

ارزیابی پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های زغال‌شویی: مطالعه موردی کارخانه زغال‌شویی شمال شرق دامغان

نجمه محمدی^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۲*}، افشین قشلاقی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲. دانشیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۳. استادیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۵

چکیده

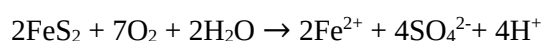
زهاب اسیدی معدن یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با معدنکاری و از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشد که بر اثر اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت تولید می‌شود. در این پژوهش، پتانسیل تولید اسید باطله‌های کارخانه زغال‌شویی مهماندوست واقع در شمال شرق دامغان مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور، مطالعات کانی‌شناسی، ژئوشیمیایی و آزمون‌های استاتیک بر روی ۷ نمونه معرف انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که باطله‌های زغال‌شویی نسبت به عناصر مس و منگنز بدون غنی‌شدگی، نسبت به نیکل و کبالت دارای غنی‌شدگی متوسط، نسبت به کروم، روی و آنتیموان دارای غنی‌شدگی قابل ملاحظه، نسبت به کادمیم و آرسنیک و سرب دارای غنی‌شدگی شدید و نسبت به سرب و مولیبدن دارای غنی‌شدگی بسیار شدید هستند. کانی‌های موجود در باطله‌ها شامل کوارتز، موسکویت، کلینوکلر، کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت، کلسیت و پیریت می‌باشد. در بیشتر باطله‌های مورد مطالعه، pH گل اشباع کمتر از ۳ و هدایت الکتریکی گل اشباع بیشتر از ۲۰۰۰ میکروموس بر سانتی‌متر می‌باشد و پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP) کمتر از ۲۰- است. همچنین در بیشتر نمونه‌ها پتانسیل تولید اسید خالص (NAPP) مثبت است و نسبت پتانسیل خنثی‌سازی (NPR) کمتر از ۱ می‌باشد. pH تشکیل اسید خالص (NAG pH) این نمونه‌ها کمتر از ۴/۵ و نسبت ظرفیت خنثی‌سازی اسید به حداکثر پتانسیل تولید اسید (ANC/MPA) کمتر از ۱ است. با توجه به نتایج آزمون‌های استاتیک، احتمال تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های مورد مطالعه وجود دارد، بنابراین اعمال تمهیدات مدیریتی به منظور کنترل تولید اسید در منطقه ضروری است.

کلید واژه‌ها: آلودگی، باطله زغال‌شویی، زهاب اسیدی معدن، مهماندوست.

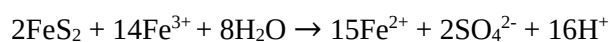
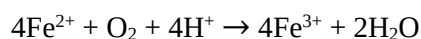
مقدمه

زغال‌سنگ از مهم‌ترین سوخت‌های فسیلی می‌باشد که دارای مصارف گوناگون صنعتی و خانگی بوده و به عنوان دومین سوخت فسیلی پس از نفت، از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. زغال‌سنگ استخراج شده از معادن به دلیل داشتن عناصر مزاحم و ترکیبات معدنی، به ویژه گوگرد، نیاز به فرآوری دارد. حضور گوگرد موجب افزایش وزن و کاهش قیمت زغال‌سنگ شده و از انرژی حرارتی آن می‌کاهد. بنابراین در کارخانه‌های زغال‌شویی جهت خارج کردن ترکیبات زائد، زغال‌سنگ را تحت عملیات شستشو قرار می‌دهند. باطله‌های حاصل از فرآیند شستشوی زغال‌سنگ^۱ از مهم‌ترین منابع تولید زهاب اسیدی معدن^۲ می‌باشد که یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با معدن‌کاری و فرآوری مواد معدنی است و اثرات بسیار سوئی بر محیط زیست دارد (Ravengai et al., 2014; Mafra et al., 2022) که ناشی از ویژگی‌هایی همچون کم بودن میزان pH، زیاد بودن غلظت یون‌های فلزی به ویژه آهن، آلومینیم، منگنز، کادمیم، مس، سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان و جیوه، زیاد بودن غلظت سولفات، شوری زیاد، و رسوب‌گذاری هیدروکسیدهای فلزی مخصوصاً هیدروکسید آهن و آلومینیم است (Banks and Banks, 2001; Li et al., 2023; Ren et al., 2023). بنابراین زهاب اسیدی معدن از مهم‌ترین منابع آلاینده آب‌های زیرزمینی و سطحی و همچنین خاک است (Luo et al., 2024) و اثرات فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و اکولوژیکی زیست‌محیطی طولانی مدت بر روی بخش‌های مختلف محیط زیست و زندگی جانداران دارد (Méndez-Ortiz et al., 2007; Ravengai et al., 2014; Yang et al., 2023). زهاب اسیدی بر اثر اکسایش کانی‌های سولفیدی به ویژه پیریت در معادن سولفیدی، معادن زغال‌سنگ، کنسارهای آپاتیت، و به ویژه در باطله‌های معدنی تولید شده در این معادن، و توسط واکنش سولفیدها به ویژه پیریت و مارکازیت با آب و اکسیژن ایجاد می‌شود (Tang et al., 2021) و هنگامی به وجود می‌آید که سرعت تولید اسید بیشتر از سرعت خنثی‌سازی آن (که عمدتاً ناشی از حضور کانی‌های کربناتی، سیلیکات‌ها و نمک‌های ثانویه است) باشد (Johnson and Hallberg, 2005; Elghali et al., 2023). حضور باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد و آهن به ویژه باکتری‌های تیوباسیلوس فروکسیدانز و لپتوسپیریلوم فروکسیدانز که قابلیت تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} را در شرایط اسیدی دارند، فرآیند اکسیداسیون سولفیدها را تسریع می‌کند (Sun et al., 2019). این باکتری‌ها در pH حدود ۲ تا ۳ و دمای بین ۲۵ تا ۳۵ درجه سانتیگراد بسیار فعال هستند (Rose and Cravotta, 1999). اکسیداسیون پیریت شامل سه مرحله است: (۱) تبدیل سولفید به سولفات و تولید یون‌های هیدروژن، (۲) اکسیداسیون آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی و واکنش آهن سه ظرفیتی با پیریت، و (۳) هیدرولیز کمپلکس‌های آهن سه ظرفیتی و ته‌نشست پوسته‌های سفید تا زردرنگ روی سطح باطله‌ها یا رسوبات (Banerjee, 2014; Sharma and Kharel, 2020):

(۱) واکنش اکسیداسیون سولفید:



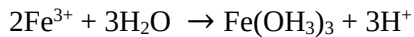
(۲) واکنش اکسیداسیون Fe^{2+} به Fe^{3+} و اکسیداسیون پیریت توسط Fe^{3+} :



¹ Coal washing wastes

² Acid Mine Drainage, AMD

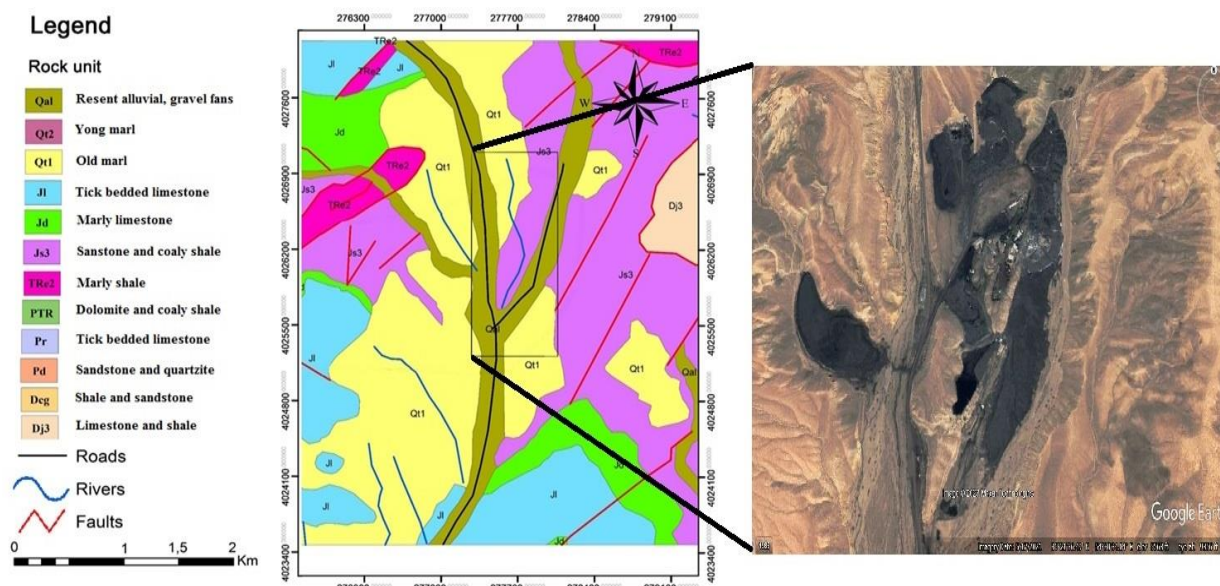
۳) واکنش هیدرولیز Fe^{3+} و تشکیل هیدروکسیدهای آهن:



سرعت واکنش‌های فوق، علاوه بر حضور باکتری‌های تسریع‌کننده واکنش، به سطح ذرات پیریت وابسته است، به این صورت که ذرات ریز نسبت به ذرات درشت سطح وسیع‌تر و واکنش‌پذیری بیشتری داشته و اسید بیشتری تولید می‌کنند. کنترل تولید زهاب اسیدی و متوقف کردن آن امری غیرممکن است، چرا که واکنش‌های تولید زهاب اسیدی، واکنش‌هایی خود-کاتالیزوری هستند و تا زمانی که مواد تولیدکننده اسید در باطله‌ها حضور داشته باشند، تولید زهاب ادامه خواهد داشت (Lottermoser, 2010). از سوی دیگر، خنثی کردن زهاب اسیدی نیز فرآیندی بسیار پرهزینه است. بنابراین پیش‌بینی امکان تولید زهاب اسیدی به عنوان اولین و مهم‌ترین گام در مدیریت تشکیل زهاب اسیدی، از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف اصلی از انجام این تحقیق، ارزیابی پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی (مهماندوست) می‌باشد. کارخانه زغال‌شویی البرز شرقی در ۲۸ کیلومتری شمال شرقی شهر دامغان و در عرض جغرافیایی ۳۶ درجه و ۲۰ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۲۱ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۴ درجه و ۳۱ دقیقه تا ۵۴ درجه و ۳۲ دقیقه شرقی واقع شده است و یکی از مهم‌ترین مناطق تولید کنسانتره زغال‌سنگ برای استفاده در صنایع فولاد می‌باشد. در اثر فرآوری زغال‌سنگ، مقدار زیادی باطله تولید شده است که احتمالاً دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی هستند. ظرفیت سالانه این واحد صنعتی، ۵۰۰ هزار تن زغال‌سنگ خام می‌باشد و راندمان تبدیل زغال‌سنگ خام به کنسانتره واحد نیز ۵۵ درصد پیش‌بینی شده است، بنابراین ظرفیت سالیانه تولید کنسانتره این واحد صنعتی حدود ۲۷۵ هزار تن می‌باشد. با توجه به اثرات سوء زهاب اسیدی بر محیط‌زیست، پیش‌بینی تولید زهاب اسیدی توسط این باطله‌ها ضروری می‌باشد.

زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

ناحیه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی در بخش جنوبی زون ساختاری البرز شرقی واقع شده است. قدیمی‌ترین واحد سنگی رخنمون یافته در این منطقه شامل طبقات نازک تا متوسط لایه آهکی با میان لایه مارنی (سازند خوش ییلاق) به سن دونین است. سایر سنگ‌های رخنمون یافته در منطقه شامل ماسه‌سنگ و شیل‌های زغال‌دار سازند شمشک (تریاس بالایی و ژوراسیک پایینی تا میانی)، رسوبات آبرفتی عهد حاضر و پادگانه‌های آبرفتی قدیمی حاوی گراول مارنی و کوارتز است (شکل ۱). سازندهای شیلی حاوی زغال‌سنگ بین دو طبقه آهکی-دولومیتی تریاس (سازند الیکا) در قسمت تحتانی و آهک‌های ضخیم (سازند لار) در قسمت فوقانی قرار گرفته است. گسل‌های بنیادی که عامل اصلی کنترل ریخت‌شناسی ناحیه هستند دارای روند عمومی شرقی-شمال شرقی-جنوب غربی می‌باشند. مهم‌ترین گسل‌های محدوده مورد مطالعه، شامل راندگی شمال دامغان، گسل فشاری جنوب بسطام، گسل فشاری طرزه، گسل فشاری ارمیان، گسل سمنان، گسل دامغان، گسل چشمه‌علی و گسل قوشه می‌باشد. از نظر وضعیت لرزه‌خیزی، در این منطقه گسل‌های دامغان و گسل چشمه‌علی اهمیت زیادی دارند (شرکت معادن زغال‌سنگ البرز شرقی، ۱۳۸۵). زغال‌سنگ به عنوان مهم‌ترین و فراوان‌ترین ماده معدنی در منطقه، به صورت رگه‌ای و توده‌های عدسی شکل گسترش دارد. این زغال‌سنگ‌ها از انواع چرب و کک‌شو هستند.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و گوگل ارث محدوده مورد مطالعه
Fig. 1. The geological and google earth maps of the study area

روش انجام تحقیق

نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

با توجه به بکارگیری دو روش متفاوت در فرآوری زغال سنگ در کارخانه زغال‌شویی مهماندوست، باطله‌های تولید شده از نظر اندازه ذرات با یکدیگر متفاوت هستند. نمونه‌های درشت‌دانه (بزرگ‌تر از ۱۰ میلی‌متر)، مربوط به زغال‌سنگ‌های فرآوری شده توسط روش ثقلی و نمونه‌های ریزدانه (۱ تا ۱۰ میلی‌متر)، مربوط به زغال‌سنگ‌های فرآوری شده توسط روش فلو تاسیون است. نمونه‌های درشت‌دانه به دو دسته نمونه‌های باطله سطحی و عمقی و نمونه‌های ریزدانه به دو دسته نمونه‌های باطله قدیمی و جدید تقسیم شدند. چهار نمونه معرف از باطله‌های درشت‌دانه سطحی، یک نمونه معرف از باطله‌های ریزدانه قدیمی و یک نمونه معرف از باطله‌های ریزدانه جدید (همگی از عمق ۰ تا ۶۰ سانتی‌متری) تهیه شد. در هر ایستگاه، ۴۰ جزء نمونه از ایستگاه‌های متفاوت برداشته شد و پس از مخلوط کردن جزء نمونه‌ها با یکدیگر، یک نمونه معرف به وزن نهایی ۲ کیلوگرم تهیه شد. نمونه معرف باطله درشت‌دانه عمیق با استفاده از پنج گمانه حفر شده تا عمق چهار متری و مخلوط کردن پنج جزء نمونه تهیه شد. به این ترتیب در مجموع هفت نمونه معرف از باطله‌های دیو شده در اطراف کارخانه تهیه شد. فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن، خرد کردن و همگن‌سازی آن‌ها است. نمونه‌ها ابتدا در آون قرار داده شدند و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت خشک شدند. بعد از خشک شدن، باطله‌های درشت‌دانه که نیاز به خردایش داشتند با استفاده از هاون خرد و پودر شدند، به طوری که ۸۵ درصد نمونه‌ها از الک ۲۰۰ مش (۷۵ میکرون) عبور کنند.

مطالعات بافتی و کانی‌شناسی

به منظور شناسایی کانی‌های موجود در نمونه‌های باطله از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-Ray Diffraction) فیلیپس مدل PW1800 مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران استفاده شد. ویژگی‌های پتروگرافی و کانی‌شناسی نمونه‌های باطله با استفاده از مقاطع صیقلی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

تجزیه شیمیایی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت اکسیدهای اصلی، گوگرد کل و برخی از عناصر جزئی موجود در نمونه‌ها از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) مدل PW1480 مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی موجود در هفت نمونه معرف، از دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) فیلیپس مدل PW1480 مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران استفاده شد. حد آشکارسازی دستگاه مورد استفاده برای عناصر روی، سرب، مس، کروم و کبالت برابر با ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آهن و آلومینیم برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آنتیموان، مولیبدن و آرسنیک برابر با ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عنصر کادمیم برابر با ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای عنصر منگنز برابر با ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. برای ارزیابی صحت داده‌ها، از مواد مرجع و نمونه‌های تهی، و برای ارزیابی دقت، از چهار بار اندازه‌گیری هر عنصر در هر نمونه و بدست آوردن انحراف استاندارد نسبی استفاده شد:

$$RSD = (S / X_m) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، RSD انحراف استاندارد نسبی، S انحراف معیار و X_m میانگین داده‌ها است. مقدار انحراف استاندارد نسبی برای عناصر مورد مطالعه، کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد، بنابراین دقت داده‌ها مطلوب است. میانگین درصد بازیابی عناصر در نمونه‌ها بیشتر از ۹۹ درصد می‌باشد.

محاسبه ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های باطله

جهت بررسی میزان تجمع یک عنصر در نمونه باطله، ضریب غنی‌شدگی^۱ عناصر جزئی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Chen et al., 2021):

$$EF = \frac{\left(\frac{C_1}{N_1}\right)}{\left(\frac{C_2}{N_2}\right)} \quad (2)$$

در این رابطه، C_1 ، N_1 ، C_2 و N_2 به ترتیب عبارتند از غلظت عنصر مورد بررسی و غلظت عنصر بهنجارکننده در نمونه مورد مطالعه، و غلظت عنصر مورد بررسی و غلظت عنصر بهنجارکننده در نمونه مرجع. معمولاً از عناصری مانند آلومینیم که غلظت آن‌ها تغییرات کمی دارد و تمرکزشان ناشی از فعالیت‌های انسانی نباشد، به عنوان عنصر بهنجارکننده استفاده می‌شود. از ترکیب میانگین پوسته زمین (Mason and Moore, 1982) به عنوان نمونه مرجع استفاده شد.

بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی

¹ Enrichment Factor, EF

باطله‌های حاصل از معدنکاری و فرآوری زغال سنگ، از مهم‌ترین منابع تولید زهاب اسیدی می‌باشند. به همین دلیل، بیشتر مطالعات مرتبط با ارزیابی تولید زهاب اسیدی و همچنین روش‌های کنترل و خنثی‌سازی این زهاب‌ها در ارتباط با زغال سنگ انجام شده است (Zilberchmidt et al., 2004). برای پیش‌بینی اولیه تولید اسید توسط باطله‌های معدنی، از آزمون‌های استاتیک استفاده شد. توسط این آزمایش‌ها، توازن بین فرآیندهای تولید اسید (اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی) و فرآیندهای خنثی‌سازی اسید (انحلال کربنات‌ها و هوازدگی سیلیکات‌ها) مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (Banerjee, 2014). آزمایش‌های استاتیک روش‌های تجربی متنوعی هستند که مهم‌ترین آن‌ها شامل موارد زیر است (Lawrence and Wang, 1996):

الف- اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی (EC) گل اشباع

ب- ارزیابی تولید یا مصرف اسید (روش آمریکای شمالی)

ج- آزمون‌های محاسبه اسید-باز^۱ (آزمون‌های ABA، روش استرالیا-اقیانوسیه)

د- آزمون تشکیل خالص اسید^۲

ه- آزمون تولید خالص اسید^۳.

آزمون‌های فوق بر اساس دستورالعمل سوبک و همکاران (Sobek et al., 1978) انجام گردید.

الف- اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی^۴ گل اشباع

با استفاده از pH و هدایت الکتریکی گل اشباع می‌توان ماهیت اسیدی نمونه را تعیین نمود. این روش یک آزمون ساده برای ارزیابی حضور نمک‌های اسیدی در باطله‌های معدنی می‌باشد. به منظور انجام این آزمایش، ۲۰ گرم نمونه عبور کرده از الک ۱۸ مش (۱ میلی‌متر) در بشر ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید تا گل اشباع تهیه شود. گل اشباع تهیه شده، به مدت ۱۰ ثانیه توسط میله شیشه‌ای هم زده شد. بعد از ده دقیقه، pH و EC گل اشباع توسط قرار دادن الکتروده pH و EC داخل گل اشباع تعیین گردید.

ب- ارزیابی تولید یا مصرف اسید (روش آمریکای شمالی)

در این آزمایش‌ها، حداکثر پتانسیل تولید اسید^۵ (MPA) و ظرفیت خنثی‌سازی اسید^۶ (ANC) اندازه‌گیری می‌شود و پس از تفاضل این دو مقدار، پتانسیل تولید اسید خالص (NAPP) به دست می‌آید. مقادیر ANC، MPA و NAPP برحسب $\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}$ است.

1 Acid-Base Accounting, ABA

2 Net Acid Generation, NAG

3 Net Acid Formation, NAF

4 Electrical Conductivity, EC

5 Maximum Potential Acidity, MPA

6 Acid Neutralization Capacity, ANC

محاسبه حداکثر پتانسیل تولید اسید (MPA)

در محاسبه حداکثر پتانسیل تولید اسید فرض می‌شود که کل گوگرد موجود در نمونه به صورت پیریت حضور دارد (Raisanen et al., 2010) و با استفاده از مقدار گوگرد کل، حداکثر پتانسیل تولید اسید محاسبه می‌شود:

$$\text{MPA (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) = \%S \times 30.6 \quad (3)$$

در این تخمین، حداکثر مقدار اسیدی که در یک تن باطله می‌تواند ایجاد شود، به دست می‌آید.

آزمون ظرفیت خنثی‌سازی اسید (ANC)

بخشی از اسید حاصل از اکسیداسیون پیریت، با کانی‌های خنثی‌کننده اسید موجود در نمونه واکنش می‌دهد. توسط آزمایش تعیین ظرفیت خنثی‌سازی اسید (ANC) می‌توان ظرفیت خنثی‌کنندگی نمونه را به دست آورد. به این منظور، ۱۰ گرم نمونه عبور کرده از الک ۴۰۰ مش به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید. نمونه به مدت ۱۵ دقیقه روی شیکر قرار داده شد و پس از آن pH ثبت گردید. سپس نمونه با اسیدسولفوریک ۱ نرمال تیترا شد تا pH آن به ۳/۵ برسد. ظرفیت خنثی‌سازی نمونه (ANC) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{ANC (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) = \frac{V(\text{ml}) \times 0.049 \times 1000}{W(\text{g})} \quad (4)$$

V برابر با حجم اسیدسولفوریک (بر حسب میلی‌لیتر) و W برابر با وزن نمونه (بر حسب گرم) است. در این تخمین، مقدار اسیدی که توسط نمونه می‌تواند خنثی یا مصرف می‌شود، به دست می‌آید.

محاسبه پتانسیل تولید اسید خالص^۱ (NAPP)

پتانسیل تولید اسید خالص (NAPP) نشان‌دهنده تعادل بین حداکثر پتانسیل تولید اسید (MPA) و ظرفیت خنثی‌سازی اسید (ANC) توسط نمونه است و از طریق رابطه زیر به دست می‌آید (Sayoga Gautama and Jalu Kusuma, 2008):

$$\text{NAPP (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) = \text{MPA (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) - \text{ANC (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) \quad (5)$$

به عبارت دیگر در این تخمین، حجم اسیدی که توسط کربنات کلسیم موجود در باطله خنثی می‌شود از حجم اسیدی که توسط کانی‌های تولیدکننده اسید تولید می‌شود، کم می‌شود. اگر NAPP مثبت باشد، نمونه دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشد، ولی اگر NAPP منفی باشد، نمونه پتانسیل تولید اسید ندارد (Yusel and Baba, 2016).

ج- آزمون‌های استاتیکی محاسبه اسید-باز یا ABA (روش استرالیا-اقیانوسیه)

آزمایش‌های استاتیکی ABA، از معتبرترین آزمایش‌هایی هستند که برای ارزیابی پتانسیل تولید اسید نمونه‌های معدنی استفاده می‌شود (Méndez-Ortiz et al., 2007). در این آزمایش‌ها، پتانسیل تولید اسید^۲ (AP) و پتانسیل خنثی‌سازی نمونه^۳ (NP) اندازه‌گیری شده و پس از تفاضل این دو مقدار، پتانسیل خنثی‌سازی خالص نمونه^۴ (NNP) به دست می‌آید و

¹ Net Acid Production Potential, NAPP

² Acid Potential, AP

³ Neutralization Potential, NP

⁴ Net Neutralization Potential, NNP

از این طریق، پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط نمونه مشخص می‌شود. AP، NP و NNP برحسب $\text{kgCaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ بیان می‌شوند.

محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP)

پتانسیل تولید اسید (AP) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Méndez-Ortiz et al., 2007):

$$\text{AP (Kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}) = \%S \times 31.25 \quad (6)$$

در این تخمین، مقدار کربنات کلسیمی که اسید تولید شده را خنثی می‌کند به دست می‌آید.

آزمون پتانسیل خنثی‌سازی نمونه (NP)

قبل از انجام این آزمایش باید آزمایش فیز^۱ انجام گیرد تا حجم (V) و نرمالیه (N) اسید و باز مورد استفاده در آزمایش مشخص گردد. فیز صدایی است که در اثر اضافه کردن اسید به نمونه شنیده می‌شود. برای انجام آزمایش فیز، ۰/۵ گرم نمونه عبور کرده از الک ۱۸ مش در بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و چند قطره اسید کلریدریک ۲۵ درصد به آن اضافه گردید. بر اساس صدایی که شنیده می‌شود نتیجه آزمایش فیز به هیچ، ضعیف، متوسط و قوی تقسیم می‌شود (Lawrence and Wang, 1997) و بر این اساس حجم و نرمالیه اسید و نرمالیه باز مورد استفاده در آزمایش تعیین می‌شود (جدول ۱).

جدول ۱. حجم و نرمالیه اسید کلریدریک مورد استفاده برای آزمایش فیز

Table 1. The volume and normality of applied hydrochloric acid for the Fizz test

Volume (ml)	Normality	Fizz test result
20	0.2	No
40	0.2	Slight
40	0.5	Moderate
80	0.5	Strong

برای تعیین پتانسیل خنثی‌سازی نمونه (NP)، ۲ گرم نمونه عبور داده شده از الک ۶۰ مش در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده گردید و سپس اسید کلریدریک ۲۵ درصد، با حجم و نرمالیه مشخص شده بر اساس آزمایش فیز، به آن افزوده شد. نمونه روی شیکر و در دمای اتاق قرار داده شد. پس از گذشت دو ساعت دوباره به نمونه اسید کلریدریک ۲۵ درصد، با حجم و نرمالیه مشخص شده توسط آزمایش فیز افزوده شد. ۲۴ ساعت بعد، ۱۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید. اگر pH در این مرحله در محدوده ۲ تا ۲/۵ باشد، حجم و نرمالیه اسید مناسب است. اگر pH بیشتر از ۲/۵ باشد، نشان می‌دهد که مقدار اسید اضافه شده برای انجام واکنش ناکافی بوده، و اگر pH کمتر از ۲ باشد یعنی اسید اضافه شده بیشتر از مقدار مورد نیاز انجام واکنش بوده است. در هر یک از این موارد، آزمایش با حجم بیشتر یا کمتر اسید کلریدریک، دوباره تکرار می‌شود. در ادامه، محتویات ارلن مایر با کاغذ صافی، فیلتر شد و با استفاده از هیدروکسید

¹ Fizz test

سدیم که نرمالیت به مطابق آن با نرمالیت اسیدکلریدریک مورد استفاده در مرحله قبلی است، تیترا شد تا pH به ۸/۳ برسد (Méndez-Ortiz et al., 2007). پتانسیل خنثی‌سازی (NP) از رابطه زیر به دست می‌آید (Qureshi et al., 2015):

$$NP (Kg CaCO_3 t^{-1}) = 50 \times \frac{C_a \times V_a - C_b \times V_b}{M_d} \quad (7)$$

در این رابطه C_a و C_b به ترتیب غلظت (نرمالیت) HCl و NaOH مصرف شده، V_a و V_b به ترتیب حجم کل HCl و NaOH اضافه شده (بر حسب میلی‌لیتر)، و M_d وزن خشک باطله (بر حسب گرم) است. در این تخمین، کربنات کلسیمی که برای خنثی کردن اسید لازم است، به دست می‌آید.

پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP)

پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP)، از اختلاف بین پتانسیل خنثی‌سازی (NP) و پتانسیل تولید (AP) محاسبه می‌شود (Hajizadeh Namaghi and Li, 2016):

$$NNP (Kg CaCO_3 t^{-1}) = NP (Kg CaCO_3 t^{-1}) - AP (Kg CaCO_3 t^{-1}) \quad (8)$$

اگر NNP بیشتر از +۲۰ باشد، نمونه هیچ‌گونه پتانسیلی برای تولید اسید ندارد، در حالی که NNP کمتر از -۲۰ نشانگر این است که نمونه دارای پتانسیل تولید اسید است (Zwahlen et al., 2023). مقدار NNP بین +۲۰ و -۲۰ ($-20 kg CaCO_3 t^{-1}$ تا $+20 kg CaCO_3 t^{-1}$)، نشان می‌دهد که نمونه از نظر تولید اسید نامشخص می‌باشد (Plante et al., 2012). از نسبت پتانسیل خنثی‌سازی^۱ یا NPR نیز به عنوان معیاری برای ارزیابی پتانسیل تولید اسید، استفاده می‌شود (Raisanen et al., 2010):

$$NPR = NP (Kg CaCO_3 t^{-1}) / AP (Kg CaCO_3 t^{-1}) \quad (9)$$

$NPR < 1$ نشان می‌دهد که نمونه اسید تولید می‌کند. مقادیر NPR بین ۱ تا ۲ بیانگر احتمال کم تولید اسید و مقادیر $NPR > 4$ نشانگر احتمال بسیار اندک تولید اسید می‌باشد. نمونه‌هایی که $NPR > 4$ دارند، هیچ‌گونه اسیدی تولید نمی‌کنند (Balci and Demirel, 2018).

د- آزمون تشکیل اسید خاص (NAG)

از آزمون تشکیل اسید خاص (NAG) برای بررسی مستقیم پتانسیل تولید اسید یک نمونه استفاده می‌شود. این آزمون شامل واکنش نمونه با پراکسید هیدروژن است. در طول آزمون NAG، واکنش تولید اسید و خنثی‌سازی اسید می‌تواند به طور همزمان رخ دهد، بنابراین، نتیجه نهایی نشان‌دهنده مقدار اسید خالص تولید شده توسط نمونه است. به طور کلی در نمونه‌های با سولفید کم (کمتر از یک درصد گوگرد)، همه سولفیدهای موجود به طور کامل در شرایط آزمایش NAG اکسید می‌شوند ولی در نمونه‌های با سولفید زیاد (بیشتر از یک درصد گوگرد) اکسیداسیون به شکل کامل رخ نمی‌دهد زیرا در این گونه نمونه‌ها، قبل از اینکه همه سولفیدها اکسید شوند، تمام پراکسید هیدروژن مصرف می‌شود. بنابراین آزمون NAG ممکن است

¹ Neutralization Potential Ratio, NPR

پتانسیل تولید نمونه‌های با سولفید زیاد (بیشتر از یک درصد گوگرد) را به درستی نشان ندهد. در نمونه‌های با سولفید کم (کمتر از یک درصد گوگرد) و مقدار ماده آلی زیاد (بیشتر از ۵/۷ درصد) به دلیل واکنش پراکسید هیدروژن با مواد آلی ممکن است نتایج آزمون NAG با خطا مواجه شود و نتیجه غلطی از پتانسیل تولید اسید به دست آید (Lottermoser, 2010). برای انجام آزمون NAG، ۲/۵ گرم نمونه عبور داده شده از الک ۲۰۰ مش در بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۲۵۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۱۵ درصد به آن اضافه شد. یک شیشه روی بشر قرار داده شد و ۲۴ ساعت فرصت داده شد تا نمونه با پراکسید هیدروژن واکنش دهد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، به منظور تسریع واکنش اکسیداسیون تمامی سولفیدهای موجود در نمونه و مصرف تمام پراکسید هیدروژن مورد استفاده، نمونه به مدت ۲ ساعت در حمام آب (دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. پس از سرد شدن نمونه، ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و pH اندازه‌گیری شد. اگر pH بیشتر از ۲/۵ بود، نمونه پس از عبور از صافی، با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و در غیر این صورت با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار تیترا شد تا pH به ۷ برسد. مقدار NAG از رابطه زیر به دست می‌آید و واحد آن کیلوگرم اسید سولفوریک به ازای یک تن باطله ($\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}$) است (Yusel and Baba, 2016):

$$\text{NAG (Kg H}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}) = \frac{49 \times v_B \times b_M}{s_W} \quad (10)$$

در این رابطه، v_B برابر حجم سدیم هیدروکسید (بر حسب میلی‌لیتر)، b_M برابر مولاریته و s_W برابر وزن نمونه (بر حسب گرم) می‌باشد. بر اساس نتایج آزمون NAG، می‌توان باطله‌ها را به صورت زیر رده‌بندی کرد (Lottermoser, 2010):
عدم تشکیل اسید^۱ (NAF): نمونه زمانی در رده NAF قرار می‌گیرد که NAPP آن منفی و $\text{pH} \geq 4.5$ NAG باشد.
دارای پتانسیل تشکیل اسید^۲ (PAF): نمونه‌ای در رده PAF قرار می‌گیرد که دارای مقدار قابل توجهی گوگرد باشد و پتانسیل تولید اسید در آن، بیشتر از خنثی‌سازی اسید باشد. چنین موادی دارای خطر زیادی از نظر تولید زهاب اسیدی هستند.
دارای پتانسیل تشکیل اسید-ظرفیت زیاد^۳ (PAF-HC): نمونه زمانی در رده PAF-HC قرار می‌گیرد که دارای NAPP مثبت، $\text{pH} < 4.5$ و $\text{NAG} > 5$ باشد.
دارای پتانسیل تشکیل اسید-ظرفیت کم^۴ (PAF-LC): زمانی نمونه در رده PAF-LC قرار می‌گیرد که دارای NAPP مثبت، $\text{pH} < 4.5$ و $\text{NAG} < 5$ باشد.
نامشخص^۵ (UC): هنگامی که NAPP مثبت و $\text{pH} \geq 4.5$ و یا NAPP منفی و $\text{pH} < 4.5$ NAG باشد، نمونه در رده نامشخص قرار می‌گیرد.
نسبت NAG/NAPP کمتر از ۰/۵ نشان‌دهنده این است که گوگرد غیرسولفیدی (سولفات‌های اولیه، گوگرد آلی، گوگرد عنصری) در نمونه حضور دارد و در نتیجه احتمال تولید زهاب اسیدی کم است، اما بیشتر بودن این نسبت از ۰/۵ نشانگر احتمال تولید زهاب اسیدی است.

¹ Non-Acid Forming, NAF

² Potentially Acid Forming, PAF

³ Potentially Acid Forming-High Capacity, PAF-HC

⁴ Potentially Acid Forming-Low Capacity, PAF-LC

⁵ Uncertain

ه- آزمون تولید اسید خالص (NAP)

این آزمون همانند آزمون NAG می‌باشد، با این تفاوت که در این آزمون از پراکسید هیدروژن غلیظ استفاده می‌شود. به منظور انجام این آزمون، ۵ گرم نمونه عبور داده شده از الک ۲۰۰ مش به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۵ درصد اضافه شد. یک ساعت بعد، زمانی که حبابی از نمونه خارج نشود و جنب و جوشی رخ ندهد، واکنش کامل شده است. سپس محتوای نمونه فیلتر شد و pH اندازه‌گیری گردید و آنقدر سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال اضافه شد تا pH به ۷ برسد. مقدار NAP از رابطه زیر به دست می‌آید (Lapakko and Lawrence, 1993):

$$\text{NAP (Kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}) = \frac{50ab}{c} \quad (11)$$

a برابر با نرمالیت سدیم هیدروکسید، b برابر با حجم سدیم هیدروکسید (بر حسب میلی‌لیتر) و c برابر وزن نمونه (بر حسب گرم) می‌باشد. واحد NAP کیلوگرم اسید سولفوریک به ازای یک تن باطله ($\text{kgH}_2\text{SO}_4\text{t}^{-1}$) است.

