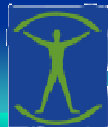


Efterbehandling av historiskt gruvavfall med alkaliska restprodukter?

Lotta Sartz^{a,b} och Mattias Bäckström^b

^aBergskraft, Ljusnarsbergs kommun

^bMTM-centrum, Örebro universitet



Bergskraft

- EU mål 2 finansierat projekt
- Start 2004/2005
- Målsättning att gjuta nytt liv i regionens bergsbruk
- Stimulera utveckling, skapa tillväxt och generera arbetstillfällen inom gruv- och mineralrelaterade branscher



Tre områden

- Utveckling och förnyelse av bergsbruket; ny prospektering, borrhärnearkiv
- Mötesplats och centrum för bergsbruket i Bergslagsregionen
- Utveckling av miljöteknik för efterbehandling av förorenade gruvområden



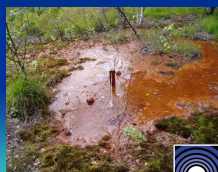
Efterbehandling - metodik

- En bäst tillämpad – ”inte bäst, men bra nog för syftet” metod
- Metoden utarbetas genom forskning och tillämpning i samarbete med Örebro universitet
- Regional koppling via den mellan ca 1630 och 1975, i perioder, brutna Ljusnarsbergs sulfidmalmsgruva i Kopparberg.



Efterbehandling - vad är det som ska efterbehandlas?

- Drygt 500 gamla deponier och upplag för malmrester, varp eller anrikningssand



Gruvdrift - gruvavfall

- Historiskt sett viktig industri i Sverige
- Skillnad på avfall som genereras idag jämfört med för 500 år sedan
- Avfall idag
 - Bra sorteringsmöjligheter
 - Tas om hand direkt
- Avfall historiskt
 - Sämre sorteringsmöjligheter - högre halter
 - Ofta hög vittringsgrad



Historiskt gruvavfall - miljöproblem

- Miljöproblem som förknippas med historiskt sulfidrikt gruvavfall
 - Surt lakvatten
 - Höga metallhalter (Cu, Zn, Pb, Cd)
- Detta orsakas i huvudsak av pyritoxidation
 - pH sjunker och metallernas mobilitet ökar



Kemiska processer - vittring

- Processerna som sker då gruvavfall kommer i kontakt med luftens syre kännetecknas av vittring av pyrit (FeS_2)
 - $2\text{FeS}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{2+}$ (1)
 - Under oxiderande förhållanden oxideras det tvåvärd järnet från ekvation 1 till trevärt järn enligt ekvation 2
 - $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2)
- Det bildade trevärd järnet faller ut som järnhydroxider vid tillgång på vatten och syre
 - Dessa faser sänker pH ytterligare, men kan sänka halterna av metaller genom sorption och medfällning



- För att stoppa vittringen krävs alltså att minska/utesluta tillgången på syre och infiltrerat vatten
 - Detta stämmer för nyproducerat, ovittrat avfall
- För de gamla, redan vittrade gruvavfallsupplagen räcker dock inte detta
 - Innehåller redan så mycket vittrat material att järnets autokatalys driver pyritvittringen vidare, även i frånvaro av syre
 - $\text{FeS}_2(\text{s}) + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$
- Med historiskt gruvavfall krävs därför ytterligare åtgärder
 - Reaktiva material
 - pH-höjande
 - metallimmobiliserande



Gamla gruvområden – Svensk kulturhistoria

- Viktig aspekt är de kulturhistoriska värdena som dessa områden uppbringar
- Inte sällan som vandringsstigar och turiststråk är anlagda i anslutning till gamla gruvområden
- Att gräva bort/forsla undan dessa stora massor vore varken lämpligt sett ur detta perspektiv, ej heller ur ekonomisk synvinkel



Efterbehandlingsens utformning – viktiga parametrar (krav)

- Reaktiva material
 - Materialtillgång
 - Verka neutraliserande på gruvavfall och lakvatten från gruvavfall
 - Måste finnas i tillräckligt stora mängder
- Ekonomi
- Kulturmiljö
 - In situ
 - Istället för att gräva upp och forsla bort; använda material och metoder som gör att avfallet kan behandlas på plats



Material och metoder som skulle kunna uppfylla dessa krav

- Från massatillverkning
 - Mesakalk
 - Flygaska
 - Grönlut
- Från värmeverk
 - Flygaskor
- Alkaliska, lättillgängliga, genereras stora mängder, billiga, ofta jämn kvalitet



Alkaliska restprodukter som reaktiva tillsatser

- Kretsloppstänkande
 - Dessa restprodukter klassade som avfall
- Skulle kunna återvinnas och nyttiggöras istället för att deponeras



Askor

- Av de askor som produceras vid sulfmassafabrikerna går det mesta till deponi
- Askor som genereras är flygaska och bottenaska; flygaskan är mer homogen och har en liten andel oförbränt material
- Alternativa användningsområden:
 - återföra askan till skogsmark
 - använda som fyllnadsmaterial i vägar
 - neutraliserande/stabiliserande material för efterbehandling av gruvavfall?




