

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0 - 61/71

DUMPING AV KIS I DAUSJØEN

En del laboratorieforsøk til belysning av
problemet

Saksbehandler: Cand.real. Øystein Mundheim
Rapporten avsluttet februar 1972

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side:
1. PROBLEMSTILLING	4
2. INNLEDNING	4
2.1 Fast avgang	5
2.2 Pulp-vann	6
3. AVGANGENS SEDIMENTERINGSEGENSKAPER	8
3.1 Eksperimentelt	8
3.2 Resultater og diskusjon	8
4. OKSYDASJON AV AVGANG	9
4.1 Eksperimentelt	10
4.2 Resultater og diskusjon	10
5. PULP-VANNETS EGENSKAPER	12
5.1 Eksperimentelt	12
5.2 Resultater og diskusjon	13
6. METALLUTLØSNING VED FORSKJELLIG pH	14
6.1 Eksperimentelt	14
6.2 Resultater og diskusjon	14
7. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	15
8. LITTERATUR	16
9. APPENDIX. Beregning av utløst mengde sulfat fra avgang	17

TABELLFORTEGNELSE

Tabell nr.	Side:
1. Sedimenteringsforsøk i 1 m longtube med avgang fra Skorovas Gruber	18
2. Analyser av pulp-vann fra prøveflotasjon ved SALA Maskinfabrikk	19
3. Analyseresultat fra kolbe I	20
4. Analyseresultat fra kolbe II	21
5. Analyseresultat fra kolbe III	22
6. Analyseresultat, pulp-vannsforsøk. Referanse	23
7. Analyseresultat, pulp-vannsforsøk. 50% pulp-vann	24
8. Analyseresultat, pulp-vannsforsøk. 10% pulp-vann	25
9. Analyseresultat, pulp-vannsforsøk. 1% pulp-vann	26
10. Analyseresultat, kolbe 1	27
11. Analyseresultat, kolbe 2	27
12. Analyseresultat, kolbe 3	28
13. Analyseresultat, kolbe 4	28

- o -

FIGURFORTEGNELSE

Figur nr.	
1. Longtube for måling av sedimenteringshastighet	29
2. Sedimenteringsforsøk i begerglass	30
3. Sedimentering i "longtube"	31
4. pH som funksjon av tiden. Utlutingsforsøk	32
5. Oksydasjon av sulfid i avgang	33
6. Oksydasjon av svovelforbindelser i pulp-vann, sulfat som funksjon av tiden	34
7. Oksydasjon av svovelforbindelser i pulp-vann, pH som funksjon av tiden	35
8. Skisse av kolbe II	36

- o -

1. PROBLEMSTILLING

ELKEM A/S, Skorovas Gruber, ønsker i forbindelse med planer om overgang til selektiv flotasjon av kobber og sink å få utredet det nye avgangsmaterialets innvirkning på vannmassene i Dausjøen og Grøndalselva.

Anlegget planlegges for en total brytning på opp til 220.000 tonn med ca. 200.000 tonn avgang inneholdende ca. 66% pyritt (FeS_2). Avgangsmaterialet er planlagt deponert i Dausjøen. Nærmere spesifikasjoner om avgang, brytning etc. er gitt i brev av 25. februar 1971 fra Skorovas Gruber til Norges vassdrags- og elektrisitetvesen.

Den primære hensikt med foreliggende undersøkelse har vært å få et første inntrykk av hvilke konsekvenser deponering av disse store pyritt-mengder vil ha for vannmassene i Dausjøen.

2. INNLEDNING

Avgangspulpen fra den påtenkte flotasjonsprosess vil være sterkt basisk (pH = 10-11) og bestå av ca. 40% fast stoff og 60% væske, videre i rapporten kalt "pulp-vann". Det totale vannforbruket i oppredningsverket er anslått til 4-5 m³/tonn, dvs. 0,8 - 1,0 mill. m³ pr. år. Med en brytning på 220.000 tonn vil man da på årsbasis fra oppredningsverket tilføre Dausjøen følgende:

Avgang ^{x)} :	ca. 200.000 tonn
Pulp-vann:	" 300.000 m ³
Vask, avvanning etc."	5-700.000 m ³

x) For analyse av avgang, se side 9.

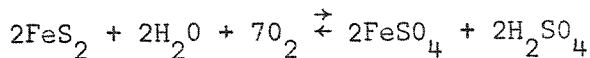
Man står her overfor to fraksjoner som begge er potensielle kilder til en ytterligere forsurening av vassdraget. I forsøksopplegget er det funnet hensiktsmessig å betrakte disse fraksjoner separat. Før de eksperimentelle undersøkelsene beskrives, skal det imidlertid gis en oversikt over det man antar vil skje med denne type avløpsvann i vassdraget.

2.1 Fast avgang

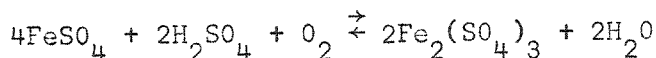
Dette er den tradisjonelle avgangsform, inneholdende finmalte sulfider av hovedsakelig jern, kobber og sink samt noe bergart. Reaksjonsmønsteret for slikt materiale i vandig løsning er velkjent og hyppig beskrevet i litteraturen.

Kjennskapet til de faktorer som påvirker reaksjonsforløpet, er imidlertid ikke tilstrekkelig til at man sikkert kan forutsi utviklingen i Dausjøen. På grunnlag av de følgende hovedlikninger kan man imidlertid si at pyritt representerer en potensiell kilde for dannelsen av svovelsyre ved kontakt med vann.

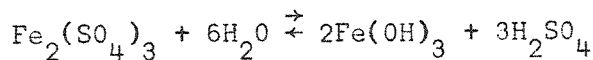
a) Sulfid til sulfat



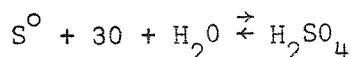
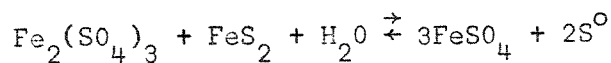
b) Oksydasjon av jern (II) til jern (III)



c) Utfelling av jern (III)



d) Jern (III) påskynder reaksjon a)



I tillegg til reaksjonsmønsteret over kommer eventuelle bakterielle prosesser. Disse kan interferere med flere av de skisserte reaksjoner, men omfanget av slike prosesser er ikke kjent i Dausjøen.

De laboratorieforsøk som er i gang med avgang fra prøveflotasjon og vann fra Dausjøen, er utført for å få en indikasjon på hvordan dette kompliserte reaksjonsmønster virker sammen i det systemet som utgjøres av pyritt i Dausjøen.

2.2 Pulp-vann

I løpet av 1967 - 68 ble det foretatt omfattende registreringer av avrenningen fra sulfid gruver i New-Brunswick, Canada. (1, 2). Disse gruvene har en produksjon som er sammenlignbar med den planlagte selektive flotasjon i Skorovatn.

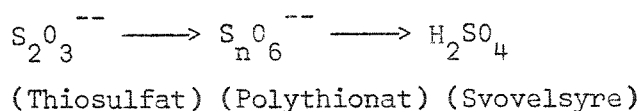
Ut fra det tallmateriale som derved fremkom, var det særlig to fenomen som ikke lot seg forklare ut fra en enkel mekanisme om oksydasjon av sulfid etter skjema av likning a - d. Disse kan oppsummeres som følger:

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

Disse uoverensstemmelsene mellom teori og praksis har senere ledet til videre undersøkelse av avløpsvannet fra sulfid gruvene (3). Man har ved disse undersøkelsene vist at gjennom et system med flere sedimenteringsdammer i serie øker sulfatkonsentrasjonen kraftig, samtidig som pH avtar. Samtidig er tilstedeværelsen av svovelforbindelser i lavere oksydasjonsstrinn enn sulfat påvist (thiosulfat, polythionater). Konsentrasjonene av svovel i disse mellomtrinnene avtar etter som sulfatkonsentrasjonen øker.

Det er antatt at økning i sulfat i første rekke skyldes oksydasjon av thiosulfat til thionater fulgt av hydrolyse til svovelsyre. Siden bakterier (*Thiobacillus ferrooxidans*) ikke er påvist i sedimenteringsdammene, er prosessen der antatt å være kjemisk betinget.