نتایج و بحث

ترکیب ژئوشیمیایی باطله‌ها

بر اساس نتایج آنالیز XRF (جدول ۲)، اکسیدهای SiO_2 و Al_2O_3 به ترتیب با میانگین ۳۸ و ۱۶/۸ درصد، از بیشترین مقدار برخوردار بوده و قسمت عمده باطله‌ها را تشکیل می‌دهند. اکسیدهای P_2O_5 ، CaO ، MgO و TiO_2 به ترتیب با میانگین ۰/۱، ۰/۶، ۰/۹ و ۱/۱، دارای کمترین مقدار هستند. حضور این اکسیدها را می‌توان با حضور کانی‌های سیلیکاتی مانند کوارتز (SiO_2)، موسکویت ($\text{KAl}_2[(\text{OHF})_2\text{-AlSi}_3\text{O}_{10}]$) و ایلیت ($\text{KAl}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) توضیح داد که با توجه به نتایج کانی‌شناسی باطله‌های مورد مطالعه مورد تأیید است. بر اساس نتایج آنالیز XRF، درصد گوگرد در همه نمونه‌ها از ۱ کمتر است و متوسط مقدار گوگرد در نمونه‌های مورد مطالعه، ۰/۴ درصد می‌باشد.

جدول ۲. غلظت اکسیدهای اصلی و گوگرد (بر حسب درصد) در نمونه‌های باطله کارخانه زغالشویی مهماندوست

Table 2. The concentration of major oxides and sulfur (%) in the spoil samples of the coal washing wastes of Mehmandust plant

	K_2O	TiO_2	S	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	L.O.I.
1	3.2	1.1	0.5	0.1	6.1	1.0	0.9	16.9	37.7	12.2
2	3.2	1.1	0.4	0.1	4.8	0.9	0.3	18.1	43.5	10.8
3	2.7	0.9	0.3	0.1	4.3	0.9	0.4	18.1	38.7	9.4
4	2.4	1.1	0.4	0.08	6.6	1.4	0.4	19.8	42.6	11.2
5	4.0	1.1	0.5	0.1	7.0	0.9	0.6	14.4	36.0	12.4
6	1.7	1.0	0.3	0.7	3.3	0.5	0.7	13.2	25.8	10.6
7	3.6	1.2	0.4	0.09	5.2	1.0	1.2	17.2	41.9	11.8
Average	2.9	1	0.4	0.09	5.3	0.9	0.6	16.8	38.0	11.2

در جدول ۳، غلظت عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های مورد مطالعه در مقایسه با مقدار فراوانی پوسته‌ای (کلارک) این عناصر ارائه شده است. عناصر جزئی مس، مولیبدن، آرسنیک، کادمیم، کروم، سرب، آنتیموان و روی نسبت به مقادیر کلارک غنی-شدگی نشان می‌دهند که احتمالاً مربوط به حضور کانی‌های سولفیدی، سولفاتی، کربناتی و سیلیکاتی در نمونه‌ها است. برای مثال غلظت بسیار زیاد آنتیموان و آرسنیک در نمونه‌ها، احتمالاً با حضور این عناصر در کانی پیریت در ارتباط است. لازم به ذکر است که در مورد اکثر عناصر مورد مطالعه، حداکثر غلظت عناصر در نمونه شماره ۴ (درشت‌دانه سطحی)، مشاهده می‌شود.

جدول ۳. غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های باطله در مقایسه با متوسط غلظت عناصر در پوسته زمین (مقادیر بر حسب mg/kg)

Table 3. The concentration of major and trace elements in the coal washing wastes of Mehmandoust plant in comparison with the average concentration of elements in the Earth's crust (values in mg/kg)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
1	9	0.9	9	115	128	22200	229	17	53	36	18	82
2	9	0.7	7	128	74	19500	164	21	62	64	20	126
3	8	0.8	9	130	90	17900	139	10	60	41	17	99
4	19	0.9	8	137	69	34100	273	8	69	67	20	129
5	9	0.9	7	124	79	17400	176	7	58	71	18	115
6	9	0.7	8	134	89	17400	146	7	57	75	19	117
7	8	0.8	9	137	56	8500	85	13	64	43	18	89
Average	11.3	0.8	8.0	133	73.3	19571	170	8.8	62.0	64	18.8	112.5
Mean Crust *	1	0.2	25	100	55	50000	950	1	75	13	0.2	70

*Mason and Moore, 1982

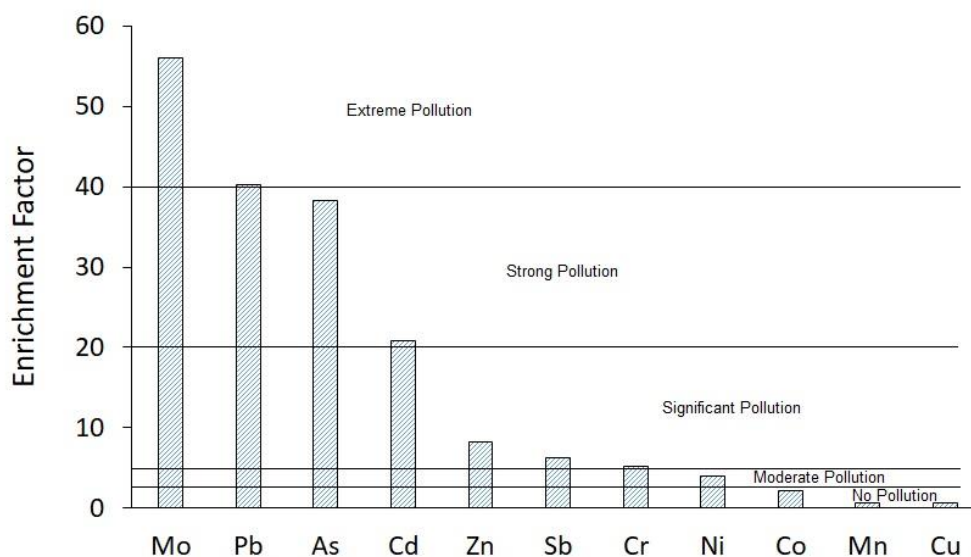
در جدول ۴ مقادیر ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله زغال‌شویی کارخانه مهماندوست ارائه شده است. با استفاده از محاسبه ضریب غنی‌شدگی می‌توان شدت آلودگی نمونه باطله را در ۵ رده جای داد: $EF < 2$ بدون آلودگی یا آلودگی حداقل، $2 \leq EF < 5$ آلودگی متوسط، $5 \leq EF < 20$ آلودگی قابل ملاحظه، $20 \leq EF < 40$ آلودگی شدید، و $EF \geq 40$ آلودگی بسیار شدید (Chen et al., 2021). بر اساس این رده‌بندی و با توجه به مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی (شکل ۲)، باطله‌های زغال‌شویی نسبت به عناصر مس و منگنز فاقد آلودگی، نسبت به نیکل و کبالت دارای آلودگی متوسط، نسبت به کروم، آنتیموان، و روی دارای آلودگی قابل ملاحظه، نسبت به کادمیم و آرسنیک دارای آلودگی شدید و نسبت به سرب و مولیبدن دارای آلودگی بسیار شدید هستند. بنابراین در صورت تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های مورد مطالعه، احتمال آلودگی منابع آب سطحی، زیرزمینی و خاک به عناصر بالقوه سمّی، به ویژه آرسنیک، کادمیم، سرب و مولیبدن وجود دارد. دلیل احتمالی غنی بودن باطله‌ها از عناصر مولیبدن، آرسنیک، کادمیم و سرب حضور کانی‌های پیریت، فلدسپار پتاسیم و محصولات حاصل از هوازگی سیلیکات‌ها (کانی‌های رسی) در نمونه‌ها است.

جدول ۴. ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله زغال‌شویی

Table 4. Enrichment factor of potentially toxic elements in coal washing wastes

As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1	16.1	13.3	1	3.1	0.6	0.4	50	1.8	11.6	3.2	3.3
2	42.7	19.7	2.8	9.1	1	1.2	170	5.7	54.7	8.5	13.4
3	22.6	32.2	1.5	4.9	0.6	0.6	40	3	18.5	4.5	5.5
4	27.7	18.6	1	3.3	0.3	0.6	20	2.2	19.4	2.9	4.6
5	43.1	23.7	2.8	8.1	0.06	1.3	60	5.5	61.2	8.6	12.3
6	26.7	23.5	1.7	5.9	0.04	0.7	30	3.3	40.1	5.3	7.8
7	89.2	15.4	3.9	2.3	1.6	0.1	23	6.6	76.7	10.8	10.8
Average	38.3	20.9	2.1	5.2	0.6	0.7	56.1	4.0	40.3	6.3	8.2

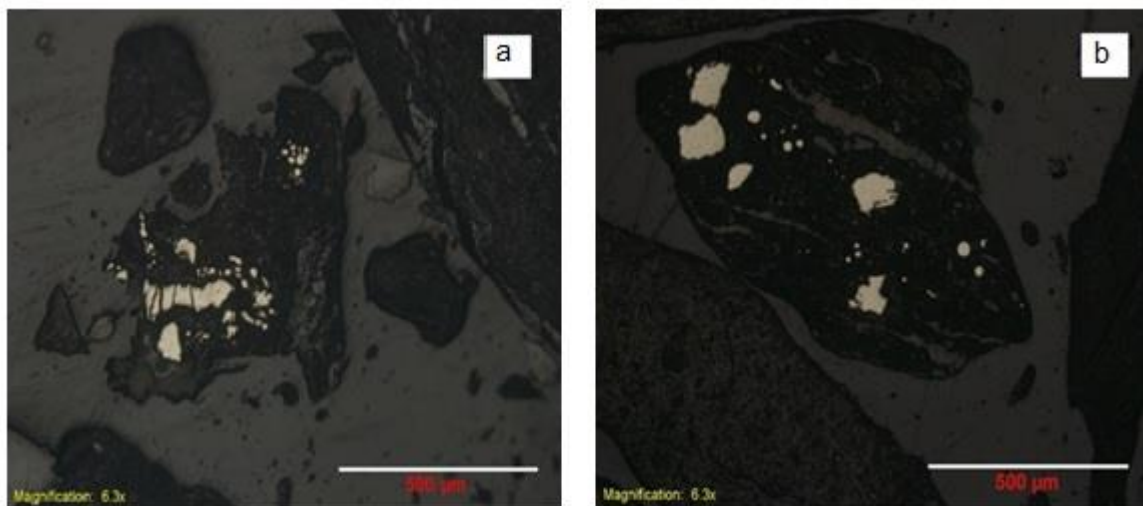


شکل ۲. رده‌بندی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله زغال‌شویی بر اساس مقادیر متوسط ضریب غنی‌شدگی
Fig. 2. The classification of the potentially toxic elements on the coal wahery waste samples bases on the average enrichment factor values