Mesakalk och grönlut

- Vid reaktioner i koket mellan lignin, natriumhydroxid och natriumsulfid, Na_2S bildas bl.a. natriumsulfat Na_2SO_4 och natriumkarbonat Na_2CO_3 samt organiska rester (svartlut)
- Indunstad svartlut förs sedan till sodapannan, där de organiska resterna förbränns och natriumsulfatet reduceras till natriumsulfid. I botten på sodapannan får man fast natriumsulfid och natriumkarbonat (grönlut)




- Salterna från sodapannan löses upp och pumpas till "vitlutsberedning"
 - Skiljer bort fasta föroreningar och tillsätter kalk, CaO (bränd kalk). Kalken reagerar med vatten till släckt kalk, Ca(OH)₂. Kalciumjoner reagerar med karbonatjoner från natriumkarbonat och faller ut som kalciumkarbonat.
- Kalciumkarbonaten skiljs från resten av lösningen
 - som nu utgör vitlut, dvs. natriumhydroxid och natriumsulfid i lösning, och går till kokeriet.
- Kalciumkarbonat (mesa) bränns om och återvinns, men fås i överskott i samband med störningar och haverier



Neutraliserande processer

- Karbonatmineralens påverkan på lakvatten från gruvavfall (neutraliserar den bildade syran)
 - $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ pH>6,3
 - $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{2+}$ pH<5,8
- Askornas neutraliserande verkan
 - $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - Möjlig formation av "hardpans" (ogenomsläppliga)



Möjliga angreppssätt

- Täckning
 - Minska syretillförseln
 - Alkaliskt lakvatten som tränger ned i deponin
- Injekttering
 - De reaktiva tillsatserna kan tillsättas från ovan
 - De alkaliska materialen verkar inuti deponin
- Barriär/filter
 - Renar lakvatten som strömmar ut ur deponin

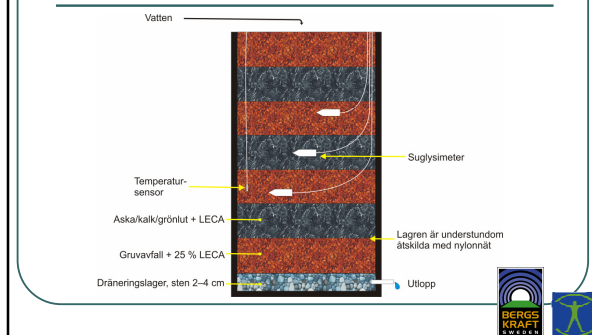


Pågående försök – testfält i Kopparberg

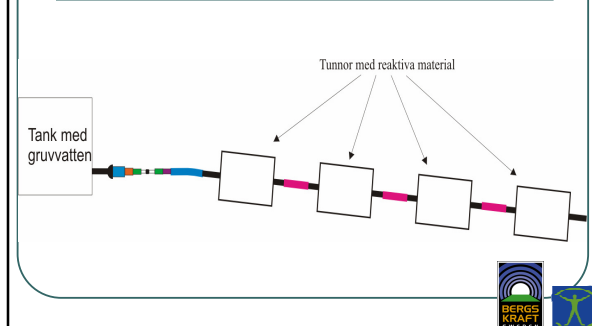
- Pilotskala
- Design
 - Simulerad injektering
 - Gruvavfall lagervis blandat med reaktiva material
 - De reaktiva materialens inverkan på lakvattnet
 - Lakvattenrening
 - Reaktiva material i sektioner
 - Metallfastläggning
 - pH ökar – metallernas mobilitet minskar
 - Metaller fastnar i utfällda järnhydroxider
 - Kombination injektering/reaktiv barriär



Simulerad injektering



Reaktiva barriärer/filtersystem -simulering



Utförda åtgärder med liknande frågeställning

Ervalladeponin, Örebro kommun

- Svavelkisbrytning mellan 1840-1910
- Enligt kommunen utgjorde det 10 000 m² sterila fältet en risk för miljön (1992)
- Mellan 1995 och 2002 täcktes området etappvis med 6 000 ton flygaska (träbränsle; CFB) och 2 000 ton rötslam (kommunens reningsverk)



Ervalladeponin, resultat

- Ytvatten
 - Ökning av
 - pH
 - Ca, K, Na
 - As, Ba, Cr, Cu
 - Minskning av
 - Fe, Co, Ni, Pb, Zn
- Hydraulisk konduktivitet låg ($2 \cdot 5 \cdot 10^{-10}$ m/s)



