

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی معدن

گرایش استخراج

مطالعات آزمایشگاهی و مدل سازی فرآیندهای حاکم بر اکسیداسیون پیریت در محیط متخلخل (باطله معدن) با تاکید بر جلوگیری از تولید زهاب اسیدی معدن
مطالعه موردی معدن مس سونگون

نگارنده

سید امیر حسینی پرور

اساتید راهنما

دکتر رضا خالوکاکایی

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

تیر ۱۳۹۸

تقدیم به یاد پدر و مادرم
به امید آرامش ابدی ایشان...

با تشکر از اساتید محترم، جناب آقای دکتر رضا خالوکاکائی و جناب دکتر کیومرث سیف‌پناهی که زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشته و با راهنمایی‌هایشان راهگشا بوده‌اند.

همچنین از جناب آقای مهندس جعفری به پاس کمک‌های بی‌دریغشان و دوستان عزیزم، آقایان حسین ابراهیمی، محمد بابائیان، صادق مالکی، بابک عابدی سپاسگزارم.

در نهایت از خواهرم که چراغ راه برای انجام این پایان‌نامه بود کمال تشکر را دارم.

تعهدنامه

اینجانب **سید امیر حسینی پرور** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **مهندسی معدن گرایش استخراج مواد معدنی** دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع **مطالعات آزمایشگاهی و مدل سازی فرآیندهای حاکم بر اکسیداسیون پیریت در محیط متخلخل (باطله معدن)** با تاکید بر جلوگیری از تولید زهاب اسیدی معدن مطالعه موردی معدن مس سونگون تحت راهنمایی **دکتر رضا خالوکا کائی** و **دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی** متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه صنعتی شاهرود و یا **Shahrood University of Technology** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ و امضاء دانشجو :

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

تولید زهاب اسیدی معدنی یکی از مهم‌ترین معضلات زیست محیطی ایجاد شده در صنایع معدنی است. زهاب اسیدی معدنی، پسابی شدیداً اسیدی (pH پایین) با غلظت بالای سولفات است که سبب انحلال و جابجایی فلزات سنگین موجود در خاک می‌گردد. زهاب اسیدی از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی که در اثر فعالیت‌های معدنکاری در معرض آب و اکسیژن قرار گرفته‌اند، تولید می‌شود. در این مطالعه، پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی باطله‌های حاکی با استفاده از آزمایش‌های استاتیکی محاسبه اسید و باز استاندارد، محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده و تولید خالص اسید برای باطله سولفیدی فلزی کارخانه فرآوری معدن مس سونگون، تبریز-آذربایجان شرقی و باطله سولفیدی زغالی معدن زغال سنگ البرز شرقی، شاهرود-سمنان بررسی شده است. آزمایش‌های استاتیکی... برای تعیین پتانسیل خنثی‌سازی باطله گل قرمز بوکسیتی معدن بوکسیت، جاجرم-خراسان شمالی و همچنین آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته برای بررسی امکان بکارگیری و تخمین نسبت این باطله در اختلاط با باطله‌های سولفیدی برای ایجاد تعادل و پیشگیری از تولید زهاب اسیدی انجام شده است. ابتدا با انجام آنالیزهای پراش اشعه ایکس و فلورسانس اشعه ایکس، مشخصات کانی‌شناسی و اکسیدهای اصلی تشکیل‌دهنده باطله‌ها و سپس با انجام آزمایش استخراج اسیدی، مقادیر عناصر اصلی و جزئی موجود در هر یک از باطله‌ها تعیین شده است. برای باطله سولفیدی زغالی و باطله سولفیدی فلزی به ترتیب مقادیر pH آزمایش تولید خالص اسید ۲/۴۵ و ۲/۷۹، تولید خالص اسید ۵۵۲/۲۳ و ۵۰/۵۶، پتانسیل تولید خالص اسید ۸۱۸/۷۵ و ۸۹/۷۱ و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی ۰/۱۲۲ و ۰/۲۱۶ بدست آمده است. بر اساس این نتایج، باطله سولفیدی فلزی در دسته "دارای پتانسیل تولید اسید با ظرفیت کم" و باطله سولفیدی زغالی در دسته "دارای پتانسیل تولید اسید با ظرفیت بالا" طبقه‌بندی شده است. در آزمایش لیچینگ سریالی، از لیچینگ باطله گل قرمز بوکسیتی با زهاب سنتز شده از باطله سولفیدی زغالی و باطله سولفیدی فلزی به ترتیب در نسبت‌های جامد به مایع ۱:۶۰ و ۱:۲۰ و در آزمایش لیچینگ ناپیوسته مختلط، خاک سولفیدی زغالی و خاک سولفیدی فلزی در اختلاط با باطله گل قرمز بوکسیتی به ترتیب در نسبت‌های ۱۰٪ و ۳٪، pH نزدیک به حالت خنثی، غلظت SO_4 و اسیدیتیه حداقلی بدست آمده است.

کلمات کلیدی: زهاب اسیدی معدن، پتانسیل تولید و خنثی‌سازی اسید، آزمایش محاسبه اسیدوباز استاندارد، آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح‌شده، آزمایش تولید خالص اسید، آزمایش لیچینگ ناپیوسته.

فهرست

- فصل ۱: کلیات ۱
- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۱-۲- تعریف زهاب اسیدی ۳
- ۱-۳- واکنش‌های تشکیل زهاب اسیدی ۴
- ۱-۴- کانی‌های خنثی‌کننده زهاب اسیدی ۹
- ۱-۴-۱- سیلیکات‌ها ۹
- ۱-۴-۲- هیدروکسیدها و هیدروکسیدهای سولفاتی ۹
- ۱-۴-۳- کربنات‌ها ۱۰
- ۱-۵- روش‌های شناسایی سایت‌های تولید زهاب اسیدی ۱۳
- ۱-۶- پیش‌بینی امکان و پتانسیل تولید زهاب اسیدی با کمک آزمایش‌های پیشگو ۱۳
- ۱-۶-۱- آزمایش‌های استاتیکی ۱۳
- ۱-۶-۲- آزمایش‌های کینتیکی ۱۵
- ۱-۷- استراتژیهای پیشگیری و کنترل تولید زهاب اسیدی ۱۸
- ۱-۸- راهبردهای تصفیه زهاب اسیدی ۲۲

۲۴	۱-۸-۱- راهبردهای تصفیه غیرزیستی
۲۵	۱-۸-۲- راهبردهای تصفیه زیستی
۲۶	۱-۹-۹- تاثیرات زیست محیطی زهاب اسیدی
۲۷	۱-۹-۱- سلامت انسانها
۲۹	۱-۹-۲- زندگی گیاهی
۳۰	۱-۹-۳- سلامت آبزیان
۳۲	۱-۱۰-۱- بازیابی زهاب اسیدی معدن
۳۵	فصل ۲: مروری بر مطالعات پیشین
۵۱	فصل ۳: معرفی و روند آزمایشها
۵۲	۳-۱- مقدمه
۵۳	۳-۲- آنالیز پراش پرتوی ایکس؛ XRD (بررسی خواص کانیشناسی باطله‌های خاکی)
۵۴	۳-۳- آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس؛ XRF (تعیین مقادیر اکسیدهای اصلی باطله‌های خاکی)
۵۴	۳-۴- استخراج اسیدی (تعیین عناصر اصلی و جزئی نمونه‌های خاکی)
۵۷	۳-۵- آنالیز مقدار سولفور و کربن باطله‌های خاکی
۵۷	۳-۵-۱- روش کوره لکو
۵۷	۳-۵-۲- روش واکنش بلک (احتراق مرطوب و سرد)
۵۸	۳-۵-۳- روش وزنسنجی برای محاسبه کمی میزان سولفات نمونه

۵۹	۳-۶-آزمایش‌های تولید خالص اسید (NAG).....
۶۰	۳-۶-۱- تولید خالص اسید تکمرحله‌ای (SiNAG).....
۶۱	۳-۶-۲- تولید خالص اسید چندمرحله‌ای (SeNAG).....
۶۲	۳-۶-۳- تولید خالص اسید کینتیکی (KNAG).....
۶۳	۳-۷-آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA).....
۶۴	۳-۷-۱- پتانسیل تولید اسید (NAP or MPA).....
۶۵	۳-۷-۲- پتانسیل خنثیسازی اسید (NNP or ANC).....
۶۹	۳-۷-۳- آزمایش تخمین امتیاز گازدهی (فیز) جایگزین برای هریک از باطله‌ها.....
۷۰	۳-۷-۴- محدودیات و فرضیات آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA).....
۷۲	۳-۸-آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح شده (MABA).....
۷۲	۳-۸-۱- پتانسیل تولید اسید (AP).....
۷۳	۳-۸-۲- پتانسیل خنثیسازی اسید (NP).....
۷۶	۳-۹-آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته.....
۷۶	۳-۹-۱- لیچینگ ناپیوسته جداگانه.....
۷۷	۳-۹-۲- لیچینگ ناپیوسته سریالی.....
۷۹	فصل ۴: نتایج آزمایش‌ها.....
۸۰	۴-۱- مقدمه.....

- ۸۰ ۲-۴- آنالیز پراش پرتوی ایکس؛ XRD
- ۸۳ ۳-۴- آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس؛ XRF
- ۸۴ ۴-۴- عناصر اصلی و جزئی باطله‌های خاکی (نتایج آنالیز استخراج اسیدی)
- ۸۶ ۵-۴- محاسبه مقدار کلی سولفید و سولفات باطله‌های سولفیدی
- ۸۷ ۶-۴- مقادیر سولفور و کربن نمونه‌های باطله خاکی
- ۸۸ ۷-۴- آزمایش‌های تولید خالص اسید (NAG)
- ۸۸ ۱-۷-۴- تولید خالص اسید تکمرحله‌ای (SiNAG)
- ۸۹ ۲-۷-۴- تولید خالص اسید چندمرحله‌ای (SeNAG)
- ۹۱ ۳-۷-۴- تولید خالص اسید کینتیکی (KNAG)
- ۹۳ ۸-۴- محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA)
- ۹۴-۹- طبقه‌بندی باطله‌ها براساس مقدار پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) و pH آزمایش تولید خالص اسید (NAG_{pH}) ۹۶
- ۹۷ ۱۰-۴- محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده (MABA)
- ۹۴-۱۱- طبقه‌بندی باطله‌ها براساس مقدار پتانسیل خالص خنثی‌سازی (NNP) و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی (NPR) ۱۰۰
- ۹۴-۱۲- آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته ۱۰۱
- ۹۴-۱۲-۱- آزمایش لیچینگ ناپیوسته جداگانه ۱۰۱

۴-۱۲-۲- آزمایش لیچینگ ناپیوسته سریالی ۱۰۱

فصل ۵: نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۰۳

۵-۱- نتیجه‌گیری ۱۰۴

۵-۲- پیشنهادات ۱۰۶

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- مسیره‌های متفاوت برای اکسیداسیون پیریت ۷
- شکل ۲-۱- بافرهای کربناتی و هیدروکسیدهای فلزی-سولفاتی و pH موثر هر بافر ۱۲
- شکل ۳-۱- تقسیم‌بندی روش‌های تصفیه زهاب اسیدی معدنی ۲۴
- شکل ۴-۱- چهار نمونه از ایجاد آلودگی توسط AMD ۳۳
- شکل ۱-۳- فلوجارت پروتکل گام‌به‌گام آزمایش استخراج اسیدی ۵۶
- شکل ۲-۳- انجام آزمایش تولید خالص اسید سینتیکی (KNAG) برای باطله سولفیدی زغالی ۶۳
- شکل ۳-۳- آزمایش تعیین پتانسیل خنثی‌سازی (NP) برای باطله‌های خاکی ۷۶
- شکل ۴-۳- انجام آزمایش لیچینگ سریالی در بطری‌های پلی اتیلن ۱ لیتری ۷۸
- شکل ۱-۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله سولفیدی زغالی و تعیین پیک‌های نمودار ۸۱
- شکل ۲-۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله سولفیدی فلزی و تعیین پیک‌های نمودار ۸۱
- شکل ۳-۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله گل‌قرمز بوکسیتی و تعیین پیک‌های نمودار ۸۲
- شکل ۴-۴- انجام مراحل سوزاندن فیلتر بدون خاکستر در بوتله چینی برای توزین دقیق ماده جامد باقیمانده روی فیلتر در آنالیز محاسبه میزان سولفات محلول ۸۸
- شکل ۵-۴- انجام آزمایش تولید خالص اسیدی چندمرحله‌ای (SeNAG) ۹۱
- شکل ۶-۴- تغییرات pH و دما نسبت به زمان طی آزمایش تولید خالص اسید سینتیکی (KNAG) ۹۲
- شکل ۷-۴- طبقه‌بندی باطله‌های سولفیدی از نقطه‌نظر پتانسیل تولید اسید) ۹۷

شکل ۴-۸- آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح شده (MABA)..... ۹۸

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- معرفی میکروارگانیزم‌های موثر در اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی ۷
- جدول ۲-۱- معادلات اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی ۸
- جدول ۳-۱- طبقه‌بندی کانی‌های خنثی‌کننده زهاب اسیدی ۱۲
- جدول ۴-۱- معرفی روش‌های استاتیکی پیش‌بینی پتانسیل تولید زهاب اسیدی ۱۴
- جدول ۵-۱- معرفی روش‌های سینتیکی پیش‌بینی پتانسیل تولید زهاب اسیدی ۱۶
- جدول ۶-۱- روش‌های کنترل و پیشگیری از تولید زهاب اسیدی ۱۹
- جدول ۷-۱- مقایسه روش‌های فعال و غیرفعال تصفیه AMD ۲۳
- جدول ۸-۱- معرفی فلزات سنگین معمول در زهاب اسیدی ۲۸
- جدول ۹-۱- خلاصه‌ای از تاثیرات فلزات سنگین بر کیفیت خاک ۳۰
- جدول ۱۰-۱- سطوح تعیین شده از غلظت مجاز فلزات برای محافظت از زندگی آبزیان ۳۱
- جدول ۱-۳- نحوه امتیازدهی به پارامتر فیز (Fizz) ۶۷
- جدول ۲-۳- مقادیر تخمین پارامتر فیز (Fizz) ۷۰
- جدول ۳-۳- تعیین امتیاز کربنات (CR) ۷۵
- جدول ۱-۴- نتایج آنالیز الگوی پراش ۸۲
- جدول ۲-۴- نتایج آنالیز الگوی پراش ۸۲
- جدول ۳-۴- نتایج آنالیز الگوی پراش ۸۳

