdosering ved 3,5 og stopper kalkdosering ved pH 5. Ved utløpet av Bjørnlivatn har en gjort følgende observasjoner:

1. pH-verdiene ved utløpet av Bjørnlivatn (se figur 1) har hele tiden holdt seg lave i området under pH 3,5, bortsett fra i perioder med mye nedbør/snøsmelting eller når det ikke har vært pumpet ut vann. Den kalken som er dosert har hatt liten betydning for pH-verdiene i Fagerlivatn/Bjørnlivatn.
2. De lave pH-verdiene skyldes i overveiende grad oksidasjon av toverdig jern til treverdig og utfelling av treverdig jernhydroksid ute i de to innsjøene. Denne utfellingen eller hydrolysen avgir syre. En sier at gruvevannet fra Wallenberg pumpestasjon har en sekundær asiditet.
3. Når oksidasjonen og hydrolysen foregår ute i innsjøene dannes en finkornig utfelling av jernhydroksid som sedimenterer dårlig. Dette er lett synlig for publikum. Innsjøene ser brune eller grønne ut avhengig av lysbrytning og jerninnhold.
4. En har foreløpig hatt liten nytte av den kalken som er dosert. Nytteverdien til kalkingsstasjonen ligger imidlertid i at den er etablert og kan benyttes ved akutte endringer i utgående vann fra gruva. Ved akutte problemer må en imidlertid øke kalkdosen betydelig ut over dagens praksis.



Figur 1. Kontinuerlige pH-registreringer ved utløpet av Bjørnlivatn fra 1.9.2009 til 1.7.2010.

Mulige løsninger

For å bedre beredskapen og utnyttelsen av kalken er det nødvendig å oksidere jernet til treverdig før det slippes ut til Fagerlivatn. En vil derved også kunne kontrollere pH-verdien i Fagerlivatn og Bjørnlivatn på en sikrere måte. Siden gruvevannet inneholder mye toverdig jern, er dette en krevende jobb både mht tekniske løsninger og kostnader. En har vanligvis følgende alternativer for en slik oksidasjon:

- A. Oksidasjon med luft (oksygen).** Det er fullt mulig å gjennomføre oksidasjonen med luft i et anlegg med begrenset oppholdstid. Teoretisk trengs det 0,14 g O₂ for å oksidere 1 g Fe²⁺. Oksidasjonshastigheten er imidlertid i betydelig grad begrenset av pH-verdien. Ved pH-verdier under 6 stopper oksidasjonen nesten opp. Over pH 6 øker hastigheten med en tierpotens for hver hele enhet pH-verdien øker¹. Dette gjør at en må heve pH til ca 9 for å kunne gjennomføre oksidasjonen innenfor interessante oppholdstider. I tillegg er en også nødt til å gjøre luftinnblandingen så effektiv som mulig for å få til oksidasjonen. I det gamle renseanlegget i Falun benyttet en luft som ble blåst inn gjennom en spesialkonstruksjon og mot et vanntrykk på 3-4 meter.
- B. Oksidasjon med peroksid (H₂O₂) eller ozon (O₃).** Innenfor overflatebehandlingsindustrien er slike metoder anbefalt (Hartinger²). Kostnadene, samt praktiske og sikkerhetsmessige utfordringer ved bruke av disse oksidasjonsmidlene må vurderes og sammenlignes med alternativ A. Det er mulig å oksidere ved lavere pH enn ved bruk av luft/oksygen. Heving av pH-verdien kan gjøres til slutt. Til orientering kan nevnes at toverdig jern oksideres til treverdig vha peroksid i surt miljø ved det nye renseanlegget i Falun. Teoretisk trengs det 0,34 g H₂O₂ for å oksidere 1 g Fe²⁺, mens det med ozon trengs 0,43 g O₃ for å oksidere 1 g Fe²⁺.

Etter oksidasjon vil slamvannet ledes til Fagerlivatn for sedimentering. Det er selvfølgelig også mulig å etablere et separasjonstrinn på land, basert enten på sedimentasjon eller flotasjon for oppsamling og konsentrering.

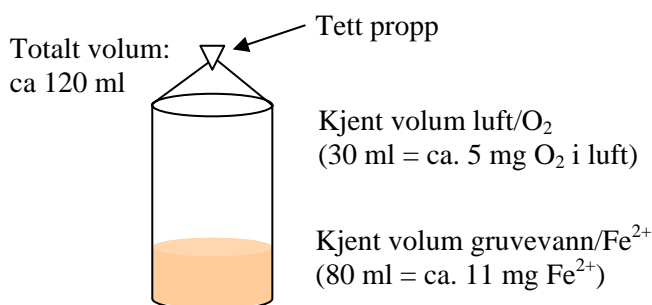
En alternativ løsning som vi ikke har blitt videre utredet i denne rapporten er å slippe ut gruvevannet ubehandlet som i dag og la oksidasjonen foregå på naturlig måte i Fagerlivatn som i dag. Deretter kalker en avløpet fra Fagerlivatn og benytter Bjørnlivatn som sedimenteringsbasseng. Det er mulig at oksidasjonen er ufullstendig ved utløpet av Fagerlivatn i dag. Dette kan eventuelt kontrolleres ved en enkel analyse på stedet. Løsningen kan være uheldig dersom en planlegger å deponere gruveavfall i Fagerlivatn.

For å gjøre en foreløpig vurdering av de nevnte oksidasjonsalternativene er det på oppdrag fra DIRMIN gjennomført småskala forsøk med lufting og oksidasjon med peroksid eller ozon for å oksidere toverdig jern i vann fra Wallenberg pumpestasjon. Forsøkene ble gjennomført på stedet. Resultatene fra forsøkene er gjengitt i denne rapporten, og problemstillinger knyttet til de 3 alternative teknikkene er diskutert, og det er gjort noen beregninger knyttet til kjemikalieforbruk for de ulike metodene for å gjøre noen innledende sammenlikninger av driftskostnader.

2. Gjennomføring av forsøkene

2.1 Oksidasjon med luft

Et sett glassflasker med kjent totalvolum ble tilsatt en gitt mengde gruvevann (80 ml) og lukket igjen med lufttette slippopper (figur 2). Flaskene ble satt på kraftig risting i et gitt antall minutter (5-60 min) før de ble åpnet og analysert for Fe^{2+} , redox og pH. Det ble testet ved 5 ulike start-pH; pH 4,8-4,9 (uten pH-justering), pH 6,0, pH 7,0, pH 8,0 og pH 9,0 (pH-justering med 5 % kalkløsning fra Franzefoss). Det ble kjørt et innledende forsøk for å finne ut hvor mye luft som var nødvendig å ha tilstede i flaskene ved start (resultatene fra dette forsøket er ikke vist).



Satt på risting!



Figur 2. Oppsett for oksidasjon av Fe^{2+} i gruvevann med luft.