Man kan tenke seg et reaksjonsforløp etter følgende mønster:



Ifølge Pollard (4) er trithionater og tetrathionater ganske stabile i svak surt miljø, dvs. under de forhold man gjerne finner etter sammenblanding med resipienten. Under disse betingelser er det derfor antatt at bakteriell virksomhet er nødvendig for at oksydasjonen av polythionatene til sulfat skal føre til forsurening av vannmassene. Ved undersøkelsen i Canada (3) har dette vist seg å være tilfelle, idet *Thiobacillus ferrooxidans* er funnet i den sure del av resipienten, i motsetning til i sedimenteringsdammene.

Sammenfattende kan man da si at erfaringene fra sulfid gruver i New-Brunswick, Canada, tyder på følgende hovedeffekter av pulp-vannet.

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

Det spesielle problem med svovelforbindelser som her er omtalt, oppstår under basisk nedmaling. Allerede i 1948 (5) ble det beskrevet at thiosulfat oppsto ved innvirkning av alkali på pyritt, og Hägg (6) nevner at oksydasjon av sulfider med luft kan gi thiosulfat (eks. $\text{CaS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3$). Problemet har likevel vært lite påaktet i gruvesammenheng. Det må imidlertid antas å få øket betydning etter som selektive flotasjonsprosesser blir mer vanlige.

Innenfor den tidsramme som dette prosjektet har hatt, har det ikke vært hensiktsmessig å gå detaljert inn på disse prosesser. Forsøkene har konsentrert seg om å få tak i størrelsesorden av de reaksjoner man kan tenke seg vil foregå med pulp-vannet i Dausjøen. Dette er gjort ved at pulp-vann fra pilot forsøk er studert i forskjellige blandinger med Dausjøen. Forløpet av pH, spesifikk elektrolytisk ledningsevne, sulfat- og thionatkonsentrasjoner er fulgt som funksjon av tiden.

3. AVGANGENS SEDIMENTERINGSEGENSKAPER

Den første forutsetning for å hindre videre forurensning av vassdraget er en effektiv væske-faststoff separasjon. Ved selektiv flotasjon vil godset bli nedmalt til 85 - 90% mindre enn 44 μm (0,044 mm), - en betydelig finere nedmaling enn produksjonen i dag. Det er derfor utført sedimenteringsforsøk i laboratoriet for å fastslå den nye avgangens sedimenteringsegenskaper.

3.1 Eksperimentelt

Avgangen som ble brukt, stammer fra forsøksflotasjon ved Norges tekniske høgskole, ankommet 16. juli 1971. Suspensjonsmiddel var vann fra Dausjøen.

Det er utført to serier, én i konvensjonelt 1 liters rettvegget glass og én i et 1 m høyt rør med uttak for hver 20 cm (skisse i figur 1). Hver av seriene er utført med henholdsvis 1% og 5% suspensjoner, basert på vekten av våt avgang.

3.2 Resultater og diskusjon

I figur 2 er resultatet av begerglassforsøket fremstillet grafisk som turbiditet mot tiden. Resultatet av "longtube"-forsøket er gitt i tabell 1, side 18. Tørrstoff er her bestemt etter filtrering gjennom glassfilter (Whatman GF/C) og tørking ved 105 °C. Figur 3 er en grafisk fremstilling av dataene fra tabell 1.

Det fremgår av figur 2 at hovedmengden av avgangen er borte fra overflatelaget etter 2 timer. Det visuelle inntrykk er også at løsningen etter denne tid virker klar.

Dette inntrykk bekreftes av longtube-forsøket, figur 3. Det fremgår her at mengden av suspendert materiale etter 2 timer er i størrelsesorden 25 - 45 mg/l over hele dybdeområdet. Forskjellen på de 2 suspensjonene, 10.000 og 50.000 mg/l, er relativt liten. Etter 30 timer er det suspenderte materiale jevnt fordelt over dybdeområdet (1 m) og lavest for 5% suspensjonen, - 2 - 6 mg/l.

Det må understrekes at disse resultatene kun er basert på laboratorieforsøk. Dersom resultatene skal overføres til forholdene i Dausjøen, representerer strømningsforhold og turbulens den største usikkerheten. Det kan her være verdt å

merke at 5% løsningen sedimenterer bedre enn 1% løsningen. Pulpen som kommer ut i Dausjøen, er en 40% suspensjon. En slik suspensjon har en egenvekt på ca. 1,4 g/ml, og en må anta at hovedtyngden sedimenterer umiddelbart. Hvordan partiklene ellers fordeles i vannmassene, er det ikke mulig å si uten spesielle forsøk.

4. OKSYDASJON AV AVGANG

De forsøk som er omtalt under pkt. 2.1, er utført med avgang fra prøveflotasjon ved NTH og vann fra Dausjøen, tatt ved utløpet. Den anvendte avgang er oppgitt å ha en overflate på 4.000 cm²/g tørrvekt. Analyse av Dausjøvann og av avgang etter oppslutning med HNO₃/HCl, er gitt under.

<u>Dausjøen:</u>	pH =	4,0
	SO ₄ =	156 mg/l
	Fe =	0,57 "
	Cu =	0,59 "
	Zn =	4,70 "

Avgang:

	Analyse av en prøve etter prøveflotasjon. Vektprosent basert på tørrvekt etter tørring ved 110 °C.	Omtrentlig sammensetning angitt av Skorovas Gruber.
Fe	27,0%	31%
Cu	0,06%	0,1%
Zn	0,23%	0,2%
Ca	0,50%	-
Mg	0,70%	-
S	28,0% (bestemt som SO ₄)	35%
Cd	ca. 3.10 ⁻⁴ %	-
Ikke oppløst	12,2%	-
Bergart	-	34%

4.1 Eksperimentelt

3 rundkolber ble fylt med 2 l Dausjøvann og 20 g avgang etter tørring ved 110 °C, dvs. 1% suspensjoner. Kolbene er videre gitt følgende behandling:

Kolbe_I Tilsatt 16,4 g NaAc og 11,3 ml kons. HAc. Løsningen virker da som en buffer med pH = 4,5.

Kolbe_II Tilsatt samme buffer som kolbe I. Gjennomboblet med nitrogen i 1 time og lukket slik at løsningen står under nitrogen atmosfære.

Kolbe_III Ingen tilsetning.

Alle tre kolbene ble plassert på ristebord i klimarom ved 20 °C. Ristingen var ikke så kraftig at kolbenes innhold ble virvlet opp. Prøver á 25 ml ble tatt ut 1 gang pr. uke og analysert på pH, sulfat, jern, kobber og sink. Prøver fra kolbe II ble tatt ut ved å sette overtrykk av nitrogen i kolben. En skisse av kolbe II er vist i figur 8.

4.2 Resultater og diskusjon

Fullstendige analysedata for forsøket finnes i tabell 3 - 5.

Analyseresultatene for pH og sulfat er i figur 4 og figur 5 fremstilt som funksjon av tiden. Karakteristisk for forløpet av sulfatkurvene er den sterke, nærmest momentane, økning i konsentrasjonen i løpet av de 2 første døgn. Dette forløpet er det samme for de 3 kolbene. Idet den avgangen som er benyttet her, er tørret, kan denne utvasking skyldes oksydasjon under tørkeprosessen. De videre anslag over oksydasjon av sulfider er derfor basert på første analyse, 2 dager etter forsøkets start.

Figur 4 kan tyde på at avgangen har basiske overflate-egenskaper, antakelig på grunn av den kalk som er benyttet i flotasjonen. Det fremgår imidlertid at den syren som produseres ved oksydasjon av sulfidene, allerede etter ca. 10 døgn gjør seg gjeldende ved et kraftig fall i pH. Når det gjelder det videre forløp, må det bemerkes at pH er en logaritmisk skala for H^+ konsentrasjonen, slik at

en pH senkning fra 4,0 til 3,0 representerer en betydelig større syreproduksjon i systemet enn en pH senkning fra f.eks. 7,0 til 6,0. pH-senkningen i kolbe III har fortsatt hele måleperioden, fulgt av en jevn økning av kobber, sink og sulfat. Jern derimot viser en plutselig økning etter ca. 2 mndr. eller korresponderende til pH = 4,0.

Figur 5 viser at sulfatproduksjonen over hele perioden har gått like raskt i kolbe I og III. En mer detaljert beregning hvor man også har tatt hensyn til de sulfatmengder som er fjernet fra kolben ved prøveuttak, viser at utløsningen er størst i kolbe III. Dette vil fremgå av oppstillingen nedenfor. (Se også appendix.) I kolbe I har pH vært holdt konstant lik 4,5, mens pH i kolbe III var høyere enn dette de 2 første ukene.