- جدول ۴-۴- نتایج آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس..... ۸۳
- جدول ۴-۵- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله گل قرمز بوکسیتی (RMB)..... ۸۴
- جدول ۴-۶- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله سولفیدی زغالی..... ۸۵
- جدول ۴-۷- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله سولفیدی فلزی..... ۸۵
- جدول ۴-۸- نتایج آنالیزهای کوره لکو، والکی بلک و سنجش وزنی برای تعیین مقادیر سولفور کلی، سولفور سولفاتی، کربن کلی و کربن ارگانیکی..... ۸۷
- جدول ۴-۹- نتایج حاصل از آزمایش تولید خالص اسید تک‌مرحله‌ای (SiNAG) برای باطله‌های سولفیدی..... ۹۰
- جدول ۴-۱۰- نتایج حاصل از آزمایش تولید خالص اسیدی چندمرحله‌ای (SeNAG) برای باطله‌های سولفیدی..... ۹۰
- جدول ۴-۱۱- نتایج آزمایش تخمین امتیاز گازدهی جایگزین برای هر یک از باطله‌های مورد مطالعه... ۹۵
- جدول ۴-۱۲- نتایج حاصل از آزمایش پیش‌بینی محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی..... ۹۵
- جدول ۴-۱۳- آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده (MABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی - محاسبه مقدار سولفور به صورت غیر مستقیم..... ۹۹
- جدول ۴-۱۴- نتایج آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده (MABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی - محاسبه مقدار سولفور به صورت مستقیم..... ۹۹

جدول ۴-۱۵- تفسیر نتایج آزمایش محاسبه اسیدوباز برای تعیین پتانسیل تولید اسید بر اساس پتانسیل خالص خنثی‌سازی (NNP) و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی (NPR) ۱۰۰

جدول ۴-۱۶- نتایج حاصل از آزمایش فروشویی جداگانه هر یک از باطله‌ها ۱۰۲

جدول ۴-۱۷- نتایج حاصل از آزمایش لیچینگ ناپیوسته سریالی (لیچینگ باطله گل قرمز بوکسیتی با محلول حاصل از لیچینگ باطله‌های سولفیدی) ۱۰۲

فصل ١: کلیات

۱-۱- مقدمه

تولید زهاب اسیدی معدن^۱ (AMD) در محل‌هایی که باطله سولفوری معادن زغال‌سنگ یا فلزی در معرض آب و اکسیژن قرار دارند، مهم‌ترین معضل زیست‌محیطی برای آن منطقه به شمار می‌آید. لازمه جلوگیری از تولید زهاب اسیدی یا تصفیه زهاب اسیدی تولید شده، شناخت فرآیندهای حاکم در تولید زهاب اسیدی و پیش‌بینی و شناسایی زون‌های دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی می‌باشد. در این فصل، تعاریف مفاهیم اولیه و واکنش‌های مرتبط با تولید زهاب اسیدی بیان شده است. در ابتدا معادلات استوکیومتری واکنش‌های اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی (خصوصاً پیریت FeS_2) بیان شده و تاثیر شرایط محیطی و زیستی در سرعت و احتمال انجام هر یک از واکنش‌ها بررسی شده است. سپس با بررسی کانی-شناسی خاک‌های دارای پتانسیل تولید زهاب اسیدی، کانی‌های تولیدکننده اسید، معادلات استوکیومتری مربوط به واکنش اکسیداسیون آن‌ها و تعداد مول H^+ (اسیدیت) تولید شده بواسطه اکسیداسیون هر مول از کانی‌های مذکور بیان شده است. همچنین با بیان معادلات استوکیومتری حاکم بر واکنش‌های خنثی‌سازی اسید و بررسی توانایی کانی‌های کربناته، سیلیکاته و... با توجه به واکنش‌پذیری و سرعت هوازدگی^۲ هر یک از این کانی‌ها، تاثیر حضور این کانی‌ها در خاک در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی مشخص شده است. استراتژی‌های بکار رفته برای حل معضل زهاب اسیدی شامل دو حالت کلی پیشگیری^۳ از تولید و تصفیه^۴ زهاب اسیدی تولید شده می‌باشد. ابتدا با بررسی روش‌های بکار رفته در پیشگیری و کنترل تولید زهاب اسیدی و معرفی مواد موثر در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی، فواید و معایب استفاده هر یک از این روش‌ها ذکر شده است. سپس با طبقه‌بندی روش‌های تصفیه به دو دسته فعال^۵ و غیرفعال^۶ در هر دو حالت زیستی

^۱ - Acid Mine Drainage (AMD)

^۲ - Weathering

^۳ - Prevention

^۴ - Treatment

^۵ - Active

^۶ - Passive

و غیرزیستی، روش‌های شناخته شده و بکارگرفته شده معرفی و امکان بکارگیری هر یک از این روش‌ها بررسی شده است. همانطور که پیش ازین گفته شد لازمه جلوگیری از تولید یا تصفیه زهاب اسیدی، شناسایی پتانسیل تولید اسید خاک در زون‌های مستعد است. در این بخش روش‌های استاتیکی و کینتیکی بکار رفته برای تخمین پتانسیل تولید اسید و خنثی‌سازی خاک‌های مورد بررسی نام برده شده و در فصل سوم به تفصیل بررسی خواهند شد. در پایان با معرفی تاثیرات زیست‌محیطی و مخاطرات ایجاد شده برای گیاهان، حیوانات و انسان‌ها بواسطه تولید و انتشار زهاب اسیدی معدن، بر لزوم دریافت درک آزمایشگاهی و میدانی دقیقی از نحوه تولید و انتشار زهاب اسیدی برای طراحی سیستم‌های موفق پیشگیری و درمان آن، تاکید شده است.

۱-۲- تعریف زهاب اسیدی

تولید زهاب اسیدی معدن از جمله مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی به وجود آمده ناشی از فعالیت‌های معدنکاری است. زهاب اسیدی معدن در اثر اکسیداسیون سولفیدهای فلزی (بویژه پیریت) در حضور اکسیژن و رطوبت در محل دامپ باطله‌های حاصل از فرآوری و استخراج، محل آسیا کردن و کارخانه فرآوری و همچنین در محل استخراج مواد معدنی در اثر اکسایش سولفیدهای موجود در کانسنگ ماده معدنی تولید می‌شود. خاصیت اسیدی و خوردندگی موجود در زهاب اسیدی سبب حل کردن و افزایش غلظت فلزات سنگین مانند آرسنیک، کادمیم، جیوه، سرب، نیکل، منگنز، مولیبدنیوم و سلنیوم شده و اثرات سمی و مخرب آن را تشدید می‌کند. اگر زهاب اسیدی بدون درمان باقی مانده و در محیط رها شود، می‌تواند باعث آلودگی خاک و مجرای عبوری آب‌های سطحی و صدمه به سلامت گیاهان، انسان‌ها، حیات وحش و آبزیان شود.

از جمله فاکتورهای ابتدایی که بر نرخ تولید زهاب اسیدی اثر می‌گذارند می‌توان به pH، دما، مقدار اکسیژن موجود در فاز گازی اگر درجه اشباع کمتر از ۱۰۰٪ باشد، غلظت اکسیژن در فاز آبی، درجه اشباع

با آب، فعالیت شیمیایی Fe^{3+} ، سطح ویژه ذرات سولفیدی، انرژی فعال‌سازی شیمیایی مورد نیاز برای شروع تولید اسید و فعالیت باکتریایی اشاره کرد (B.Dold ۲۰۱۰). دلیل اصلی تولید زهاب اسیدی اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی از جمله پیریت می‌باشد که در نتیجه قرارگیری این کانی‌ها در معرض آب، اکسیژن و میکروارگانیسم‌ها رخ می‌دهد (DB.Johnson and KB.Hallberg ۲۰۰۵; DB.Johnson ۲۰۰۳). اگرچه این فرآیند بطور طبیعی رخ می‌دهد، فعالیت‌های معدنی با افزایش احتمال قرارگیری کانی‌های سولفیدی در معرض عوامل اکسیداسیون باعث سرعت بخشیدن به فرآیندهای تولید زهاب اسیدی شده است (A.Akcil and S.Koldas ۲۰۰۶). علت تولید زهاب اسیدی تنها محدود به صنایع معدنی نیست. این امر در هر فعالیتی مانند ساخت‌وساز بزرگراه‌ها و تونل‌ها و دیگر استخراج‌های عمیق که منجر به قرارگیری مواد سولفیدی در معرض آب و اکسیژن شود، رخ می‌دهد (J.Skousen et al. ۱۹۹۸; J.Skousen ۱۹۹۵).

زهاب اسیدی در هر دو محل معدن‌های فعال و غیرفعال یا بسته شده، تونل‌ها و چاه‌های زیرزمینی، معادن روباز، دامپ باطله‌های معدنی و باطله‌های کارخانه فرآوری تولید می‌شود. هنگامیکه معدن در حالت فعال قرار دارد به دلیل پمپاژ آب، سطح آب ایستایی پایین نگه داشته می‌شود که این باعث کم شدن امکان تولید زهاب اسیدی می‌شود. در حالیکه این مسئله در معادن غیر فعال با بسته شده به دلیل خاموش بودن پمپ‌ها و بازگشت سطح آب ایستایی به حالت ابتدایی، صورت جدی‌تری پیدا می‌کند.

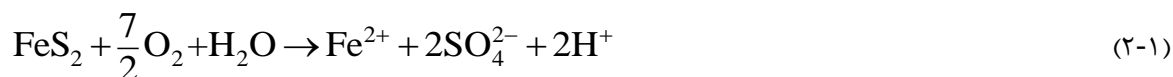
۱-۳- واکنش‌های تشکیل زهاب اسیدی

فرآیند تولید زهاب اسیدی بعلت رخ‌دادن واکنش‌های شیمیایی، بایولوژیکی و الکتروشیمیایی که با توجه به شرایط آب‌وهوایی متغیر می‌باشند، بسیار پیچیده است (T.Zdun ۲۰۰۱). معمولاً فرآیند تولید زهاب اسیدی با در نظر گرفتن واکنش‌های اکسیداسیون پیریت که یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین کانی‌های سولفیدی است، به خوبی نشان داده می‌شود (D.Banks et al. ۱۹۹۷; A.Akcil and S.Koldas ۲۰۰۶). همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، اکسیداسیون پیریت از مسیرهای

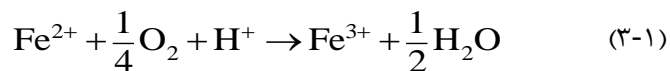
مختلفی مانند واکنش سطحی با اکسیژن محلول، Fe^{3+} و کانی‌های کریستالی دیگر از جمله MnO_2 ، انجام- پذیر است (۲۰۱۲; W. Stumm and J.J. Morgan ۲۰۱۳; D.C. Buzzi et al.). واکنش کلی اکسیداسیون پیریت به صورت واکنش (۱-۱) است:



اولین و مهم‌ترین واکنش در زنجیره واکنش‌های اکسیداسیون پیریت، اکسایش پیریت (یا سولفید) طبق معادله (۲-۱) و تبدیل آن به آهن، سولفات و هیدروژن محلول است (A. Akcil and S. Koldas ۲۰۰۶). اگرچه، نرخ اکسایش پیریت و میزان اسید تولید شده به در دسترس بودن آب و اکسیژن و همچنین به همان اندازه به فعالیت‌های میکروبی و تغییرات ترکیب فاز جامد وابسته است (K. Lapakko ۲۰۰۲).



معمولاً حضور سولفات در پساب حاصل از باطله معدن اولین نشانه اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی است. در یک محیط مناسب برای اکسیداسیون (وابسته به غلظت اکسیژن، pH بالاتر از ۳/۵ و فعالیت میکروبی)، ممکن است آهن II آزاد شده از واکنش (۳-۱) طبق واکنش زیر اکسید شده و به آهن III تبدیل شود (A. Akcil and S. Koldas ۲۰۰۶; D.W. Blowes et al. ۲۰۰۳).



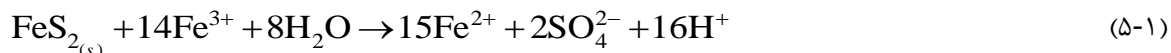
اگر غلظت اکسیژن در محیط کم باشد، واکنش (۳-۱) تا زمانیکه pH به بالای ۸/۵ نرسد، انجام نمی‌شود. در کل، این واکنش در اکثر شرایط به دلیل آهسته بودن تبدیل آهن II به آهن III در pH کمتر

از ۵ در شرایط آبیوتیک^۱، مرحله ای با نرخ محدود در اکسیداسیون پیریت است (J.Skousen et al. ۱۹۹۸). تعدادی از میکروارگانیسم‌های خانواده تیوباسیلوس‌های موثر در سرعت واکنش (۳-۱) در جدول (۱-۱) آورده شده است.

در pH بین ۲/۳ تا ۳/۵، آهن III تولید شده در واکنش (۳-۱) با تبدیل به Fe(OH)_۳ رسوب می‌کند (و در درجه‌ای پایین‌تر با تبدیل به جاروسیت Fe_۲(OH)_۶(SO_۴)_۲·۲H_۲O). لازم به ذکر است با کاهش pH بطور شبیه‌سازی شده مقدار کمی Fe^{۳+} در محلول باقی می‌ماند (D.W.Blowes ۲۰۰۶; A.Akcil and S.Koldas ۲۰۰۳). (et al. ۲۰۰۳).

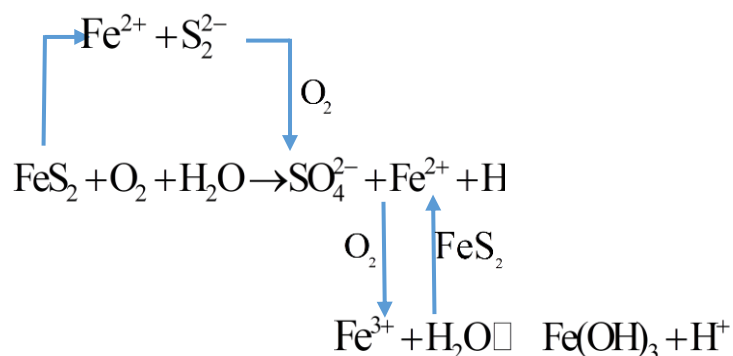


اگر pH محیط کمتر از ۲ شود، تولیدات حاصل از هیدرولیز آهن III مانند Fe(OH)_۳ پایدار نمانده و بصورت Fe^{۳+} در محلول ظاهر می‌شوند (B.Dold ۲۰۱۰). با این اوصاف، تمام Fe^{۳+} باقیمانده از واکنش (۱-۳) که بواسطه واکنش (۴-۱) به صورت Fe(OH)_۳ (یا جاروسیت) از محلول رسوب نکرده‌اند، مطابق واکنش (۵-۱) در اکسیداسیون پیریت باقیمانده عمل خواهد کرد (A.Akcil and S.Koldas ۲۰۰۶).