کانی‌شناسی نمونه‌های باطله زغال‌شویی

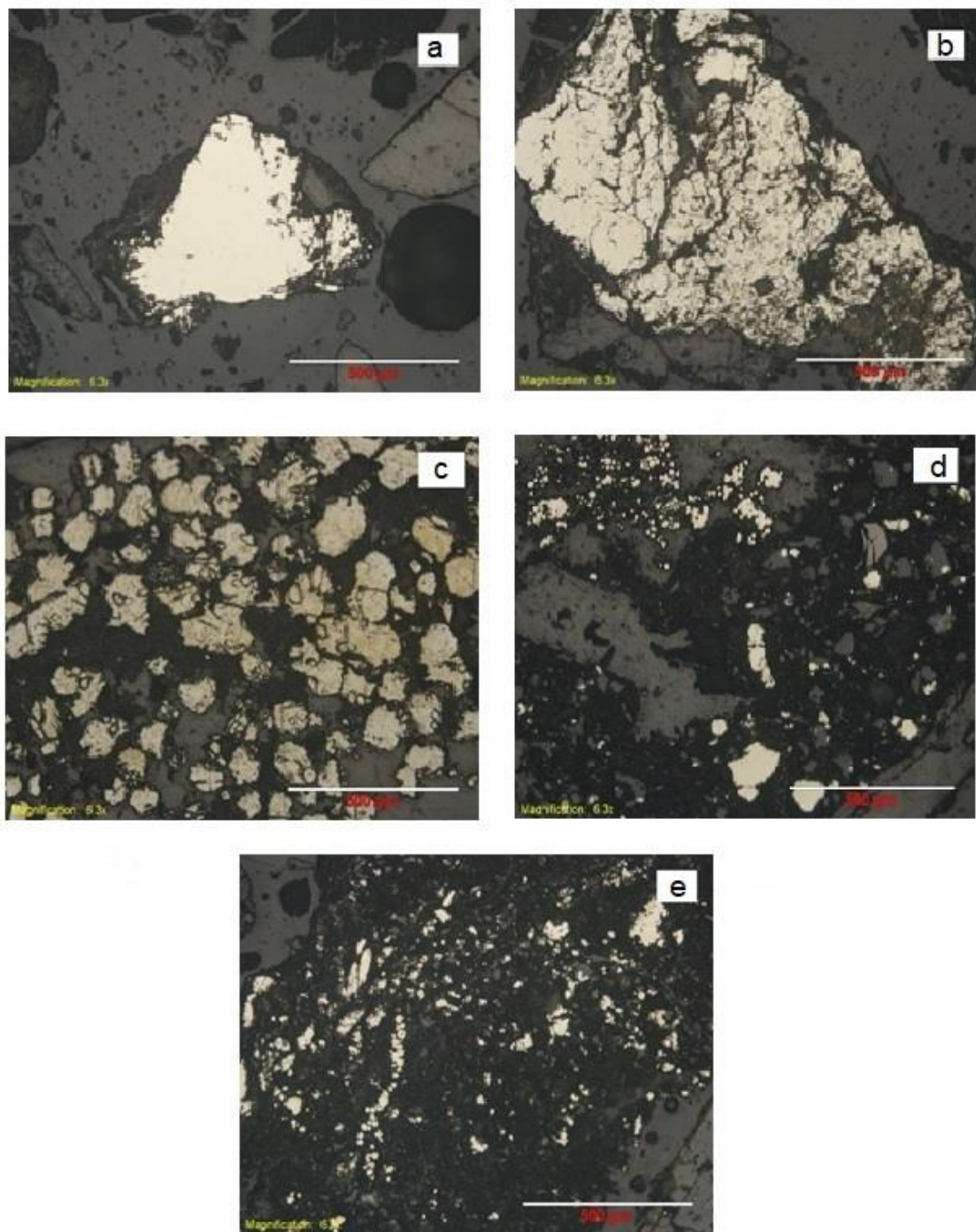
با توجه به بررسی‌های کانه‌نگاری مقاطع صیقلی توسط میکروسکوپ نوری انعکاسی، تنها کانی سولفیدی مشاهده شده کانی پیریت است. نمونه درشت‌دانه سطحی شماره ۳ و نمونه ریزدانه جدید شماره ۷، فاقد پیریت بوده یا مقدار این کانی در آن‌ها بسیار کم است (شکل ۳). با توجه به شکل ۴، حضور مقادیر فراوان پیریت در باطله‌های فرآوری شماره ۱، ۲، ۴، ۵، و ۶ (به ویژه در نمونه ۴) احتمال تولید زهاب اسیدی در این باطله‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین حضور پیریت فراوان در نمونه ۴، بیشتر بودن غلظت عناصر جزئی در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها (جدول ۳) را نیز توجیه می‌کند. به طور کلی ذرات پیریت موجود در نمونه‌های مورد مطالعه به صورت بلورهای بی‌شکل-نیمه‌شکلدار و تجمعات فرامبوئیدی مشاهده می‌شود. پیریت‌های بی‌شکل و نیمه‌شکل‌دار نیز ریزدانه هستند. به طور کلی، هر چه کانی پیریت بی‌شکل‌تر باشد، احتمال اکسیداسیون آن و تشکیل زهاب اسیدی بیشتر است (Lottermoser, 2010). همچنین ذرات پیریت دارای شکستگی‌های زیادی هستند که این امر احتمال رخداد هوازدگی و اکسیداسیون را افزایش می‌دهد، زیرا حداکثر اکسایش پیریت، در امتداد ترک‌ها و

حفره‌ها رخ می‌دهد (Lottermoser, 2010). پیریت‌های فرامبوئیدی به صورت تجمعات کروی متخلخل حضور دارند و به دلیل اندازه کوچک ذرات، مساحت سطحی قابل توجهی دارند و در نتیجه واکنش‌پذیری آن‌ها افزایش می‌یابد و اسید بیشتری تولید می‌کنند (Widodo et al., 2010). این نوع پیریت، در نمونه‌های درشت‌دانه سطحی شماره ۲، ۴ و نمونه ریزدانه جدید شماره ۷ مشاهده می‌شود.



شکل ۳. پیریت در a: نمونه ۳ و b: نمونه ۷
Fig. 3. Pyrite in a: sample no. 3 and b: sample no. 7

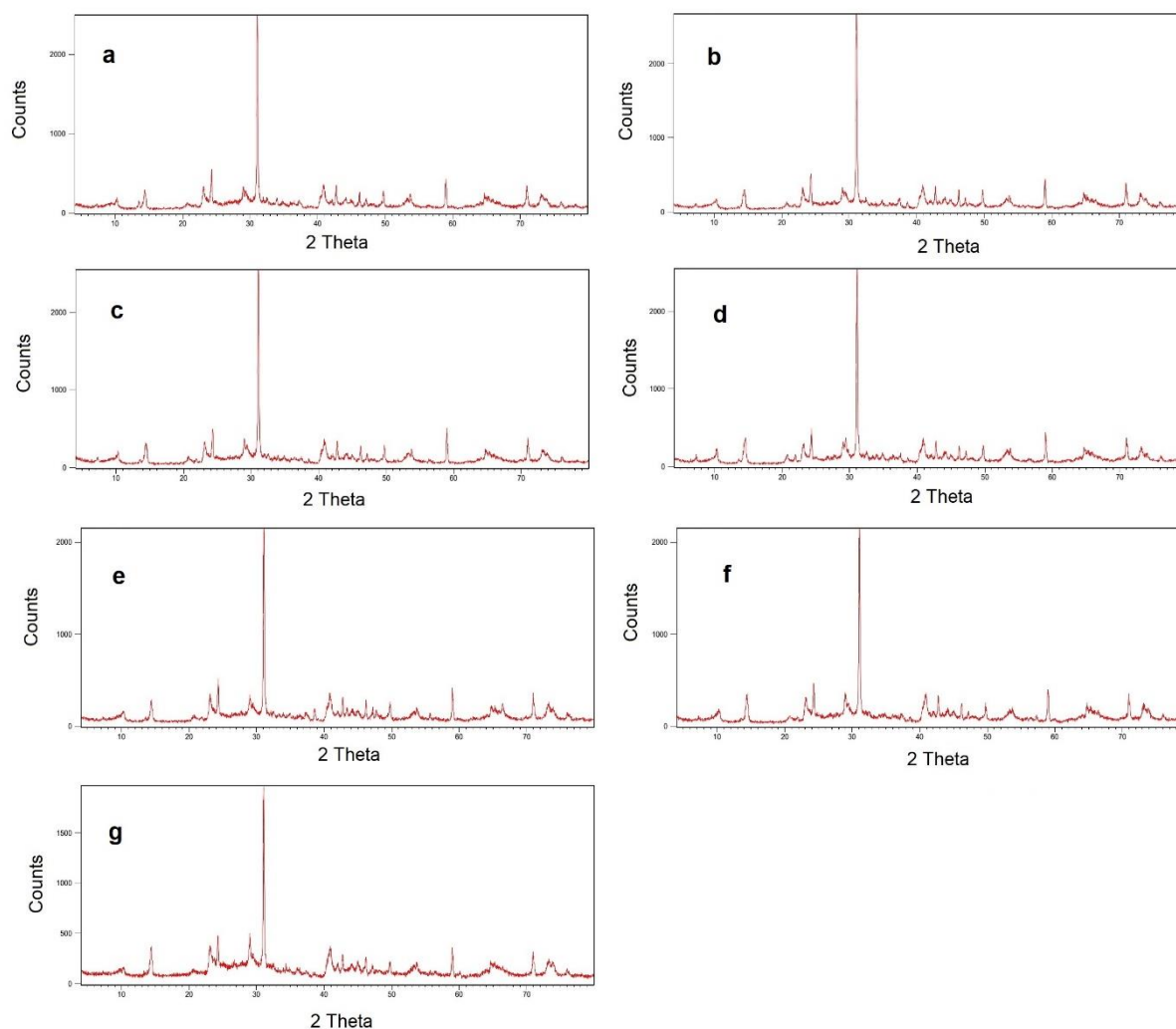
بر اساس نتایج آنالیز XRD (شکل ۵)، کانی‌های موجود در باطله‌های کارخانه زغال‌شویی البرزشرقی، شامل کانی‌های سیلیکاتی کوارتز (SiO_2)، موسکویت ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH F})_2$)، کلینوکلر ($(\text{MgFe}_2+\text{Al})_6 [(\text{OH})_8 (\text{AlSi})_4 \text{O}_{10}]$)، کائولینیت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)، ایلیت ($\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$)، مونت‌موریلونیت ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)، کانی کربناتی کلسیت (CaCO_3)، کانی سولفاتی ژپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و کانی سولفیدی پیریت (FeS_2) است. کانی‌های کوارتز و کائولینیت کانی‌های اصلی هستند که در همه نمونه‌ها حضور دارند. کانی‌شناسی به روش پراش اشعه ایکس (XRD)، کانی‌های با فراوانی کمتر از ۵ درصد را نمی‌تواند تشخیص دهد (Lopez and Ward, 2008). به همین دلیل علیرغم مشاهده پیریت در باطله‌های زغال‌شویی مهماندوست، این کانی در بررسی‌های کانی‌شناسی به روش پراش اشعه ایکس (XRD)، فقط در باطله درشت دانه عمقی شماره ۵ مشاهده شد.



6

شکل ۴. پیریت در a: نمونه ۱، b: نمونه ۲، c: نمونه ۴، d: نمونه ۵، e: نمونه ۶

Fig. 3. Pyrite in a: sample no. 13, b: sample no. 2, c: sample no. 4, d: sample no. 5, e: sample no. 6



شکل ۵. طیف XRD نمونه‌های باطله زغال‌شویی کارخانه مهماندوست. a: نمونه ۱ شامل کوارتز، کائولینیت، ایلیت، کلسیت، ژپس، کلینوکلر، مسکوویت. b: نمونه ۲ شامل کوارتز، کائولینیت، ایلیت، کلینوکلر. c: نمونه ۳ شامل کوارتز، مسکوویت، کائولینیت، کلینوکلر، ژپس. d: نمونه ۴ شامل کوارتز، مسکوویت، کلینوکلر، کلسیت، کائولینیت، ژپس، ایلیت. e: نمونه ۵ شامل کوارتز، پیریت، کائولینیت، ایلیت، مونت‌موریلونیت، مسکوویت. f: نمونه ۶ شامل کوارتز، کائولینیت، مسکوویت، کلسیت، مونت‌موریلونیت. g: نمونه ۷ شامل کوارتز، کائولینیت، ایلیت، کلینوکلر، مسکوویت، مونت‌موریلونیت.

Fig. 5. XRD spectra of coal washing waste samples of the Mehmandoost plant. a: sample no. 1 contained quartz, kaolinite, illite, calcite, gypsum, clinocllore, muscovite. b: sample no. 2 contained quartz, kaolinite, illite, clinocllore. c: sample no. 3 contained quartz, muscovite, kaolinite, clinocllore, gypsum. d: sample no. 4 contained quartz, muscovite, clinocllore, calcite, kaolinite, gypsum, illite. e: sample no. 5 contained quartz, pyrite, kaolinite, illite, montmorillonite, muscovite. f: sample no. 6 contained quartz, kaolinite, illite, clinocllore, muscovite, montmorillonite. g: sample no. 7 contained quartz, kaolinite, muscovite, calcite, montmorillonite.

کانی‌های سیلیکاتی مخزن اصلی ظرفیت خنثی کردن موجود در نمونه‌ها در مدت زمانی طولانی هستند. حضور کانی‌های ایلیت، کائولینیت و مونت‌موریلونیت می‌تواند ناشی از هوازدگی فلدسپار پتاسیم باشد. سیلیکات‌های صفحه‌ای مانند کلریت و ایلیت به طور خاص قادر به جذب سطحی یون‌های فلزی از محلول‌های منفذی هستند. کانی‌های کربناتی، نقش مهمی را در

خنثی کردن اسید برعهده دارند، به ویژه کلسیت به دلیل انحلال پذیری زیاد نسبت به سایر کانی‌های کربناتی، از مهم‌ترین عوامل خنثی کننده اسید می‌باشد. ژئوپس از کانی‌های رایجی است که به صورت بلورهای سوزنی شکل بر روی باطله‌های زغال سنگ و در مناطقی که تحت تأثیر زهاب اسیدی قرار گرفته‌اند، دیده می‌شود. ژئوپس در نمونه‌های درشت‌دانه سطحی شماره ۱، ۳ و ۴ مشاهده شد.