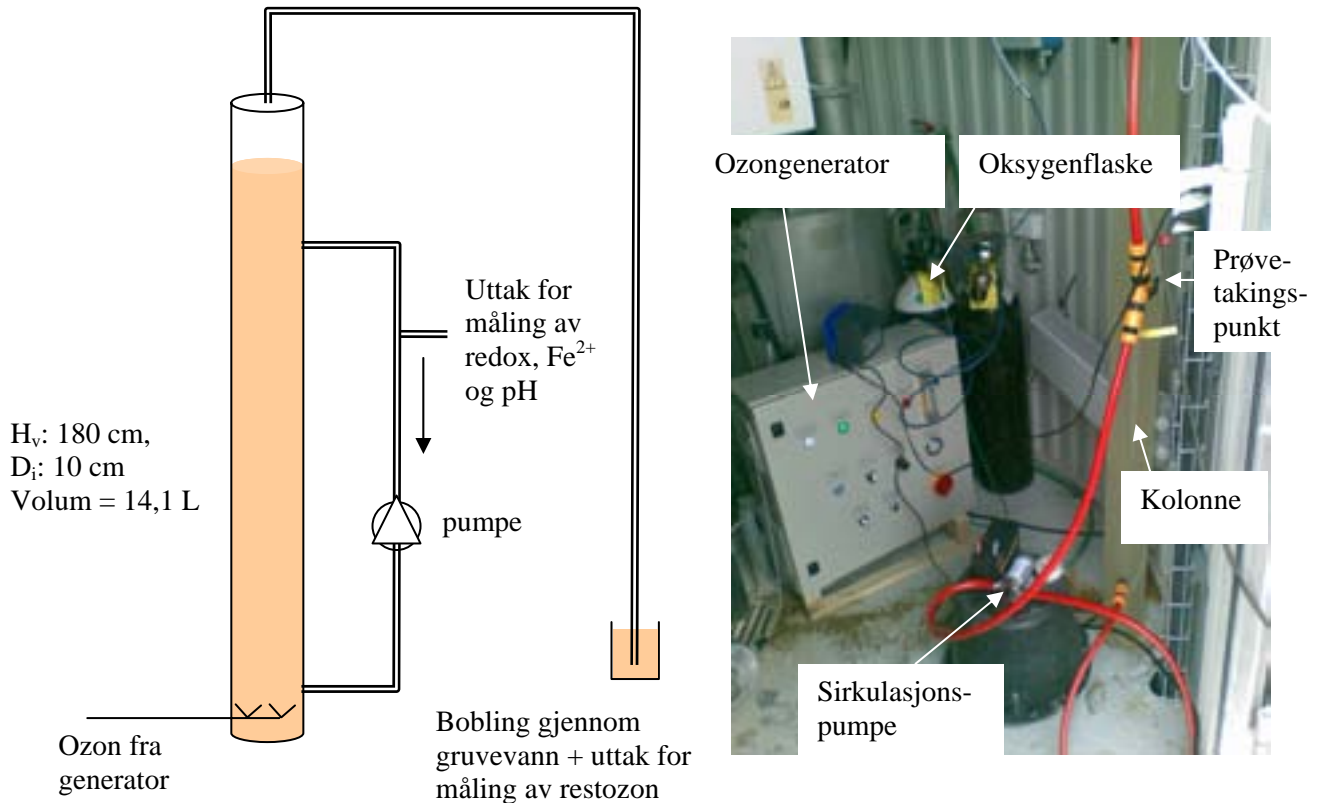
2.2 Oksidasjon med H_2O_2

Økende mengder H_2O_2 ble tilsatt fra en 30 % løsning (300 g H_2O_2 /l) til et åpent begerglass med 930 ml gruvevann. Når redox og pH virket stabil (ca. 1 min) ble det tatt ut prøve for måling av Fe^{2+} . Det ble testet ved pH 4,8-4,9 (ingen pH-justering) og ved pH 3,5 (justering med 1 M H_2SO_4). Reaksjonen mellom Fe^{2+} og H_2O_2 skjedde så raskt at det ikke var mulig å lage noen reaksjonskurve.

2.3 Oksidasjon med O_3

Pga den lave løseligheten av ozon i vann må ozon også under testforsøket doseres kontinuerlig. En pleksiglasskolonne med indre diameter på 10 cm og høyde ca. 2 m ble fylt opp med gruvevann (14,1 L totalt). Gruvevannet ble sirkulert fra toppen av kolonnen til bunnen ved hjelp av en liten trykkvannspumpe (8 l/min), mens ozon fra en ozongenerator (Wedeco, Modular 4 HC) ble tilført i bunnen av kolonnen gjennom en diffusor. Ozongeneratoren produserte ozon fra oksygen og både konsentrasjonen i gassen og gassflowen kunne justeres. Underveis ble det tatt ut prøver på sirkulasjonssløyfen for måling av redox, pH og Fe^{2+} . I tillegg ble det tatt ut prøver for måling av restozon i avgassen ut fra ozongeneratoren. Som en ekstra kontroll ble avgassen boblet gjennom en

liten kolbe med gruvevann. Figur 3 viser en prinsippsskisse og detaljbilde av forsøksoppsettet. Forsøket ble gjort både ved pH 4,8-4,9 (ingen pH-justering) og ved pH 6.0 (justering med 1 M H₂SO₄).



Figur 3. Prinsippsskisse (venstre) og bilde av kolonne med gruvevann brukt under ozoneringsforsøket.

2.4 Kalkbehov ved heving av pH før og etter oksidering av Fe²⁺

Det ble gjort et enkelt forsøk der kalkbehovet for å heve pH ble bestemt før og etter Fe²⁺ var oksidert. Dette ble gjort ved å tilsette kalkløsningen trinnvis til gruvevannet og måle pH når denne hadde stabilisert seg.

2.5 Analyser

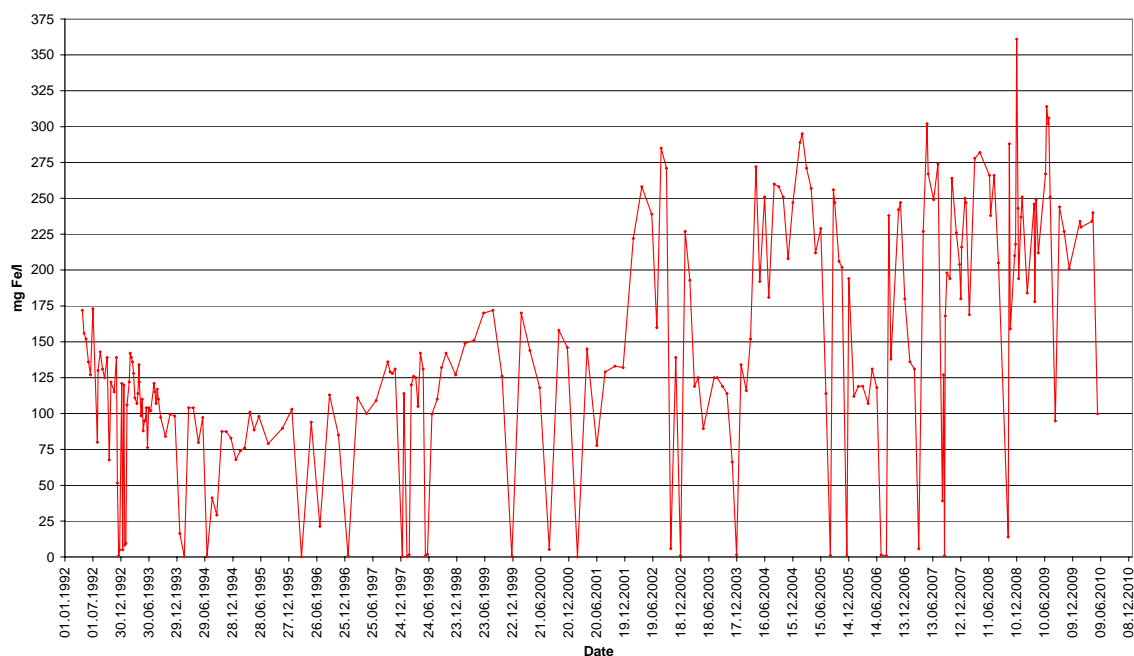
Redox ble målt med en Orion redoks-elektrode med Ag/AgCl som referanselektrode. pH ble målt med bærbart felt-pH-meter. Fe²⁺ ble målt med et test-kit for kolorimetrisk analyse fra HACH med bærbart spektrofotometer. Restozon i avgassen ble målt med Dräger-rør for H₂O₂ med deteksjonsgrense 0,05 ppm.

Det ble utført analyse ved NIVAs laboratorium i Oslo av to stikkprøver av gruvevannet tatt ut under de to dagene forsøkene ble utført. Resultatene er samlet i tabell 1. Resultatene viser at vannkvaliteten var forholdsvis stabil de to dagene.

Tabell 1. Analyse av utgående gruvevann brukt til oksidasjonsforsøkene den 15.-16.6.2010.

Prøve uttatt	Al mg/l	Ca mg/l	Cd mg/l	Co mg/l	Cu mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	SO ₄ mg/l	Si mg/l	Zn mg/l
15.6.2010	30,3	428	0,0583	0,802	5,96	200	184	4,32	0,178	0,036	2299	23,6	22,6
16.6.2010	31,2	425	0,0611	0,815	6,31	202	179	4,33	0,184	0,030	2326	23,6	23,1

Jerninnholdet var litt lavere enn normalt ved uttaket. Dette har sin årsak i at tilrenningen til gruva har vært uvanlig liten siste halve år. Dette har igjen ført til lavere belastning på gruve mht inngående vann fra Løkken-siden. Det sterkt forurensede drens vannet fra Løkken-siden har fått lengre oppholdstid i gruva, noe som igjen har ført til at den vannfylte gruva midlertidig har fått bedre "rensekapasitet". Når belastningen øker igjen, vil konsentrasjonene av toverdigg jern i utgående vann fra Wallenberg pumpe stasjon også øke slik en ser det av figur 4.