همانطور که در واکنش (۵-۱) دیده می‌شود، اکسیداسیون پیریت توسط آهن III سبب کاهش موثری در pH محیط می‌شود (P.C.Singer and W.Stumm ۱۹۷۰). اگرچه اکسیژن عامل ابتدایی در اکسایش پیریت است اما آهن III تولید شده از اکسایش آهن II، حتی در pH حدوداً خنثی، عامل اکسایش قدرتمندتری از اکسیژن شناخته شده است (T.Zdun ۲۰۰۱). در حقیقت در pH پایین‌تر از ۳، اکسیداسیون پیریت توسط آهن III، ۱۰-۱۰۰ برابر سریع‌تر از اکسایش بوسیله اکسیژن است (B.Dold ۲۰۱۰).

^۱ - Abiotic



شکل ۱-۱- مسیرهای متفاوت برای اکسیداسیون پیریت

جدول ۱-۱- معرفی میکروارگانیسم‌های موثر در اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی، pH و دمای فعالیت برای عملکرد مناسب و نحوه تهیه مواد غذایی این میکروارگانیسم‌ها (D. Parisi et al. ۱۹۹۴)

تغذیه	هوازی	دما (°C)	pH	میکروارگانیسم‌ها
دارای توانایی سنتز غذا (خودپرور)	+	۱۰-۳۷	۴/۵-۱۰	Thiobacillus Thioparus
''	+	۱۵-۲۵	۰/۵-۶/۰	T.ferrooxidans
''	+	۱۰-۳۷	۰/۵-۶/۰	T.thiooxidans
''	+	۸-۳۷	۳/۰-۸/۵	T.neapolitanus
''	+/-	۱۰-۳۷	۴/۰-۹/۵	T.denitrificans
''	+	۲۵-۳۵	۵/۰-۹/۲	T.novellus
''	+	۲۵-۳۵	۱/۹-۷/۰	T.intermedius
''	+	۲۵-۳۵	۲/۸-۶/۸	T.perometabolis
''	+	۵۵-۸۵	۲/۰-۵/۰	Sulfolobus acidocalderius
نیاز به تغذیه از خارج (دگرپرور)	-	۱۰-۴۵	۵/۰-۹/۰	Desulfovibrio desulfuricans

معادلات واکنش‌های مربوط به اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی توسط اکسیژن و آهن III و همچنین

تعداد مول هیدروژن محلول (میزان اسیدیته) تولید شده بواسطه اکسایش هر مول از کانی سولفیدی مذکور

در جدول (۱-۲) ذکر شده است.

جدول ۱-۲- معادلات اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی و تعداد مول پروتون آزاد شده بواسطه اکسایش هر مول کانی سولفیدی (B.Dold, ۲۰۱۷)

کانی‌های سولفیدی	معادله واکنش	مول H^+ ^a
اکسیداسیون با اکسیژن + هیدرولیز Fe^{3+}		
پیریت (FeS_2)	$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 16H^+$	۴
آرسنوپیریت ($FeAsS$)	$4FeAsS + 14O_2 + 16H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4SO_4^{2-} + 4HAsO_4^{2-} + 16H^+$	۴
کالکوپیریت ($CuFeS_2$)	$CuFeS_2 + 4O_2 + 3H_2O = Cu^{2+} + Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 3H^+$	۳
پیروتیت ($Fe_{(1-x)}S$)	$x = 0.1 : 40Fe_{(0.9)}S + 87O_2 + 94H_2O = 36Fe(OH)_3 + 40SO_4^{2-} + 80H^+$	۲
انارگیت (Cu_7AsS_4)	$4Cu_3AsS_4 + 35O_2 + 10H_2O = 12Cu^{2+} + 4HAsO_4^{2-} + 16SO_4^{2-} + 16H^+$	۴
اسفالریت (ZnS)	$ZnS + 2O_2 = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$	۰
گالنا (PbS)	$PbS + 2O_2 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	۰
کوولیت (CuS)	$CuS + 2O_2 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	۰
اکسیداسیون با Fe^{3+}		
پیریت (FeS_2)	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	$16(2^b)$
آرسنوپیریت ($FeAsS$)	$FeAsS + 13Fe^{3+} + 8H_2O = 14Fe^{2+} + SO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 15H^+$	$15(2^b)$
کالکوپیریت ($CuFeS_2$)	$CuFeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O = Cu^{2+} + 17Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	$16(0^b)$
پیروتیت ($Fe_{(1-x)}S$)	$x = 0.1 : 10Fe_{(0.9)}S + 78Fe^{3+} + 40H_2O = 87Fe^{2+} + 10SO_4^{2-} + 80H^+$	$8(0, 2^b)$

۳۹(۴ ^b)	$Cu_3AsS_4 + 35Fe^{3+} + 20H_2O = 3Cu^{2+} + HAsO_4^{2-} + 35Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 39H^+$	انارگیت (Cu _۳ AsS _۴)
۸(۰ ^b)	$ZnS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Zn^{2+} + 8H^+$	اسفالریت (ZnS)
۸(۰ ^b)	$PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Pb^{2+} + 8H^+$	گالنا (PbS)
۸(۰ ^b)	$CuS + 8Fe^{3+} + 4H_2O = 8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu^{2+} + 8H^+$	کولیت (CuS)

a- مقدار H^+ تولیدی به ازای اکسایش هر مول کانی سولفیدی
b- مقدار پروتون آزاد شده در محیط. با این فرض که اگر آهن فریک طی اکسیداسیون در سیستم تولید گردد، یک مول پروتون به ازای هر مول آهن فریک خنثی شده است (واکنش (۱-۳)).

۱-۴-۴- کانی‌های خنثی‌کننده زهاب اسیدی^۱

۱-۴-۱- سیلیکات‌ها

در میان سیلیکات‌ها، کوارتز به عنوان کانی بی‌اثر^۲ در نظر گرفته می‌شود. فلدسپارها به عنوان موثرترین سیلیکات در خنثی‌سازی محیط شناخته شده‌اند. برای در نظر گرفتن رفتار طولانی مدت فلدسپارها می‌توان از آنورتیت نام برد که واکنش‌پذیری نسبتاً قابل قبولی در فرآیند هوازدگی داشته و از پتانسیل خنثی‌سازی (FNP) نسبتاً خوبی برخوردار است. پلاژیوکلاز یا ارتوکلاز (K-feldspar) واکنش‌پذیری نسبی بسیار کمی داشته و در کل در بررسی پتانسیل خنثی‌سازی (NP) در نظر گرفته نمی‌شوند (جدول ۱-۳). در بعضی حالات، مقادیر بالایی از سیلیکات‌ها (۲۰٪) با سرعت هوازدگی متوسط مانند بیوتیت و کلریت، ممکن است مقدار قابل توجهی پتانسیل خنثی‌سازی (NP) را افزایش دهد.

۱-۴-۲- هیدروکسیدها و هیدروکسیدهای سولفات

هیدروکسیدهای فلزی مختلف می‌توانند نقش‌های متضادی در سیستم ژئوشیمیایی ایفا کنند. برای

^۱ - Acid Mine Drainage Neutralization

^۲ - Inert

مثال آن‌ها می‌توانند با جذب پروتون به عنوان بافر عمل کرده یا بواسطه واکنش هیدرولیز، یک پروتون^۱ از مولکول آب جدا کنند (معادله ۱-۳). آن‌ها حتی می‌توانند با آزاد کردن یون هیدروکسید (OH^-) در محلول (پورتلندیت Ca(OH)_2)، محیط را به سمت شرایط آلكالینیتی هدایت کنند. اصلی‌ترین هیدروکسیدهای بافر در محیط تولید زهاب اسیدی یا خاک‌های اسیدی تحت تاثیر فراوان‌ترین کاتیون‌های فلزی با ظرفیت ۳ مثل Fe^{3+} و Al^{3+} می‌باشند. توانایی بالای کاتیون‌های سه ظرفیتی در هیدرولیز که ناشی از پتانسیل یونی^۲ (IP) بالای آن‌هاست (۴/۶۵ برای Fe^{3+} و ۵/۶۱ برای Al^{3+}) باعث تشکیل کانی‌های هیدروکسیدی جامد همچون فری‌هیدریت، ژئوتیت، اشورمنایت، جاروسیت-آلونیت و ژپیس می‌شود. این کانی‌ها با نمایش خاصیت بافری از خود مطابق شکل (۱-۲)، pH را در ۴/۳ (گیبسیت Al(OH)_3)، ۳/۵ (فری‌هیدریت، ژئوتیت Fe(OH)_3)، ۲/۵-۳/۵ (اشورمنایت) و ۲ (جاروسیت) کنترل می‌کنند. بنابراین، هیدروکسیدهای فلزی نقش مهمی در کنترل pH محیط در محدوده اسیدی ایفا می‌کنند.

۱-۴-۳- کربنات‌ها

مهم‌ترین سوال در بحث زهاب اسیدی پیش‌بینی رفتار سیستم در حرکت به سمت اسیدی شدن یا خنثی ماندن pH آن است. مهم‌ترین کانی‌های مورد بررسی برای تخمین پتانسیل خنثی‌سازی (NP)، به دلیل سرعت واکنش‌پذیری بالا و تمایل شدید آن‌ها به خنثی کردن pH محیط، کربنات‌های کلسیم-منیزیم هستند. بنابراین، برای محاسبه و تخمین دقیق پتانسیل خنثی‌سازی (NP)، بررسی مناسب ژئوشیمی سیستم کربناتی حاضر در خاک حیاتی است. کلسیت (CaCO_3) و مگنیزیت (MgCO_3) کربنات‌هایی با سرعت انحلال بالا هستند در حالیکه دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) انحلال‌پذیری آهسته‌ای دارد. تا زمانیکه کلسیت به عنوان بافر در سیستم حضور دارد با انحلال، اسید بیوکربنات در محلول آزاد می‌کند. به ازای انحلال هر مول

^۱ - H^+

^۲ - Ionic Potential

کلسیت در محلول، یک مول پروتون خنثی شده و یک مول بیوکربنات تولید می‌شود (معادله ۶-۱).



همچنین در یک سیستم باز با حضور دی‌اکسیدکربن اتمسفر ($\text{CO}_{2(\text{atm})}$) در محلول، انحلال کربنات‌ها

افزایش می‌یابد (معادله ۷-۱).



اگر pH کمتر از ۶/۳ باشد، مطابق واکنش (۸-۱)، کربنیک اسید ذره عمده موجود در محلول در نظر گرفته می‌شود.



بنابراین، در pH کمتر از ۶/۳، کربنات توانایی خنثی‌سازی دو مول پروتون را دارد. اما باید اشاره کرد

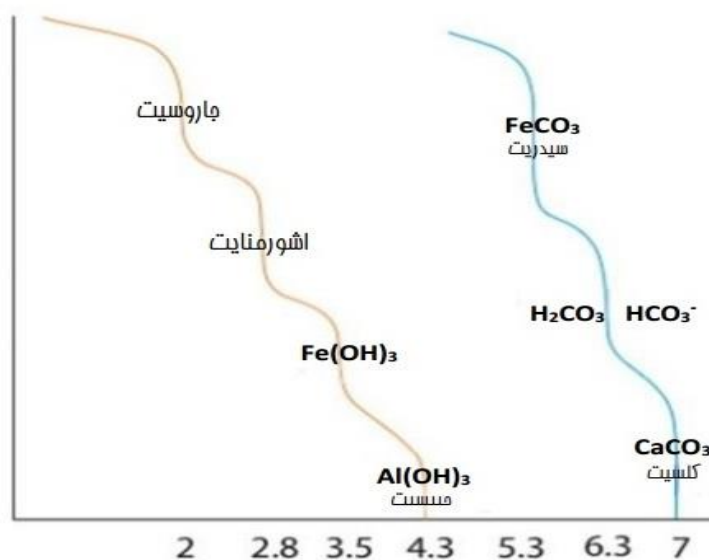
که در pH کمتر از ۶/۳، کلسیت از بین رفته و ذرات کربنات محلول تنها عامل خنثی کننده موجود در

محلول می‌باشد. بنابراین اگر همچنان کلسیت به عنوان بافر در سیستم وجود داشته باشد، ذره کربناتی

عمده موجود در محلول بیوکربنات است و کلسیت باقیمانده محیط را به pH خنثی می‌رساند.

جدول ۱-۳- طبقه بندی کانی های خنثی کننده زهاب اسیدی بر اساس سرعت هوازدهی و فعالیت نسبی آنها در مقادیر مختلف (Kwong, ۱۹۹۳; Sverdrup, ۱۹۹۰)

فعالیت نسبی (در خاک با pH=۵)				کانی های معمول	طبقه بندی کانی ها
محتوای میانگین کانی ها					
۰/۳	۳	۳۰	۱۰۰		
۱	۱	۱	۱	کلسیت، دولومیت، مگنزیت، آراگونیت، بروسیت	کربنات ها
۰/۱	۰/۳	۰/۶۷	۰/۶	آنورتیت، اولوین، گارنت، دیوپسید، ولاستونیت، جیدایت، نفلین، لوسایت، اسپودومین	هوازدهی سریع
۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۲	۰/۴	انسیتایت، اوژیت، هورنبلند، ترومولایت، اکتینولایت، بیوتایت، کلوریت، سرپانتین، تالک، اپدوت، زوسایت، گلاکوفین	هوازدهی با سرعت متوسط
-	۰/۰۰۲	۰/۰۱۳	۰/۰۲	پلاژیوکلیز ((Ab _{۱۰۰} -Ab _{۳۰}))، کائولینیت، ورمیکلایت، مونت مورولونایت، ژپسیت	هوازدهی آهسته
-	۰/۰۰۱	۰/۰۰۷	۰/۰۱	فلدسپار پتاسیم دار، موسکویت	هوازدهی خیلی آهسته
-	-	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۴	کوارتز، روتایل، زیرکن	بی اثر



شکل ۱-۲- بافرهای کربناتی و هیدروکسیدهای فلزی-سولفاتی و pH موثر هر بافر (B.Dold, ۲۰۱۷)

۱-۵- روش‌های شناسایی سایت‌های تولید زهاب اسیدی

برای شناسایی محل‌های آلوده به زهاب اسیدی می‌توان از روش‌های مشاهدات صحرایی، نمونه‌برداری از زهاب خروجی و اندازه‌گیری میزان آنیون‌ها، کاتیون‌ها، pH، Eh و تعیین میزان ذرات جامد معلق بوسیله آنالیزهای شیمیایی و همچنین روش‌های ژئوفیزیکی با تعیین نحوه تاثیرگذاری آلودگی بر خواص الکتریکی و انجام مطالعات ژئوالکتریک جهت تعیین خصوصیات آب‌شناختی محیط، استفاده کرد.