Med basis i utløsningshastigheten fra forsøket kan det gjøres et overslag over hvilke sulfatkonsentrasjoner man kan forvente i Dausjøens utløp. Et slikt overslag må nødvendigvis bygge på en rekke forutsetninger og må på det nåværende grunnlag kun tas som et utgangspunkt for en mer raffinert betraktning av systemet.

Tilførsel av avgang:

$$\frac{200.000 \text{ tonn}}{360 \text{ døgn}} = \underline{560 \text{ tonn/døgn}} \text{ i gjennomsnitt.}$$

Utløsning fra avgang:

De utførte forsøkene viser følgende utløsning til vannmassene:

	<u>Kolbe I</u>	<u>Kolbe II</u>	<u>Kolbe III</u>
mg SO ₄ pr. gram og døgn:	0,35	0,19	0,42
Totalt utløst pr. døgn; mg:	2,0.10 ⁸	1,1.10 ⁸	2,4.10 ⁸

Konsentrasjonsøkning ved utløp av Dausjøen:

Vannmengdene ut av Dausjøen ligger stort sett i området 100 - 1000 l/sek. Regner man så at alt vann som passerer sjøen pr. døgn, er i kontakt med den avgangen som tilføres Dausjøen i samme tidsrom, får man: (data fra kolbe III):

$$\text{Konsentrasjonsøkning v/100 l pr. sek.: } \frac{2,4 \cdot 10^8}{8,64 \cdot 10^6} \text{ mg/l} = \underline{\underline{28 \text{ mg SO}_4/\text{l}}}$$

$$\text{Konsentrasjonsøkning v/1000 l pr. sek.: } \frac{2,4 \cdot 10^8}{8,64 \cdot 10^7} \text{ mg/l} = \underline{\underline{2,8 \text{ mg SO}_4/\text{l}}}$$

Tabell 3 og 4 viser liten forskjell i metallenes utløsningshastighet som funksjon av oksygenkonsentrasjonen. Analyse av oksygen ved forsøkets slutt viste ca. 20% metning, hvilket betyr at det antakelig har vært tilstrekkelig oksygen til stede både i kolbe I og II.

Forskjellen på kolbe I og II er mer interessant (tabell 3 og 5).

I kolbe I, hvor pH er konstant, øker jerninnholdet kraftig de første to ukene for så å avta igjen. Uten at det er gjort forsøk på å analysere jern(II) og jern(III) separat, kan dette forklares ved at jern(II) som dannes ved oksydasjon av kisen, senere oksyderes til jern(III) og felles som hydroksyd. Analysene er foretatt på filtrerte prøver. Konsentrasjonen av kobber og sink (tabell 3) øker raskt i løpet av de første tre ukene til et nivå som holdes over resten av forsøksperioden.

Metallutløsningen vil imidlertid bli nærmere behandlet i et senere forsøk (pkt. 6).

5. PULP-VANNETS EGENSKAPER

På bakgrunn av det som er nevnt tidligere (pkt. 2.2), er pulp-vann fra prøveflotasjon ved Sala Maskinfabrikk, Sverige, undersøkt. NIVA har fått tilsendt til analyse 6 prøver. Analyseresultatene for disse foreligger i tabell 2.

Prøven av 14. okt. 1971 er videre benyttet til å undersøke endringen i pH og sulfatinnhold i 3 forskjellige blandingsforhold med Dausjø-vann.

5.1 Eksperimentelt

Pulp-vann fra forsendelsen 10.10.71 (tabell 2) er fortynnet med Dausjø-vann (samme som til utlutningsforsøk, analyse under pkt. 4) til 50, 10 og 1 vol. % løsninger. En kolbe med Dausjøvann er brukt som referanse. Løsningene er

plassert på ristebord ved en temperatur av 20 °C. Prøver á 50 ml er tatt ut 3 ganger pr. uke og analysert umiddelbart for pH, spes. el. ledningsevne, sulfat og sulfat etter oksydasjon. Oksydasjon av thiosulfat og thionater til sulfat er gjort ved å tilsette hydrogenperoksyd (H_2O_2) og deretter koke prøven i 15 minutter.

5.2 Resultater og diskusjon

Resultatene fra blandforsøkene med pulp-vann og Dausjøvann fremgår av figur 6 og figur 7. I figur 7 er kurven for 1% løsningen ikke inntegnet fordi denne er omtrent sammenfallende med referansekurven. Forsøket var opprinnelig startet med 6 kolber, 2 for hver fortynning. Den ene har stått mørkt mens den andre har vært sterkt belyst. Analyseresultatene viser imidlertid ingen systematiske forskjeller på de 2 parallellene. Av den grunn er middelerverdiene brukt i figur 6 og 7. Ytterpunktene av den vertikale strek ved hver observasjon angir enkeltresultatene. Belyste og ikke-belyste kolber med 50% pulp-vann viser fra 29. november 1971 forskjellig pH. Av denne grunn er pH for disse atskilt i tabell 7. Den videre pH utvikling i disse kolbene er uventet og er vanskelig å forklare, både kjemisk og bakteriologisk. Det har imidlertid ikke vært mulig å gå nærmere inn på disse problemene i denne sammenheng.

I den selektive flotasjonsprosessen anvendes en del kalk slik at avløpsvannet vil være til dels sterkt basisk, noe som fremgår av tabell 2. Det er samtidig tydelig fra figur 6 og 7 at pH straks etter blandingen synker kraftig samtidig som sulfatkonsentrasjonen øker. Ifølge den tidligere nevnte teori skulle dette skyldes oksydasjon av thiosulfat og thionater under dannelse av svovelsyre.

Det en kan slå fast på grunnlag av disse enkle forsøk er at den syre som produseres ved oksydasjon av svovelforbindelser, ikke har kunnet senke pH vesentlig under fortynningsvannets verdi (pH = 3,9) i forsøksperioden. Det må i tilknytning til dette pekes på det potensial som ved forsøkets slutt ennå foreligger som delvis oksyderte svovelforbindelser (tabell 7 og 8). Erfaringer bl.a. fra Canada tyder imidlertid på at bare de gruver som anvender SO_2 i produksjon, og derav får betydelig høyere svovelskonsentrasjoner i vannet, skaper forsureningsproblemer i vassdraget nedstrøms. Forsøkene med 1% og 10% pulp-vann fra Skorovas støtter disse erfaringer.

6. METALLUTLØSNING VED FORSKJELLIG pH

En ny forsøksserie er utført for å belyse metallutløsninger fra avgang som funksjon av pH. En vesentlig forskjell fra forsøket i kapittel 4 er behandlingen av avgangen. Det tidligere forsøk er utført med tørret avgang mens det i det følgende er brukt våt avgang.

6.1 Eksperimentelt

4 stykker 3 l rundkolber er hver tilsatt 2 l Dausjøvann og 30 g avgang med 68% tørrstoffinnhold, dvs. svarende til 20 g tørret avgang. Kolbene er tilsatt buffer til pH = 3,0 - 5,0 - 7,0 - 9,0, merket 1, 2, 3, 4, og plassert ved 20 °C under svak rysting. Prøver er uttatt i løpet av 1 mnd. og analysert for jern, kobber og sink.

6.2 Resultater og diskusjon

Analyseresultatene er samlet i tabell 10 - 13. Det fremgår av disse at metallutløsningen varierer sterkt med pH, og i ulik grad for metallene. Utløsningen av jern er stoppet allerede ved pH = 5,0. Også konsentrasjonen av kobber øker vesentlig langsommere enn ved pH = 3,0, selv om konsentrasjonen (ca. 0,5 mg/l) ligger langt under likevektsnivå.

Sink-konsentrasjonen øker kraftig ved begge disse lave pH-verdier. Bortsett fra de første fem døgn er det imidlertid liten forskjell på utløsningshastigheten ved pH = 3,0 og pH = 5,0. Beregnet pr. overflate enhet for den anvendte avgang tilsvarer sinkresultatene følgende utløsning:

<u>pH = 3,0</u>	0 - 5 døgn	$42 \cdot 10^{-6}$ mg Zn/cm ² og døgn
	5 - 33 "	$8 \cdot 10^{-6}$ mg Zn/cm ² og døgn
<u>pH = 5,0</u>	0 - 33 "	$7 \cdot 10^{-6}$ mg Zn/cm ² og døgn.

