IRANIAN MINES AND MINING INDUSTRIES DEVELOPMENT AND RENOVATION ORGANIZATION

سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

بررسی و امکان دستیابی به تکنولوژی تولید جاذب های طبیعی با استفاده از باطله های معدن سرب و روی انگوران به منظور کنترل آلودگی آب و خاک با لحاظ پارامترهای اقتصادی

گزارش نهایی پروژه

شماره قرارداد: 37114

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دکتر امیررضا آزادمهر

خرداد 1400

چکیده

برای کاهش اثرات زیست محیطی ناشی از فعالیت‌های معدن‌کاری، استفاده از باطله‌های معدنی امری مهم و ضروری است که در این پژوهش از سنگهای میزبان(شیست) واقع در منطقه غرب و شمال غرب پیت معدن سرب و روی انگوران که بعنوان باطله معدنی محسوب می شوند به عنوان جاذب برای رفع آلودگی زیست محیطی استفاده شد. براساس آزمایشهای درسیستم بسته و پیوسته(ستونی) مشخص گردید که شیست های معدن انگوران در حالت خام و در کامپوزیت با آلژینات (پایه بیوپلیمری) از قابلیت بالایی در جذب کاتیون های منتخب (سرب، روی، نیکل، کبالت، کادمیم و مس) و آنیون سولفات برخوردار می باشد.در این پروژه سعی شد با استفاده از آلژینات که پایه شیمیایی جلبکهاست بعنوان عامل کامپوزیت کننده برای افزایش کارایی شیستهای خام مورد استفاده قرار گیرد. آزمایشهای مدلهای ایزوترمهای جذبی و سینتیکی نشان داد که حداقل مقدار جذب آلاینده های منتخب برای نمونه شیستهای خام معادل 250 میلی گرم آلاینده بر گرم جاذب می باشد و همچنین حداقل مقدار جذب آلاینده های منتخب برای کامپوزیت شیست- آلژینات معادل 450 میلی گرم بر گرم جاذب بوده است. ماهیت جذب در تمامی جاذبها (شیستهای خام و کامپوزیتها) شیمیایی بوده که دلالت بر عدم واجذبی در $5<pH<9$ وعدم ایجاد پسابهای ثانویه دارد بنابراین نمونه های شیست خام وکامپوزیتهای آن می توان بعنوان جاذب ارزان قیمت زیست محیطی بصورت فیلترهای شیستی که در مقایسه با جاذب های صنعتی مانند رزین ها و کربن فعال (که عموماً گران قیمت هستند) مورد استفاده قرار داد. البته امکان بازیافت جاذبها در شرایط اسیدی (اسید سولفوریک)وجود دارد که دلالت بر استفاده از این جاذبها بعنوان منبع ثانویه استحصال فلزات منتخب است. نتایج بدست آمده از این پروژه تایید کننده آن است که شیستهای خام و کامپوزیتهای شیست- آلژینات به ترتیب پیش ماده مناسبی برای استفاده در دیواره سدهای باطله و ژئوممبرانهای معدنی-آلی طبیعی بشمار می‌روند.

واژه های کلیدی: باطله های معدن انگوران، شیست، آلژنیک، آلاینده های زیست محیطی، مطالعات ایزوترمی و سینتیکی جذب، ستون بستر ثابت

در این پروژه پیش ماده اصلی تهیه جاذبها شیست بوده است که نمونه های شیستها از سنگ میزبان غرب و شمال غربی پیت معدن سرب و روی انگوران ، در ابعاد مختلف (سنگ ،خرده سنگ تا مخلوط نرمه) تهیه شد که محل تمرکز بافت شیستی معدن است . همانطور که در شکل 1 مشاهده می شود از بالادست ،پایین دست، کرانهای باختری و خاوری محدوده ریزش شیستی نمونه برداری انجام شده است. بر پایه ماهیت زمین‌شناسی منطقه، بررسی‌های میدانی، خواص فیزیکی، ظاهری نمونه ها و آنالیزهای XRF، XRD و بررسی مقاطع نازک نمونه های مشخص شد که شیست منطقه دارای کانی های فلدسپار، میکای، کلریت و کوارتز است که با توجه به نسبت درصد SiO_2 به Al_2O_3 ، در سه دسته کلی **A**، **C** و **B** طبقه‌بندی شدند که به ترتیب دارای نسبت درصد SiO_2 به Al_2O_3 بالای 3.5، بین 3 تا 3.5و کمتراز 3 هستند