۱-۶- پیش‌بینی امکان و پتانسیل تولید زهاب اسیدی با کمک آزمایش‌های پیشگو^۱

موضوعات مورد بررسی در آزمایش‌های پیشگو شامل دو مورد است: ۱- پیش‌بینی کیفیت زهاب اسیدی تولید شده بر پایه نرخ تشکیل اسید و ظرفیت خنثی‌سازی. ۲- تعیین حجم ماده معدنی دارای پتانسیل تولید اسید و زمان لازم برای رسیدن به نقطه بحرانی

۱-۶-۱- آزمایش‌های استاتیکی^۲

آزمایش‌های استاتیکی شرح‌داده شده در جدول (۱-۴) تعادل بین کانی‌های خنثی‌کننده و تولید-کننده اسید موجود در نمونه را مورد بررسی قرار می‌دهد. این آزمایشات سریع و ارزان قیمت هستند و برای تعیین پتانسیل و قابلیت تولید اسید در زون‌های زمین‌شناسی به‌کار می‌روند. آزمایش‌های استاتیکی متداول عبارتند از:

۱- آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد^۳ (ABA) (Sobek et al, ۱۹۷۸)

۲- آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده^۴ (Modified ABA) (Lawrence et al, ۱۹۸۹)

۳- آزمایش تحقیقات ابتدایی بریتیش کلمبیا (BC) (Duncan & Bruynesteyn, ۱۹۷۹)^۵

۴- آزمایش تولید خالص اسید^۶ (NAG) (AMIRA, ۲۰۰۲)

^۱ - Prediction Tests

^۲ - Static Tests

^۳ - Standard Acid Base Accounting

^۴ - Modified Acid Base Accounting

^۵ - British Columbia Research Initial Test

^۶ - Net Acid Generation

۵- پتانسیل تولید آلکالینیتی در نسبت با مقدار سولفور^۱ (APP:S) (Caruccio & Geidel, ۱۹۸۱)

۶- روش لاپاکو^۲، محاسبه پتانسیل خنثی سازی در pH=۶ (K. A. Lapakko, ۱۹۹۴)

۷- روش اصلاح شده لاپاکو^۲، محاسبه پتانسیل خنثی سازی در pH=۶ (Lapakko and Lawrence)

(۱۹۹۵)

جدول ۴-۱ معرفی روش‌های استاتیکی پیش‌بینی پتانسیل تولید زهاب اسیدی و بررسی فواید و محدودیات آن‌ها

(U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Office of Solid Waste ۱۹۹۴)

محاسبه پتانسیل خنثی سازی در pH=۶ (لاپاکو و لارنس، ۱۹۹۵)	محاسبه پتانسیل خنثی سازی در pH=۶ (لاپاکو، ۱۹۹۴)	تولید خالص اسید (امیرا، ۲۰۰۲)	پتانسیل تولید آلکالینیتی به مقدار سولفور (کاروسیو و گیدل، ۱۹۸۱)	تحقیقات ابتدایی بریتیش کلمبیا (دونکان و برونستین، ۱۹۷۹)	محاسبه اسید و باز اصلاح شده (لارنس و همکاران، ۱۹۸۹)	محاسبه اسید و باز (سوبک و همکاران، ۱۹۷۸)
محاسبه پتانسیل تولید اسید						
-	-	۲۵۰ ml آب- اکسیژنه ۱۵٪ به ۲/۵ گرم خاک افزوده شده تا سولفید موجود را اکسید کند	مقدار کلی سولفور نمایانگر پتانسیل تولید اسید	کل اسید تولیدی= مقدار کل سولفور ^x ۳۱/۲۵	پتانسیل تولید اسید= مقدار کل سولفور سولفیدی ^x ۳۱/۲۵	پتانسیل تولید اسید= مقدار کل سولفور ^x ۳۱/۲۵
محاسبه پتانسیل خنثی سازی						
- نمونه کوچک تر از ۶۰ مش (۰/۲۴ mm) - تیتراسیون ۶ تا ۸ پالپ با ۱۰ گرم ماده جامد و L:S=۱۰، نمونه اول بدون تیتراسیون به عنوان نمونه کنترلی - هم‌زدن پالپ با حجم‌های افزایشی سولفوریک اسید در ۴ ساعت	- نمونه کوچک تر از ۶۰ مش (۰/۲۴ mm) - تیتراسیون نمونه به pH=۶ توسط H ₂ SO ₄ با مولاریته انتخابی - هزینه: ۴۵-۷۵	- نمونه کوچک تر از ۲۰۰ مش (۰/۰۷۵ mm) - اسید تولید شده بواسطه اکسیداسیون سولفید آهن توسط آب اکسیژنه، کاتی‌های خنثی کننده را حل می کند - pH نقطه نهایی تیتراسیون: ۷/۰	- نمونه کوچک تر از ۰/۰۲۳ mm - اضافه کردن ۲۰ ml هیدروکلریدریک یک مولار به ۰/۴ گرم نمونه جامد خاکی برای دو ساعت در دمای اتاق - pH نقطه نهایی تیتراسیون: ۴/۰ - هزینه: ۱۱۰-۳۴	- نمونه کوچک تر از ۳۰۰ مش (۰/۰۳۸ mm) - تیتراسیون نمونه به pH=۳/۴ توسط H ₂ SO ₄ یک مولار - نقطه پایانی تیتراسیون قابل اجرا نیست - هزینه: ۶۵-۱۷۰	- نمونه کوچک تر از ۶۰ مش (۰/۲۴ mm) - اضافه کردن HCl با توجه به آزمایش گازدهی (در استاندارد اروپایی با توجه به مقدار کربنات غیرارگانیکی موجود در نمونه)، برانگیختگی نمونه برای ۲۴ ساعت	- نمونه کوچک تر از ۶۰ مش (۰/۲۴ mm) - اضافه کردن HCl با توجه به آزمایش گازدهی، یک دقیقه جوشاندن و سپس سرد کردن - pH نقطه نهایی تیتراسیون: ۷ - هزینه: ۱۱۰-۳۴

^۱ - Alkaline Production Potential : S Ratio

^۲ - Modified Lappako Method

^۲ - Lappako Method

-غلظت یون هیدروژن موجود در پالپ نماینده حجم اسید لازم برای رسیدن به $\text{pH}=6$ در نظر گرفته شده است. -هزینه: ۴۵-۷۵		-هزینه: ۶۸-۲۵			رسیدن به ۲/۰- $\text{pH}= ۱/۴$ بعد از ۲۲ ساعت - pH نقطه نهایی تیتراسیون: ۸/۳ -هزینه: ۳۴-۱۱۰	
فواید و محدودیات						
+ساده و سریع بودن +تعیین NAP در شرایط pH طبیعی +در نظر گرفتن کانی های کلسیم و منیزیم کربنات و خصوصا کربنات آهن به عنوان کانی های خنثی کننده - منابع دیگر تولید آلکالینیتیه از جمله سیلیکات های فعال نادیده گرفته شده است	+ساده و سریع بودن +تعیین NAP در شرایط pH طبیعی +در نظر گرفتن کلسیم کربنات به عنوان تنها کانی خنثی کننده -منابع دیگر تولید آلکالینیتیه از جمله سیلیکات های فعال نادیده گرفته شده است	+ساده و سریع بودن +عدم نیاز به امکانات خاص +تفسیر ساده نتایج -نیاز به انجام آزمایش چندمرحله ای در حالت مقدار سولفور بالا -نیاز به همراهی با سایر تست های استاتیک برای تفسیر نتایج آن	+ساده و سریع بودن +عدم نیاز به امکانات خاص -تفسیر میانگین از نتایج	+ساده و نسبتا سریع بودن +عدم نیاز به امکانات خاص +تفسیر ساده نتایج +قابلیت تست تعداد بالای نمونه -وابسته به زمان نیست -اگر NNP و NAP نزدیک باشند، تفسیر نتایج سخت می شود -دانه بندی با ابعاد مختلف در نظر گرفته نشده است	+ساده و سریع بودن +عدم نیاز به امکانات خاص +تفسیر ساده نتایج +قابلیت تست تعداد بالای نمونه -وابسته به زمان واکنش نیست -اگر NNP و NAP نزدیک باشند، تفسیر نتایج سخت می شود -دانه بندی با ابعاد مختلف در نظر گرفته نشده است	+ساده و سریع بودن +عدم نیاز به امکانات خاص +تفسیر ساده نتایج +قابلیت تست تعداد بالای نمونه -وابسته به زمان واکنش نیست -اگر NNP و NAP نزدیک باشند، تفسیر نتایج سخت می شود

۱-۶-۲- آزمایش های کینتیکی^۱

این آزمایش ها با بررسی رفتار باطله ها در زمان طولانی مدت، تاثیر زمان بر واکنش پذیری و هوازدگی باطله ها را بررسی می کنند. این آزمایش ها همچنین با فراهم کردن تعریف بهتری از خواص زهاب اسیدی نمونه ها، شباهت موجود در نمونه های نامشخص را حل می کنند. در زیر تعدادی از آزمایش های کینتیکی متداول آورده شده است. خلاصه روش آزمایش، فواید و محدودیات این آزمایش ها در جدول (۱-۵) آورده شده است.

۱- آزمایش سلول های رطوبتی^۱ (A A Sobek et al., ۱۹۷۸)

۲- آزمایش استخراج سوخت^۲ (Singleton & Lavkulich, ۱۹۷۸; Sullivan & Sobek, ۱۹۸۲)

^۱ - Kinetic Tests

^۲ - Humidity Cell Test

^۲ - Soxhlet Extraction Test

۳- آزمایش لیچینگ سلولی^۱ (Bruynesteyn & Hackl, ۱۹۸۲; Hood & Oertel, ۱۹۸۴)

۴- آزمایش تایید تحقیقات بریتیش کلمبیا^۲ (Duncan & Walden, ۱۹۷۵)

۵- آزمایش راکتور سیستم ناپیوسته (فلاسک لرزان)^۳ (Halbert, ۱۹۸۳)

۶- آزمایش در مقیاس میدانی^۴ (Edgar and Lapakko ۱۹۸۵)

۷- آزمایش تولید خالص اسید کینتیکی^۵ (KNAG) (AMIRA, ۲۰۰۲)

جدول ۱-۵- معرفی روش‌های سینتیکی پیش‌بینی پتانسیل تولید زهاب اسیدی و بررسی فواید و محدودیات آن‌ها (U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Office of Solid Waste ۱۹۹۴)

سلول‌های رطوبتی	استخراج سوخت	لیچینگ سلولی
(سوبک و همکاران، ۱۹۷۸)	(سینگلتون و لاوکولیچ، ۱۹۷۸؛ سالیوان و سوبک، ۱۹۸۲)	(برینستین و هکل، ۱۹۸۲؛ هود و ارتل، ۱۹۸۴)
خلاصه روش آزمایش		
- ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۲/۳۸ mm - ۲۰۰ gr از خاک برای سه روز در معرض هوای خشک و سه روز در معرض هوای مرطوب قرار گرفته و روز هفتم بوسیله ۲۰۰ ml آب مقطر شسته می‌شود. - هزینه: ۴۲۵-۸۵۰	- ابعاد ذرات مشخص نشده است - دما: ۷۰ °C (سینگلتون و لاوکولیچ، ۱۹۷۸) - دما: ۲۵ °C (سالیوان و سوبک، ۱۹۸۲) - آب مقطر از میان نمونه عبور کرده و این عمل بصورت چرخه‌ای تکرار می‌شود. - هزینه: ۲۱۲-۴۲۵	- ابعاد ذرات متغیر است - سلول‌های حاوی مواد باطله معدنی با حجم‌های گسسته یا به صورت محلول‌های لیچینگ چرخه‌ای، لیچ می‌شود. - هزینه: بستگی به ابعاد سلول‌ها دارد
فواید و محدودیات		
+ توانایی مدل‌سازی مناسب پتانسیل تولید (AP) و خنثی‌سازی (NP) اسید در هر دو حالت خشک و تر + شرایط میدانی تقریباً مهیا شده و مقدار نرخ تولید اسیدیته بر واحد جرمی نمونه محاسبه می‌شود	+ روش ساده است و نتایج در زمان کوتاهی بدست می‌آید + قابلیت بررسی رابطه و اثر متقابل پتانسیل تولید (AP) و خنثی‌سازی (NP) اسید - استفاده نسبتاً دشوار و نیاز به	+ مدل‌سازی پتانسیل تولید (AP) و خنثی‌سازی (NP) اسید + مدل‌سازی تاثیر تغییر جنس سنگ-های باطله + مدل‌سازی در دو حالت خشک و تر + مدل‌سازی تاثیر ابعاد دانه‌بندی

^۱ - Column Leaching Test

^۲ - British Columbia Research Confirmation Test

^۳ - Batch Reactor(Shake Flask) Test

^۴ - Field Scale Test

^۵ - Kinetic Net Acid Generation

<p>مختلف - تفسیر نتایج دشوار - برای تعداد نمونه زیاد عملی نیست - نیاز به حجم بالای نمونه - زمان آزمایش طولانی بوده و اطلاعات زیادی تولید می‌شود - امکان لیچینگ نابرابر و کانالیزاسیون</p>	<p>امکانات خاص - تفسیر نتایج نسبتاً دشوار - در مراحل پیشرفته و در ارتباط با فرآیندهای طبیعی، نتایج واضح نیست</p>	<p>- بدست آوردن نتایج زمان زیادی برده و بعضی امکانات خاص مورد نیاز است. - تفسیر نتایج نسبتاً دشوار است - دستگاه اطلاعاتی بزرگی تولید می‌شود</p>
<p>آزمایش میدانی (ادگار و لاپاکو، ۱۹۸۵)</p>	<p>فلاسک لرزان (هالبرت، ۱۹۸۳)</p>	<p>تایید تحقیقات بریتیش کلمبیا (دونکان و والدن، ۱۹۷۵)</p>
<p>خلاصه روش آزمایش</p>		
<p>- ابعاد دانه بندی واقعی و میدانی است - توده آزمایش به جرم ۱۳۰۰-۸۰۰ تن متریک بر روی ساخته شده و اطلاعات کیفیت پساب خروجی جمع- آوری و آنالیز می‌شود. تست از سال ۱۹۷۷ آغاز شده و همچنان () ادامه دارد. - هزینه: هزینه ساخت ابتدایی زیاد بوده اما هزینه‌های جاری آزمایش مناسب‌تر است</p>	<p>- ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۲۰۰ مش - نمونه جامد توسط آب مقطر برانگیخته می‌شود و نسبت پالپ ۲۰۰ gr به ۵۰۰ ml می‌باشد - هزینه: ۴۲۵-۸۵۰</p>	<p>- ابعاد ذرات کوچک‌تر از ۴۹۰ مش - ۱۵-۳۰ گرم ماده جامد به محلول فعال از نظر باکتریایی در ۲/۵- pH=۲/۲ و دمای °C ۳۵ اضافه می- شود. اگر pH افزایش یابد، نمونه قابلیت تولید اسید ندارد. اگر pH کاهش یابد، نصف جرم نمونه اصلی - هزینه: ۱۷۰-۳۴۰</p>
<p>فواید و محدودیات</p>		
<p>+ توانایی بکارگیری باطله‌های معدنی در ابعاد دانه بندی و شرایط محیطی واقعی + قابلیت محاسبه حجم پساب کاهش یافته - زمان بسیار طولانی آزمایش و هزینه ابتدایی</p>	<p>+ توانایی بررسی تعداد زیادی نمونه به صورت شبیه سازی شده + امکانات نسبتاً ساده‌ای نیاز دارد _ بواسطه نمونه گیری بزرگ، امکان بروز خطا و کاهش دقت آزمایش</p>	<p>+ روش ساده و کم هزینه است + توانایی بررسی پتانسیل برای لیچینگ زیستی - زمان نسبتاً زیاد و نیاز به بعضی امکانات خاص - اگر تغییرات pH کوچک باشد، تفسیر</p>