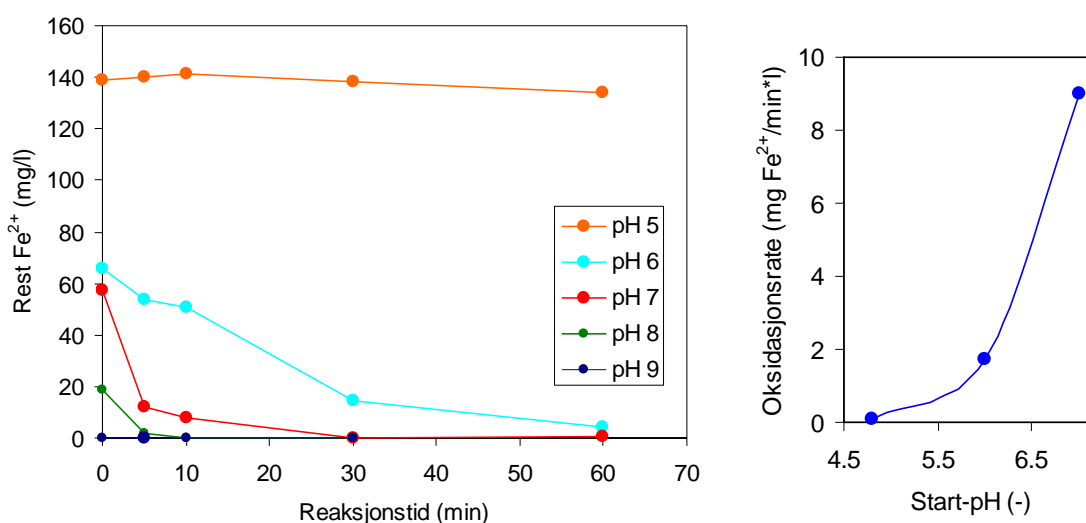
**Figur 4.** Jernkonsentrasjoner i utgående vann fra Wallenberg pumpe stasjon 1992-2010.

Når en skal ta stilling til valg av oksidasjonsteknikk bør en derfor ta høyde for en jernkonsentrasjon på 300 mg/l, dvs en økning i jernkonsentrasjonen med 50 % i forhold til dagens nivå. Jernet i utgående vann vil fortsatt være toverdigg. Dette vil ha betydelige konsekvenser for "kjemikaliekostnadene".

3. Resultater og diskusjon

3.1 Forsøk med luft

Resultatene fra forsøket med oksidering av Fe^{2+} med luft er vist i figur 5. Ved pH 5 (4,8-4,9) ble det ikke observert noen vesentlig nedgang (<4 %) i Fe^{2+} i løpet av den timen prøvene ble satt på risting. Ved økende pH økte oksideringsraten (se høyre side av figur 5). Når kalk doseres til gruvevannet for å heve pH, felles toverdige jern ut som $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Dette gjorde at startkonsentrasjonen av Fe^{2+} ved de ulike pH-verdier som ble testet, sank drastisk med økende pH. Ved pH 9,0 var det ikke noe målbart Fe^{2+} igjen ved start.

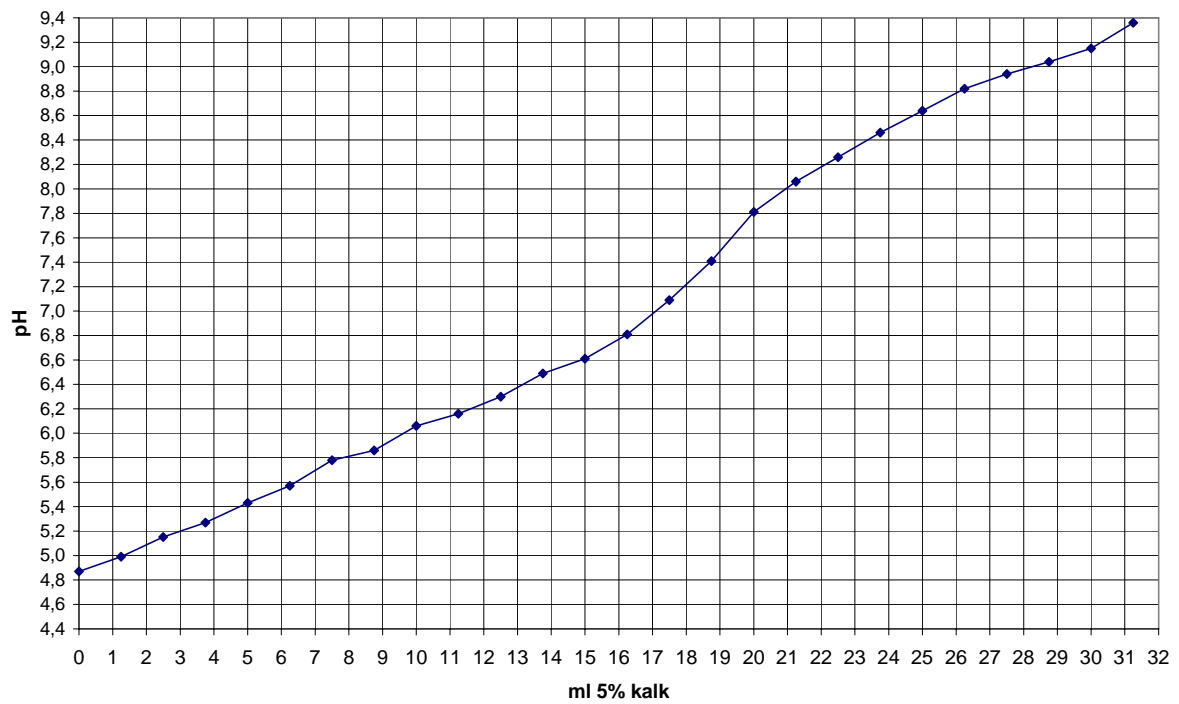


Figur 5. Oksidasjon av Fe^{2+} med luft ved ulike pH under kraftig risting. Rest- Fe^{2+} i gruvevannet etter økende tid (reaksjonstid) på risting med luft (venstre side). Estimert oksidasjonsrate ved gitt pH (høyre side).

Dersom en tenker seg at oksidasjonen skal foregå i en tank på ca. 60 m^3 (diameter 4 m - høyde 5 m), vil oppholdstiden bli ca. 30 minutter ved en gruvevannsbelastning på 32-33 l/s som er dagens pumpekapasitet. Innblanding av luft blir da helt sentral dersom en skal makte å gjennomføre oksidasjonen ved pH-verdier under 9. I våre forsøk var luftinnblanding svært god.

3.1.1 Kalkingsbehov ved oksidasjon med luft

Det ble foretatt en titrering av gruvevann med økende mengde 5 % kalkslurry i 1 liters begerglass. Her foregikk ingen oksidasjon med luft. Resultatet av titreringen er vist i figur 6. Tidligere har en prøvd å oksidere jernet ved å blåse luft ned i begerglasset (figur 7). Selv ved pH 9 greide en ikke å oksidere nevneverdige mengder jern selv ved en reaksjonstid på 30 minutter fordi slik luftinnblanding er lite effektivt. Fargen på slamm (mørkegrønt) viser at slamm stort sett besto av toverdige jernhydroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Figur 6. Titrering av 1 L gruvevann fra Wallenberg pumpestasjon uttatt den 15.06.2010 09:00 med 5 % kalkslurry uten oksidasjon av Fe^{2+} .



Figur 7. Heving av pH med kalk til pH 9 og oksidasjon med luft i ca 30 minutter.

Ut fra titrerkurven kan en beregne kalkbehovet slik situasjonen var den 15.6.2010 slik det fremgår av tabell 2.