Ved pH = 7,0 og 9,0 er den relative variasjon i tallmateriale for stor til at beregninger kan utføres. Det fremgår imidlertid av tabell 10 - 13 at sink-konsentrasjonene ved pH = 7,0 fremdeles er økende. Nivået etter 1 mnd. er ennå langt under likevektskonsentrasjonen, noe som gjør det rimelig å anta at økningen vil fortsette. Først ved pH = 9,0 kan en vente et stabilt sink-nivå som da vil ligge under 0,1 mg/l.

7. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Ved vurdering av de forsøk som er omtalt foran, må man ha som utgangspunkt at avgangen skal sedimentere i Dausjøen. De forsøk som er utført i laboratoriet, tyder på gode sedimenteringsegenskaper. Ca. 99,5% av fast stoff fra både 1% og 5% suspensjoner er sedimentert etter 2 timer i et 1 m sedimenteringsrør. Som nevnt under pkt. 3.2 vil imidlertid strømningsforholdene komme inn som et usikkert moment.

De utførte laboratorieforsøk med avgang og pulp-vann fra Skorovas Gruber gir ellers grunnlag for følgende konklusjon:

1. Oksydasjon av thiosulfat og thionater fra pulp-vannet i fortyninger 1:10 og mer har ikke ledet til pH senkning over en periode på $2\frac{1}{2}$ mnd. og ved en temperatur av 20°C .
2. Forsøk med tørret avgang og Dausjøvann (kapittel 4) viser klart at avgangen er syreproduserende og leder til senket pH og økt metallinnhold ved kontakt med Dausjøvann. (Figur 4 og tabell 5.)
3. Forsøk med våt avgang og Dausjøvann bufret til pH = 3,0 og 5,0 viser fortsatt stor metallutløsning. (Kapittel 6 og tabell 10 og 11.)
4. Justering av pH til området 7,0 - 9,0 reduserer metallutløsningen vesentlig i forhold til det en får ved Dausjøens nåværende pH som er ca. 4,0. (Tabell 10 - 13.)

De beskrevne forsøk er kun utført i laboratorieskala og over et relativt kort tidsrom. Kunnskapene om de prosesser som foregår, er ikke tilstrekkelige til at man på grunnlag av dette kvantitativt kan forutsi utviklingen i og nedstrøms Dausjøen. Resultatene sier imidlertid noe om hva som kan skje, på kortere eller lengre tid, og hva som kan gjøres for å påvirke denne utvikling.

8. LITTERATUR

- (1) Watson, A.E.P.:
"Pollution problems associated with base metal mines"
Proceedings of the fifth annual meeting of the Canadian gold metallurgist.
Jan. 1968.
- (2) Watson, A.E.P.:
"Pollution problems associated with base metal mines"
Proceedings of the first annual meeting of the Canadian mineral processors.
Jan. 1969.
- (3) Schmidt, J.W., Conn, M.:
"Abatement of pollution from mine wastewater"
Proceedings of the first annual meeting of the Canadian mineral processors.
Jan. 1969.
- (4) Polland, F.H., Nickless, G., Glover, R.B.:
"Chromatographic Studies on Sulphur Compounds, Part IV.
The decomposition of Acidified Thiosulphate and Polythionate Solutions".
Journ. Chromatography, 15, 518 - 532. (1964).
- (5) Plante, E., Sutherland, K.L.:
"Effects of oxidation of sulphide minerals on their flotation Properties"
AIMME, Technical Publication, No. 2297. (1948).
- (6) Hägg, Gunnar:
"Allmän och oorganisk kemi"
s. 502. Uppsala 1964.

9. APPENDIX

Beregning av utløst mengde sulfat fra avgang.

På grunn av at en del utløst materiale ble fjernet fra systemene ved prøveuttak, og mulighetene for en videre bearbeidelse av materialet også med hensyn til kobber og sin, er en mer detaljert beregning utført etter formelen:

$$M_t = K_t \left(2,000 - \sum_{i=t-1}^{i=t} V_i \right) + \sum_{i=t-1}^{i=1} K_i V_i$$

M_t = Utløst mengde i mg etter t døgn

K_t = Konsentrasjonen i mg/l etter t døgn

V_t = Prøvevolum etter t døgn, liter.

Regresjonslinjen for $M_t = f(t)$ fra $t = 2$ viser meget stram korrelasjon. Nedenfor er gitt regresjonslinjene for de tre kolbene, sulfat som mg SO_4 , t er antall døgn fra $t = 2$.

Kolbe I : $SO_4 = 7,00 \cdot t + 0,65$

Kolbe II : $SO_4 = 3,76 \cdot t + 0,64$

Kolbe III: $SO_4 = 8,40 \cdot t + 0,72$

---oOo---

Tabell 1. Sedimenteringsforsøk i 1 m longtube med avgang fra Skorovas Gruber.

1% suspensjon (10 g/l).

Dyp cm	Suspendert tørrstoff, mg/l		
	20 min	2 timer	30 timer
Overflate			
0	66,0	24,0	8,0
10	72,0	32,0	14,0
30	122,0	32,0	16,0
50	136,0	38,0	12,0
70	142,0	26,0	14,0
90	180,0	40,0	16,0

5% suspensjon (50 g/l).

Dyp cm	Suspendert tørrstoff, mg/l		
	20 min	2 timer	30 timer
Overflate			
0	72,0	18,0	4,0
10	208,0	24,0	2,0
30	246,0	44,0	4,0
50	402,0	34,0	6,0
70	1074	32,0	4,0
90	29072	46,0	4,0

Tabell 2. Analyser av pulp-vann fra prøveflotasjon ved Sala Maskinfabrikk.

Dato ankommet	Prøven merket	pH	Spes. el. ledn. evne 20°C µS/cm	Sulfat mg SO ₄ /l	SO ₄ etter oksyiasjon mg/l	% som SO ₄
25.09.71	Utløp mølle, åpen krets, pH (7,9) - 10,8	8,9 ¹⁾	-	1600 ¹⁾	2200	73
25.09.71	Utløp mølle, lukket krets, pH (7,8) - 9,8	9,3 ¹⁾	-	620 ¹⁾	1100	56
25.09.71	Overløp sykklon, lukket krets, pH (7,8) - 9,8	9,3 ¹⁾	-	480 ¹⁾	820	58
14.10.71	Prøveflotasjon, 25 l prøve	7,9	1050	270	2040	13
22.10.71	Konvensjonell maling i 2 trinn, Zn-flotasjon	11,4	5550	560	925	60
1.11.71	TLA - 251181 26.10.71 Malt med jernkuler, 400 kg. Vann utg. kvern, pH = 8,65	7,7 ²⁾	2450 ²⁾	1980	2040	97

1) Analysert 27.09.71

2) Analysert 2.11.71

Tabell 3. Analyseresultat fra kolbe I.

pH = 4,5

Dato 1971	Sulfat, mg SO ₄ /l	Jern, mg Fe/l	Kopper, mg Cu/l	Zink, mg Zn/l
23.08	156	0,57	0,59	4,70
25.08	300	6,80	-	-
31.08	363	10,50	-	-
06.09	360	13,00	-	-
13.09	404	13,20	1,95	17,50
20.09	385	7,82	-	-
27.09	470	8,00	1,85	18,00
07.10	490	2,40	-	-
11.10	505	-	2,60	17,00
19.10	480	2,10	-	-
25.10	600	1,70	-	-
26.10	-	-	1,70	22,50
01.11	580	1,60	1,50	16,00
08.11	590	1,10	1,50	16,50
24.11	-	0,95	1,20	16,00

Tabell 4. Analyseresultat fra kolbe II

pH = 4,5

Dato 1971	Sulfat, mg SO ₄ /l	Jern, mg Fe/l	Kopper, mg Cu/l	Zink, mg Zn/l
23.08	156	0,57	0,59	4,70
25.08	336	19,20	-	-
31.08	345	12,4	-	-
06.09	315	11,0	-	-
13.09	380	10,7	1,85	14,0
20.09	335	7,00	-	-
27.09	370	6,00	1,90	15,0
07.10	390	1,70	-	-
11.10	430	-	1,70	18,5
19.10	390	2,80	-	-
25.10	465	2,00	-	-
26.10	-	-	2,50	16,0
01.11	500	1,70	1,40	11,0
08.11	455	1,60	1,50	11,1
24.11	-	1,20	1,20	15,0

Tabell 5. Analyseresultat fra kolbe III.

