

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

O - 62042

ALKALIBEHOV FOR AVLØP FRA DAUSJØEN

ELKEM SPIGERVERKET A/S - SKOROVAS GRUBER

27. november 1979

Saksbehandler: Rolf Tore Arnesen

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0-62042
Undernummer: XII
Løpenummer: 1167
Begrenset distribusjon: SPERRET

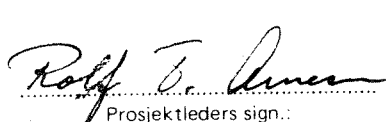
Rapportens tittel: ALKALIBEHOV FOR AVLØP FRA DAUSJØEN. ELKEM-SPIGERVERKET A/S - Skorovas Gruber	Dato: 5. desember 1979
	Prosjektnummer: 0-62042
Forfatter(e): Rolf Tore Arnesen	Faggruppe: SEKIND
	Geografisk område: Nord-Trøndelag
	Antall sider (inkl. bilag):

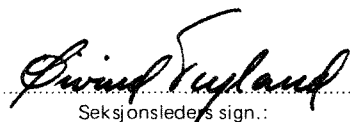
Oppdragsgiver: ELKEM-SPIGERVERKET A/S - Skorovas Gruber	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt: Behov for alkali ved nøytralisasjon av drensvann fra gruveområdet til Dausjøen er vurdert. Det foreligger ikke relevante data fra tidligere. To enkeltprøver fra området er titrert. De viktigste buffersystemer er $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ og $Al^{3+}/Al(OH)_3$. På dette grunnlag er kalkbehovet anslått ut fra eldre analysedata.
--

4 emneord, norske:
1. SURT GRUVEVANN
2. KALKING
3. ALUMINIUM
4. NORD-TRØNDELAG

4 emneord, engelske:
1. ACID MINEWATER
2. LIME TREATMENT
3. ALUMINUM
4. NORD-TRØNDELAG


Prosjektleders sign.:


Seksjonsleders sign.:


Instituttstjefs sign.:

ISBN 82-577-0224-2

1. INNLEDNING

Når virksomheten ved Skorovas Gruber legges ned, er det ventet at den største forurensningstilførsel til Skorovaselva/Grøndalselva vil bli dreinsvannet fra østsiden av Dausjøen. Et mulig tiltak for å hindre skadevirkninger av denne tilførselen er å lede vannet utenom Dausjøen og heve pH ved tilsetning av kalk. Hydroksydslammet som dannes, kan så sedimentere i Store Skorovatn.

Både tekniske løsninger og økonomi er avhengig av den kalkmengden som i så fall må tilsettes. Det er derfor viktig å kunne beregne den på forhånd. Vannkvaliteten i bekken fra Dausjøen er i dag vesensforskjellig fra den som kan ventes når driften stanses, og det har ikke vært mulig å gjøre praktiske forsøk på det aktuelle vannet.

2. EKSISTERENDE DATA

Ved beregningene er data fra stasjon B3 - Utløp Dausjøen - i tidsrommet fra mars 1970 til januar 1976 benyttet. Forholdene i bekken fra Dausjøen var i dette tidsrommet ikke så influert av utslippet fra oppredningsverket som tilfellet er i dag. Det er imidlertid mulig at pH da var noe for høy i forhold til det som kan ventes, og at det beregnede alkalibehov blir noe for lavt. Det har ikke vært mulig å finne noe kvantitativt grunnlag for å anslå hvor stort dette avviket er.

Dataene er samlet i tabell 1.

For å få et bedre inntrykk av hvilke komponenter som har betydning for bufferkapasiteten i vann fra det aktuelle området, ble to vannprøver tatt ut i "Oterbekken" den 19. og 20. oktober i år for nærmere undersøkelser. Figurene 1 og 2 viser titerkurver for de to prøvene. De nødvendige opplysninger om titreringene er gitt i figurene. Kjemiske analysedata for prøvene finnes i tabell 2.