شکل 1. نمایی از محدوده نمونه برداری از منطقه غرب و شمال غرب معدن

1- جذب آلاینده های منتخب بوسیله شیستهای خام ومطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی فرایندهای جذبی

در این مطالعه قابلیت نمونه شیست‌های **A**، **B** و **C**در جذب کاتیون‌های منتخب (سرب، روی، کادمیم، مس، نیکل و کبالت) و سولفات بطور جداگانه و رقابتی از محلول سنتزی ارزیابی شد.

در بین سه جاذب شیستی توالی ظرفیت جذب بصورت نمونه شیست **B**>نمونه شیست **C**>نمونه شیست **A** بوده است.

همچنین، توالی جذب بر ا ساس میزان ظرفیت جذب کاتیون‌های منتخب برای هر جاذب شی ستی ب صورت زیر می‌باشد:

نمونه شیست **A**: Pb>Cd>Zn>Co>Cu>Ni

نمونه شیست **B**: Pb>Cu>Cd>Zn>Co>Ni

نمونه شیست **C**: Pb>Zn>Cd>Cu>Ni>Co

نتایج مربوط به جذب کاتیون‌های منتخب بر روی جاذب‌های شی ستی **A**، **B** و **C** ن شان می‌دهد شی ست B و کاتیون سرب بیشترین جذب را داشته‌اند. بررسی نتایج همچنین نشان می‌دهد مقدار و درصد جذب کاتیون‌های مختلف یکسان نیست و نتایج کاملا متفاوتی ارائه شده است. مطالعات مدلهای ایزو ترمی و ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب در تمام نمونه ها خودبخودی و غیرهمگن بوده است و سینتیک فرایند شبه مرتبه دوم است که نفوذ ذره ی کنترل کننده سرعت بوده است.

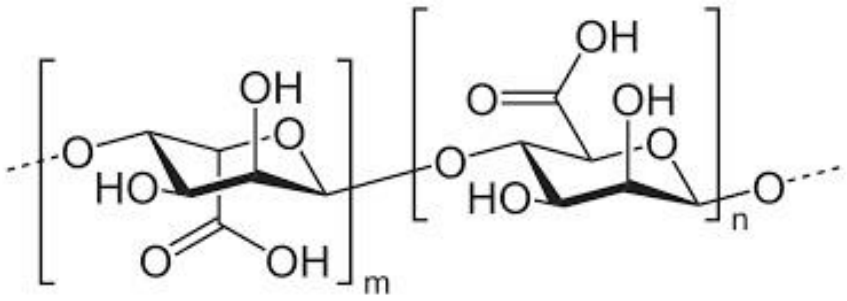
2- سنتز جاذبهای کامپوزیتی شیست-آلژینات و بررسی توانایی آنها در جذب آلاینده های منتخب ومطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی فرایندهای جذبی

طی سال‌های گذ شته ساخت جاذب‌های کامپوزیتی با ظرفیت جذب و ا ستحکام ساختاری بالا از بیوپلیمرهای طبیعی نظیر آلژینات، کیتوسان[1] و لیگنین[2] و مواد معدنی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. در

[1] Chitosan
[2] Lignin

بین این بیوپلیـمرها، آلژیناتیک پلی‌ســاکارید طبیــعی می‌باشد که از جلبــک دریایی تولـید می‌شود و به‌دلیل خاصــیت چند وجهی، کارآیی، قیمت مناســب و غیرتخریب‌پذیر بودن بیشــتر مورد اســتفاده قرار گرفته اســت. به‌طورکلی، ایجاد یک ماتریکس آلژینات بر روی ســطح ترکیبات معدنی منجر به ایجاد خواص اســتثنایی نظیر تراکم زیاد جاذب، مساحت سطح بالا و افزایش ظرفیت جذب می‌شود. بطورکلی، ساخت کامپـوزیت‌های زیستی-معدنی برپایه شــیســت و با اســتفاده از بیوپلیمر آلژنیک یک روش پیشــگامانه در جهت کاهش مخاطرات زیست‌محیطی یون‌های فلزات‌سنگین و آنیون‌ها می‌باشد.