Dato 1971	pH	Sulfat, mg SO ₄ /l	Jern, mg Fe/l	Kopper, mg Cu/l	Zink, mg Zn/l
23.08	4,0	156	0,57	0,59	4,70
25.08	6,1	358	0,15	-	-
31.08	6,6	405	0,05	-	-
06.09	6,5	350	0,05	-	-
13.09	6,2	432	0,05	0,06	5,75
20.09	4,4	520	0,90	-	-
27.09	4,0	515	7,00	1,12	10,6
07.10	3,8	580	0,52	-	-
11.10	4,0	580	0,12	1,90	15,5
19.10	4,0	530	0,06	-	-
25.10	3,9	655	27,00	-	-
26.10	-	-	-	2,70	19,5
01.11	3,5	690	34,00	2,00	15,0
08.11	3,4	695	37,00	2,40	15,0
24.11	-	-	-	-	-
29.11	3,1	-	54,00	2,40	18,0
13.12	2,8	-	68,00	3,00	19,5
27.12	2,7	880	105,00	3,20	20,0

Tabell 6. Analyseresultat, pulpvannforsøk.

Referansekolbe med Dausjøvann.

Dato 1971	pH	Spes.el.ledn.evne 20°C, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Sulfat, mg SO_4/l	Sulfat etter oksyda- sjon, mg SO_4/l
15.10	3,9	-	147	-
18.10	3,9	300	149	153
20.10	3,5	300	149	151
22.10	3,9	320	154	148
25.10	4,0	320	153	150
27.10	3,9	325	151	154
29.10	3,9	324	148	154
01.11	3,9	334	139	162
03.11	4,0	337	152	152
08.11	3,9	320	141	146
29.11	3,9	333	-	-
13.12	3,9	325	-	-
03.01(72)	3,9	310	135	149

Tabell 7. Analyseresultat. Pulpvannforsøk.

50% pulp vann i Dausjøvann.

(Alle verdier unntatt pH er middel av 2 paralleller).

Dato, 1971	pH		Spes.el.ledn.evne		Sulfat mg SO ₄ /l	Sulfat etter oksyda- sjon, mg SO ₄ /l
	Mørke	Belyst	20°C, µS/cm			
15.10	5,0	5,1	655		195	510
18.10	4,6	4,6	640		-	610
20.10	4,0	4,0	630		266	610
22.10	4,3	4,3	683		265	630
25.10	4,1	4,1	700		286	600
27.10	4,1	4,1	700		286	618
29.10	4,0	4,0	723		293	580
01.11	4,0	4,0	720		288	617
03.11	4,1	4,1	722		307	608
08.11	4,0	4,0	690		300	-
29.11	4,4	4,8	665		-	-
13.12	5,7	6,4	625		-	-
3.01.72	6,8	4,8	605		-	-
25.02.72	7,1	3,5	<u>Mørke</u>	<u>Belyst</u>	-	-
28.02.72	7,1	3,5	655	827	336	627

Tabell 8. Analyseresultat, pulpvannsforsøk.

10% pulpvann i Dausjøvann.

(Alle verdier er middel av 2 paralleller.)

Dato, 1971	pH	Spes.el.ledn.evne 20°C, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Sulfat mg $\text{SO}_4/1$	Sulfat etter oksyda- sjon, mg $\text{SO}_4/1$
15.10	4,2	375	169	230
18.10	4,4	343	182	247
20.10	3,9	340	194	239
22.10	4,3	370	198	233
25.10	4,2	377	198	267
27.10	4,2	385	183	238
29.10	4,2	390	180	247
01.11	4,1	395	193	267
03.11	4,3	400	190	254
08.11	4,1	380	176	232
29.11	4,1	400	-	-
13.12	3,9	383	-	-
3.01.72	3,9	390	178	219

Tabell 9. Analyseresultat, pulpvannsforsøk.

1% pulpvann i Dausjøen.

(Alle verdier er middel av 2 paralleller.)

Dato, 1971	pH	Spes.el.ledn.evne 20°C, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Sulfat mg SO_4/l	Sulfat etter oksyda- sjon, mg SO_4/l
15.10	4,0	325	139	163
18.10	3,9	305	159	153
20.10	3,5	303	156	164
22.10	3,9	328	162	172
25.10	3,9	328	160	166
27.10	3,9	338	150	172
29.10	3,9	345	156	163
01.11	3,9	338	152	163
03.11	4,1	345	148	156
08.11	3,9	323	149	148
29.11	4,0	340	-	-
13.12	3,9	317	-	-
3.01.72	3,9	318	-	-

Tabell 10. Analyseresultat, kolbe 1.

pH = 3,0

Dato, 1971	Jern, mg/l	Kopper, mg/l	Sink, mg/l
24.11	0,57	0,59	4,70
26.11	35,0	1,50	9,30
29.11	45,0	2,00	13,0
06.12	54,0	3,50	15,5
13.12	64,0	4,00	27,0
20.12	73,0	5,00	19,5
27.12	98,0	5,10	22,0

Tabell 11. Analyseresultat, kolbe 2.

pH = 5,0

Dato, 1971	Jern, mg/l	Kopper, mg/l	Sink, mg/l
24.11	0,57	0,59	4,70
26.11	0,38	0,42	5,60
29.11	0,10	0,42	6,20
06.12	0,075	0,46	8,5
13.12	0,080	0,49	9,5
20.12	0,27	0,45	10,5
27.12	0,38	0,50	13,0

1) Dausjøvann uten buffer og avgang.

Tabell 12. Analyseresultat, kolbe 3.

pH = 7,0

Dato, 1971	Jern, mg/l	Kopper, mg/l	Sink, mg/l
24.11	0,57	0,59	4,70
26.11	0,070	<0,05	0,15
29.11	0,020	<0,05	0,05
06.12	0,030	0,015	0,10
13.12	0,040	0,020	0,12
20.12	0,080	0,025	0,11
27.12	0,040	0,020	0,16

1)

Tabell 13. Analyseresultat, kolbe 4.

pH = 9,0

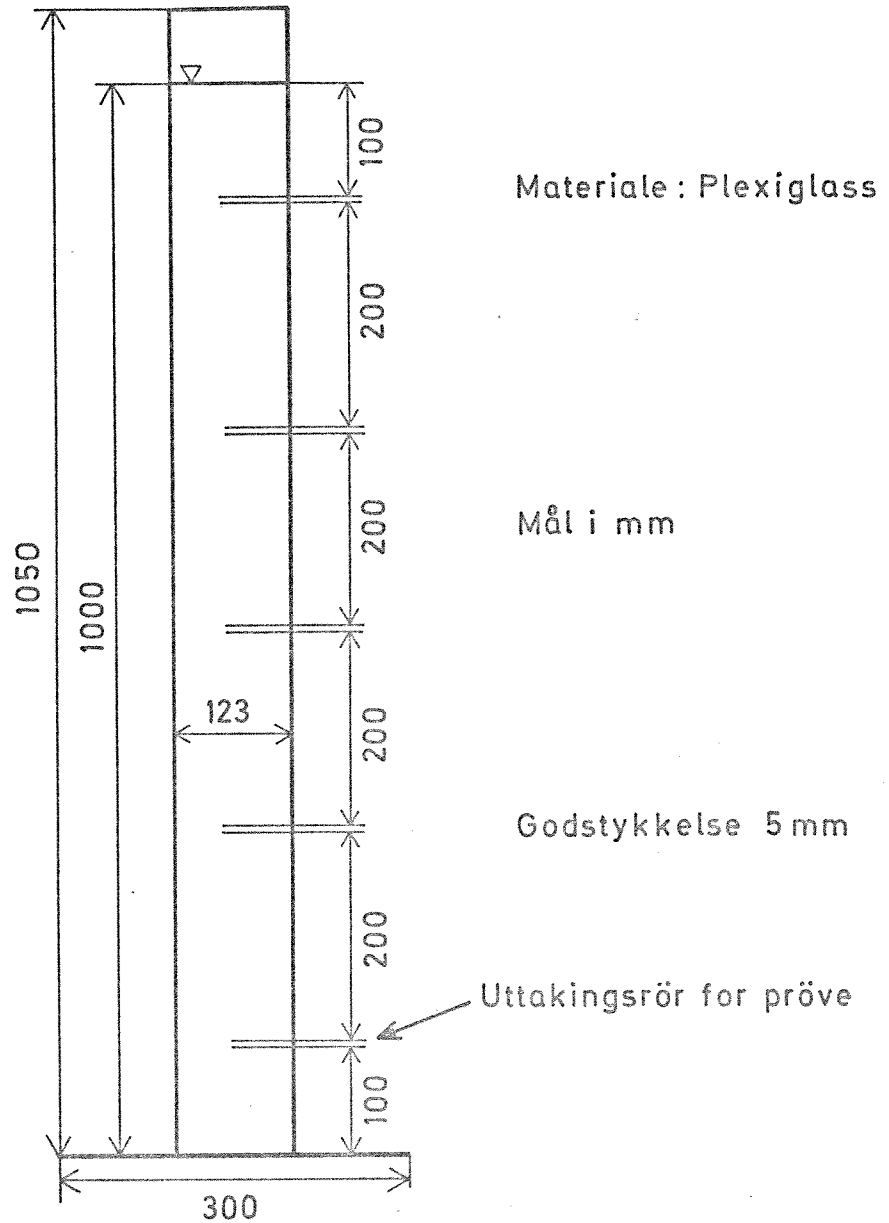
Dato, 1971	Jern, mg/l	Kopper, mg/l	Sink, mg/l
24.11	0,57	0,59	4,70
26.11	<0,02	<0,05	0,01
29.11	<0,02	<0,05	0,01
06.12	0,030	0,015	0,015
13.12	0,020	<0,01	0,030
20.12	0,050	0,025	0,015
27.12	0,040	0,020	0,050