نتایج دشوار خواهد بود	وجود دارد.	ساخت بسیار بالا
-----------------------	------------	-----------------

۱-۷- استراتژی‌های پیشگیری و کنترل تولید زهاب اسیدی

استراتژی‌های پیشگیری و کنترل تولید زهاب اسیدی، روش‌های مناسب‌تری را برای مدیریت زهاب اسیدی و باطله سولفیدی نسبت به استراتژی‌های مرسوم تصفیه پیشنهاد می‌دهد. هزینه و ریسک زیست-محیطی کمتر و همچنین پیشگیری موثر از تولید زهاب اسیدی از جمله فواید روش‌های پیشگیری نسبت به روش‌های تصفیه است. از آنجائیکه اکسیداسیون پیریت بواسطه حضور اکسیژن، آب و میکروارگانیسم‌ها رخ می‌دهد، تولید زهاب اسیدی را می‌توان با محدود کردن هر یک از این اجزا کاهش داد (I.Park et al. ۲۰۱۸). می‌توان زهاب اسیدی را با کنترل واکنش‌های شیمیایی و فعالیتهای میکروبیولوژی که باعث هوازگی اکسایشی سولفید می‌شود، متوقف یا حداقلی کرد. تکنیک‌های مورد استفاده در این موضوع روش‌های "کنترل منابع"^۱ نامیده می‌شود. برای مثال یک راه جلوگیری از رسیدن اکسیژن محلول به سیستم، پرآب کردن یا مهروموم کردن معادن عمیق بسته شده است که مانع تولید زهاب اسیدی می‌شود. همچنین می‌توان از روش‌های بی‌سولفید کردن^۲ باطله‌ها، فشرده‌سازی باطله‌ها برای جلوگیری از ورود اکسیژن، روکش منجمد دائمی، پوشش‌های ارگانیکی، پوشش‌های کم-عمق آبی، پوشش‌های خشک به عنوان لایه مهروموم کننده که معمولا از جنس رس می‌باشند و اختلاط مواد مصرف‌کننده اسید با باطله‌های سولفیدی نام برد (M.Li et al. ۱۹۹۷; S.Kumari et al. ۲۰۱۰; D.Johnson and K.Hallberg ۲۰۰۵). استراتژی‌های بکار رفته در پیشگیری از تولید زهاب اسیدی، نحوه اجرا و مشخصات و نتایج بدست آمده از کارایی این روش‌ها در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی در جدول (۱-۶) آورده شده است.

^۱ - Source Control

^۲ - Desulfurization

جدول ۱-۶- روش‌های کنترل و پیشگیری از تولید زهاب اسیدی، مواد بکار رفته و نتایج حاصل از آن‌ها (Park et al. ۲۰۱۸)

منابع	نتایج	مشخصات	کاربرد	روش
(Bellaloui et al. ۱۹۹۹; Bussière et al. ۲۰۰۴, ۲۰۰۷, Demers et al. ۲۰۰۸, ۲۰۱۷; Moncur et al. ۲۰۱۵; Peppas et al. ۲۰۰۰; Ribeta et al. ۱۹۹۵)	<p>مثبت:</p> <p>- پوشش‌های خشک و آبی با محدود کردن دسترسی باطله‌های معدنی به اکسیژن از تولید AMD جلوگیری می‌کند.</p> <p>منفی:</p> <p>-ممکن است پوشش آلکالینیتی انحلال‌پذیری فلزات سنگین را افزایش دهد</p> <p>-پوشش آبی در مناطق خشک و نیمه خشک کاربردی نیست</p>	<p>- قرارگیری پوششی حاصل از ترکیب مواد ریزدانه، مواد پایه و ارگانیکی بر روی باطله معدنی فعال.</p> <p>- غوطه‌ور کردن باطله‌های معدنی زیر آب</p> <p>-استفاده از روکش CCBE برای اشباع نگه داشتن خاک پوششی و جلوگیری از ورود اکسیژن</p>	<p>لجن تصفیه زهاب اسیدی، خاکستر، رس، باطله‌های آلکالینیتی صنعتی، مواد ارگانیکی، باطله معدنی بی‌اثر، خاک یا ماسه طبیعی</p>	<p>غشاء جلوگیری از نفوذ اکسیژن</p>
(Evangelou ۲۰۱۸; Kleinmann ۱۹۸۲; Kleinmann and Erickson ۱۹۸۳; Zhang and Wang ۲۰۱۷; Parisi et al. ۱۹۹۴)	<p>مثبت:</p> <p>با جلوگیری موثر از رشد میکروارگانیسم‌ها از تولید AMD جلوگیری می‌کند.</p> <p>منفی:</p> <p>این روش نمی‌تواند بطور دائمی مانع فعالیت میکروبی شده و نیاز به اضافه کردن مواد بطور مکرر وجود دارد.</p>	<p>کاهش فعالیت زیستی یا کشتن باکتری‌های موجود در باطله‌های معدنی</p>	<p>اکتیک اسید، لاکتیک اسید، سولفات دودسیل سدیم، سولفونات دودسیل‌بنزن سدیم، سولفات لورل سدیم</p>	<p>از بین بردن باکتری‌ها</p>
(Alakangas et al, ۲۰۱۳; Doye and Duchesne ۲۰۰۵; Hakkou et al, ۲۰۰۹; Miller et al. ۲۰۰۶; Mylona et al, ۲۰۰۰; Rodríguez-Jordá et	<p>مثبت:</p> <p>سنگ‌های طبیعی و باطله‌های صنعتی که دارای پتانسیل خنثی- سازی هستند، برای کاهش اسیدیته و غلظت</p>	<p>خنثی‌سازی اسیدیته تولیدی بواسطه اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی</p>	<p>گردو خاک کوره سیمان، خاکستر معلق، آهک، سنگ آهک، کانی‌های فسفاتی، گل قرمز</p>	<p>مواد دورریز کارخانه‌ها و مخلوط کردن</p>

<p>al, ۲۰۱۲; Xenidis et al, ۲۰۰۲; Yeheyis et al, ۲۰۰۹)</p>	<p>فلزات سنگین در AMD موثر واقع شده‌اند. منفی: تبادل بین پتانسیل تولید و خنثی‌سازی اسید و اختلاط همگن برای افزایش کارایی مهم است.</p>		<p>بوکسیتی، ژپیس قرمز، سرباره</p>	
<p>(Acai et al. ۲۰۰۹; Cai et al. ۲۰۰۵; Chen et al. ۲۰۰۶; Elsetinow et al. ۲۰۰۳; Jiang et al. ۲۰۰۰; Kargbo et al. ۲۰۰۴; Lan et al. ۲۰۰۲; Liu et al. ۲۰۱۳; Shu et al. ۲۰۱۳; Ustamehmetoğlu et al. ۲۰۱۳; Zhang et al. ۲۰۰۳a, ۲۰۰۳b)</p> <p>(Evangelou, ۱۹۹۶, ۲۰۱۸; Fan et al., ۲۰۱۷; Huang & Evangelou, ۱۹۹۲; Huminicki & Rimstidt, ۲۰۰۹; M. Ji et al., ۲۰۱۲; Pérez-López, Cama, Nieto, & Ayora, ۲۰۰۷; Y. L. Zhang & Evangelou, ۱۹۹۸)</p>	<p>مثبت: ترکیب ارگانیک با ایجاد خاصیت هیدروفوبیک مانع برهم‌کنش آب با سطح کانی می‌شود. منفی: در جایکه بعضی میکروارگانسیم‌ها توانایی ساده‌کردن مولکول ارگانیک را دارند، پایداری بلندمدت این پوشش-دهنده‌ها ناشناخته است. مثبت: پوشش‌های اکسی-هیدروکسید آهن، فسفات آهن و سیلیکا-هیدروکسید آهن بطور موثر در جلوگیری از ارتباط کانی‌های سولفیدی با عوامل اکسایشی همچون O_2 و Fe^{3+} و توقف تولید AMD نقش ایفا کرده‌اند. منفی: -این تکنیک انتخابی نیست.</p>	<p>تشکیل پوشش هیدروفوبیک بر روی کانی‌های سولفیدی</p> <p>تشکیل پوشش‌های غیرارگانیک مانند اکسی‌هیدروکسید آهن، فسفات آهن و سیلیکا-هیدروکسید آهن</p>	<p>-عوامل پوشش-دهنده: آپاتیت، سیمان، MgO، $KMnO_4$، منگنایت، فسفات، متاسیلیکات سدیم -عوامل اکسایش: $NaClO$، H_2O_2 -یافر: سدیم اکتات</p>	<p>غیرفعال کردن -پوشش‌دهی ارگانیک</p> <p>-میکروکپسولی کردن</p>

<p>(Diao et al. ۲۰۱۳; Khummalai and Boonamnuayvitaya ۲۰۰۵; Liu Yun et al. ۲۰۱۷; Metroke et al. ۲۰۰۱; Ouyang et al. ۲۰۱۵; Rao et al. ۲۰۰۳; You et al. ۲۰۱۳)</p> <p>(Jha et al. ۲۰۰۸, ۲۰۱۱, ۲۰۱۲; Park et al. ۲۰۱۸a, ۲۰۱۸b; Satur et al. ۲۰۰۷; Yuniati et al. ۲۰۱۵a, ۲۰۱۵b)</p>	<p>-فسفات اضافه در محیط ممکن است باعث یوتروفیکاسیون در آب شود.</p> <p>تشکیل پوشش‌هایی ساخته شده از اجزای ارگانیکی و غیرارگانیکی (مانند ماندگاری و چسبندگی بالا) و ارگانیکی (انعطاف‌پذیری، سازگاری و مقاوم در برابر ترک خوردن) را دارد.</p> <p>منفی: -خاصیت انتخابی کمی برای کانی‌های سولفیدی دارد.</p> <p>مثبت: کمپلکس فلزی حساس - کاهنده با کاتکول قادر است مشخصاً کانی‌های سولفیدی را پیدا کرده و پوشش محافظ سطحی روی آن‌ها تشکیل دهد.</p> <p>منفی: تأثیرات ادغام کانی‌ها و پایداری بلندمدت پوشش‌دهنده‌ها واضح نیست.</p>	<p>تشکیل پوشش‌هایی ساخته شده از اجزای ارگانیکی و غیرارگانیکی</p> <p>تشکیل انتخابی پوشش‌های اکسی - هیدروکسید فلزی بر روی کانی‌های سولفیدی</p>	<p>.APS, .AAPS .NPS, .MTMOS .PropS-SH .TMOS, .TEOS و PropS-SH/SiO₂ .VTMS</p> <p>یون‌های فلزی: .Ti⁴⁺, .Fe³⁺, .Al³⁺ Si⁴⁺ حامل ارگانیکی: کاتکول</p>	<p>-پوشش دهی هیدروسلیکونی</p> <p>CME-</p>
---	---	--	---	---

هدف اقدامات بکار رفته در "کنترل جابجایی"^۱ زهاب اسیدی، جلوگیری یا حداقلی کردن گسترش یا پخش زهاب اسیدی در سیستم‌های زیست‌محیطی و حداقلی کردن تاثیر آن به عنوان منبع آلودگی است. می‌توان با مدیریت جریان آب، انحراف جریان آب سطحی به سمت محل تولید زهاب اسیدی، جلوگیری از نفوذ آب زیرزمینی به محدوده آلودگی و مدیریت مناسب موقعیت باطله‌های تولیدکننده اسید، از گسترش زهاب اسیدی معدنی در محدوده زیست‌محیطی منطقه جلوگیری کرد (A.Akcil and S.Koldas ۲۰۱۰; S.Kumari et al. ۲۰۰۶).