Tabell 2. Kalkbehov ved ulike pH-verdier den 15.6.2010. Gruvevannsmengde 32 l/s (115 m³/h).

pH-verdi ved kalking	Kalkbehov pr. time kg/h	Kalkbehov pr. døgn tonn/døgn	Kalkbehov ved 600.000 m ³ /år tonn/år
pH 5	14	0,3	75
pH 7	101	2,4	525
pH 9	173	4,1	900

I denne beregningen er det mange forhold som kan endre beregningene betydelig:

1. En har i dette regnestykket ikke beregnet syreproduksjonen som følge av at det treverdige jernet hydrolyserer. Det er mulig å gjøre en teoretisk beregning av dette ved ulike jernkonsentrasjoner. Ved en fullstendig oksidasjon, noe som en tar sikte på, vil derfor kalkbehovet bli vesentlig høyere.
2. En økning av jernkonsentrasjonen til 300 mg/l vil følgelig øke kalkbehovet med mer enn 50 %
3. I regnestykket har en antatt at en kalker alle døgn som pumpa er i drift. Erfaringene hittil tyder på at dette neppe blir aktuelt. Det er perioder da relativt lite forurenset vann blir pumpet ut. Her kan en evt. bruke konduktivitetsmålingene som styringsgrunnlag og legge inn en egnet verdi i kalkingsstasjonens PLS.
4. Dersom en reduserer oppholdstiden i oksidasjonstanken til under ½ time vil det neppe være mulig å gjennomføre en fullstendig oksidasjon ved pH-verdier under 9. For å være sikret et godt resultat anbefaler vi derfor at det er mest realistisk å ta utgangspunkt i at en må kalke til pH 9 for at det i det hele tatt skal ha noen hensikt å gjennomføre dette oksidasjonsalternativet.
5. Luftingssystemet er veldig avgjørende for virkningsgraden. Foreløpig har vi derfor ikke gjort noe forsøk på å beregne luftmengdene som skal til.

3.1.2 Kostnader ved oksidasjon med luft og pH-regulering med kalk

I denne rapporten har vi ikke gjort noe forsøk på å beregne kostnadene ved dette alternativet ut over å anslå kostnadene til kalk. Vi har da tatt utgangspunkt i en kostnad for hydratkalk på kr. 2000/tonn. Kostnadene i forbindelse med dette alternativet vil omfatte følgende poster som vi kan tenke oss foreløpig:

1. En trenger en større kalksilo
2. Oksidasjonstank med luftdoseringssystem
3. Kompressor
4. Energi til kompressor med mer.
5. Ombygging av eksisterende kalkingsstasjon
6. Måleteknisk oppgradering
7. Hus til oksidasjonstank med oppvarming
8. Kostnader til kalk anslått fra 1,8 – 4 mill kr./år. Her vil gruvevannets sammensetning bestemme. Det har ingen hensikt å redusere kalkforbruket ved å senke styrings-pH. Det vil bare medføre at en kalker uten nevneverdig nytteverdi.

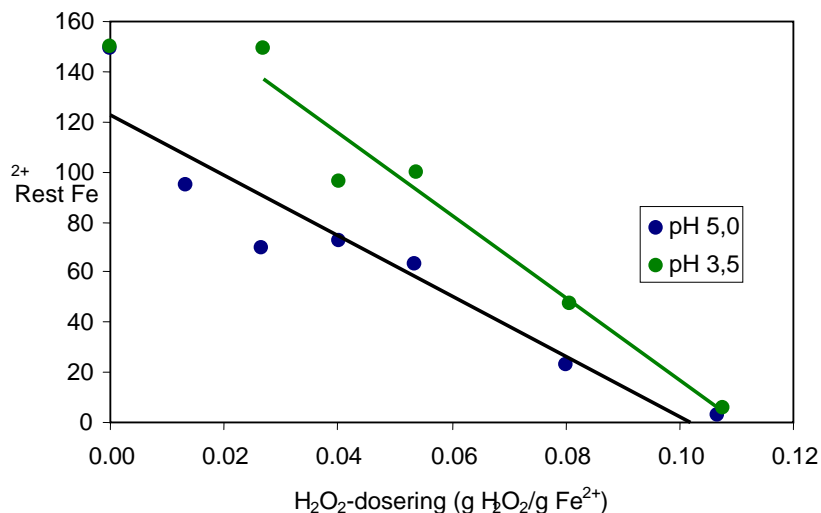
3.2 Oksidering av Fe²⁺ med H₂O₂

3.2.1 Estimering av doseringsbehov i fullskala

Resultatene for oksidasjonen av Fe²⁺ i gruvevannet og H₂O₂ er vist i figur 8, og viser at det ble observert en tilsynelatende lineær nedgang i Fe²⁺ med doseringen av H₂O₂. Reaksjonen gikk så fort at

det ikke var mulig å estimere hastigheten, men nødvendig dose så ut til å være ca. 0,1 g H₂O₂ per g Fe²⁺ både ved pH 3,5 og ved pH 5. Dette er vesentlig mindre enn det teoretiske behovet på 0,34 g H₂O₂/g Fe²⁺. Årsaken til dette har ikke blitt undersøkt nærmere.

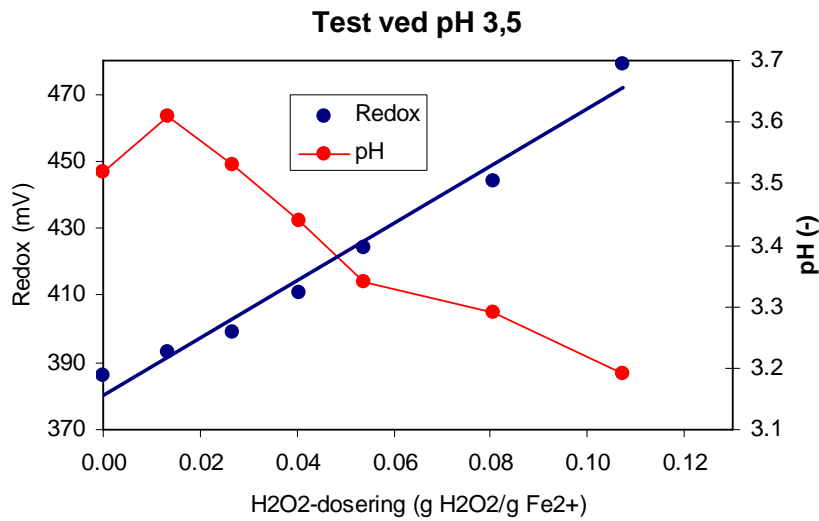
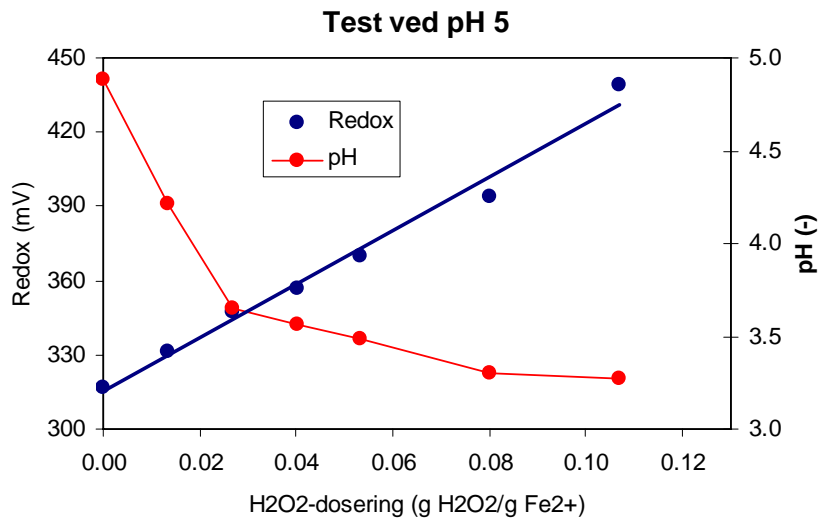
Med en normal vannføring på 33 liter per sekund og 300 mg Fe²⁺/l vil det trenge i størrelsesorden 2,6 tonn H₂O₂ per måned. H₂O₂ har en tetthet på 1,46 kg/l, noe som tilsier at det trenge ca 1,8 m³ H₂O₂ per måned dersom en legger resultatene fra dette forsøket til grunn.