1)

1) Dausjøvann uten buffer og avgang.

Fig.1

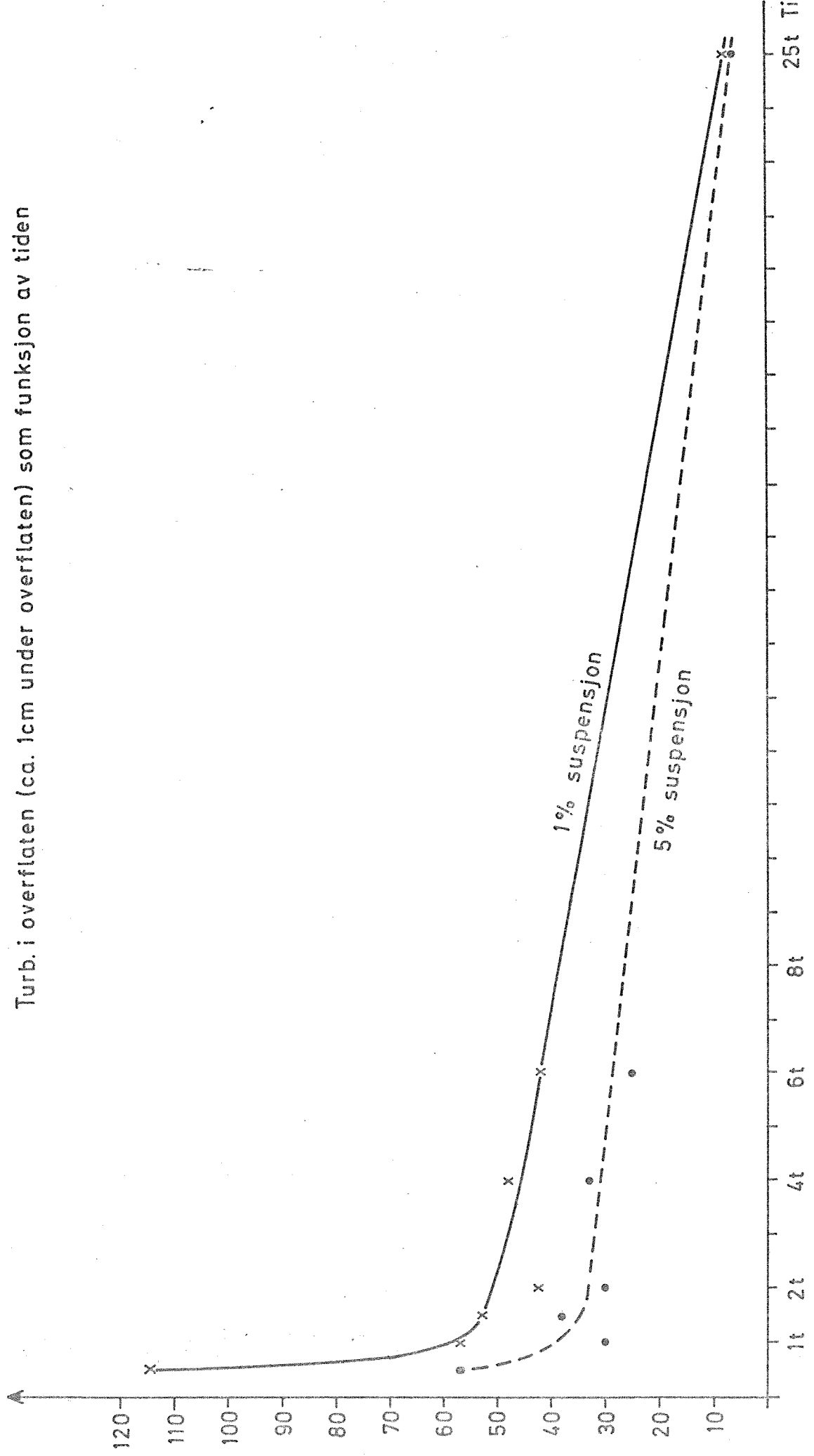
Longtube for måling av sedimentasjonshastighet



Turbiditet J.T.U.

Fig.2 Sedimenteringsforsök i begerglass

Turb. i overflaten (ca. 1cm under overflaten) som funksjon av tiden



25t

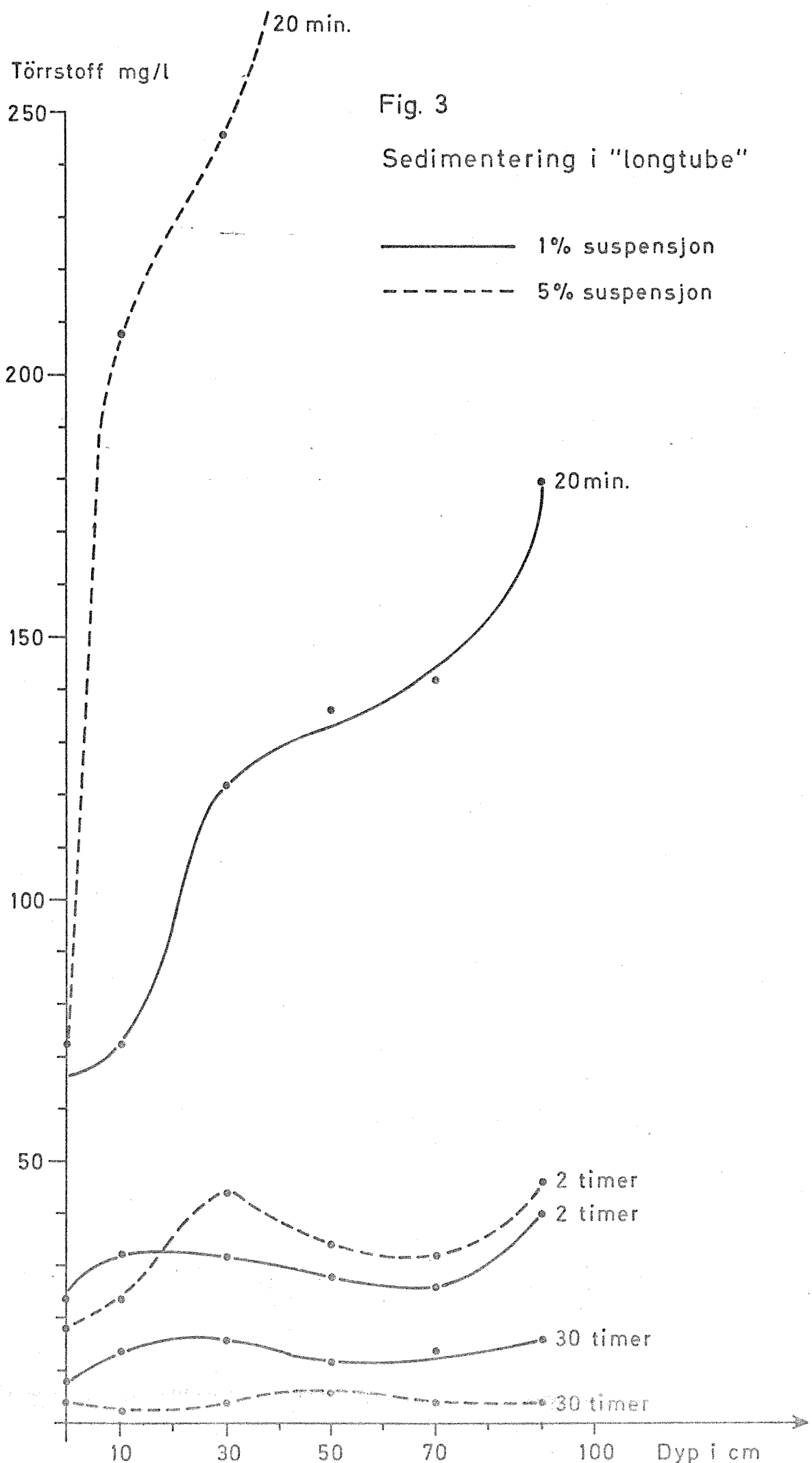


Fig. 3

Sedimentering i "longtube"

— 1% suspensjon

- - - 5% suspensjon

20 min.