ارزیابی پتانسیل تولید اسید توسط روش‌های استاتیک

بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی باطله‌ها با استفاده از pH و EC گل اشباع

نتایج حاصل از اندازه‌گیری pH و EC گل اشباع در جدول ۵ ارائه شده است. به طور کلی مقدار pH کمتر از ۴ و مقدار هدایت الکتریکی بالاتر از $2000 \mu\text{S/cm}$ ، بیانگر پتانسیل تولید اسید توسط باطله است (Yusel and Baba, 2016). با توجه به این که باطله‌های درشت دانه سطحی شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، دارای pH کمتر از ۴ و هدایت الکتریکی بیشتر از $2000 \mu\text{S/cm}$ می‌باشند، این نمونه‌ها احتمالاً دارای پتانسیل تولید زهاب هستند. نمونه‌های شماره ۳ و ۷ دارای pH بیشتر از ۴ و هدایت الکتریکی کمتر از $2000 \mu\text{S/cm}$ می‌باشند و احتمالاً فاقد پتانسیل تولید زهاب اسیدی می‌باشند. نمونه درشت‌دانه شماره ۴، دارای کمترین pH و نمونه ریزدانه قدیمی شماره ۷، دارای بیشترین pH در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۵. مقادیر pH و هدایت الکتریکی (EC) گل اشباع و ارزیابی پتانسیل تولید اسید

Table 5. The values of pH and EC in saturated paste samples and the assessment of acid generation potential

	pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	Acid generation potential
1	2.8	2384	Positive
2	3.3	2241	Positive
3	5.6	1515	Negative
4	2.4	2120	Positive
5	2.7	2040	Positive
6	3.8	2085	Positive
7	5.8	1842	Negative

ارزیابی تولید یا مصرف اسید (روش آمریکای شمالی)

بر اساس نتایج (جدول ۶)، نمونه‌های ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، دارای NAPP مثبت می‌باشند، به عبارتی $\text{MPA} > \text{ANC}$ است و این باطله‌ها دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشند. اگر نسبت ANC/MPA کمتر از ۱ باشد، ظرفیت تولید اسید بیشتر از خنثی-سازی اسید خواهد بود و باطله زهاب اسیدی تولید می‌کند و یا احتمال تولید زهاب اسیدی زیاد است، اما اگر نسبت ANC/MPA بیشتر از ۱ باشد، باطله هیچ‌گونه زهاب اسیدی تولید نمی‌کند. در نمونه‌های شماره ۳ و ۷، NAPP منفی و $\text{MPA} < \text{ANC}$ می‌باشد، بنابراین این باطله‌ها فاقد پتانسیل تولید اسید هستند.

جدول ۶. نتایج آزمون‌های ارزیابی تولید یا مصرف اسید (روش آمریکای شمالی)

Table 6. The results of acid production or neutralization tests (North American method).

	MPA (KgH ₂ SO ₄ t ⁻¹)	ANC (KgH ₂ SO ₄ t ⁻¹)	NAPP (KgH ₂ SO ₄ t ⁻¹)	ANC MPA	Acid generation potential
1	16	8.8	+7.2	0.5	Positive
2	12.3	1.4	+10.9	0.1	Positive
3	13	18.1	-5.1	1.3	Negative
4	12.2	9.8	+2.4	0.8	Positive
5	16.9	2.9	+14	0.1	Positive
6	11.3	4.9	+6.4	0.4	Positive
7	10.6	14.7	-4.1	1.3	Negative

بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی بر مبنای روش استرالیا-اقیانوسیه

طبق نتایج آزمون ABA (جدول ۷)، مقدار NNP نمونه‌های ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶ کمتر از ۲۰- بوده و بنابراین این باطله‌ها دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشند، در حالی که NNP باطله‌های شماره ۳ و ۷، بیشتر از ۲۰+ است و بنابراین این دو نمونه فاقد پتانسیل تولید اسید هستند. نسبت NPR باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، کمتر از ۱ است، اما در باطله‌های شماره ۳ و ۷، این نسبت بیشتر از ۱ است بنابراین باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶ دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی می‌باشند. بر اساس نتایج آزمون NP، نمونه‌های شماره ۷ و ۳ دارای NP بیشتر و AP کمتر از بقیه باطله‌ها هستند بنابراین پتانسیل خنثی‌سازی این باطله‌ها از پتانسیل تولید اسید آن‌ها در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است.

جدول ۷. نتایج آزمون‌های استاتیکی ABA

Table 7. The results of static ABA tests

	AP (KgCaCO ₃ t ⁻¹)	NP (KgCaCO ₃ t ⁻¹)	NNP (KgCaCO ₃ t ⁻¹)	NPR= NP/AP	Acid generation potential
1	16.4	-167.8	-185.1	-10.2	Positive
2	12.6	-11.3	-23.9	-0.8	Positive
3	10.8	+125	+114.1	+11.5	Negative
4	12.5	-42.5	-55	-3.4	Positive
5	17.3	-420	-437.3	-24.2	Positive
6	11.6	-37.2	-48.9	-3.2	Positive
7	10.2	+96.5	+83.2	+7.2	Negative

بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی بر مبنای آزمون تشکیل اسید خالص (NAG) و تولید اسید خالص (NAP)

نتایج آزمایش NAG (جدول ۸)، نشان می‌دهد که باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، $NAG\ pH < 4.5$ و $NAG > 5$ می‌باشند و با توجه به NAPP مثبت این نمونه‌ها، در رده PAF-HC (تولیدکننده بالقوه اسید و ظرفیت زیاد) قرار می‌گیرند، به عبارت دیگر ظرفیت تولید اسید این باطله‌ها بیشتر از خنثی‌سازی اسید می‌باشد و دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی می‌باشند. در باطله‌های درشت‌دانه سطحی شماره ۳ و ریزدانه جدید شماره ۷، که NAPP منفی دارند، $NAG\ pH \geq 4.5$ است و به

همین دلیل این باطله‌ها در رده NAF قرار می‌گیرند، به عبارتی در این باطله‌ها، ظرفیت خنثی‌سازی اسید بیشتر از ظرفیت تولید اسید است و در نتیجه، دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی نیستند (Lottermoser, 2010). بر اساس داده‌های جدول ۸، در باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، نسبت NAG/NAPP بیشتر از ۰/۵ هستند، بنابراین احتمال تولید زهاب اسیدی در آن‌ها وجود دارد. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی، کانی ژئوپس در باطله‌های شماره ۱ و ۴ و کانی پیریت در باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۵ حضور دارند، بنابراین این باطله‌ها دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی هستند. در باطله‌های شماره ۳ و ۷، نسبت NAG/NAPP کمتر از ۰/۵ بوده و بنابراین در این باطله‌ها احتمال تولید زهاب اسیدی کم است. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی وجود کانی کلسیت در باطله شماره ۷ و کانی‌های کائولینیت، مونت‌موریلونیت و موسکویت در باطله‌های شماره ۳ و ۷، می‌توانند مانع تولید زهاب اسیدی در این باطله‌ها شوند. بر اساس جدول ۸، باطله‌های شماره ۳ و ۷، دارای بیشترین NAP می‌باشند. از سوی دیگر با توجه به جدول ۷ این نمونه‌ها دارای پتانسیل تولید (AP) کم و پتانسیل خنثی‌سازی (NP) زیاد در آزمایش استاتیک هستند و احتمال تولید زهاب اسیدی در این باطله‌ها کم است.

جدول ۸. نتایج آزمون تشکیل اسید خاص (NAG)

Table 8. The results of Net Acid Generation (NAG) Test

	NAG pH	Base molarity	Base volume (ml)	NAG (KgH ₂ SO ₄ t ⁻¹)	NAG NAPP	Acid generation potential
1	3.1	0.5	5.8	56.8	7.8	Positive
2	3.8	0.1	35.4	69.3	6.3	Positive
3	5.0	0.5	6.7	65.6	-16.4	Negative
4	2.9	0.1	32.3	63.3	26.3	Positive
5	3.2	0.1	41	80.3	57.3	Positive
6	2.7	0.5	6.4	62.7	9.7	Positive
7	4.7	0.5	5.2	50.9	-9.9	Negative

جدول ۹. نتایج آزمون تولید اسید خالص (NAP)

Table 9. The results of Net Acid Production (NAP) test

	pH before titration	Base volume (ml)	Base normality	NAP (KgCaCO ₃ t ⁻¹)	Acid generation potential
1	1.1	5.8	0.1	27.8	Positive
2	1.2	35.4	0.1	26.5	Positive
3	2.4	6.7	0.1	64.9	Negative
4	1.4	32.3	0.1	29.6	Positive
5	1.5	41	0.1	29.2	Positive
6	1.8	1.8	0.1	25.5	Positive
7	3.9	5.2	0.1	56.2	Negative

بررسی پتانسیل تولید زهاب اسیدی با استفاده از نمودارهای ژئوشیمیایی

در شکل ۶ a، pH گل اشباع در مقابل پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP) نشان داده شده است. معمولاً نمونه‌هایی با NNP بزرگ‌تر از ۳۰، دارای pH گل اشباع بیشتر از ۴/۵ بوده و احتمال تولید اسید توسط آن‌ها کم است. بنابراین نمونه‌های ۳ و ۷ فاقد پتانسیل تولید اسید هستند.

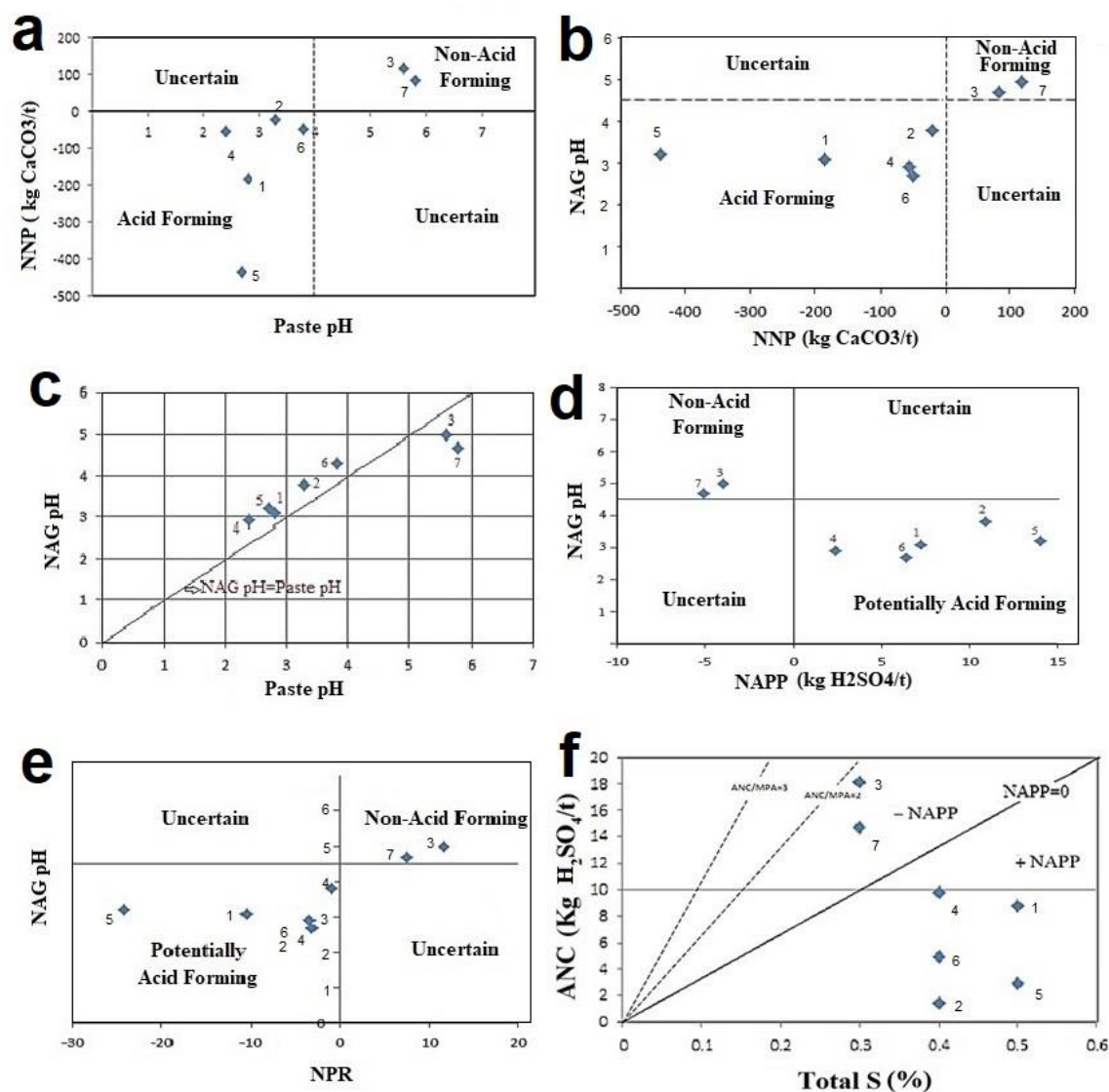
در شکل ۶ b، پتانسیل خنثی‌سازی خالص (NNP) در مقابل NAG pH نشان داده شده است. در صورتی که NAG pH $\leq 4/5$ باشد، خطر تولید زهاب اسیدی وجود دارد (Hajizadeh Namaghi and Li, 2016). با توجه به اینکه در نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، NAG pH $\leq 4/5$ است، این نمونه‌ها دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشند.