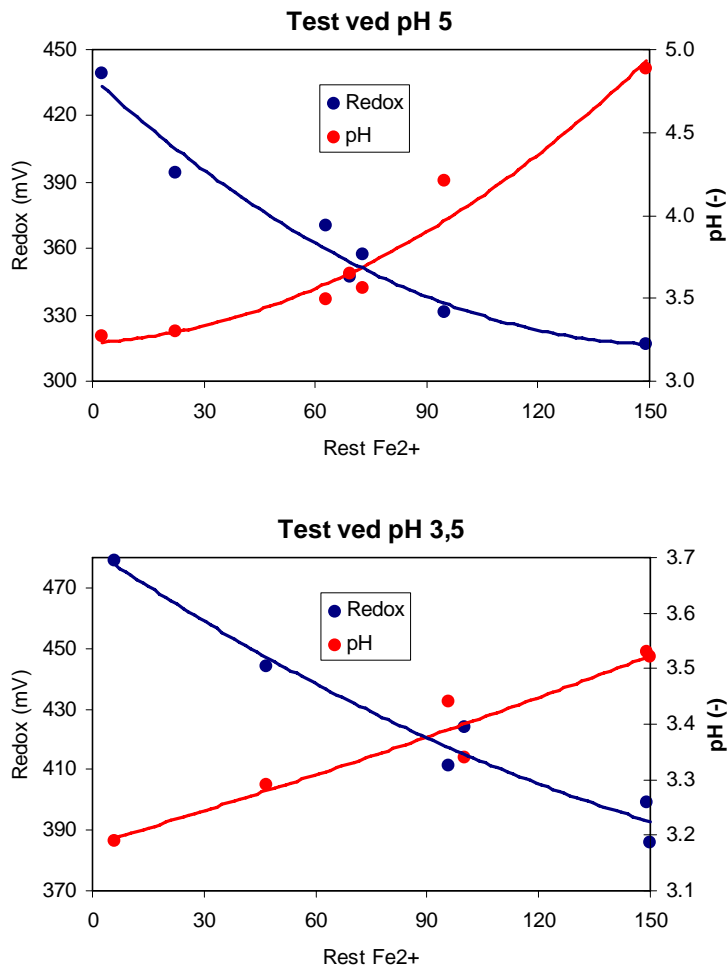
Figur 8. Resterende Fe²⁺ i gruvevannet ved økende dosering med H₂O₂ gitt som g H₂O₂ tilsatt per g Fe²⁺ ved start ved de to testforsøkene ved pH 3,5 og pH 5,0 (4,8-4,9).

3.2.2 Styring av dosering etter redokspotensial og pH

Det ble målt en nær lineær sammenheng mellom dosering av H₂O₂ og en økning i målt redokspotensial ved begge pH som ble testet. Se figur 9. Sammenhengen mellom resterende Fe²⁺ i gruvevannet og redox-potensialet ved de to pH som ble testet er vist i figur 10. Siden redokspotensialet er en relativt enkel parameter å måle, indikerer dette at denne kan være en gunstig styringsparameter. Gruvevannets pH under oksideringen var noe mindre forutsigbar (se figur 9), men i begge forsøk sank pH under oksideringen og endte opp på tilsynelatende omtrent samme verdi (ca 3,2), og kan derfor også være en nyttig parameter å styre etter. Jfr. også sammenhengen mellom pH og resterende Fe²⁺ i gruvevannet under oksideringen med H₂O₂ i figur 10.



Figur 9. Effekt på redoks-potensialet og pH under økende dosering av H₂O₂ gitt som g H₂O₂ tilsatt per g Fe²⁺ ved start i de to testforsøkene ved pH 5 (4,8-4,9) og pH 3,5.



Figur 10. Sammenhengen mellom redokspotensialet og resterende Fe²⁺ i gruvevannet og mellom pH og resterende Fe²⁺ i gruvevannet under oksideringen med H₂O₂ under de to testforsøkene ved pH 5 (4,8-4,9) og pH 3,5.

3.2.3 Kostnadsoverslag for fullskala dosering med H₂O₂

På det nåværende tidspunkt er det vanskelig å gi et fullstendig overslag over alle kostnadene ved dette alternativet. Det som er mest drivende på kostnadssiden her er kjemikaliekostnadene og de kan beregnes.

Leverandør av hydrogenperoksid er Permakem (<http://www.permakem.no/>). Peroksiden kan leveres som 49,5 % løsning og leveres vanligvis i containere som tar 1000 liter (1140 kg). Leverandøren ordner med gunstigste transport og har gode forbindelser som dekker dette området. Pris pr. kg er oppgitt til kr. 6,50. Kostnadene for peroksid levert med tankbil er ikke kjent.

Av praktiske årsaker kan det kanskje være gunstigst å få levert peroksid fra tankbil, noe som forutsetter mottakstank. En trenger også en egnet lagringsplass for containere som må sikres mot frost. Vi er usikre på om det er praktisk mulig å benytte stollen som lagringsplass. Det vil i så fall kreve en del tiltak for å frostsikre den. Foreløpig vil vi foreslå å dosere peroksid på ledningen like etter gruvevannspumpa inne i stollen. Det finnes effektive mikersystemer som sikrer en effektiv innblanding av kjemikallet over en relativt kort rørstrekning. Kostnader i forbindelse med doseringspumpe er relativt beskjedne. Det er mulig at leverandøren av peroksid har kjennskap til egnet

pumpe som tåler dette kjemikaliet. Det vil også bli noen kostnader i forbindelse med signalkabel fra kalkingsstasjonen. En trenger en redoks-elektrode for styring av doseringen slik at en ikke overdoserer et kostbart kjemikalium. Det er mulig at en må utvide instrumenteringen i kalkingsstasjonen.

Totalt sett blir investeringskostnadene relativt lave ved valg av dette alternativet. De største kostnadene er knyttet til kjemikalieforbruk og kjemikaliemottak. Det vil bli behov for noe mer lokal assistanse i forbindelse med driften. Energibehovet er lite. Det er neppe nødvendig med ombygginger av kalkingsstasjonen ut over at en bør ha en pH og redoks-måling på enden av røret før avløpet går ut i Fagerlivatn. En tar sikte på å oksidere alt jern slik at jerninnholdet alltid er treverdig før en doserer kalk. Med dette alternativet har en derfor muligheten til å velge pH-verdi i utslippsvannet. Treverdig jern har en optimal fellings-pH ved pH 3,3. En bør heve pH en del over det, men en kan forsøke seg fram til en verdi som gir en positiv respons ute i Fagerlivatn/Bjørnlivatn. De store jernmengdene i gruvevannet fører trolig til en betydelig medfelling av aluminium og kobber ved lavere pH-verdier enn 6,5 og 7,5 som er de optimale for disse metallene når en feller med kalk. Effekten av denne medfellingen kunne være interessant å undersøke nærmere.

Ut fra forsøkene som ble gjort i laboratorieskala fikk en et forbruk av peroksid på 0,1 g H₂O₂/g Fe. Ut fra reaksjonslikningene har vi beregnet et forbruk på 0,29 g H₂O₂/g Fe. Det er alltid en del usikkerheter knyttet til å oppskalere fra et lite laboratorieforsøk. Det vil være mulig å beregne kjemikaliekostandene mer eksakt ved å kjøre prosessen kontinuerlig i en liten pilotskala og helst ved noe høyere jernkonsentrasjoner. Da kunne en også teste kalkbehovet bedre og hvor mye metaller en feller ut ved ulike pH-verdier.

Ved en jernkonsentrasjon på 300 mg/l vil en teoretisk ha et peroksidbehov på ca 438 liter per døgn av en 49,5 % -ig løsning eller 13 m³/måned dersom gruvevannspumpa går hele tiden. Dette vil gi et teoretisk peroksidbehov på ca 0,154 liter per m³ gruvevann eller omkring 92 m³/år ved en gruvevannsmengde på 600.000 m³. Anslått kjemikaliekostnad per år vil derved bli ca kr. 680.000 dersom jernkonsentrasjonen er stabil hele året.