Bersbo, Åtvidabergs kommun

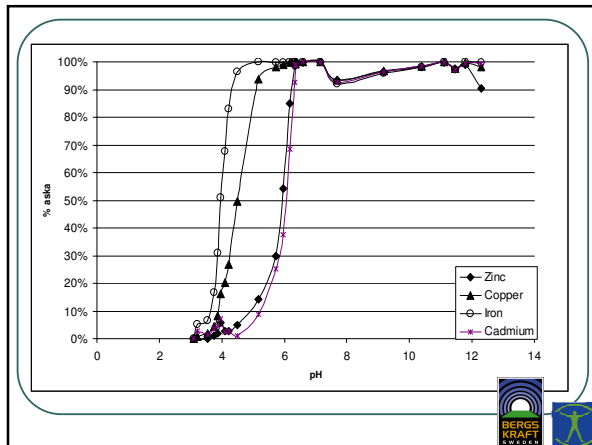
- Kopparbrytningen i Bersbo var en av de största i Sverige och pågick i 500 år, fram till 1920-talet
- Brytningen resulterade i en varpdeponi om ungefär 190 000 m².
- På 1970-talet började man se effekterna av avfallet; i form av höga tungmetallhalter och surt lakvatten nedströms området
- 1987 samlades avfallet ihop i två högar; varav den ena täcktes med lera och morän och den andra med cementstabiliserad kolflygaska (CeFyll)



Bersbo, resultat

- Bättre kvalitet på ytvattnet efter täckningen
- Vittring i avfallet avstannar inte, trots brist på syre
- Huvudsakliga funktionen för täckningen blir att minska lakvattenmängderna från upplagen
- Lera som täckmaterial verkar fungera bättre än cementstabiliserad kolflygaska





Internationella åtgärder och forskning

Injektionering av kolflygaska

Canty, G.A. och Everett, J.W., 2006

Fuel, 85: 2545-2554 (2006)

- Injektionering av 2 000 ton flygaska i underjordisk kolgruva
- Neutralisera den syra som redan producerats samt öka pH och införa alkalinitet i systemet
- Initial kraftig ökning av pH och alkalinitet, minskade gradvis ett halvår och stabiliserades två år efter injektionering
- Minskade metallhalter och förbättrad miljö i omgivningen
- Krävs ytterligare översyn, beständigheten osäker för metoden, eventuellt bra i kombination med annan metod



Reaktiv barriär av flygaska

Komnitsas, K.; Bartzas, G.; Paspaliaris, I., 2006

Environmental Forensics, 7: 219-231, 2006

- Prediktera de processer och reaktioner som sker i askan, då den utsätts för lakvatten från gruvavfall, med hjälp av transportmodellering
- Labstudie parallellt med modelleringen
 - Kolonner packade med reaktivt material
 - Syntetiskt lakvatten
- Modellen överensstämmer väl med de laborativa resultaten
 - Bra hjälpmedel för att beräkna och prediktera reaktiviteter, fastläggningsmekanismer, metallkoncentrationer och barriärens livslängd



Gruvavfall behandlat med restprodukter från massaindustrin

Chtaini, A.; Bellaloui, A.; Ballivy, G., 2001

Water, Air and Soil Pollution, 125: 357-374, 2001

- Fem celler om 12*12 m² vardera utplacerade på gruvområde
- Behandlade med alkaliska restprodukter (mesa) i olika proportioner
 - Fyra celler täckta med 0,8 m lager mesa, en cell ofäckt (kontrollcell)
 - Alkaliska material även injicerade genom nedfräsning i det översta, oxiderade lagret
- Provtagning efter 1 år och 1,5 år
 - pH ökat till runt 7
 - Minskat utläckage av metaller (Cu, Zn, Ni, Mn)



Mesatillsats till oxiderat gruvavfall innan vattentäckning

Catalan, L.J.J. och Kumari, A., 2005

J. Environ. Eng. Sc., 4: 241-256 (2005)

- Försök (labskala) med kolonner packade med mesakalk och oxiderat gruvavfall i olika proportioner, topplager av vatten
 - Minska effekten av sulfidoxidation
- I överliggande vatten och i porvatten från mesa
 - pH svagt alkaliskt
 - Tungmetallhalter under gränsvärden
- I porvatten från det oxiderade gruvavfallet
 - pH lågt
 - Tungmetallhalter höga, trots hundratals porvolym



Slutsats – vad måste vägas in i bedömningen av lämpliga material?

- Karakterisering av materialen
 - Lakbarhet
 - Lakbara halter med tiden
 - Geotekniska egenskaper
 - Reologi
 - Permeabilitet
- Hållbarhet hos metoderna?
 - Hur länge har materialen en neutraliserande effekt?
 - En åtgärd bör antas fungera i tusentals år
- Oönskade/oväntade bieffekter?
 - Ökat läckage av spårelement till följd av förändrat pH eller redox
 - Exempelvis arsenik och barium