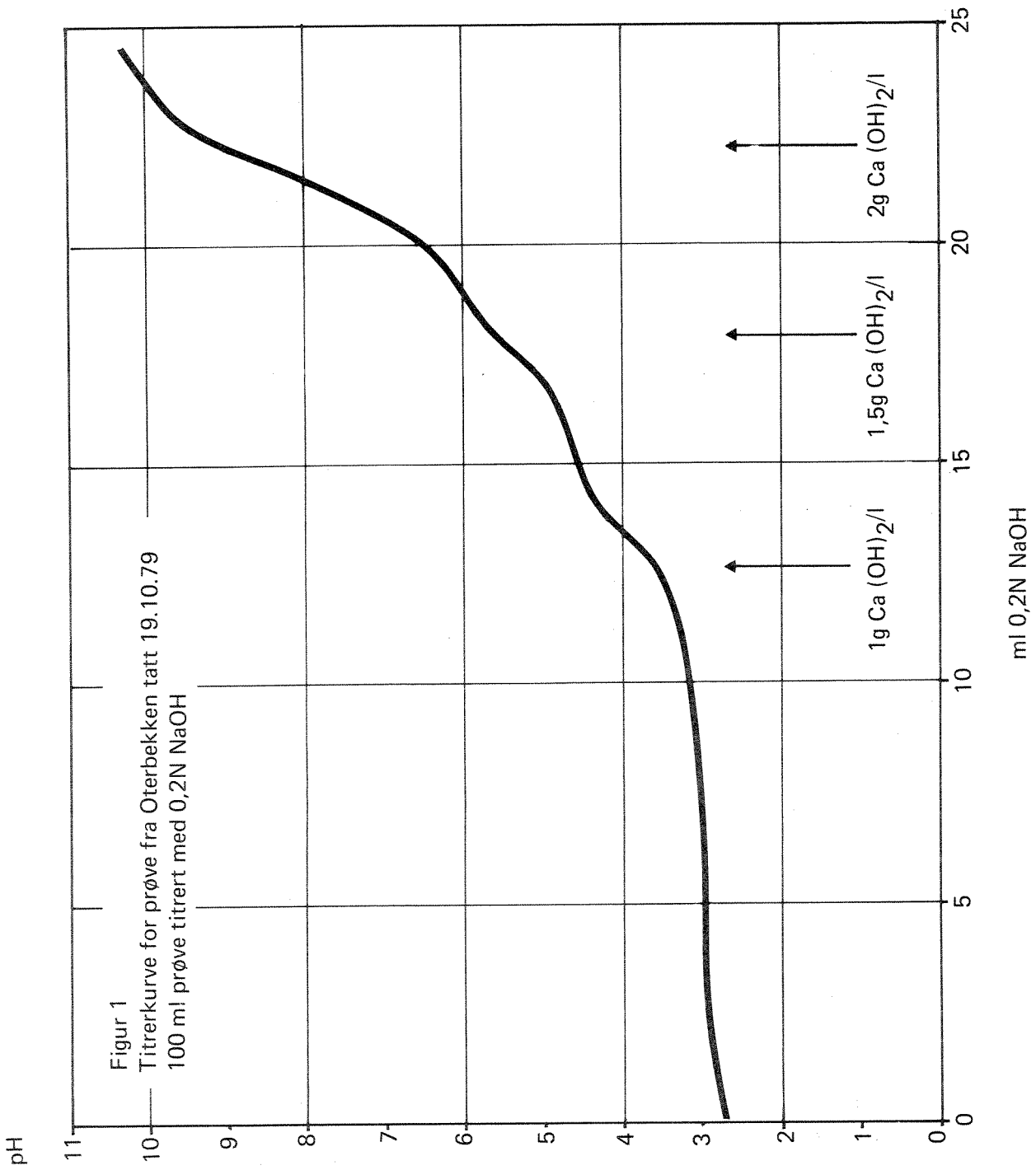
```

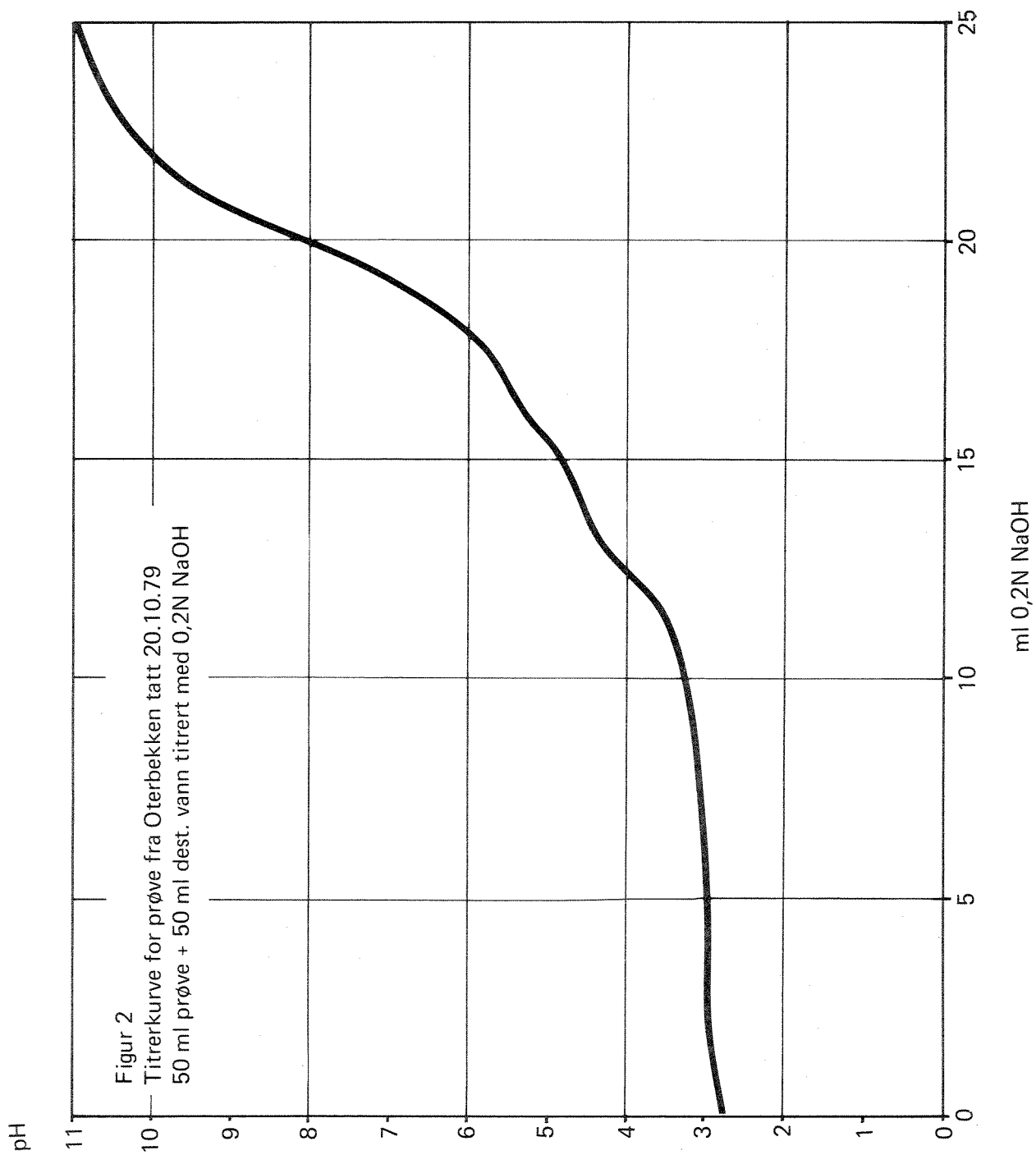
=====
NIVA          *
              *   TABELL NR.: 1
SEKIND        *
=====      *   KJEMISK/FYSISKE ANALYSEDATA.
PROSJEKT:    *
              *
DATO: 15 AUG 79 *
=====
    
```