۱-۸- راهبردهای تصفیه زهاب اسیدی

تقسیم‌بندی کلی راهبردهای تصفیه زهاب اسیدی در شکل (۱-۳) آورده شده است. دو گزینه اصلی برای تصفیه زهاب اسیدی معدن، روش‌های تصفیه فعال^۲ و غیرفعال^۳ است. روش‌های تصفیه فعال شامل استفاده از مواد شیمیایی آلكالینی برای رسوب‌دهی فلزات و دیگر تکنیک‌هایی از قبیل جذب سطحی (F.Fu ۲۰۰۹; T.Motsi et al. ۲۰۱۱; Q.Wang and)، مبادله یونی (R.Gaikwad et al. ۲۰۱۰) و تکنولوژی لایه-های نفوذپذیر (A.Alkhubdhiri et al. ۲۰۱۲; B.Ricci et al. ۲۰۱۵) است. خنثی‌سازی زهاب اسیدی بوسیله مواد شیمیایی صنعتی از قبیل کلسیم هیدروکسید (Ca(OH)_2) یا سنگ آهک (CaCO_3) برای حذف فلزات از طریق رسوب هیدروکسیدهای فلزی و حذف سولفات با تبدیل به لجن ژیبس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) از جمله روش‌های معمول تصفیه فعال است که بطور گسترده‌ای کاربرد دارد. از روش‌های تصفیه غیرفعال متداول می‌توان تصفیه زیستی با ساخت مرداب‌ها، تصفیه شیمیایی بوسیله زهکش‌های سنگ آهک و بایوراکتورهای کاهش سولفات نام برد (W.Olds et al. ۲۰۱۳; E.Tolonen et al. ۲۰۱۴). در جدول (۱-۷) روش‌های فعال و غیرفعال را در تصفیه زهاب اسیدی از نظر اسیدیت، نرخ جریان و میانگین بار اسیدی

^۱ - Migration Control

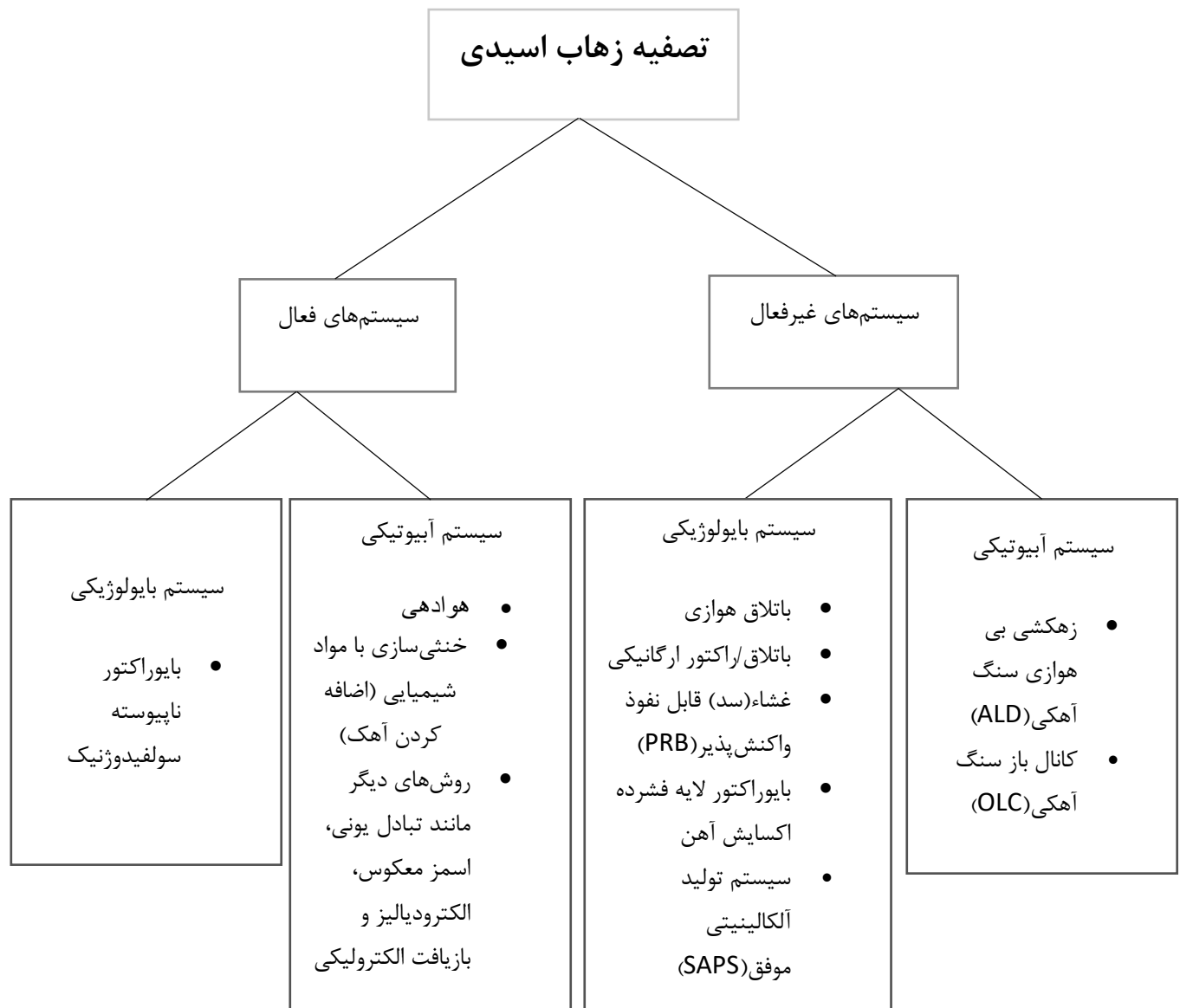
^۲ - Passive Treatment

^۳ - Active Treatment

مقایسه شده است.

جدول ۷-۱- مقایسه روش‌های فعال و غیرفعال تصفیه AMD از نظر اسیدیت، نرخ جریان و میانگین بار اسیدی

سیستم تصفیه	میانگین اسیدیت (mg CaCO ₃ /L)	میانگین بار اسیدی	میانگین نرخ جریان (L/s)	بازه تغییرات معمول pH	حداکثر pH قابل دسترسی
تصفیه غیر فعال	۱-۸۰۰	۱-۱۵۰	< ۵۰	> ۲	۷/۵ - ۸/۰
تصفیه فعال	۱-۱۰۰۰۰	۱-۵۰۰۰۰	بدون محدودیت	بدون محدودیت	۱۴



شکل ۳-۱ تقسیم‌بندی روش‌های تصفیه زهاب اسیدی معدنی (AMD) (Johnson & Hallberg, ۲۰۰۵b)

۱-۸-۱- راهبردهای تصفیه غیرزیستی

۱-۸-۱-۱- فن‌آوری‌های فعال

روش‌های گسترده‌ای برای کاهش اسیدیته و غلظت فلزات سنگین در پساب‌های معدنی استفاده می‌شود.

یکی از این روش‌ها، فرآیند تصفیه فعال است که شامل افزودن یک عامل خنثی‌کننده شیمیایی

می‌باشد (Coulton et al., ۲۰۰۳b). افزودن مواد قلیایی به زهاب اسیدی باعث افزایش pH آن می‌شود، در نتیجه سرعت اکسیداسیون شیمیایی Fe^{2+} را افزایش می‌دهد (که برای آن هوادهی فعال یا افزودن یک عامل اکسید کننده شیمیایی مانند پراکسید هیدروژن نیز ضروری است) و باعث می‌شود که بسیاری از فلزات موجود در محلول به عنوان هیدروکسید و کربنات رسوب کنند. حاصل فرآیند مذکور تولید لجنی غنی از آهن است که امکان دارد با توجه به شیمی پساب تصفیه شده، متشکل از فلزات مختلف دیگری باشد. عوامل خنثی کننده مختلف، از جمله آهک (اکسید کلسیم)، آهک کوره‌ای، کربنات کلسیم، کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم و اکسید منیزیم و هیدروکسید جهت انجام فرآیند استفاده می‌شود.

۱-۸-۱-۲- فن آوری‌های غیر فعال

روشی جایگزین برای افزایش خاصیت قلیایی در زهاب اسیدی است، که در آن از زهکش آهکی بی‌هوازی^۱ استفاده می‌شود (Kleinmann et al., ۱۹۹۸). هدف این سیستم‌ها افزودن قلیا به زهاب اسیدی است، در حالی که آهن به شکل کاهشی خود حفظ شده تا مانع اکسیداسیون Fe^{2+} شود و به شکل هیدروکسید آهن روی زهکش آهکی رسوب کند، که در غیر اینصورت، به شدت سبب کاهش اثربخشی عامل خنثی می‌شود. در داخل زهکش، فشار جزئی دی اکسید کربن افزایش یافته و سرعت انحلال آهک تسریع شده و در نتیجه خاصیت قلیایی افزایش می‌یابد.

۱-۸-۲- راهبردهای تصفیه زیستی

۱-۸-۲-۱- فرآیندهای زیستی عمده

اساس تصفیه زیستی زهاب اسیدی از توانایی برخی میکروارگانیسم‌ها برای تولید خاصیت قلیایی و فلزات بی‌حرکت حاصل می‌شود.

۱ *****

۱-۸-۲-۲- سیستم‌های زیستی غیر فعال

سیستم‌های زیستی غیر فعال شامل تالاب‌های هوازی، تالاب‌های بی‌هوازی/ زیست راکتور کمپوست (کود برگ)، تالاب‌های هوازی و بی‌هوازی کامپوزیتی، سدهای واکنشی تراوا و زیست راکتورهای اکسید آهن می‌شوند.

۱-۸-۲-۳- سیستم‌های زیستی فعال: زیست راکتورهای سولفیدوژنیک

زیست راکتورهای سولفیدوژنیک ناپیوسته یک روش کاملا متفاوت برای تصفیه زهاب اسیدی هستند. این سیستم‌های مهندسی شده سه مزیت بالقوه نسبت به تصفیه زیستی غیرفعال دارند:

- عملکرد آن‌ها قابل آزمایش‌هاتر و کنترل آن راحت‌تر است،
- اجازه بازیافت و استفاده مجدد فلزات سنگین مانند مس و روی موجود در زهاب اسیدی را می‌دهند،

- غلظت سولفات در آب‌های فرآوری شده به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

از طرفی، هزینه‌های ساخت و عملیاتی کردن آن قابل توجه است.

۱-۹- تاثیرات زیست محیطی زهاب اسیدی

اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی (مانند پیریت) باعث افزایش غلظت سولفوریک اسید و متعاقباً سبب آزاد شدن مجموعه‌ای از فلزات می‌شود. در نتیجه زهاب اسیدی شامل غلظت بالای اسیدیت و فلزات سنگین محلول است. هنگامیکه این مخلوط سمی به داخل آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی و رودخانه‌ها جریان می‌یابد، باعث ایجاد چندین مشکل زیست‌محیطی می‌گردد (Ruihua et al., ۲۰۱۱; G. Singh, ۱۹۸۷). در این بخش تاثیر حضور فلزات سنگین و pH پایین زهاب اسیدی در سلامت انسان‌ها و حیوان‌ها، زندگی گیاهی و آبزیان بحث و بررسی شده است.

۱-۹-۱- سلامت انسان‌ها

برای تاثیر آلودگی زهاب اسیدی بر انسان، ابتدا لازم است او در معرض آلودگی قرار گیرد. بسیاری از اجزا و آلودگی‌های موجود در زهاب اسیدی برای سلامت انسان خطرناک است (Garland, ۲۰۱۱).

۱-۱-۹-۱- تاثیر فلزات سنگین

زهاب اسیدی شامل فلزات سنگین محلول مختلفی با چگالی اتمی بیش‌تر از 6 gr/cm^3 یا معمولاً عناصری با تعریف خواص متالیک و عدد اتمی بیش‌تر از ۲۰ می‌باشند (Akpor & Muchie, ۲۰۱۰; Gardea-Torresdey, Peralta-Videa, De La Rosa, & Parsons, ۲۰۰۵; Tangahu et al., ۲۰۱۱). این عناصر بواسطه سمیت قوی و طولانی‌مدت باعث مشکلات جدی برای سلامتی انسان خواهد شد (Van Dyk et al., ۲۰۱۳). خطر حضور فلزات سنگین در آب ناشی از دو جنبه است: اولاً فلزات سنگین قابلیت ماندگاری و مقاومت درازمدت در اکوسیستم طبیعی را دارند و دوماً آن‌ها قادر به تجمع در سطوح موفقی از زنجیره بیولوژیکی هستند که سبب بیماری‌های وخیم و مقاوم خواهند شد (J. Singh & Kalamdhad, ۲۰۱۱). در کل، سمیت فلزات سنگین نتیجه دخالت در فعالیت‌های متابولیک از دو راه ۱- تجمع و مختل کردن فعالیت‌های مهم ارگان‌ها و غدد حیاتی بدن از جمله قلب، مغز، کلیه‌ها، کبد و استخوان‌ها ۲- جلوگیری از جذب یا جابجایی کانی‌های خوراکی حیاتی از محل اصلی شان نتیجتاً ایجاد مشکل در فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها، می‌باشد (J. Singh & Kalamdhad, ۲۰۱۱). خلاصه‌ای از چند فلز سنگین، تاثیر آن‌ها بر سلامت انسان و همچنین محدودیت مجاز هر یک از این فلزات در جدول (۸-۱) آورده شده است.

۱-۱-۹-۲- تاثیر pH پایین

یک تاثیر غیرمستقیم ولی مخرب ناشی از اسیدیته بالای زهاب اسیدی، خنثی‌سازی زهاب اسیدی و رسوب هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن و نتیجتاً نشست و لایه‌بندی این رسوبات در کف رودخانه‌ها، مسیل‌ها

یا اقیانوس‌ها و سیمان‌شدن لایه کف می‌باشد (Cotter and Brigden ۲۰۰۶; Fripp et al. ۲۰۰۰). بدین گونه حیوانات کوچکی که از کف رودخانه‌ها، مسیل‌ها یا اقیانوس‌ها تغذیه می‌کنند (ارگانسیم‌های کفزی) تغذیه نکرده و از بین می‌روند. این حیوانات در انتهای زنجیره غذایی قرار داشته و با از بین رفتن آن‌ها ماهی‌ها که در بالای زنجیره غذایی هستند تحت تاثیر قرار می‌گیرند. بنابراین اگرچه اسیدیته و فلزات سنگین خنثی شده باشند، زهاب اسیدی تاثیر غیرمستقیم بر حیات وحش و انسان‌ها خواهد داشت.

جدول ۸-۱- معرفی فلزات سنگین معمول در زهاب اسیدی، تاثیر آن‌ها بر سلامت انسان و سطح مجاز این فلزات برای انسان‌ها (Solomon ۲۰۰۸; Singh et al. ۲۰۱۱; Monachese et al. ۲۰۱۲)

سطح مجاز (mg/lit)	تاثیرات	فلزات سنگین
۰/۰۲	برونژیت، التهاب پوست، مسمومیت	آرسنیک
۰/۰۶	اختلال عملکرد کلیوی، بیماری ریه، سرطان ریه، پوکی استخوان، افزایش فشار خون، آسیب به کلیه‌ها، برونژیت، سرطان مغز استخوان، اختلال گوارشی	کادمیوم
۰/۱	عقب‌ماندگی ذهنی در کودکان، تاخیر رشدی، انسفلوپیتی کشنده در کودکان زیر ۷ سال، فلج مادرزادی، ناشنوایی سیستم عصبی، آسیب به کبد، کلیه و دستگاه گوارش، آسیب مزمن یا حاد به سیستم عصبی، صرع	سرب
۰/۲۶	استنشاق یا تماس با آن باعث آسیب به سیستم عصبی مرکزی می‌شود	منگنز
۰/۰۱	آسیب به سیستم عصبی، مسمومیت پروتوپلاسم، سقط جنین بی‌اختیار، تغییرات جزئی در فیزیولوژی بدن، رعشه، التهاب لثه، آکرودینیا با تشخیص از دست و پاهای صورتی	جیوه
۱۵/۰	آسیب به غشای عصبی	روی
۰/۰۵	آسیب به سیستم عصبی، خستگی، کم‌خلفی یا زودرنجی	کروم
۰/۱۰	کم‌خونی، آسیب به کلیه، کبد، معده و روده	مس

۱-۹-۲- زندگی گیاهی

۱-۹-۲-۱- تاثیر فلزات سنگین

آلودگی خاک بوسیله فلزات سنگین بواسطه پتانسیل تاثیرات اکولوژیکی نامساعد آنها، یکی از مهم-ترین و حیاتی ترین مسائل زیست محیطی شناخته شده است (Yadav, ۲۰۱۰). غلظت بالا یا مخلوط معینی از فلزات سنگین در بافت گیاهان می تواند به طرق مختلف بر رشد گیاه تاثیر بگذارد (Gardea-Torresdey et al., ۲۰۰۵). به طور کلی گیاهانی که فشار اکسایشی را تجربه کرده اند، به محض قرارگیری در معرض فلزات سنگین دچار آسیب سلولی و آشفته گی می شوند (J. Singh & Kalamdhad, ۲۰۱۱). و بدین گونه باعث مختل شدن فیزیولوژی و مورفولوژی گیاهان خواهد شد (Gardea-Torresdey et al., ۲۰۰۵). خلاصه ای از تاثیرات مهم فلزات سنگین بر گیاهان در جدول (۱-۹) آورده شده است (Akpor & Muchie, ۲۰۱۰; Gardea-Torresdey et al., ۲۰۰۵; Yadav, ۲۰۱۰).