در شکل ۶ c، pH گل اشباع در مقابل NAG pH نشان داده شده است. به طور کلی، نمونه‌هایی که NAG pH > pH گل اشباع باشد، کمتر هوازده شده و احتمال تولید زهاب اسیدی در آن‌ها کم است (Plante et al., 2012). همچنین در نمونه‌هایی که pH گل اشباع بیشتر از ۵/۵ است و در سمت راست خط قرار می‌گیرند، احتمالاً محتوای سولفید آن‌ها کم است یا به طور کامل هوازده نشده‌اند یا هوازده‌گی در مراحل اولیه است (Hajizadeh Namaghi and Li, 2016). هرچه نمونه‌ها به خط تعادل نزدیک‌تر باشند، بیشتر هوازده شده و احتمال تولید زهاب اسیدی توسط نمونه بیشتر است. با توجه به شکل ۶ c، باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، دارای NAG pH < pH گل اشباع می‌باشد که نشان می‌دهد گوگرد موجود در نمونه هوازده شده و اسید تولید می‌کند. نمونه‌های شماره ۳ و ۷ از خط تعادل دورتر هستند و دارای NAG pH > pH گل اشباع آن‌ها می‌باشد، بنابراین احتمال تولید اسید مخصوصاً در باطله شماره ۷ خیلی کم است.

بر اساس نمودار NAPP در مقابل NAG pH (شکل ۶ d)، باطله‌ها در یکی از چند گروه عدم تولید اسید (NAF)، تولید اسید (PAF) و نامشخص (UC) قرار می‌گیرند (Hajizadeh Namaghi and Li, 2016). بر اساس شکل ۶ d، باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، در رده PAF (احتمال تشکیل اسید) و باطله‌های شماره ۳ و ۷ در رده NAF (عدم تولید اسید)، قرار می‌گیرند.

در شکل ۶ e، موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در رده‌بندی ژئوشیمیایی NAG pH در مقابل نسبت NPR نشان داده شده است. با توجه NAG-pH کمتر از ۴/۵ نمونه‌های ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶ و NPR کمتر از ۱، این نمونه‌ها دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشند.

در شکل ۶ f، NAPP منفی از NAPP مثبت جدا می‌شود. NAPP مثبت معادل با نسبت ANC/MPA کمتر از ۱ می‌باشد و نمونه‌هایی که زیر خط $NAPP=0$ (که معادل با نسبت ANC/MPA برابر ۱ است) قرار می‌گیرند دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی هستند.



شکل ۶. رده‌بندی نمونه‌های باطله زغال‌شویی در نمودارهای ژئوشیمیایی

Fig. 6. The classification of coal washing wastes in geochemical diagrams

به طور کلی اگر نسبت ANC/MPA از ۲ بیشتر باشد، به معنای آن است که به احتمال زیاد مواد در pHهای خنثی باقی خواهند ماند. بر اساس شکل ۶ f، باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶ دارای NAPP مثبت هستند و نسبت ANC/MPA آن‌ها کمتر از ۱ است، بنابراین این نمونه‌ها دارای پتانسیل تولید اسید می‌باشند. باطله‌های شماره ۳ و ۷ دارای NAPP منفی هستند و نسبت ANC/MPA آن‌ها بین ۱ تا ۲ است و بنابراین این نمونه‌ها احتمالاً اسیدی تولید نمی‌کنند.

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش ارزیابی پتانسیل تولید زهاب اسیدی باطله‌های کارخانه زغال‌شویی البرزشرقی با استفاده از آزمون‌های استاتیک و مطالعات کانی‌شناسی می‌باشد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که باطله‌های شماره ۳ و ۷ زهاب اسیدی تولید نمی‌کنند، زیرا pH گل اشباع آن‌ها بیشتر از ۴ و EC گل اشباع آن‌ها کمتر از $2000 \mu\text{S}/\text{Cm}$ است. همچنین در این باطله‌ها $\text{NPP} > +20$ ، NAP منفی، $\text{NPR} > 3$ ، $\text{NAG pH} > 4.5$ و نسبت $\text{ANC}/\text{MPA} > 2$ می‌باشد. بر اساس آنالیزهای XRF و ICP-OES، این باطله‌ها دارای کمترین درصد گوگرد نسبت به بقیه باطله‌ها می‌باشند و در مطالعات میکروسکوپی مشخص شد که مقدار پیریت این باطله‌ها بسیار کم می‌باشد. ظرفیت خنثی‌سازی این باطله به ویژه باطله شماره ۷، از سایر نمونه‌ها بیشتر می‌باشد. غلظت عناصر بالقوه سمی منگنز و آرسنیک در این دو نمونه باطله (به ویژه نمونه شماره ۷) بسیار کم می‌باشد. در باطله‌های شماره ۱، ۲، ۴، ۵ و ۶، pH گل اشباع کمتر از ۴ و EC گل اشباع بیشتر از $2000 \mu\text{S}/\text{Cm}$ است. همچنین در این نمونه‌ها $\text{NPP} < -20$ ، NAP مثبت، نسبت $\text{NPR} < 1$ ، $\text{NAG pH} < 4.5$ و نسبت $\text{ANC}/\text{MPA} < 1$ است. بنابراین در این نمونه‌ها احتمال تولید زهاب اسیدی وجود دارد. بر اساس نتایج آنالیزهای XRF و ICP، این باطله‌ها دارای درصد گوگرد بیشتری می‌باشند و در مطالعات میکروسکوپی مشخص شد که مقدار پیریت این باطله‌ها زیاد است. از بین همه باطله‌ها، در باطله شماره ۵، نسبت NPR از بقیه کمتر و NAG ، AP ، MPA و NAP بیشتر است و به همین دلیل پتانسیل تولید زهاب اسیدی آن از بقیه بیشتر است. در باطله‌های عمقی نسبت به باطله‌های سطحی، غلظت فلزات سنگین بیشتر است و کانی‌های پیریت بیشتری حضور دارند که اگر اکسیده شود، زهاب اسیدی تولید می‌کند. کانی‌های کربناتی نقش مهمی در خنثی‌سازی اسید دارند، اما زمانی که فراوانی آن‌ها در نمونه زیاد باشد، می‌توانند مانع تولید اسید شوند. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که با وجود این که در باطله‌های شماره ۱ و ۴ کانی کلسیت حضور دارد اما این باطله‌ها پتانسیل تولید اسید را دارند، یعنی ظرفیت تولید اسید آن‌ها بیشتر از خنثی‌سازی اسید می‌باشد ولی در باطله شماره ۳ کانی کلسیت در مطالعات XRD مشاهده نشد که به احتمال زیاد مقدار آن ناچیز بوده است ولی ظرفیت خنثی‌سازی آن‌ها بیشتر از تولید اسید است و اسید تولید نمی‌کنند. تفاوت معناداری بین پتانسیل تولید اسید باطله‌ها، بر اساس ریز یا درشت‌دانه بودن آن‌ها مشاهده نمی‌شود. بنابراین سایر عوامل مانند میزان تبلور و کاستی‌های بلوری کانی پیریت، تأثیر بیشتری در تولید یا عدم تولید زهاب اسیدی دارد. برای مثال پیریت‌های فرامبوئیدی به دلیل ظاهر تمشک‌گونه اسید بیشتری تولید می‌کنند. پیشنهاد می‌شود به منظور کاهش اثرات زیست‌محیطی باطله‌های کارخانه زغال‌شویی مهماندوست، اقدامات مدیریتی همچون جدا کردن پیریت از باطله‌های فرآوری به منظور کاهش حجم مواد واکنش‌پذیر سولفیدی، پوشاندن باطله‌های قدیمی و خشک توسط پوشش‌های خشک برای کاهش میزان هوازدگی آن‌ها، افزودن مواد قلیایی مانند آهک برای کنترل میزان تولید زهاب اسیدی را اعمال نمود. همچنین می‌توان از باطله‌ها در مصارف گوناگون (مانند تولید آجر سبک) استفاده کرد و حجم باطله‌ها را کاهش داد. تولید آجر سبک با توجه به میزان زیاد ترکیباتی نظیر سیلیس و اکسید آلومینیم در داخل این باطله‌ها از نظر فنی توجیه‌پذیر می‌باشد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌نمایند. همچنین از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران که بخشی از هزینه آنالیزهای این پژوهش را برعهده گرفتند، قدردانی می‌شود.

منابع

گزارش شرکت معادن زغال‌سنگ البرزشرقی، ۱۳۸۵. بررسی زیست‌محیطی تجهیز و نوسازی کارخانه زغال‌شویی مهماندوست. مهندسین مشاور ارزیاب محیط نوین.

- Balci, N., Demirel, C., 2018. Prediction of Acid Mine Drainage (AMD) and Metal Release Sources at the Küre Copper Mine Site, Kastamonu, NW Turkey. *Mine Water and the Environment*, 37, 56-74.
- Banerjee, D., 2014. Acid drainage potential from coal mine wastes environmental assessment through static and kinetic tests. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 1365-1378.
- Banks S.B., Banks D., 2001. Abandoned mines drainage: Impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. *Engineering Geology*, 60, 31-37.
- Chen, L., Zhang, H., Ding, M., Devlin, A.Th., Wang, P., Nie, M., Xie, K., 2021. Exploration of the variations and relationships between trace metal enrichment in dust and ecological risks associated with rapid urban expansion. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 212, 111944.
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Taha, Y., Amar, H., Ait-khouia, Y., Bouzazhah, H., Hakkou, R., 2023. Prediction of acid mine drainage: Where we are. *Earth-Science Reviews*, 241, 104421.
- Johnson D.B., Hallberg K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.
- Hajizadeh Namaghi, H., Li, Sh., 2016. Acid-Generating and Leaching Potential of Soils in a Coal Waste Rock Pile in Northeastern China. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 25 (7), 776-791.
- Lapakko, K., Lawrence, R.W., 1993. Modification of the Net Acid Production (NAP) Test. *Proceedings of the 17 Th Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium in Port Hardy, BC*, 1993.
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1996. Determination of neutralizing potential for acid rock drainage prediction. *Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa, Canada. MEND/NEDEM Report 1.16.3.*
- Lawrence, R.W., Wang, Y., 1997, Determination of neutralization potential of acid rock drainage, in *Proceedings from the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, May 31-June 6, 1997, Vancouver, B.C.: Vancouver, B.C., American Society of Surface Mining and Reclamation*, 449-464 p.
- Li, W., Feng, Q., Southam, G., Jin, T., Li, Z., 2023. Changes in microbial community structure during the biooxidation of iron and inorganic/organic sulfur provide prediction of acid mine drainage from coal spoil. *Science of the Total Environment*, 894, 164945.
- Lopez, I.C., Ward, C.R., 2008. Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals. *International Journal of Coal Geology*, 73, 3-18.
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts, (Third Edition).* Springer Heidelberg Dordrecht London New York. 410p.
- Luo, J.Zh., Cai, Y., Tang, H., Yu, J., Zhen, L, Li, H., 2024. Mechanism of the pore and molecular structure evolution of coal exposed to acid mine drainage (AMD). *Science of the Total Environment*, 906, 167836.
- Mafra, C., Bouzazhah, H., Stamenov, L., Gaydardzhiev, S., 2022. An integrated management strategy for acid mine drainage control of sulfidic tailings. *Minerals Engineering*, 185, 107709.
- Mason, B., Moore, C.B., 1982. *Principles of Geochemistry (4th ed., 344 p.).* New York: John Wiley and Sons.