DATO/OBS.NR.	PH	KOND MIS/CM	TURB FTU	CA MG/L	MG MG/L	S04 MG/L	FE MIK/L	CU MIK/L	ZN MIK/L	VANNF L/S
700324	6.50	346.				164.	20.0	160.	3190.	81.0
700701	4.30	298.				121.	1700.	370.	3610.	133.
700825	4.70	275.				126.	460.	370.	3900.	71.9
701029	5.50	285.	0.010	35.0	5.80	160.	130.	620.	5600.	133.
710310	5.20	435.	0.030	28.5	6.60	150.	30.0	660.	5750.	94.0
710512	3.90	225.	0.120	20.3	2.70	37.0	470.	240.	2300.	1400.
710701	4.10	275.	0.250	24.8	5.50	154.	70.0	440.	3700.	350.
711007	3.70	360.	1.00	24.2	6.00	176.	310.	690.	5750.	1200.
711103	3.70	400.	6.50	18.0	6.30	272.	620.	940.	5900.	752.
720301	4.80					250.	10.0	770.	6500.	80.0
720630	3.80	290.	2.00	22.7	3.89	132.	730.	700.	4000.	285.
721031	4.00	330.	0.700	29.7	5.60	172.	290.	1050.	5500.	142.
730301	3.41	465.	11.0	35.5	8.00	202.	2000.	1780.	8540.	109.
730702	3.69	297.	0.800	20.5	4.48	118.	1600.	1050.	430.	390.
731101	3.70	350.	4.30	27.9	5.72	180.	1300.	1400.	8540.	201.
740206	4.01					170.		1700.	6400.	
740301	3.99		0.350	32.0	6.80	180.	320.	1500.	5700.	125.
740402	4.71		0.450	22.4	6.05	110.	140.	1300.	5500.	94.0
740507	4.22		1.20	28.0	6.05	140.	450.	1500.	5800.	170.
740606	3.80		1.60	20.2	5.53	170.	50.0	1500.	5800.	
740701	3.83		0.980	24.6	4.20	100.	1900.	920.	3700.	
740813	4.03					70.0		900.	3700.	
740901	3.91					93.0		1000.	3800.	
741002	3.93					160.		1200.	3950.	
741104	4.15		1.80	35.9	4.90	120.	360.	1200.	4750.	
741202	4.10					110.		1100.	4100.	
750103	4.23					102.		940.	3400.	343.
750203	4.82					120.		1180.	4200.	
750304	4.70			27.6	5.40	120.	160.	130.	4500.	
750402	4.90					150.		1160.	4400.	
750505	5.00					160.		1060.	4400.	
750602	3.71					130.		990.	3950.	
750702	3.70		3.20	24.2	5.10	140.	1580.	1160.	4750.	
750806	3.59		5.70			130.		970.	3800.	359.
750919	3.59		1.70	22.5		120.	1775.	960.	3900.	
750901	3.58					130.		990.	4120.	
751001	3.29		10.3			150.	6650.	2000.	5600.	
751103	3.49		13.0	25.0	7.00	200.	3050.	1540.	6350.	
751202	4.15		2.10	30.0	5.90	160.	670.	1280.	6000.	131.
760105	4.62		8.50	36.5	5.60	200.	1100.	700.	3350.	130.

```

=====
ANTALL      : 40      14      24      23      22      40      28      40      40      22
MINSTE     : 3.29    225.    0.010  18.0    2.70    37.0    10.0    130.    430.    71.9
STØRSTE    : 6.50    465.    13.0    36.5    8.00    272.    6650.   2000.   8540.   1400.
BREDDF     : 3.21    240.    13.0    18.5    5.30    235.    6640.   1870.   8110.   1328.
GJ.SNITT   : 4.18    331.    3.23    26.8    5.60    146.    998.    1003.   4728.   308.
SID.AVVIK  : 0.645   67.1    3.86    5.46    1.13    43.7   1357.    436.   1516.   359.
=====
    
```