2 timer

2 timer

30 timer

30 timer

20 min.

Törrstoff mg/l

250

200

150

100

50

10

30

50

70

100

Dyp i cm

Fig. 4 pH som funksjon av tiden. Utlutingsforsök

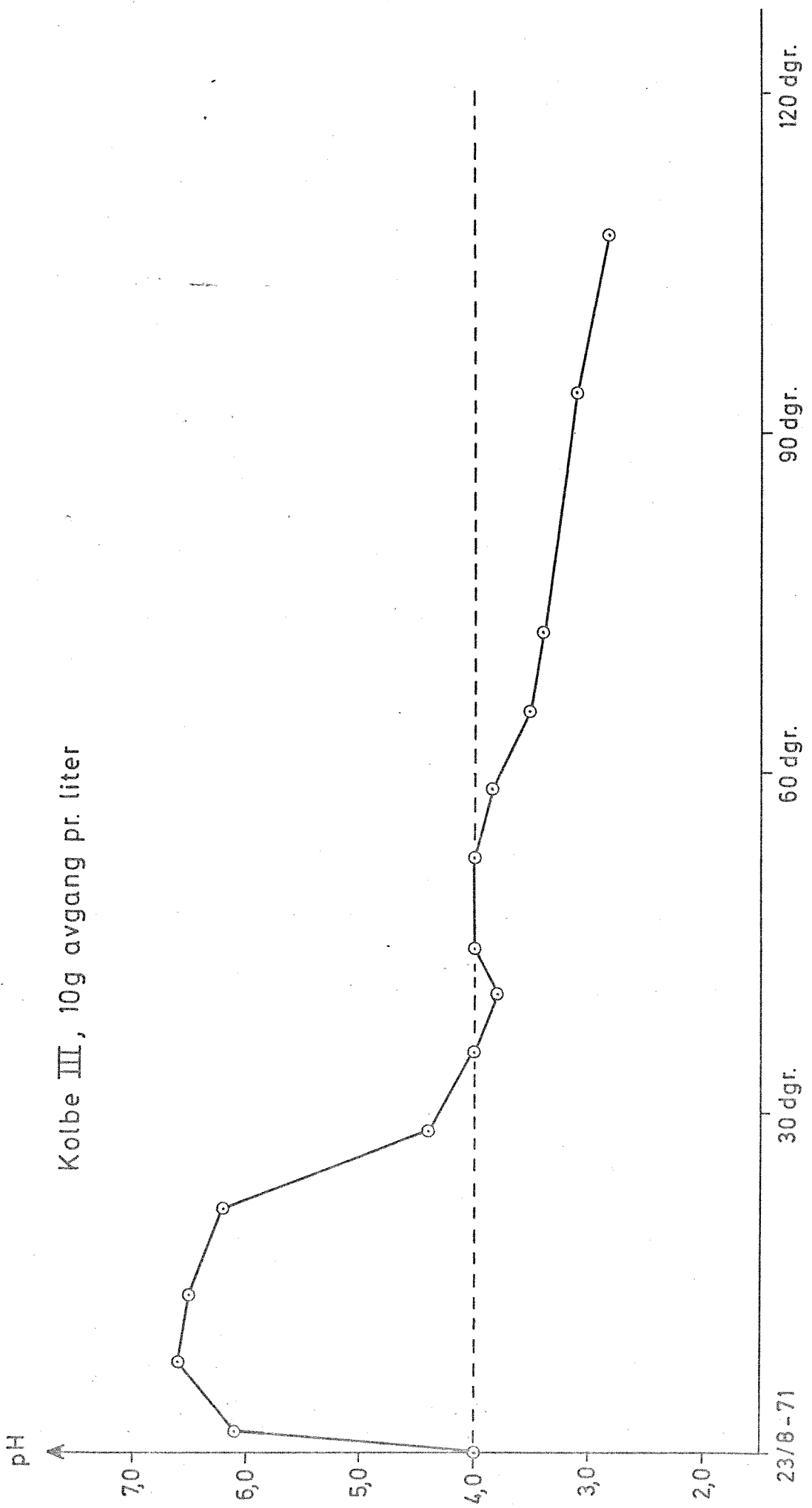


Fig. 5 Oksydasjon av sulfid i avgang. Skorovass Gruver.