3.3 Oksidering av Fe^{2+} med O_3

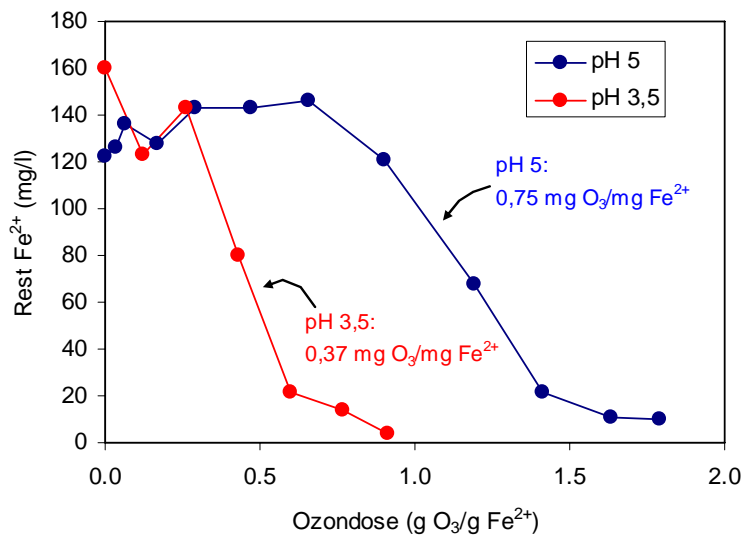
3.3.1 Estimering av doseringsbehov i fullskala

Resultatene fra ozoneringen av gruvevannet er vist i figur 11. Tilsynelatende var det et vesentlig større ozondoseringsbehov ved pH 5 (4,8-4,9) enn ved pH 3,5. Ved pH 3,5 synes en ozondose på ca 0,8 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$ å være tilstrekkelig til å oksidere hovedmengden av Fe^{2+} , mens den samme ozondosen ved pH 5 ikke hadde ført til noen observerbar nedgang i Fe^{2+} . Først ved en ozondose på ca 1,5 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$ var hovedmengden av Fe^{2+} oksidert. Helningen på kurvene i området med tilnærmet lineær nedgang i Fe^{2+} med ozontilførselen er vist i figur 11, og indikerer også at ozonbehovet var større ved pH 5 (ca. 0,75 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$) enn ved pH 3,5 (ca. 0,37 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$). Den estimerte ozondosen ved pH 3,5 var relativt lik den teoretiske nødvendige dosen på 0,43 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$ nevnt innledningsvis. Det ble ikke tid til å repetere disse forsøkene, så den tilsynelatende forskjellen mellom de to forsøkene behøver ikke nødvendigvis være like stor som man kan få inntrykk av her.

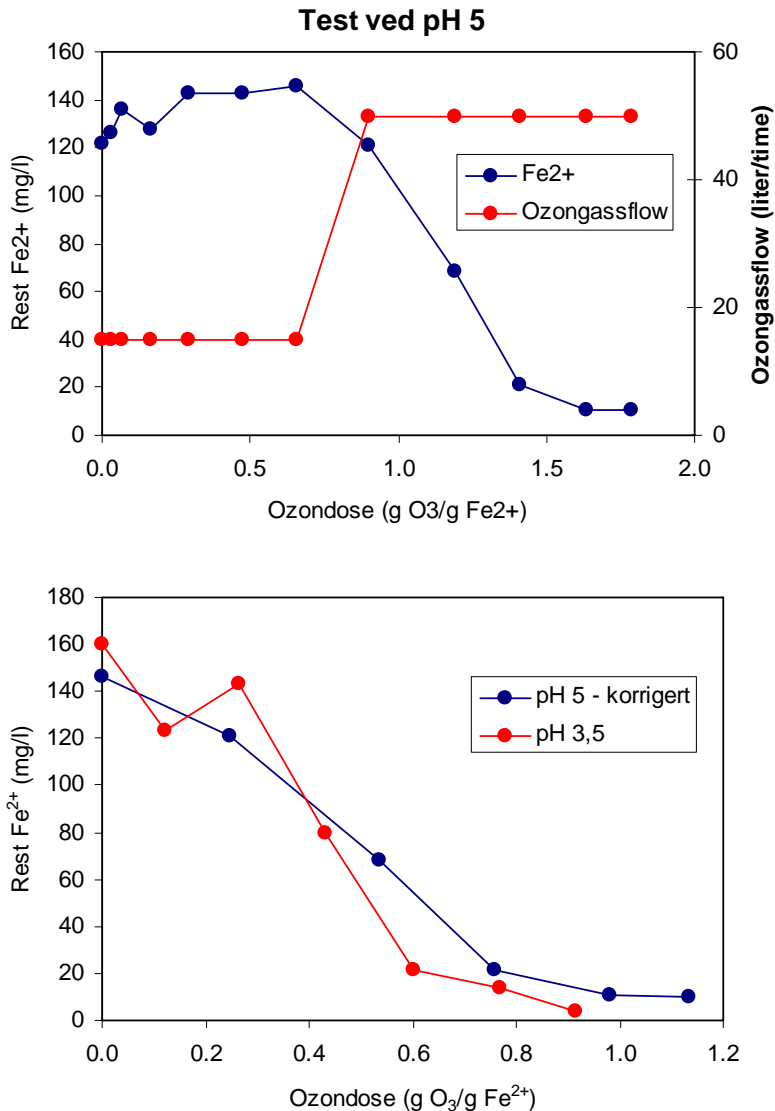
De sannsynligvis viktigste forholdene som vil kunne være annerledes ved kjøring i større skala senere:

- Fe^{2+} -konsentrasjonen vil kunne være en del høyere, anslagsvis ca. 300 mg Fe^{2+}/l
- Ozoninnblandingen og overføringen til vannfasen vil være bedre (kan ha hatt betydning selv om vi ikke observerte noe ozon i avgassen ut fra kolonnen; se figur 12)

Med en normal vannføring på 33 l/s (ca. 120 m^3/h) og 300 g $\text{Fe}^{2+}/\text{m}^3$ og man antar at det reelle ozonbehovet vil være nær det teoretiske på 0,43 g $\text{O}_3/\text{g Fe}^{2+}$ vil det trengs i størrelsesorden 15 kg O_3 per time.



Figur 11. Resterende Fe^{2+} i gruvevannet ved økende dosering med O_3 gitt som g O_3 tilsatt per g Fe^{2+} ved start ved de to testforsøkene ved pH 3,5 og pH 5,0 (4,8-4,9). Ozonosen som den tilnærmet lineære delen av de to kurvene indikerer, er vist.