جاذب بیوپلیمری آلژنیک یک کوپلیمر خطی از اتصــال 1 و 4-D-مانورونات (M) و L- گلورونیک (G) (شــکل 2) که پیوندی کوالانســی در یک رشــته یا در یک توده برقرار می‌کنند، بوجود می‌آید و شــامل گروه کربوک سیلاتی ا ست که باعث جذب می شود. در مطالعه حا ضر، کامــــپوزیت‌های **A@Al**، **B@Al**و **C@Al** به‌عنوان جاذب کاتیون‌های سرب، روی، کادمیم، مس، نیکل و کبالت مورد استفاده قرار گرفته اند.



شکل 2. ساختار آلژنیک

اما با ن شاندن آلژینات بر روی نمونه شی ست‌ها علاوه بر اینکه در صد و مقدار جذب برای تمام کاتیون‌ها افزایش یافت، مقادیر جذب و درصد جذب همه کاتیون‌ها تقریباً برابر بوده‌اند. در بین سه جاذب کامپوزیتی توالی ظرفیت جذب هرچند بسیار به هم نزدیک بوده‌اند ولی بصورت کلی کامپوزیت **C@AL**>کامپوزیت **B@AL**>کامپوزیت **A@AL** می باشد.

همچنین، توالی جذب بر اســاس میزان ظرفیت جذب 5 کاتیون منتخب برای هر جاذب کامپوزیتی شــیســت-آلژنیک بصورت زیر می‌باشد؛ هرچند اختلاف بین مقدار جذب کاتیون‌ها بر روی این کامپوزیت‌ها زیاد نیست.

کامپوزیت **A@AL**:Cu>Cd>Ni>Zn>Co

کامپوزیت **B@AL** : Cu>Cd>Zn>Ni>Co

کامپوزیت **C@AL**: Cu>Cd>Zn>Ni>Co

این مقدار در مقایسه با سایر جاذب‌های طبیعی بررسی شده برای جذب این کاتیون‌ها قابل توجه است. با اصلاح سه نمونه شیست به و سیله آلژنیک مقدار جذب به محدوده 35 تا 40میلی گرم بر گرم در حالت جذب رقابتی در سیستم چند مولفه‌ای افزایش یافته است. این افزایش ظرفیت جذب را می‌توان به افزایش گروه‌های عاملی آلژنیک نسبت داد که در میزان LOI در نتایج XRF اثبات شده است. فرآیند اصلاح به‌وسیله آلژنیک باعث تغییر بار سطحی و افزودن گروه‌های متقارن و نامتقارن COO می‌گردد.

با توجه به ماهیت متفاوت شیست ها، رفتار متفاوتی در خصوص جذب ترکیبات مختلف از خود نشان می‌دهند. اما این تفاوت چندان چشم گیر نبوده است. لذا برای آلاینده های موجود می‌توان هر کدام از سه ترکیب را استفاده کرد.

بعد از بررسی مقدار جذب سولفات بر روی کامپوزیت‌های **A@AL**، **B@AL** و **C@AL** مشخص گردید کامپوزیت بیشترین درصد و مقدار جذب را داشته است. و توالی جذب بصورت **C@AL<A@AL<B@AL** بوده است. بطورکلی آلژینات بر سطح شیست‌ها نتایج بسیار جالبی در جذب کاتیون‌ها و سولفات داشته است.