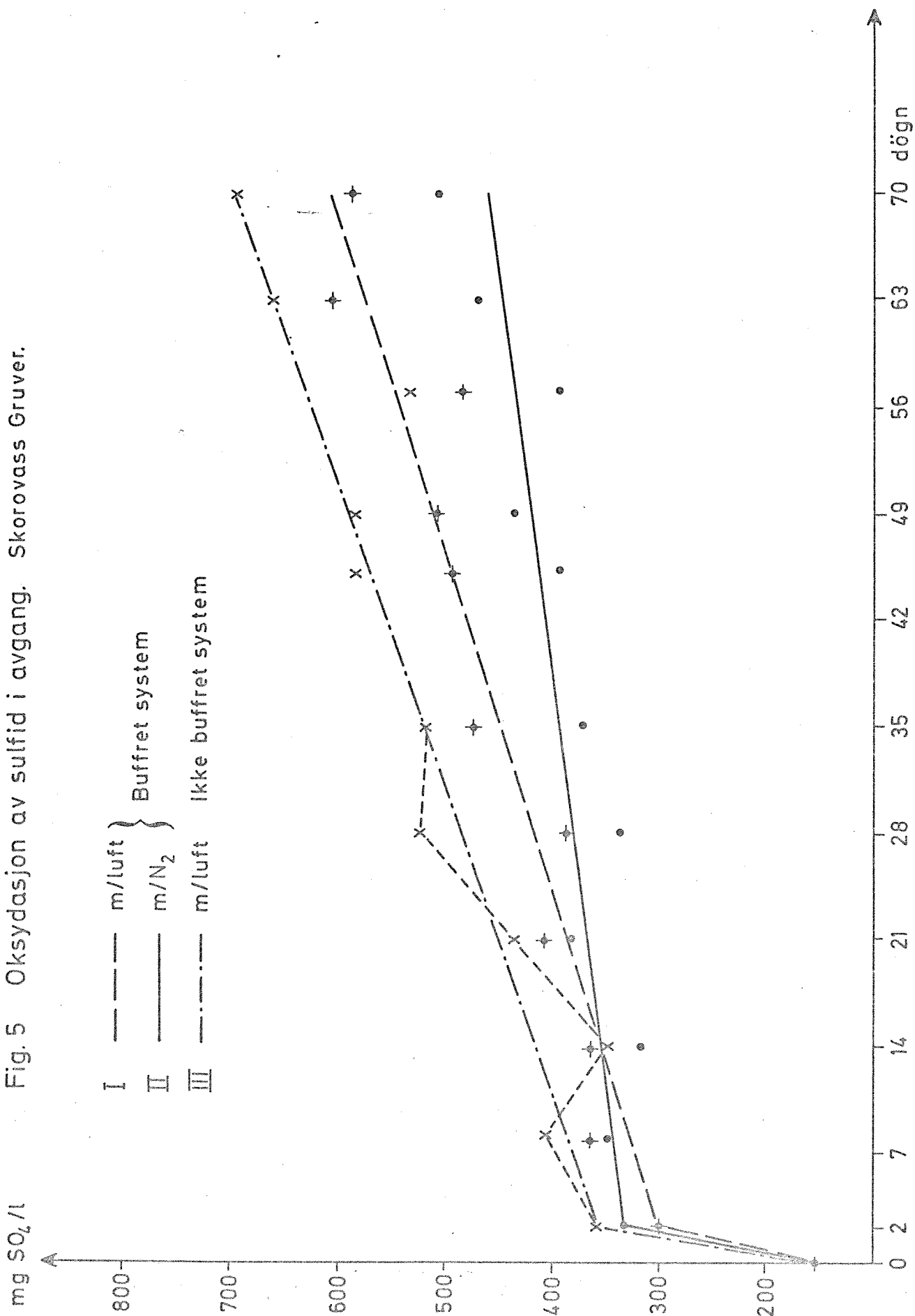


Fig.6 Oksydasjon av svovelforbindelser i pulp-vann
Fortynningsvann fra Dausjöen

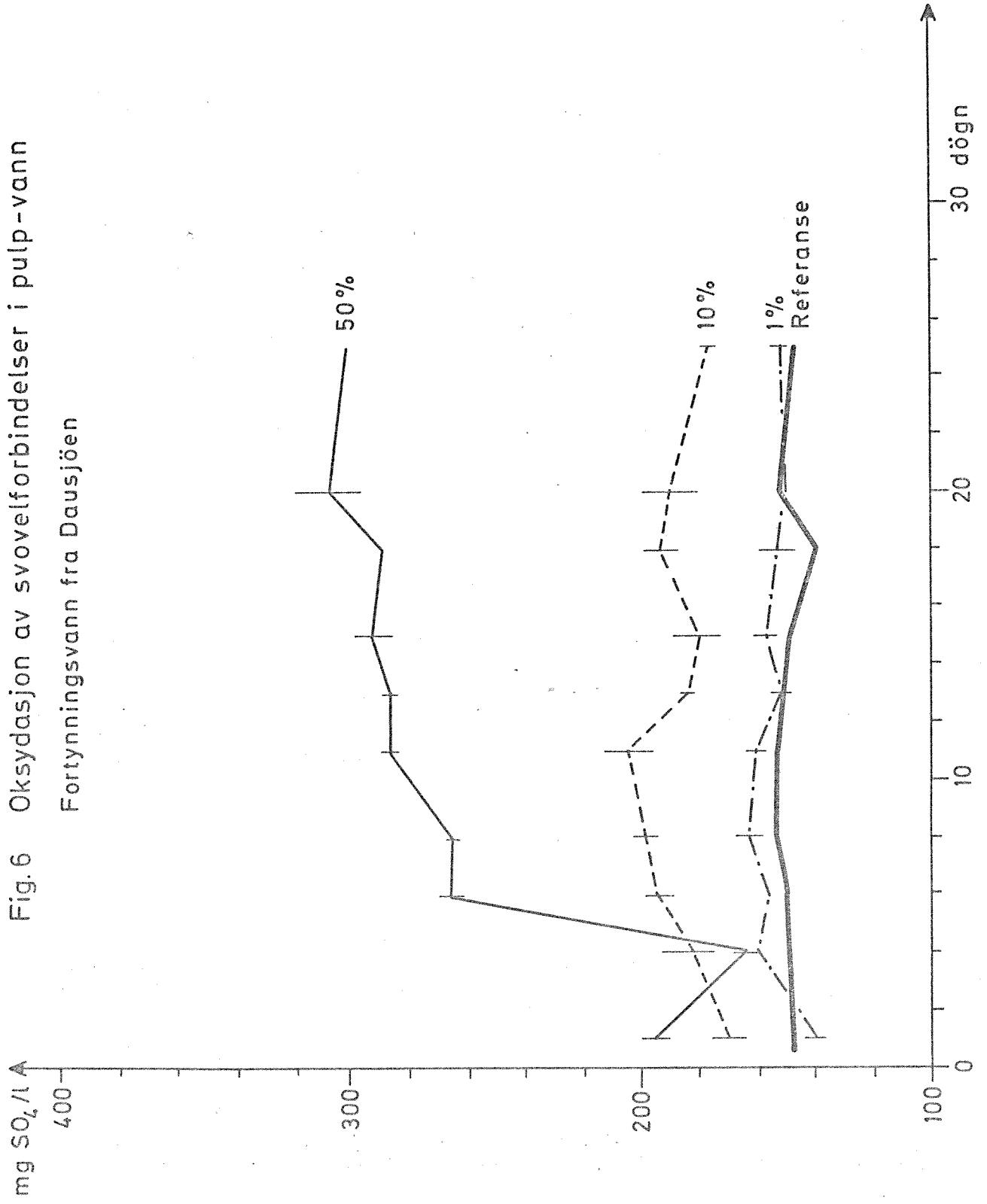


Fig.7 pH som funksjon av tiden
Pulpvann fortynnet med Dausjö-vann

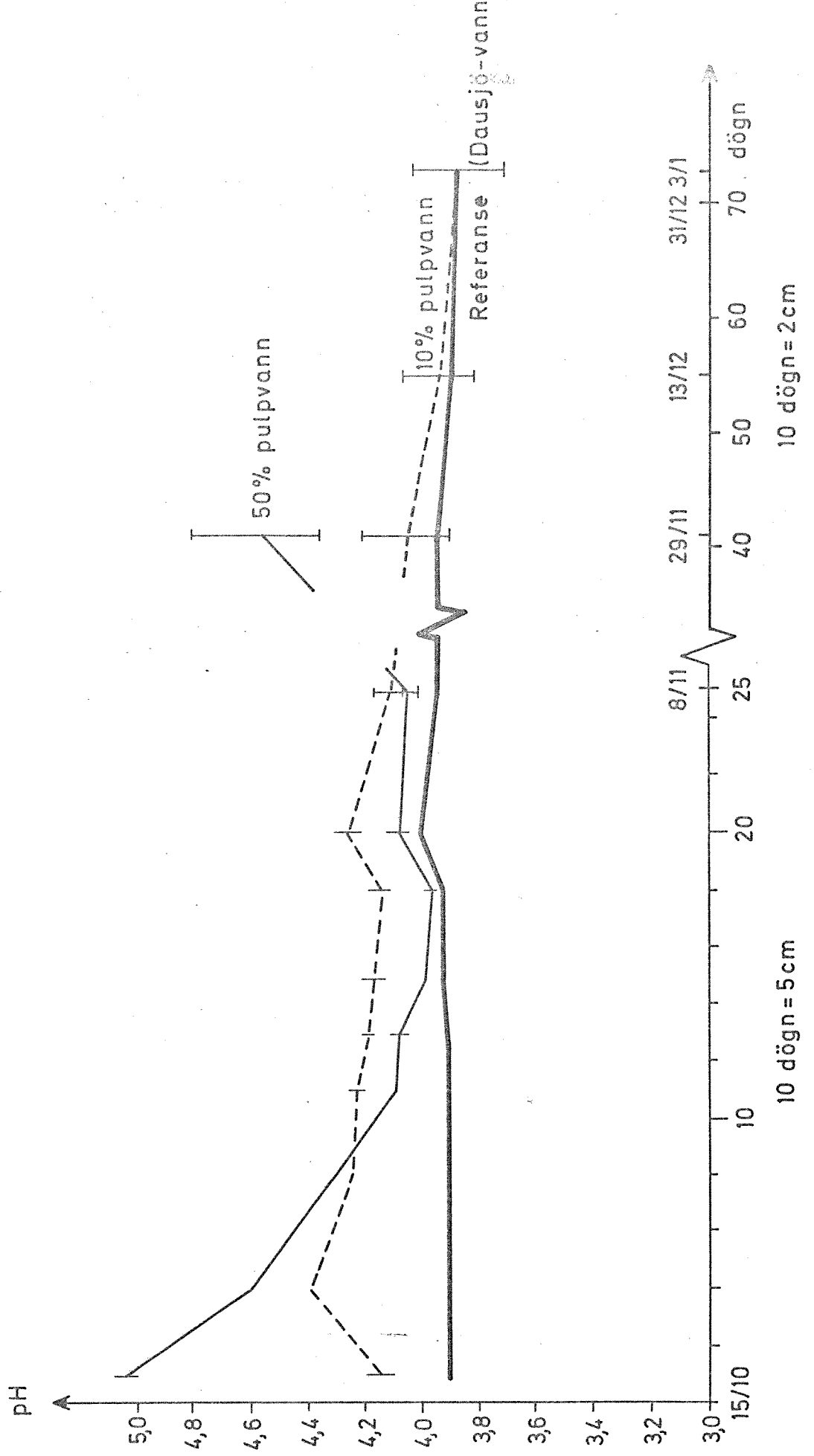


Fig. 8 Skisse av kolbe II