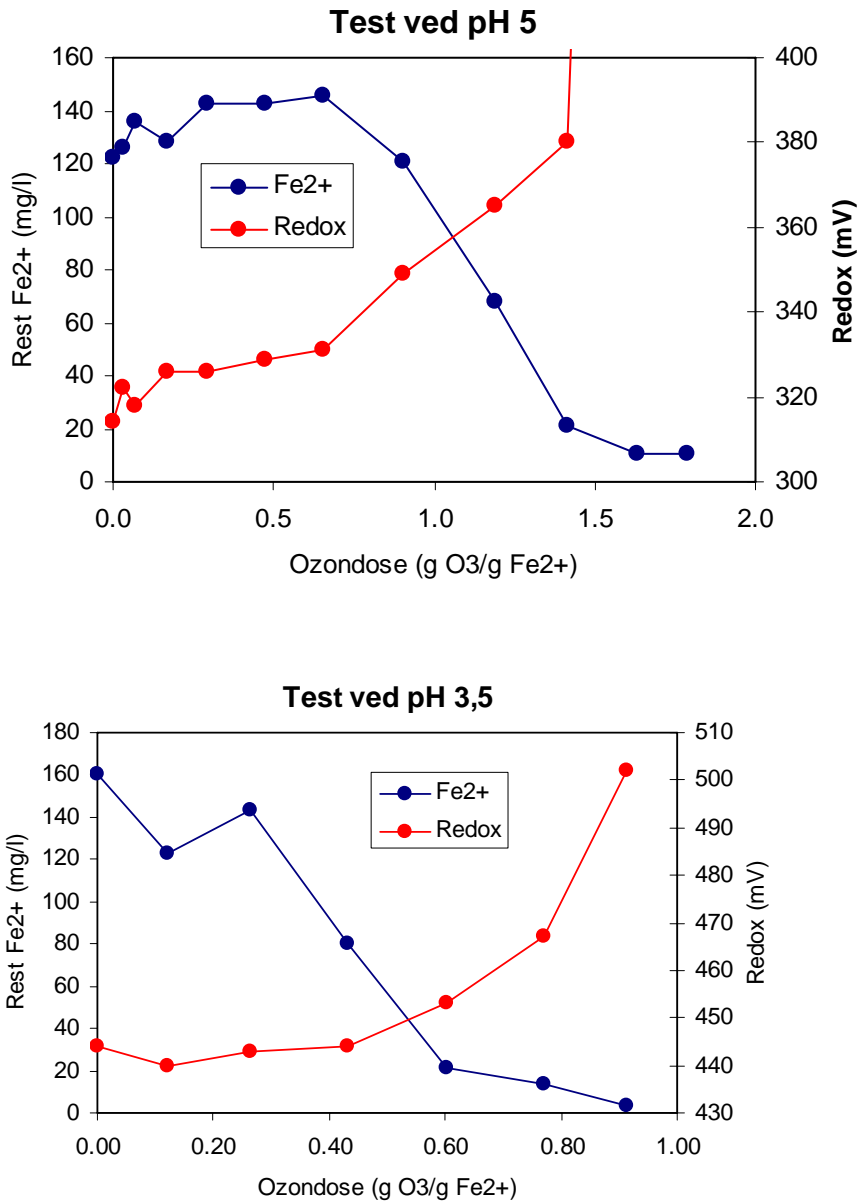


Figur 12. Sammenstilling av resterende Fe^{2+} i gruvevannet under ozoneringen og ozongassflowen inn på kolonnen under forsøket ved pH 5 (øverst). Figuren antyder at det var først når ozonflowen ble økt fra 15 liter/time til 50 liter/time at det ble observert noen nedgang i Fe^{2+} i gruvevannet. Den nedre figuren viser hvordan oksidasjonsforløpet for Fe^{2+} ser ut hvis startpunktet for ozoneringen ved pH 5 settes ved overgangen til en ozongassflow på 50 liter/time. Det ser da ut til å være et rimelig godt samsvar mellom oksidasjonen av Fe^{2+} ved pH 3,5 og pH 5.

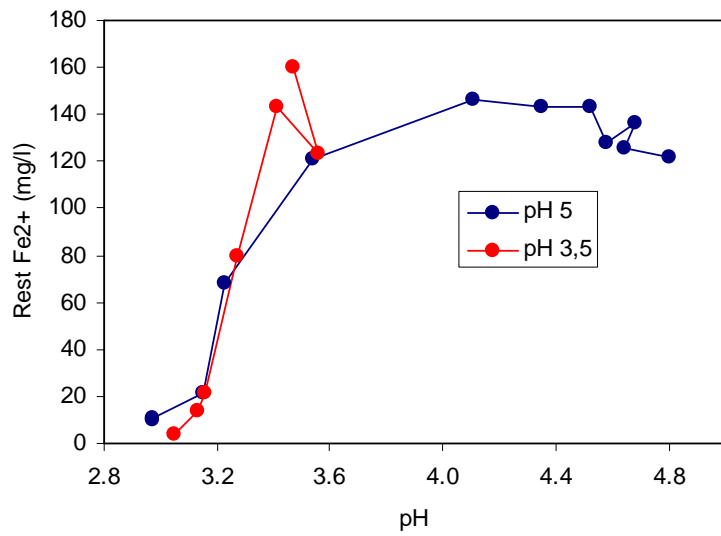
3.3.2 Styring av dosering etter redokspotensial og pH

Redokspotensialet økte under ozoneringen både ved pH 5 og ved pH 3,5 (se figur 13). Når all Fe^{2+} var oksidert, resulterte dette i et overskudd av ozon i vannfasen, som ga en sterk økning i redokspotensialet. Ozon er giftig, så man ønsker å unngå en slik konsentrasjon også av miljøhensyn (ikke bare av ressursøkonomiske hensyn). Igjen (se figur 8 og figur 9 for oksidering med H_2O_2) var redoksverdien høyere ved lav pH enn ved høy pH, men det er grunn til å tro at redokspotensialet vil være en nyttig parameter å styre etter.

Som figur 14 viser, ble det observert en vesentlig nedgang i pH under ozoneringen (pH avtar når restkonsentrasjonen av Fe^{2+} avtar) og at pH i gruvevannet endte på omtrent samme verdi når alt Fe^{2+} var blitt oksidert. Dette kan også være med på å forklare hvorfor det tilsynelatende var et større ozonbehov ved høy pH; at det trengs mer ozon for å bringe pH ned til ca. 3,0 ved pH 5 enn ved pH 3,5. Dette forholdet gjør også pH til en egnet styringsparameter.



Figur 13. Effekt på redokspotensialet og Fe^{2+} under økende dosering av O_3 ved pH 5 (4,8-4,9) (øverst) og ved pH 3,5 (nederst).



Figur 14. Sammenstilling av resterende Fe²⁺ og pH i gruvevannet under ozoneringen ved pH 5 og ved pH 3,5.



Figur 15. Gruvevann etter endt oksidasjon med ozon.

3.3.3 Kostnadsoverslag for fullskala ozonering

Det estimerte ozonbehovet på i størrelsesorden 15 kg O₃/h gjør at det trengs en mellomstor ozongenerator. En stor leverandør av kompakte ozongeneratorer er tyske Wedeco. De leverer sine anlegg i SMA/SMO-serien (små mellomstore) med oksygenproduksjon fra luft, ozoninnblandingsutrustning, destruksjon av ozon i avgass og kjølesystem, innebygd instrumentering og alarmer. Disse har en kapasitet opp til 20 kg O₃/h.

Mer om Wedecos SMA/SMO-serie kan finnes her:

<http://www.wedeco.com/index.php?id=91117&Lang=0&langID=130>

Kostnadene i forbindelse med ozoneringsalternativet vil omfatte følgende poster:

Kostnader for anlegg som foreslått ovenfor (SMO 800S med LOX): 1,35 mill kr. (ved kurs Euro = 7,9)
Effektbehov ved en belastning på 300 mg Fe/l vil være ca 110 kW

Dersom en regner en gruvevannsmengde på 33 l/s og at det pumpes ut 600.000 m³/år, vil anlegget få en driftstid på 5200 timer eller 220 døgn. Som for peroksidalternativet vil det være perioder der det ikke er nødvendig å ozonere. Vi anslår derfor energikostnadene til ca 0,5 mill. kr. på årsbasis dersom en legger til grunn en samlet energipris på kr. 1/kWh.

Ozoneringsanlegget trenger kjølevann og det kan være et problem på dette stedet. Da behovet er stort blir det for kostbart å ta vann fra nettet. Behovet er 17,2 m³/h. Nærmeste brukbare vannkilde er Liahauttjern (ca 600 meter). En må her vurdere korrosjonsfaren da denne kilden er noe belastet med kobber. Liahauttjern ligger noen få meter høyere, men en må likevel ha en pumpestasjon der. Vi kjenner ikke volumet på tjernet eller arealet på nedbørfeltet. Det er mulig at vannstanden bør heves med et par meter for å sikre at en har nok vann i tørre perioder. Det skal visstnok være en dam der som er nedtappet. Vannbehovet kan reduseres ved lave temperaturer da en kan gjennomføre tiltak å gjenvinne kjølevann (resirkulering).

Anlegget kommer ferdig i container ("plug and play") slik at montasjekostnadene antas å bli beskjedne. Som for peroksidalternativet vil det ikke være behov for noen vesentlige ombygginger av eksisterende opplegg. Vi har ikke tatt stilling til plasseringen, men det er nødvendig å sikre at gassen er tilstrekkelig innblandet og fått litt reaksjonstid før en doserer kalk.