مطابق بررسی‌های ایزو ترمی و سینتیکی انجام شده، فرآیند جذب کاتیون‌های منتخب و سولفات بر کامپوزیت شیست-آلژنیک، به صورت غیرهمگن و چند لایه، با توزیع غیریکنواخت انرژی انجام شده است. همچنین جذب کاتیون های منتخب و سولفات بر جاذب برپایه شیست سنتز شده به صورت شیمیایی بوده است. علاوه بر نتایج مدل ایزوترمی دوبینین-راد شکویچ، مدل سینتیکی انتقال جرم نیز با توجه به تغییرات زیاد ضرایب انتقال جرم غالب بودن جذب شیمیایی را برای کاتیون‌ها و آنیون تأیید می‌کند. مقادیر عرض از مبدا مدل‌های نفوذ درون ذره ای و بوید نشان داد که نفوذ ذره‌ای و نفوذ فیلمی به همراه هم در مکانیسم جذب تاثیر گذار می‌باشند. برای اطمینان از این نتیجه گیری از مدل انتقال جرم استفاده شده است. مدل انتقال جرم نشان داد که در جذب کاتیون‌های منتخب و همچنین سولفات بر جاذب اصلاح شده ضریب نفوذ داخلی بیشتر از نفوذ فیلمی بوده است. با توجه به این نکته که همه ضرایب انتقال جرم واکنش سولفات بیشتر از جذب کاتیون‌های منتخب بوده که تأییدکننده ظرفیت جذب بی شتر و شیمیایی بودن فرآیند جذب، بر این جاذب ا ست.در مطالعات ترمودینامیکی

جذب بر روی هر سه کامپوزیت نشان داده شد که سطح جاذب غیرهمگن است و جذب در چند لایه انجام می شود.

3- بررسی قابلیت جذب آلاینده های منتخب بوسیله شیستهای خام وکامپوزیتهای بیو پلیمری (شیست – آلژینات) در فرایند پیوسته (ستون با بستر جامد)

برای شناسایی رفتار این جاذبها در جریانهای پیوسته، مطالعات جذبی در سیستم ستونی با بستر جامد مطابق شکل شماره 3 انجام شد بطوریکه هر کدام از جاذب های خام A، B و C و جاذب های کامپوزیتی A@Al، B@Al و C@Al برای حذف هر کدام از شش کاتیون بطور جداگانه عملکرد بسیار مناسبی داشتند که نشان دهنده عملکرد مناسب این جاذب ها برای فرایند جذبی پیوسته می باشد. همچنین، مطالعاتی برای حذف آلاینده ها در حضور یکدیگر انجام شد. جاذب کامپوزیتی در سیستم دو ستونی برای حذف کاتیون های مس، روی، نیکل، کبالت و کادمیم در حضور یکدیگر راندمان بالایی از خود نشان داد. همچنین، در سیستم دو ستونی با جاذب های مختلف می توان سولفات را با درصد بالایی حذف نمود.

شکل 3 ستون با بستر ثابت مورد استفاده در این مطالعات

به منظور برر سی توانایی شیستهای خام و کامپوزیتی در جذب آلاینده ها از پسابهای صنعتی، شش نمونه از پسابهای صنعتی منطقه(مطابق شکل شماره 4) انتخاب و قابلیت جاذبها در رفع آلاینده ها در فرایند پیوسته مورد مطالعه قرار گرفت . نتایج آزمایشهای جذبی و مطالعات مدلهای سینتیکی در فرایند پیوسته نشان داد که شیستهای خام و کامپوزیتی عملکرد مناسبی برای حذف فلزات سنگین و سولفات داشتند. بنابراین، جاذب های خام و کامپوزیتی را می توان با موفقیت برای حذف این آلاینده ها در مقیاس های بزرگتر بکار برد.

شکل 4. اجرای ستون آزمایشگاهی در مجتمه سرب و روی انگوران

4- مزایا و معایب باطله های شیستی و کامپوزیت های شیست – آلژینات در رفع آلودگی های زیست محیطی

مهمترین مزیت باطله های زیستی و کامپوزیت های بیوپلیمری آنها، مناسب بودن آنها برای جذب کاتیون ها بخصوص سرب، کادمیم، روی، نیکل، کبالت، مس، منگنز و آنیون سولفات می باشد. باطله های خام شیستی برای TDS زیر 3000 ppm و کامپوزیت های شیستی-آلژینات برای TDS بیشتر از 3000 ppm مناسب می باشد.