۱-۹-۲-۲- تاثیر pH پایین

در pH پایین خاک، نیتروژن، فسفر و پتاسیم به ذرات خاک چسبیده و در دسترس گیاهان قرار ندارند. کلسیم و منیزیم که از جمله مواد مغذی اساسی برای گیاهان هستند، در خاک های با pH پایین ممکن است غلظت صفر یا نامناسب داشته باشند. در pH پایین، عناصر سمی از جمله آلومینیوم، آهن و منگنز آزاد شده و باعث افزایش سمیت گیاهان می شوند (Schrock et al. ۲۰۰۱; Halcomb ۲۰۰۲). بنابراین اگر در pH پایین فعالیت ارگانیسیم های خاک که باعث شکستن مواد ارگانیکی می شوند، کاهش می یابد. pH مناسب خاک باعث افزایش فعالیت میکروارگانیسیم ها و بهبود خواص زراعی خاک، هوادهی و زهکشی می شود. این امر سبب استفاده بهتر گیاهان از مواد غذایی، افزایش پیشروی ریشه و سازگاری بهتر خاک و گیاهان با خشکسالی می گردد (Halcomb ۲۰۰۲).

جدول ۹-۱- خلاصه‌ای از تاثیرات فلزات سنگین بر کیفیت خاک و رشد و کیفیت گیاهان (Akpor & Muchie, ۲۰۱۰; Gardea-Torresdey et al., ۲۰۰۵; Yadav, ۲۰۱۰)

فلزات سنگین	تاثیرات
کادمیوم	کاهش جوانه‌زنی بذر، محتوای چربی و رشد گیاه؛ کاهش تولید
سرب	کاهش تولید کلروفیل و رشد گیاه؛ افزایش سوپراکسید دیسمیوتیز
نیکل	کاهش جوانه‌زنی بذر- انباشت توده خشک- تولید پروتئین، کلروفیل و آنزیم‌ها؛ افزایش آمینواسیدهای آزاد
جیوه	کاهش فعالیت فتوسنتز، جذب آب و آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان؛ انباشت فنول و پرولین
روی	کاهش سمیت نیکل و جوانه‌زنی بذر؛ افزایش رشد گیاه و نسبت ATP به کلروفیل
کروم	کاهش فعالیت آنزیمی و رشد گیاه؛ تولید آسیب‌غشایی، کلروز و آسیب به ریشه
مس	جلوگیری از فتوسنتز، رشد گیاه و فرآیند تولیدمثل یا تکثیر؛ کاهش مساحت سطح تیلوکوئید

۱-۹-۳- سلامت آبزیان

۱-۹-۳-۱- تاثیر فلزات سنگین

ارگانیسیم‌های آبزی مانند ماهی، فلزات سنگین را بطور مستقیم از آب آلوده و یا بطور غیرمستقیم از چرخه غذایی دریافت و ذخیره می‌کند (Khayatzadeh & Abbasi, ۲۰۱۰). از آنجاییکه فلزات سنگین بسیار مقاوم و حتی در مقادیر جزئی سمی هستند، می‌توانند باعث تحریک یا وادار کردن فشار اکسایشی شدید در ارگانیسیم‌های آبزی شوند (J. Singh & Kalamdhad, ۲۰۱۱). کادمیوم، مس، سرب و روی به دلیل سمی بودن شدید برای زندگی آبزیان به عنوان فلزات دارای نگرانی خاص در نظر گرفته می‌شوند. قرارگیری شدید در معرض این فلزات (کوتاه‌مدت، غلظت بالا) می‌تواند مستقیماً ارگانیسیم‌ها را بکشد در حالیکه قرارگیری همیشگی و آهسته در معرض این فلزات (بلندمدت، غلظت پایین) می‌تواند باعث مرگ‌ومیر شده یا تاثیرات غیرکشنده از جمله توقف رشد، کاهش تکثیر و آسیب یا تغییر شکل داشته باشد (Clark & Lewis, ۱۹۹۷). در جدول (۱-۱۰) سطوح پیشنهادی غلظت مجاز فلزات برای محافظت از زندگی آبزیان نشان داده شده است (Solomon, ۲۰۰۸).

۱-۹-۳-۲- تاثیر pH پایین

pH آب (محیط زندگی آبزیان) بواسطه تاثیرگذاری بر عملکرد عادی فیزیولوژیکی ارگانیسم‌های آبزی شامل تبادل یون‌ها با آب و تنفس آن‌ها، پارامتر مهمی در زندگی آبزیان است (RBI ۲۰۰۴). معمولاً در اکثر آبزیان یک منطقه بعضی از فرایندهای فیزیولوژیکی مهم تحت بازه نسبتاً عریضی از pH (۶-۹) عمل می‌کنند. در حقیقت بیش‌تر دریاچه‌های آب شیرین، مسیل‌ها و برکه‌ها دارای pH خنثی بین ۸-۶ هستند. هنگامیکه pH محیط از بازه‌ای که فیزیولوژی ارگانیسم‌های آبزی تحمل می‌کند خارج شود، تاثیرات غیرکشنده بی‌شماری (مانند کاهش نرخ رشد) نتیجه داده و حتی باعث مرگ‌ومیر می‌شود (S.Saha et al. ۲۰۱۸).

جدول ۱-۱- سطوح تعیین شده از غلظت مجاز فلزات برای محافظت از زندگی آبزیان (Solomon, ۲۰۰۸)

سطح مجاز (ppb)	فلزات سنگین
اگر $pH > 6/5$ ؛ ۱۰۰ اگر $pH < 6/5$ ؛ ۵	آلومینیوم
۱۲/۵ (آب شور)، ۵ (آب شیرین)	آرسنیک
۰/۱۲ (آب شور)، ۰/۱۷ (آب شیرین)	کادمیوم
۱-۷ (به سختی آب بستگی دارد)	سرب
۲۵-۱۵۰	نیکل
-	منگنز
۰/۱	جیوه
۳۰ (آب شیرین)	روی
برای Cr^{3+} : ۵۶ (آب شور)، ۸/۹ (آب شیرین) برای Cr^{6+} : ۱/۵ (آب شور)، ۱ (آب شیرین)	کروم
۲-۴ (به سختی آب بستگی دارد)	مس
۱	سلنیوم

در شکل (۴-۱) چهار نمونه از آلودگی آب‌های سطحی بوسیله زهاب اسیدی معدن در کشورهای مختلف نشان داده شده است.

۱-۱۰- بازایی زهاب اسیدی معدن

یکی از راه‌های مقابله با زهاب اسیدی، بازایی مواد ارزشمند موجود در آن است. می‌توان بخشی از هزینه‌های محیط‌زیستی لازم برای تصفیه زهاب اسیدی را به این شکل از فروش مواد بازایی شده آن بدست آورد:

۱- بازایی فلزات اصلی و کمیاب ۲- بازایی محصولات قابل فروش از جمله سولفور، اسید سولفوریک یا سولفات ۳- تولید الکتروسیته ۴- بازایی مواد آلكالینی از جمله کلسیت ۵- بازایی و تولید مواد مربوط به ساخت‌وساز از جمله ژئوپس و سیمان ۶- استفاده در صنعت کشاورزی (کود شیمیایی) ۷- بکارگیری به‌عنوان جاذب در تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی ۸- بازایی رنگدانه^۱ یا دانه‌رنگی (مانند فری-هیدریت)^۲ (R.S.Hedin, ۲۰۰۳)

^۱ - Pigment

^۲ - Ferrihydrite



شکل ۱-۴- چهار نمونه از ایجاد آلودگی توسط AMD الف: کرگدن‌ها در آب اسیدی در منطقه تفریحی کروگرسدورپ آفریقای جنوبی ، ب: مسیل پس از معدن زغال در پرتغال، ج: رودخانه کونما در پنسیوانیا قبل و بعد از تصفیه فعال د: رودخانه ریوتینتو-اسپانیا

فصل ۲: مروری بر مطالعات پیشین

در مطالعه جوزی دوچزنه و ایزابل دویه^۱ (۲۰۰۵) با استفاده از مطالعات آزمایشگاهی پتانسیل مواد باقیمانده از فرآیندهای صنعتی با خواص آلكالینیتی در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی بررسی شده است. برای بررسی رفتار ژئوشیمیایی گل قرمز بوکسیتی (RMB) و بکار گرفته شده به عنوان پوشش، لایه زیرین و اختلاط با باطله تولید کننده اسید، از آزمایشات سلولی استفاده شده است. در این مطالعه معرف‌هایی همچون pH، غلظت فلزات موجود در محلول، اسیدیته و آلكالینیتیته محلول و همچنین غلظت یون SO_4^{2-} برای بررسی تاثیر خنثی‌سازی خاک، بکار گرفته شده است. موثرترین طرز قرارگیری لایه‌ها برای به تاخیر انداختن یا جلوگیری از تولید و جریان زهاب اسیدی در دامپ باطله‌های معدنی، استفاده از پوشش حاوی مخلوط باطله سولفیدی و مواد آلكالینیتیته در نسبت ۱:۱۰ نتیجه‌گیری شده است. در این سلول‌ها، شرایط pH نزدیک به خنثی و همچنین غلظت پایین برای Fe، SO_4^{2-} ، Zn و Cu در آب خروجی حاصل شده است (Doye & Duchesne, ۲۰۰۵; Duchesne & Doye, ۲۰۰۵).

زیجلاسترا^۲ و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند، غلظت بالای آلومینیوم، آرسنیک، کادمیوم، مس، منگنز، سرب و روی در زهاب اسیدی (pH=۴) خروجی از باطله‌های فلزی سولفیدی معدن متروک آرسنیک باکولوچی، سبب طبقه‌بندی آن در رده باطله‌های خطرناک شده است. در این مطالعه نشان داده شده است، آزاد شدن و خروج فلزات سمی از باطله‌های معدنی می‌تواند با قرارگیری این باطله‌ها بر روی یک لایه واکنش پذیر و نفوذپذیر (۷۷٪) از دانه‌های آلكالینیتی متخلخل گل قرمز اصلاح شده (TRM) به شدت کاهش یابد. ابتدا برای بررسی قابلیت لیچینگ باطله معدنی، ۱۰۰ gr باطله خردشده توسط آسیای میله‌ای را با ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر برای مدت زمان ۲۴ ساعت تکان داده و پس از اندازه‌گیری pH و گذردهی الکتریک، با فیلتراسیون نمونه و انجام آنالیز ICP-AES، غلظت عناصر لیچ‌شده بدست آمده است. سپس طی

^۱ - Josée Duchesne and Isabelle Doye

^۲ - J.J.P. Zijlstra

آزمایش زهکشی در مقیاس آزمایشگاهی، دو سلول حاوی دو نمونه ۸۰ کیلوگرمی باطله که یکی از آن‌ها به عنوان سلول کنترلی و دیگری حاوی لایه زیرینی از جنس دانه‌های گل قرمز اصلاح شده (TRM) با ۶۰۰ لیتر آب دیونیزه لیچ شده است. برای زهکشی سلول‌ها ابتدا آب دیونیزه در تعادل با دی‌اکسیدکربن اتمسفر قرار گرفته و سپس توسط جریان پیوسته و غیراشباع با نرخ حجمی متوسط ۳/۷ کیلوگرم بر روز به هر سلول که توسط یک لایه پشم‌شیشه پوشیده شده، اضافه شده است. بررسی پساب خروجی از سلول‌ها توسط آنالیزهای pH، گذردهی الکتریکی، تعیین غلظت عناصر فلزی و سولفات توسط آنالیز ICP-AES انجام گرفته شده است. در این مطالعه، نمودارهای تغییرات مشخصات پساب خروجی نسبت به واحد وزن لایه باطله (نسبت وزن تجمعی پساب خروجی به وزن باطله kg/kg) رسم شده است (J.J.P. Zijlstra et al, ۲۰۱۰).

در مطالعه ماریا لیزا ریسانن^۱ و همکاران (۲۰۱۰)، هشت نمونه سنگی با آزمایش‌های محاسبه اسید و باز اصلاح شده (MABA) و تولید خالص اسید (NAG) بررسی شده است. علاوه بر این، عناصر اصلی و ناچیز حل شده در حین آزمایش‌ها بوسیله تست ICP-OES و ICP-MS محاسبه شده است. این دو آزمایش نمونه‌های سنگی حاوی مقدار سولفور سولفیدی کم (۰/۴٪-۰/۱٪) و مقدار کانی‌های کربناته کم (۰/۲٪ <) را در طبقه "دارای پتانسیل تولید اسید" طبقه‌بندی کرده است. بخشی از علت پایین بودن پتانسیل خنثی‌سازی این سنگ‌ها ناشی از هوازدگی آهسته سیلیکات‌ها و تولید اسید اضافی بواسطه هیدرولیز Fe و Al در حین آزمایش است. با بررسی نحوه توزیع کانی‌های سیلیکاتی با واکنش‌دهی سرعت‌پایین در آزمایش‌های تولید خالص اسید (NAG) و پتانسیل خنثی‌سازی (NP)، می‌توان سنگ‌ها را در طبقه "عدم تولید اسید" جایگذاری کرد. از آنجائیکه اکسیداسیون توسط H_2O_2 و آزادسازی اسید از سولفیدهای آهن مشابه اکسیداسیون سولفید توسط اکسیژن است، مقادیر استخراج شده طی آزمایش تولید خالص اسید (NAG)،

^۱ - MARJA LIISA RÄISÄNEN

می‌تواند در بررسی جابجایی آلودگی طی واکنش‌های طولانی‌مدت تولید اسید مفید واقع شود. طی دستورالعمل بکارگیری از مقدار pH آزمایش تولید خالص اسید و مقدار پتانسیل خالص تولید اسید، سنگ-های مورد آزمایش در ۴ طبقه عدم تولید اسید، دارای پتانسیل تولید اسید با ظرفیت کم، دارای پتانسیل تولید اسید با ظرفیت بالا و طبقه نامشخص تقسیم‌بندی شده است (M.L. Raisanen et al, ۲۰۱۰).