Tabell 2. Kjemiske analyseresultater.
To prøver fra Oterbekken.

		Tatt 19.10.79	Tatt 20.10.79
Vannføring	l/s	8,0	3,5
pH		2,62	2,50
Konduktivitet	µS/cm	2850	
Kalsium	mg Ca/l	~110 (5,5)	~160 (8)
Magnesium	mg Mg/l	87,7 (7,3)	153 (12,75)
Aluminium	mg Al/l	80,0 (8,9)	120 (13,3)
Jern	mg Fe/l	660 (35,5)	1365 (73)
Kobber	mg Cu/l	25,5 (0,8)	47,3 (1,5)
Sink	mg Zn/l	92 (2,8)	164 (5,01)
Sulfat	mg SO ₄ /l	2433 (50,7)	5400 (112,5)

Tall i parentes er milliekvivalenter pr. liter.

3. TITRERKURVENE

Det var relativt store forskjeller i konsentrasjonene i de to prøvene som ble titrert, og uten fortykning ble kurvene ganske forskjellige i form. En del jern var tydelig utfelt, og som følge av dette blir summen av ekvivalenter kationer større enn sum anioner (sulfat). Teoretisk skal det være mulig å beregne oppløst jern på grunnlag av løselighetsprodukt og pH. En slik beregning er imidlertid avhengig av en meget nøyaktig pH-måling. I litteraturen er det dessuten angitt forskjellige løselighetsprodukter for Fe(OH)₃, antagelig avhengig av hvilket miljø de er bestemt i. Det er også mulig at noe jern er toverdigg før titreringen startet. I så fall blir også bidraget av jern i ionebalansen for høyt.

Titreerkurven for prøve I (19.10.79) viser et tydelig ekvivalenspunkt ved pH ~ 4,0 og et titrervolum på 13,6 ml 0,2 N NaOH. Det er nærliggende å anta at dette svarer til prøvens innhold av oppløst jern: 508 mg/l eller 27,2 milliekvivalenter/l.