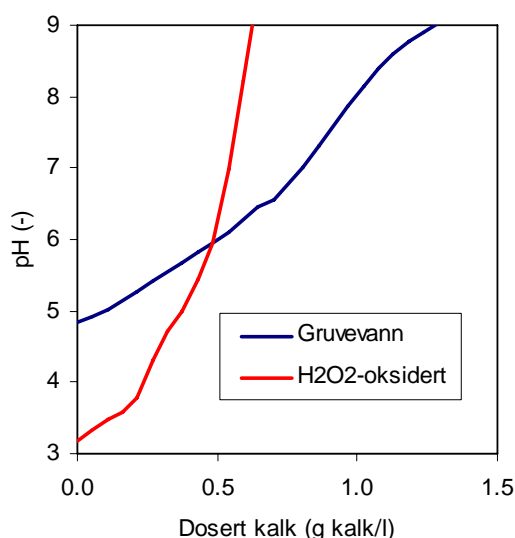
Anlegget leveres av: **Sterner Aquatech AS** - www.sterneaqua.no

Kostnadene i forbindelse med tilsyn antas å bli lavere enn for ozon.

Det må vurderes om anslåtte energimengder kan skaffes i Fagerlia.

3.4 Kalkbehov ved oksidering av toverdigg jern

Resultatet fra tilsats av kalk til gruvevannet før og etter at Fe^{2+} hadde blitt oksidert med H_2O_2 er vist i figur 16. Selv om pH i det oksiderte vannet hadde en vesentlig lavere utgangs-pH, trengtes det omtrent halvparten så mye kalk for å nå pH 9; 0,65 g kalk/l etter oksidering mot 1,29 g kalk/l før oksidering. Dette har sammenheng med at reaksjonen med peroksid og ozon forbruker syre og at jernet allerede er utfelt som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ før en doserer kalk (se fotoet på figur 15). En sparer således en del kostnader til kalk ved å velge ett av disse alternativene. Som tidligere nevnt gir også disse alternativene mulighet til å velge endepunktet for pH etter dosering av kalk avhengig av hvor mye metaller en ønsker å felle ut. Denne muligheten har en ikke ved å oksidere med luft.



Figur 16. Effekt på pH ved tilsats av kalk til gruvevann før og etter at Fe^{2+} har blitt oksidert med H_2O_2 .

I avsnitt 3.1.1. har en anslått kalkforbruket ved luftingsalternativet til 900 tonn/år ved den jernkonsentrasjonen en hadde under forsøkene (200 mg Fe^{2+}/l). Forbruk ved hydrolyse av treverdigg jern var ikke medregnet. Ved en jernkonsentrasjon på 300 mg/l vil kanskje kalkforbruket øke til det dobbelte. Dette er ikke mulig å ekstrapolere ut fra forsøkene som ble gjort fordi at når jernkonsentrasjonen øker til 300 mg/l, vil erfaringsmessig også aluminiumkonsentrasjonen øke betydelig. Aluminium foreligger som treverdige ioner og vil forbruke mye kalk siden en er nødt til å heve pH opp mot pH 9. Dersom en anslår det årlige kalkforbruket til 2000 tonn, blir kjemikaliekostnaden ca 4 mill kr./år.

Dersom en oksiderer toverdigg jern med peroksid eller ozon blir kalkforbruket ca 0,65 kg/m³ gruvevann ved kalking til pH 9 og ved en jernkonsentrasjon på 200 mg/l. Dette vil gi et årlig kalkforbruk på 390 tonn/år som vil gi en årskostnad på 780.000 kr. Kostnadene vil øke tilsvarende med høyere jernkonsentrasjoner, men en behøver ikke dosere kalk til optimal pH dersom en ikke ønsker det.

4. Samlet vurdering

For å kunne kontrollere forurensningssituasjonen på en bedre og sikrere måte er det nødvendig å gjennomføre tiltak for å oksidere toverdige jern i utgående vann fra Wallenberg pumpestasjon før det tilføres kalk og slippes ut i Fagerlivatn.

I denne rapporten har vi vurdert 3 alternative teknikker for oksidasjon. I de beregningene som er gjort har vi forutsatt at det gjennomføres en fullstendig oksidasjon av toverdige jern ved samtlige teknikker.

- Den vanligste måten for oksidasjon av toverdige jern er å benytte luft etter pH-heving til omkring 9. Dersom en ikke greier å oksidere jernet før utslipp, vil kalkdoseringen ha begrenset nytteverdi fordi oksidasjonen som vil skje ute i Fagerlivatn vil medføre et pH-fall som følge av utfelling av treverdige jernhydroksid. Bruk av luft vil i dette tilfelle stille krav til dimensjoneringen av oksidasjonstank samtidig som en vil få betydelige kjemikalie- og andre driftskostnader (energi, arbeid). En vil også få kostnader i forbindelse med ombygging av eksisterende kalkingsstasjon, hus til oksidasjonstank, kompressoranlegg m.v. Sannsynligvis vil en også trenge en større kalksilo enn den som er der i dag. Ut fra de kostnadsvurderinger vi har gjort så langt tyder tallene på at lufting blir det dyreste alternativet.
- Ut fra våre foreløpige kostnadsvurderinger kan det se ut til at oksidasjon med peroksid blir det rimeligste alternativet. Investeringskostnadene blir lave idet disse bare vil omfatte kostnader til selve doseringen og lagring av flytende kjemikalieløsning. En må imidlertid også tenke på drift i en vintersituasjon. Vi har ingen direkte erfaring med dosering av peroksid til en slik vanntype og hva som kreves av vedlikehold og tilsyn. Her må en legge stor vekt på sikkerheten til de som skal gjennomføre dette arbeidet da peroksid er et meget korrosivt kjemikalium. Det er mulig at leverandøren kan bidra med mer informasjon om problemstillingene knyttet til helse, miljø og sikkerhet, og ved valg av utrustning. Energikostnadene er lave og kalkbehovet blir også vesentlig mindre enn for alternativet med lufting. Kjemikaliekostnadene som ser ut til å være største kostnadspost, anslått til ca. 0,7 mill. kr./år for peroksid pluss tilsvarende beløp for kalk. Kostnadene til kalk kan reduseres ved eventuelt å velge en lavere pH-verdi å styre etter før utslipp til Fagerlivatn. En må også regne med en del arbeidskostnader i forbindelse med å drive kjemikaliedoseringen (administrasjon og drift). Kalkforbruket vil bli ca 1,8 tonn/døgn (ved 200 mg Fe/l) ved optimal kalking til pH 9. Det er derfor mulig at en bør vurdere å anskaffe en større kalksilo.
- Ozon er et meget effektivt oksidasjonsmiddel, men dette alternativet har også noen ulemper. Kostnader til ”kjemikalier”, som blir energi og kalk i dette tilfelle, blir noe lavere enn for peroksid og vil dreie seg om ca 0,5 mill. kr./år til energi og ca 0,7 mill./år til kalk. Et mer presist anslag for energi kan fås ved å innhente tilbud fra energileverandør. Som for peroksid er det mulig å redusere kostnadene til kalk ved valg av lavere pH ved utslipp. Som for peroksid bør en vurdere å anskaffe en større kalksilo. Investeringskostnadene vil bli høyere enn for peroksid. Investeringene bør ses i forhold til hvor lenge anlegget skal drives. Om anlegget har en restverdi når tiltaket er ferdig, eller om det er mulig å oppnå en leasingavtale, har vi ikke undersøkt nærmere. Tilriggingskostnadene blir kanskje noe lavere enn for peroksid. Ozonanlegg leveres ferdig til bruk. Kostnadene i forbindelse med tilsyn antas også å være lavere enn for bruk av peroksid. Kostnadene i forbindelse med kalking vil bli som for peroksid. Ut fra sikkerhet under håndtering av kjemikalier, samt driftssikkerhet og personellkostnader, bør en vurdere om ozonering er å foretrekke som teknikk selv om kostnadene blir noe høyere. Det er imidlertid forholdsvis en må se nærmere på før en konkluderer. Det ene er kjølevannsbehovet til ozongeneratoren og kostnader i denne

sammenheng. Det andre er om den energimengden som det er behov for kan leveres, og til hvilken pris

For bedre dokumentasjon av oksidasjonseffekt, driftsstabilitet og driftskostnader vil det være hensiktsmessig å kjøre oksidasjonprosessen kontinuerlig i et mindre demonstrasjonsanlegg før oppskalering til fullskala.

5. Referanser

1. Werner Stumm and James J. Morgan. Aquatic Chemistry. An Introduction Ephasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.
2. Dr. Ludwig Hartinger. Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie. Band 1 Chemie.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no