اما مهمترین معایب باطله های خام شیستی بعنوان جاذب برای TDS بالای 3000 ppm، تشکیل ژل سیلیسی(منظور تشکیل ترکیبات هیدروکسیل سیلیسی فلزی است که ته نشینی آن براحتی امکان پذیر نیست) در کانی های سیلیکاتی است که عموما در محیطهای قلیایی امکان کنترل آن بهتر است. لذا همواره تنظیم درصد کربنات در ساختار شیست الزامی است.

همچنین، نقطه ضعف اصلی باطله های شیستی و کامپوزیت های بیوپلیمری آنها، نامناسب بودن آنها برای TDS بالای 1000 ppm و به ویژه برای آب های شور و عدم توانایی بالا در حذف آنیون هایی نظیر Cl^- و آرسنات است. البته کامپوزیت های شیست-آلژینات برای Cl^- زیر 100 ppm و آرسنات زیر 2 ppm مناسب می باشد.

5- کاربردهای زیست محیطی باطله های شیستی برای رفع آلودگی های زیست محیطی منطقه انگوران

الف) جاذب سطحی

جاذب بسیار مناسب برای استفاده در سامانه های فیلتری برای رفع آلودگی از پساب های معدنی، آب های سطحی و زیرزمینی با $pH> 7$ و $TDS < 3000$ ppm است.

اندازه ذرات جاذب، میزان فشردگی جاذب در فیلتر، مقدار جاذب و تنظیم دبی جریان کاملا به مقدار آلودگی و TDS محلول وابسته است. در پیوست اول طراحی مفهومی بر این اساس ارائه شده است.

ب) بستر مناسب برای عبور جریان پساب ها و آب های سطحی روان

با پوشش سطحی کف کانال های عبور پساب ها و آب های سطحی، امکان جذب کاتیون ها و سولفات میسر می باشد. دو پارامتر مهم برای بدست آوردن شرایط بهینه فرایند، اندازه ذرات شیست و ضخامت لایه شیست می باشد

که به غلظت آلاینده، ماهیت آنها و دبی جریان بستگی دارد. مسلماً، درصد مناسب میزان کربنات موجود در شیست در افزایش راندمان مهم است.

لازم به ذکر است استفاده از شیست های خام بعنوان خام و یا بستر کانال های انتقال پساب و آب های سطحی باعث می شود که باطله شیستی تبدیل به ترکیبات میزبان فلزاتی همچون روی، نیکل، کبالت و منگنز شود که قابلیت استحصال فلز را دارند.

ج) دیواره سدهای باطله و دمپ های باطله

چیدمان درست دیواره های سدهای باطله و دمپ های باطله معادن منطقه انگوران نسبت به ماهیت پساب ها و باطله های قرار گرفته در آنها و همچنین باید نسبت به تنظیم درصد کربنات موجود در شیست و اندازه ذرات آنها توجه داشت.

مسلماً برعکس سامانه های فیلتری، تمامی اندازه ذرات شیست ها در حد زیر 75 میکرون نیست، بلکه بایستی متناسب با نحوه قرار گرفتن آنها در دیواره سد باشد؛ بطوری که ذرات زیر 150 میکرون در سطح دیواره داخلی قرار بگیرند که نسبت به نفوذ آب و رطوبت مقاوم هستند. اندازه ذرات در دیواره خارجی، در حد سانتی متر و در دیواره میانی در حد متر باشند. البته تنظیم شیب دیواره و ارتفاع آنها علاوه بر حجم، به رطوبت دمپ باطله و ماهیت پسابها در سدهای باطله بستگی دارد.

6- کاربردهای زیست محیطی کامپوزیت های شیست-آلژینات

الف) پیش ماده مناسب برای تولید ژئوممبران های معدنی- آلی

با توجه به خصوصیات کامپوزیت های شیست-آلژینات که توانایی قابل توجهی در حذف فلزات سنگین دارند، لذا این کامپوزیت ها قابلیت استفاده بعنوان پیش ماده اصلی برای تهیه ژئوممبران ها دارند. که این ممبران ها کاربرد گسترده ای در کف سازی سد باطله و دمپ های باطله دارند.