Benyttes denne verdien til beregning av ionebalansen, er det god overensstemmelse mellom summen av anioner og kationer.

Dette tyder på at det ikke er "fri syre" tilstede i prøven, og at det samlede alkalibehov i hovedsak forbrukes til utfelling av metaller. Det relativt store aluminiuminnholdet fører til et forbruk av alkali ved utfelling i området fra ca. 4,0 til ca. 5,5, og avstanden mellom de to ekvivalenspunkter i dette området er 4,5 ml 0,2 N NaOH. Omregnet til aluminium tilsvarer dette 81 mg/l, noe som gir god overensstemmelse med analyseresultatet. Den videre tolkning av titerkurven er vanskelig, men kobber- og sinkinnholdet skal representere et titrervolum på ca. 2 ml.

Prøve II (20.10.79) hadde vesentlig høyere konsentrasjoner av de fleste komponenter, og titerkurven fikk en tilsvarende langstrakt form. Etter en innledende titrering med 0,2 N NaOH ble prøven av praktiske grunner fortynnet 1:1 med destillert vann.

Også denne prøven viste et tydelig ekvivalenspunkt ved pH ~ 4,0 med et titrervolum på 12,6 ml 0,2 N NaOH i fortynnet prøve. Det er antatt at dette tilsvarer prøvens innhold av oppløst jern som gir 940 mg Fe/l eller 50,4 milliekvivalenter/l.

Ekvivalenspunktet mellom pH 5 og 6 er dårligere definert i denne titerkurven, men titrervolumet som antas å skyldes utfelling av aluminium, er ca. 3,4 ml i fortynnet prøve. Dette tilsvarer 122 mg Al/l, som stemmer godt med det kjemiske analyseresultatet.

Tungmetallene kobber og sink vil representere et titrervolum på ca. 1,5 ml i fortynnet prøve.

Ionebalansen for prøve II viser at sulfat er ca. 20 % høyere enn summen av analyserte kationer. Dette må anses som tilfredsstillende med de anvendte metoder. Det er dessuten sett bort fra tilskuddet fra f.eks. natrium og kalium, selv om dette på grunnlag av orienterende analyser synes å være beskjedent.

3. VURDERING AV RESULTATENE

Undersøkelsen av de to prøvene fra Oterbekken viser at alkalibehovet for nøytralisering av vann fra gruveområdet ved Dausjøen skyldes vannets innhold av metaller, i første rekke jern og aluminium. Det synes likeledes klart at praktisk talt alt jern er utfelt ved pH-verdier noe over 4,0, og allerede ved 3,5 er innholdet av oppløst jern så lavt at det har liten innflytelse på bufferkapasiteten.

pH i utløp fra Dausjøen (tabell 1) lå gjennomgående omkring 4,0 og var sjelden så lav som 3,5. Dette betyr at vannet inneholdt lite oppløst jern, og at hovedmengden av vannets bufferkapasitet skyldes aluminium.

Beregning av alkalibehovet for å heve pH til ca. 5,5-6,0 er derfor avhengig av at aluminiuminnholdet kan bestemmes. Betydningen av aluminiuminnhold i vann fra gruveområder har ikke vært kjent tidligere, og analyser på aluminium er ikke utført. På de to prøvene som er tatt i Oterbekken, stemmer balansen mellom anioner og kationer relativt godt, og det er grunn til å tro at alle ioner som er av betydning i denne sammenheng, er kommet med. Aluminium bør derfor kunne beregnes ved differens når de øvrige ioner er bestemt.

4. BEREGNING AV ALKALIBEHOV VED pH-HEVING I BEKKEN FRA DAUSJØEN

Vannet i bekken fra Dausjøen er betydelig mer fortynnet enn det i Oterbekken. Beregning av aluminiumkonsentrasjonen er derfor beheftet med større usikkerhet. Tabell 3 viser pH og beregnede aluminiumkonsentrasjoner for prøver der det var tilstrekkelig data i tiden mars 1970 til januar 1976. Disse prøvene er ikke jevnt fordelt over året, og det er vanskelig å vurdere om de er representative. Tabellen viser at det er store utslag i den beregnede aluminiumkonsentrasjonen. Fordi vi ikke har grunnlag for å vurdere representativitet av data i tabell 3, og fordi beregningene er sterkt influert av analysefeil, er det ikke gjort noen statistiske beregninger av variasjonsområde eller signifikansnivå for middelerdi etc. Resultatene er imidlertid ikke urimelige i relasjon til de verdier som ble målt i Oterbekken.