- Méndez-Ortiz, A., Carrillo-Chávez A., Monroy-Fernández, M.G., 2007. Acid rock drainage and metal leaching from mine waste material (tailings) of a Pb-Zn-Ag skarn deposit: environmental assessment through static and kinetic laboratory test. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24, 161-169.
- Plante, B., Bussière, B., Benzaazoua, M., 2012. Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69.
- Qureshi, A., Maurice, Ch., Öhlander, B., 2016. Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 160, 44-54.
- Raisanen, M.L., Kauppi, A.P.M., Myohanen T., 2010. Suitability of static tests for acid rock drainage assessment of mine waste rock. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 82, 101-111.
- Ravengai S., Owen R., Love D., 2004. Evaluation of seepage and acid generation potential from evaporation ponds, Iron Duke Pyrite Mine, Mazowe Valley, Zimbabwe. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29 (15-18), 1129-1134.
- Ren, Y., Cao, X., Wu, P., Li, L., 2023. Experimental insights into the formation of secondary minerals in acid mine drainage-polluted karst rivers and their effects on element migration. *Science of the Total Environment*, 858, 160076.
- Rose, A.W., Cravotta, C.A., 1999. Geochemistry of coal mine drainage. In: *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania*. The Pennsylvania Department of Environmental Protection, 1-22.
- Sayoga Gautama, R., Jalu Kusuma, G., 2008. Evaluation of Geochemical Tests in Predicting Acid Mine Drainage Potential in Coal Surface Mine. *Mine Water and the Environment*, 271-274.
- Sharma, Bh., Kharel, G., 2020. Acid Mine Drainage from Coal Mining in the United States – An Overview. *Journal of Hydrology*, 588, 125061.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils. Report EPA-600/z-78-054, US Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- Sun, W., Xiao, E., Krumins, V., Dong, Y., Li, B., Deng, J., Wang, Q., Xiao, T., Liu, J., 2019. Comparative Analyses of the Microbial Communities Inhabiting Coal Mining Waste Dump and an Adjacent Acid Mine Drainage Creek. *Microbial Ecology*, 78, 651-664.
- Tang, H., Lou, J.Zh., Zheng, L., Liu, Ch.Y., Li, H.H., Wu, G.N., Zeng, M.L., Bai, X.S., 2021. Characteristics of pores in coals exposed to acid mine drainage. *Energy Reports*, 7, 8772-8783.
- Widodo, S., Oschmann, W., Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Anggayana, K., Puettmann, W., 2010. Distribution of sulfur and pyrite in coal seams from Kutai Basin (East Kalimantan, Indonesia): Implications for paleo-environmental conditions. *International Journal of Coal Geology*, 81 (3), 151-162.
- Yang, Y., Li, B., Li, T., Liu, P., Zhang, B., Che, L., 2023. A review of treatment technologies for acid mine drainage and sustainability assessment. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104213.
- Yusel, D.S., Baba A., 2016. Prediction of acid mine drainage generation potential of various lithologies using static tests: Etili coal mine (NW Turkey) as a case study. *Environmental Monitoring and Assessment* 188 (473), 1-16.
- Zilberchmidt, M., Shpirt, M., Komnitsas, K., Paspaliaris, I., 2004. Feasibility of thermal treatment of high sulfur coal wastes. *Minerals Engineering*, 17, 175-182.
- Zwahlen, C., Rehn, A., Aiglsperger, Th., Dold, B., 2023. Geochemical and mineralogical aspects of acid mine drainage associated with 100 years of coal mining in the arctic, Svalbard (78°N). *Journal of Geochemical Exploration*, 252, 107266.

Potential evaluation of acid mine drainage production by coal washing wastes: A case study of Mehmandoost plant, NW Damghan

Najmeh Mohammadi¹, Giti Forghani Tehrani^{*2}, Afshin Qishlaqi³

1. Ms.C Student, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Associate Professor, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
3. Assistant Professor, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Received: 3 Dec 2023

Accepted: 16 Mar 2023

Abstract

Acid mine drainage (AMD) as the most important environmental issue in mining sites is considered a significant source of environmental pollution. AMD is typically produced by the oxidation of sulphide minerals, especially pyrite. The present study aims to investigate the acid production potential of the wastes of Mehmandoost coal washing plant located in NE Damghan. For this purpose, mineralogical, geochemical, and statistic tests were carried out on 7 representative coal washing waste samples. The obtained results show that although coal washing wastes are not enriched in Cu and Mn, they are moderately enriched in Ni and Co, significantly enriched in Cr, Sb and Zn, strongly enriched in Cd and As, and extremely enriched in Pb and Mo. The main mineral phases presented in the studied samples include quartz, muscovite, clinocllore, kaolinite, illite, montmorillonite, calcite and pyrite. In most of the studied samples, the pH and electrical conductivity (EC) of the saturated paste is <3 and $> 2000 \mu\text{m}/\text{cm}$, respectively. Moreover, in most samples the Net Neutralization Potential (NNP) is < -20 . Also, in most of the samples, the Net Acid Production Potential (NAPP) is positive and the Neutralization Potential ratio (NPR) is < 3 . The pH of Net Acid Formation (NAG pH) of these samples is < 4.5 and the ratio of Acid Neutralization Capacity to Maximum Acid Potential Acidity (ANC/MPA) is < 1 . According to the results of static tests, there is a possibility of production of acidic drainage by the studied samples, therefore, taking suitable management measures to control acid production in the area is of crucial importance.

Keywords: Acid Mine Drainage, Coal Washing Waste, Mehmandoost Plant, Pollution.

Introduction

Coal is one of the most important fossil fuels that has various industrial and domestic applications. Extracted coal needs to be processed due to the presence of some elements and mineral compounds, the most important of which is pyrite. The presence of sulfur enhances the weight of coal and declines its thermal energy. Therefore, in coal washing plants, coal is processed to remove such compounds. The coal washing wastes produced during the coal washing process is a major source of acid mine drainage (AMD) production. AMD is a significant environmental issue in the mining and mineral processing industry and imposes some negative impacts on the environment (Mafra. et al., 2022; Ravengai et al., 2014). The main characteristics of AMD include the extremely high acidity, the high

*Corresponding author: forghani@shahroodut.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.22034/JEG.2023.16.4.1019211>

concentration of metal and metalloids (e.g., Fe, Al, Mn, Cd, Cu, Pb, Zn, As, Sb and Hg) (Li et al., 2023; Ren et al., 2023). Therefore, AMD is a major contributor to the pollution of water resources and soils and may impose negative impacts on living organisms (Méndez-Ortiz et al., 2007; Ravengai et al., 2014; Yang et al., 2023). AMD is mainly produced by the oxidation of sulfide minerals, especially pyrite, through reaction with ambient water and oxygen. (Tang et al., 2021), and occurs when the rate of acid production is higher than the neutralization rate (Johnson and Hallberg, 2005; Elghali et al., 2023).

The main purpose of the present study is to evaluate the potential of AMD production by the coal washing wastes produced in the Mehmandoost coal plant, NE Iran. As a result of coal processing, a large amount of coal washing wastes have been disposed of around the plant. Considering the negative effects of AMD on the environment, the prediction of AMD generation by the waste materials deems necessary.

Materials and Methods

In Mehmandoost Coal Washing Plant, two different methods including gravity separation and flotation are applied for coal processing. Therefore, the produced wastes are different in terms of particle size. Coarse-grained wastes (larger than 10 mm) are produced through the gravity separation method and fine-grained wastes (1 to 10 mm) are produced through flotation method. Four representative surface samples (0-60 cm depth) of coarse-grained wastes, two representative surface samples of fine-grained wastes and one representative sample of deep coarse-grained waste (drill holes of 4 m depth) were collected. The samples were oven-dried at 105°C for 2h, and then were crushed and grinded. The samples were then passed through 200 mesh stainless steel sieve to be homogenized. The mineralogy of the samples was studied by X-Ray Diffraction (XRD) analysis and microscopic investigations of polished sections. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis was applied to determine the concentration of major oxides and total S, and ICP-OEC analysis was used to measure the concentration of Potentially Toxic Elements (PTEs) in the studied representative samples. The accuracy of the obtained data was checked by analyzing reference materials and blank samples, and the precision of the analytical data set was controlled through triplicate measurement of the target elements concentration in each sample.

Static tests as the most common experimental approach for prediction of AMD were carried out on the representative samples. The results of these tests indicate the balance between acid production processes (i.e., oxidation of sulphide minerals) and acid neutralization processes (i.e., dissolution of carbonates and weathering of silicates) (Banerjee, 2014). There are various static tests for AMD prediction the most common of which include:

- A- pH and electrical conductivity (EC) of saturated paste
- B- Acid production and acid consumption tests (North American method)
- C- Acid-Aase Accounting tests (ABA tests, Australia-Pacific method)
- D- Net Acid Generation (NAG) test
- E- Net Acid Production (NAP) test.

These tests were designed on the basis of standard methods of Sobek et al. (1978).

Results and Discussion

XRF analysis results show that SiO₂ and Al₂O₃ (average concentration of 38 and 16.8 %, respectively) are the most significant oxides in the study samples, which may indicate the presence

of silicates in the study samples. The concentration of total S in all samples is less than 1 % (with an average value of 0.4 %), which is in accordance with other studies on the S content of coal waste materials. Based on the ICP-OES analysis, the average concentrations of Cu, Mo, As, Cd, Cr, Sb and Zn in the studied samples are much higher than their respective values in mean Crust composition (Mason and Moore, 1982), which is probably due to substitution of trace elements in the structure of sulfide and silicate minerals (e.g., pyrite, K-feldspar, clay minerals, etc.). The highest concentrations of PTEs were recorded in sample no. 4. Based on the PTEs enrichment factor (EF) values, although the coal washing wastes are not enriched in Cu and Mn, they are moderately enriched in Ni and Co, significantly enriched in Cr, Sb and Zn, strongly enriched in Cd and As, and extremely enriched in Pb and Mo. Therefore, in case of production of AMD by the studied wastes, there is a risk of soil and water resource pollution in the study area, especially with As, Cd, Pb and Mo. The mineralogical investigations of polished sections confirms the presence of amorphous, subhedral and framboidal pyrites as the main sulphide mineral in the studied samples, which may enhance the possibility of AMD production. Moreover, the abundance of pyrite in sample no. 4 explains the higher concentration of PTEs in this sample. Moreover, pyrite particles are highly fractured which may enhance the rate of oxidation and production of AMD. XRD analysis shows that the studied samples contain silicate (quartz, muscovite, clinocllore, kaolinite, illite, and montmorillonite), carbonate (calcite), sulphate (gypsum) and sulphide (pyrite) minerals. Quartz and kaolinite are the main mineral phases which are present in all samples. The occurrence of clay minerals can be related to the weathering of silicates. Calcite is the main AMD neutralizing mineral due to its high solubility rate, and gypsum is one of the common secondary minerals that can be precipitated as a result of AMD production.

Static tests show except two samples (i.e., samples no. 3 and 7), the coal washing waste samples may produce AMD, because the pH and EC of the saturated paste is less than 4 and more than 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Indeed, in these samples the Net Neutralization Potential (NNP) is < -20 , and the Net Acid Production Potential (NAPP) is positive. The Neutralization Potential Ratios (NPR) of these two samples are < 3 , and their Net Acid Generation pH (NAG pH) is also < 4.5 . Moreover, the ratio of Acid Neutralization Capacity to Maximum Potential Acidity (ANC/MPA) is < 2 . Based on the results of XRF and ICP analyses, these five representative samples have a higher concentration of total S, and the microscopic studies show that these samples contain a relatively high amount of amorphous pyrite. There is no significant difference between the acid production potential of the studied samples based on their particle size. Therefore, factors including the rate of crystallization and mineral deficiencies in pyrite, are the major controlling parameters in AMD production.

Conclusions

On the basis of the experimental observations, AMD production in the study area is possible. In order to reduce the environmental impacts of the disposed coal washing wastes in the area, some management measures must be taken into account. Separating pyrite from the processing wastes, insulating dry covers on the waste disposal sites, and adding alkaline materials such as lime to the wastes are some measures to control the production rate of AMD in the study area. It is also advisable to use the coal washing wastes for the production of light bricks which will reduce the volume of the disposed wastes in the study area. The production of light bricks is technically justifiable due to the high amount of Si and Al oxides in the study wastes.