برای تهیه ژئوممبران های پایه کامپوزیت های بیوپلیمری به دو پارامتر نسبت آلژینات به شیست و اندازه ضخامت ممبران توجه داشت که این دو پارامتر به مقدار باطله، پساب ها و ماهیت آنها وابسته هستند. یکی از مهمترین مزایای این ترکیبات، سازگاری با محیط زیست است که در مقایسه با ممبران های پلیمری ارزش بیشتری دارند.

ب) جاذب مناسب برای پساب های صنعتی

توانایی بالای کامپوزیت های شیست-آلژینات در حذف فلزات سنگین از محلول های با TDS در حد ppm 8000 و همچنین واجذب بسیار کم آنها باعث شده است که کاندید بسیار مناسبی برای استفاده بعنوان جاذب در سامانه های فیلتری برای پساب های صنعتی با آلودگی بالا هستند. ماهیت آلاینده ها، غلظت آنها و دبی جریان، تعیین کننده مقدار جاذب و اندازه ستون هستند. این جاذب ها بعد از اشباع شدن، بعنوان میزبان فلزات سنگین برای فرایندهای استخراجی بسیار مناسب هستند.

پیشنهادات

1- با توجه به مطالعات انجام شده در این پروژه، جاذب شیست-آلژینیک را می توان بعنوان پیش ماده در فیلترهای شیستی و ژئوممبران ها ا ستفاده کرد. دو نوع فیلتر شیستی تند و کند از رایج ترین فیلرها برای تصفیه پساب هستند. فیلتر شیستی تند دارای هزینه سرمایه گذاری اولیه بالاتری نسبت به فیلتر شیستی کند می باشد ولی هزینه عملیاتی آن بسیار پایین تر است. با استفاده از فیلتر شیستی تند می توان حجم بسیار بالایی از پساب را تصفیه نمود.

2- ژئوممبران های عایق مناسبی برای سدهای باطله هستند که کاربرد خیلی زیادی در صنایع معدنی دارند. با توجه به عملکرد مناسب شیست-آلژینیک برای تصفیه پساب، از این ماده می توان برای تولید ژئوممبران استفاده کرد. کامپوزیت شیست-آلژینیک می تواند بعنوان پیش ماده مناسب برای تولید بیوژئوممبران بکار برده شود که این این پیش ماده می تواند با نسبت های 10 به 90، 20 به 80 و 30 به 70 درصد از آلژینیک و شیست (بسته به نوع آلودگی موجود در پساب) برای ژئوممبران ها بکار برده شود. از مزایای این ژئوممبران ها، می توان به معدن بودن آنها، سهل الوصول بودن آنها، نفوذپذیری پایین و کمترین آلودگی زیست محیطی اشاره کرد. برخلاف ژئوممبران های پلیمری، این نوع ژئوممبران ها در سطح مربوطه ریخته و توسط کوبیدن، عایق مورد نظر را تولید می کنند. این نوع ژئوممبران ها دارای قیمت بالاتری از سدهای خاکی هستند ولی از ژئوممبران های آلی ارزان ترند.

3- تصفیه بیولوژیکی یکی از روش های استاندارد و قابل قبول در سطح جهان است که در جهت استفاده مجدد و بازیافت پساب های صنعتی از آن استفاده می شود. ثابت شده است که جلبک ها دارای قابلیت خوبی برای حذف آلاینده ها مخصوصا کاتیون ها هستند. با توجه به موقعیت جغرافیایی و شرایط آب و هوایی مجتمع انگوران، باید جلبک مناسبی برای رشد را انتخاب کرد. از طرفی باید دارای کارایی مناسبی

برای حذف آلاینده های موجود در پساب منطقه انگوران را داشته باشد. جلبک های مختلفی را می توان برای این فرایند بکار برد. از میان آنها، جلبک های اسپرولینا، کلامیدوموناس رینهاردی (Chlamydomonas reinhardtii) و الوا (Ulva) برای منطقه انگوران مناسب هستند، زیرا تا حدودی با شرایط آب و هوایی منطقه مطابقت دارد. دلیل دیگر انتخاب این بیوجاذب ها، قابلیت خیلی خوب این جاذب ها برای حذف آلاینده های موجود در پساب منطقه انگوران بخصوص فلز روی می باشد.