Dessuten er variasjonene rimelige bortsett fra for noen få prøver. Middelveiden for aluminiumkonsentrasjon angitt i tabell 3 er derfor brukt for det videre anslag av alkalibehov.

Tabell 3. Beregnet aluminiumkonsentrasjon ved B3, Utløp Dausjøen.
(Beregnet på grunnlag av ionebalanse.)

Dato	pH	Aluminium	
		mg Al/l	milliekv./l
70.10.29	5,5	8,1	0,9
71.03.10	5,2	8,6	1,0
71.07.01	4,1	12,5	1,4
71.10.07	3,7	15,9	1,8
71.11.03	3,7	36,3	4,0
72.06.30	3,8	10,4	1,2
72.10.31	4,0	12,9	1,4
73.03.01	3,4	13,0	1,4
73.07.02	3,7	9,2	1,0
73.11.01	3,7	14,2	1,5
74.03.01	4,0	12,2	1,4
74.04.02	4,7	4,1	0,5
74.05.07	4,2	7,1	0,8
74.06.06	3,8	16,6	1,8
74.07.01	3,8	3,2	0,4
74.11.04	4,2	1,0	0,1
75.03.04	4,7	4,7	0,5
75.07.02	3,7	9,9	1,1
75.11.03	3,5	18,8	2,1
75.12.02	4,2	10,1	1,1
76.01.05	4,6	15,8	1,8
	Middel	11,6	1,29

Omregnet til brent kalk svarer 1,29 milliekvivalenter pr. liter teoretisk til 36 mg CaO/l. Med en midlere årlig vannføring på 100 l/s tilsvarer dette:

$$\frac{36 \cdot 0,1 \cdot 8640 \cdot 365}{1000 \cdot 1000} = \underline{\underline{114 \text{ tonn/år}}}$$

Dette antas å heve pH i bekken fra Dausjøen til mellom 5,5 og 6,0. Dersom pH skal heves slik at også kobber og sink felles effektivt, bør alkalienslaget økes med ca. 10 % til 125 tonn CaO pr. år.

De nevnte tall er teoretiske verdier. I praksis må forbruket settes noe høyere. Forskjellen mellom praktisk og teoretisk kalkbehov kan ikke beregnes generelt, fordi det avhenger av kalk-kvalitet, innblanding og vannets innhold av ioner. I forbindelse med titerforsøkene ble det også gjort forsøk med tilsetning av hydratkalk fra Mjøndalen kalkverk.

De tilsatte kalkmengder og de tilsvarende punkter på titerkurven er avmerket i figur 1. I middel gir hydratkalken en effektivitet på knapt 90 %, eller ca. 24 milliekvivalenter base pr. gram, tilsvarende ca. 32 milliekvivalenter pr. gram CaO. Under laboratorieforsøkene var forholdene tilnærmet ideelle, og det er grunn til å regne med dårligere effekt i teknisk skala.

For å få størst mulig effekt av kalking er det viktig at kalken brukes på et mest mulig forurenset vann, og at dette vannet siden blandes med mindre forurenset vann. Man vil derved oppnå at skadelige tungmetaller som kobber og sink felles og innesluttet i hydroksyder av jern og aluminium.

5. KONKLUSJON OG SAMMENDRAG

Det er gjort forsøk på å beregne alkalibehovet for å heve pH i bekken fra Dausjøen etter at utslippene fra oppredningsverket opphører.

Situasjonen i bekken vil da bli slik at ingen av de data som til nå er samlet inn, er representative. Data som er brukt ved beregningene, er samlet inn da oppredningsverket hadde utslipp av avgang uten kjemikalietilsetning av betydning. Utslipet kan ha hevet pH i bekken, men det er vanskelig å kvantifisere dette.

Undersøkelser som er utført på prøver fra det aktuelle området, viser at aluminiuminnholdet vil ha avgjørende betydning for alkaliforbruket. Det antas at en nøytralisasjon må minst føres så langt at aluminium er kvantitativt utfelt. Dette er anslått til å kreve teoretisk 114 tonn CaO/år og resulterer i en pH mellom 5,5 og 6,0.

Ønskes det i tillegg å heve pH til ca. 7-8, må også tungmetallene kobber og sink felles ut, og kalkforbruket øker med minst 10 %.

Teoretiske kalkforbruk er mindre enn det som må regnes ved praktisk drift. Ved laboratorieforsøk viste det seg at hydratkalk hadde en effekt på knapt 90 % av teoretisk verdi.