در مطالعه مین کیو جی^۱ و همکاران (۲۰۱۲) پتانسیل چندین عامل پوشش‌دهنده سطحی در جلوگیری از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی فلزی معادن زغال‌سنگ یانگ دونگ و طلای گوانگ، با بکارگیری آزمایش‌های ناپیوسته با مقیاس آزمایشگاهی و آزمایش‌های با مقیاس میدانی بررسی شده است. پیریت پودر شده به عنوان کانی استاندارد سولفیدی و نمونه‌های سنگی از باطله‌های دو معدن نام برده شده با شش عامل پوشش‌دهنده شامل KH_2PO_4 ، MgO و KMnO_4 به عنوان عوامل شیمیایی و آپاتیت، سیمان و مگنتیت به عنوان عوامل مینرالی مخلوط شده و همراه با دو عامل اکسایش H_2O_2 و NaClO برای بازه زمانی ۸ روز درون اینکیوباتور قرار داده شده است. برای کاربرد آزمایش در مقیاس میدانی در معدن گوانگ از NaOAc ، NaClO ، KH_2PO_4 با غلظت 10^{-2} مولار و روش OBI برای بررسی مشخصات هیدرولیکی و ناپیوستگی سطح استفاده شده است. در این روش یک چاه تزریقی و دو چاه مشاهده‌ای به عمق حداکثر ۱۰ متر حفر شده است. سطح آب ایستایی ۷-۷/۵ متر زیر سطح خاک تعیین شده است که پس از تزریق آب یا یک عامل پوشش‌دهنده به ۵-۴/۵ متر زیر سطح خاک می‌رسد. برای بازه زمانی ۱۰۶ روز نمونه‌های محلول بطور پریودیک از چاه‌های مشاهده‌ای جمع‌آوری شده و مقادیر pH، EC، غلظت Cu ، Cd ، Mn و SO_4^{2-} و ... برای هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های ناپیوسته کاهش موثری در نرخ اکسیداسیون شیمیایی پیریت و نمونه‌های معادن IG و YD در اثر استفاده از KH_2PO_4 (عامل

^۱ - Min-Kyu Ji

شیمیایی) و سیمان (عامل مینرالی) به عنوان عامل پوشش دهنده سطحی اتفاق افتاده است. استفاده از عامل فسفاتی باعث تشکیل فرم آهن پوشش داده شده با فسفات و عامل سیمانی بر اثر هیدراسیون در فرم کلسیم سولفات روی سطح پیریت رسوب کرده و اکسایش آن جلوگیری می کند (Ji et al. ۲۰۱۲).

کامیندرا ویتانا^۱ و همکاران (۲۰۱۳) خطر اسیدی شدن خاک‌های سولفیدی نیاز به تخمین عملیاتی المان‌های اسیددیده تعریف شده از جمله اسیددیده واقعی (AA)، پتانسیل اسیددیده سولفیدی و اسیددیده باقیمانده (RAS) را بررسی کردند. در استرالیا با انجام روش‌های محاسبه اسید و باز (ABA) با استفاده از این المان‌ها، مقدار اسیددیده خالص خاک‌های سولفیدی اسیدی تخمین زده می شود. به اسیددیده ذخیره شده در کانی‌های ثانویه سولفاتی آهن آلومینیوم هیدروکسی از جمله جاروسیت، ناتروجاروسیت، بازالومینیت و اشورمنایت، اسیددیده باقیمانده گفته می شود. در این مطالعه با استفاده از تکنیک‌های سولفور قابل حل اسیدی خالص (SANA) و سولفور قابل حل اسیدی باقیمانده (SRAS) نقش جاروسیت و اشورمنایت در مقادیر المان‌های اسیددیده باقیمانده (RAS)، اسیددیده واقعی (AA) و پتانسیل اسیددیده سولفودیک (PSA) بطور سیستماتیک بررسی شده است. دو نمونه سنتز شده از جاروسیت و اشورمنایت ساخته شده و دو نمونه خاک غنی از جاروسیت و اشورمنایت به ترتیب از مناطق ترینیتی شرقی و زمین‌های پست ساحل شرقی استرالیا تهیه شده است. هر دو نمونه اشورمنایت مورد بررسی در این مطالعه، طی فرآیند محاسبه اسیددیده واقعی (AA)، اسیددیده و سولفات آزاد کردند. نتیجتاً مقادیر S_{NAS} محاسبه شده برای هر دو نمونه سنتز شده و طبیعی اشورمنایت در این مطالعه شدیداً دست کم گرفته شده است. می توان هر دو نمونه سنتز شده و طبیعی جاروسیت را با استفاده از ضریب تصحیح ۲ برای مقادیر S_{NAS} به دلیل بازیابی ۶۰٪-۵۰ مشاهده شده تخمین زد. اگرچه اطلاعات ابتدایی این مطالعه پیشنهاد می دهد که تعیین مقدار جاروسیت با استفاده

^۱ - Chamindra L. Vithana

از S_{NAS} در مواد حاکی حاوی مخلوط جاروسیت و اشورمنایت، به دلیل مقادیر بازیابی متفاوت مشاهده شده از دو نمونه اشورمنایت آزمایش شده در اینجا، ممکن است متحمل تداخل اساسی از طرف اشورمنایت و همچنین شاید دیگر کانی‌های سولفات آلومینیوم هیدروکسی مانند بازالومیت شود. آزمایش S_{RAS} نیز قادر به تعیین قابل اعتماد هیچ کدام از نمونه‌های جاروسیت و اشورمنایت مورد مطالعه نشده است. هر دو نمونه سنتز شده و طبیعی جاروسیت و اشورمنایت طی اکسیداسیون بوسیله H_2O_2 ، سولفات آزاد کرده و در محاسبه سولفور قابل اکسیداسیون با $(S_{POS})H_2O_2$ به حساب می‌آیند که بخشی از سولفور غیرارگانیکی کاهنده (RIS) و پتانسیل اسیدیت سولفیدیک (PSA) است. آزمایش‌های S_{NAS} و S_{RAS} توانایی تامین تخمین قابل اعتمادی از مقدار جاروسیت و اشورمنایت و همچنین اسیدیت باقیمانده (RAS) در مواد حاکی سولفاتی اسیدی ندارند (C.L. Vithana et al, ۲۰۱۳).

عمر اوآکیبی^۱ و همکاران (۲۰۱۴) با هدف حذف فلزات سنگین از یک زهاب اسیدی معدنی سنتز شده، با استفاده از آزمایش‌های سلولی پیوسته و باطله‌های کربناتی فسفاتی (PLW) به عنوان زهکش آلکالینیتی انجام شده است. سیستم درمانی غیرفعال با هدف خنثی‌سازی زهاب اسیدی معدنی با غلظت بالای آهن و دیگر فلزات حل شده، در نظر گرفته شده است. در مغرب، صنایع معدنی فسفاتی مقادیر زیادی سنگ‌های باطله روباره حاوی درصد مناسبی کربنات (۴۶٪ کلسیت و ۱۶٪ دولومیت) تولید می‌کنند. ست آپ سلولی در آزمایشگاه ساخته شده و آزمایش تحت شرایط هوازی و غیرهوازی و زمان نگهداری هیدرولیکی ۱۵ ساعت، راه‌اندازی شده است. جریان ورودی به سیستم درمان دارای میانگین ۵/۵ میلی‌لیتر در دقیقه، pH اسیدی در حدود ۳، فلزات حل شده Fe, Mn, Al, Ca, Zn, Cu با غلظت معین و بعضی فلزات جزئی از جمله Co, Cr, Ni می‌باشد. نتایج آزمایش سلولی نشان داده است کربنات (کلسیت و دولومیت) موجود

^۱ - Omar Ouakibi

در باطله کربناتی فسفاتی با افزایش آلکالینیتی و pH زهاب اسیدی باعث رسوب فلزات شده است. pH از ۳ تا مقادیر ۶/۵ تا ۸ افزایش داشته است. پس از سه روز در سلول‌های تحت شرایط هوازی و غیرهوازی، همراه با افزایش pH و آلکالینیتی زهاب اسیدی، کاهش موثری در غلظت فلزات از جمله آهن (از ۶۱۸ به ۳۰۰ میلی‌گرم به لیتر)، آلومینیوم (از ۱۷۷ به ۲/۵ میلی‌گرم به لیتر) و مس (از ۲۶ به ۰/۰۰۲ میلی‌گرم به لیتر) رخ داده است. نتایج همچنین نشان داده است ظرفیت خنثی‌سازی باطله‌های آلکالینیتی تحت شرایط هوازی بیشتر از شرایط غیرهوازی است. طی آزمایش سلولی افزایش سریع غلظت Ca در زهاب خروجی، نشان‌دهنده مسئولیت کلسیت در خنثی‌سازی است در حالیکه انحلال دولومیت به نظر ناچیز است و فلئوراپاتیت تحت شرایط آزمایش حل نشده است. درمان زهاب اسیدی سنتز شده توسط باطله کربناتی-فسفاتی (PLW) تحت شرایط بی‌هوازی، بسیار موثرتر از شرایط هوازی بوده است. میزان اسیدیته بیشتری در سیستم بی‌هوازی خنثی شده و نرخ کاهش غلظت فلزات بیشتر از نرخ مشاهده شده در سیستم باز بوده است. شرایط هوازی در آب‌وهوای نیمه‌خشک مناسب‌تر است. زیرا جلوگیری از ورود اکسیژن با قرار دادن لایه‌های باطله کربناتی‌فسفاتی (PLW) زیر آب، زمانیکه مقدار بارش سالانه در منطقه کم باشد، مشکل است. نتایج استفاده از باطله کربناتی‌فسفاتی (PLW) در طراحی سیستم درمان غیرفعال برای تولید آلکالینیتی امیدوارکننده بوده است. اما تحقیقات و مطالعات اقتصادی و تکنیکال بیشتری، همزمان با اجرای طرح در مقیاس میدانی، لازم است. بر اساس نتایج این آزمایش‌ها، کانال باز از جنس باطله کربناتی-فسفاتی (PLW) در مقیاس پایلوت ساخته شده و تحت شرایط میدانی در محل معدن کتارا بکار گرفته شده است. اگرچه، باید اشاره کرد نمی‌توان از چنین کانالی به‌تنهایی انتظار درمان کامل یک زهاب اسیدی با pH پایین و شدیداً آلوده را داشت. برای حذف تمام آلودگی‌ها و خنثی‌سازی اسیدیته، لازم است کانال با راه‌های جایگزین مانند بیوراکتورهای باکتریایی کاهش‌دهنده سولفات یا برکه‌های طبیعی تبخیر خورشیدی همراه شده و کارایی سیستم مرکب مذکور بررسی شود (O. Ouakibi et al, ۲۰۱۴).

چان اون کانگ^۱ و همکاران (۲۰۱۵) اکسیداسیون پیریت و دیگر سولفیدهای آهن بوسیله اکسایش محلول در فاز آب با تولید اسیدیت و Fe^{2+} سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی زیادی شده است. در این مطالعه، کاربرد دو ماده Na_2SiO_3 و KH_2PO_4 به عنوان پوشش‌دهنده سطحی در مکان باطله‌های معدن چانگ‌بوک کره جنوبی بررسی شده و کارایی آن‌ها در جلوگیری از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی برای مدت زمان طولانی (۴۴۹ روز) مشاهده شده است. ابتدا برای بررسی پتانسیل تولید اسید باطله‌های مورد بررسی از آزمایش استاتیکی ABA استفاده شده و سپس مطالعه میدانی در محل باطله معدن انجام شده است. برای مطالعه میدانی با تقسیم سطح به پنج قسمت دوزنقه‌ای با ارتفاع ۲۰ سانتی‌متر و سطح ۸/۱۲۵ مترمربع، چهار سطح برای ارزیابی مواد پوشش‌دهنده سطحی و یک سطح به عنوان بخش کنترل استفاده شده است. چهار لیتر از مواد پوشش‌دهنده با $pH=7$ روی سطوح بخش‌های مختلف بکار رفته است. KH_2PO_4 در غلظت ۰/۰۵ مولار و دو غلظت ۰/۲ و ۰/۰۵ مولار برای Na_2SiO_3 بکار گرفته شده است. محلول بکار رفته با CH_3COONa ۰/۱ مولار و H_2O_2 ۰/۱ مولار مخلوط شده است. برای بررسی تاثیر هر یک از مواد پوشش‌دهنده در جلوگیری از تولید اسید، آزمایش‌های pH ، EC و غلظت Fe^{2+} و SO_4^{2-} روی محلول حاصل از لیچینگ انجام شده است. بر اساس نتایج بدست آمده کاربرد ۰/۲ مولار Na_2SiO_3 مخلوط با CH_3COONa ۰/۱ مولار و H_2O_2 ۰/۱ مولار بهترین نتیجه را در جلوگیری از اکسیداسیون پیریت داشته است. در طی تمام دوره ۴۴۹ روز آزمایش، pH در بالای ۵ ثابت شده و Fe^{2+} و SO_4^{2-} شسته شده از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی به ترتیب ۹۹٪ و ۹۷٪ کاهش داشته است. پوشش‌دهی سیلیکات آهن III، اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی را حتی در فصل بارانی و دمای زیر صفر نیز متوقف کرده است. در آینده، فرصت خوبی برای بکارگیری Na_2SiO_3 به عنوان پوشش‌دهنده سطحی در مکان‌های مختلف از جمله دامپ سنگ‌های باطله و

^۱ - Chang-Ung Kang

زیرزمین- با شرایط زیست محیطی مختلف- وجود دارد (C.U. Park et al, ۲۰۱۶).

در مطالعه آصف قریشی^۱ و همکاران (۲۰۱۶) خواص کانی شناسی و ژئوشیمیایی سه نوع خاکستر معلق (FA) لیگنیتی، بیتومینوس و بیومس بررسی شده و توانایی لیچ عناصر آن‌ها با انجام آزمایش‌های سیستم ناپیوسته لیچینگ تعیین شده است. ترکیب شیمیایی مواد با کمک آنالیز ICP-AES و خواص کانی- شناسی آن‌ها با استفاده از آنالیز XRD و SEM تعیین شده است. با انجام آزمایش پتانسیل خنثی سازی اسید (ANP) که نشان دهنده توانایی این مواد در خنثی سازی زهاب اسیدی است، کارایی بکارگیری این مواد در درمان زهاب اسیدی مورد بررسی قرار گرفته است. خاکستر معلق نه تنها در خنثی سازی اسیدیته مواد، که همچنین در ایجاد پوشش سطحی سختی روی دامپ باطله معدنی که مانع از نفوذ اکسیژن و آب به داخل حفرات و متعاقباً تولید زهاب اسیدی بیشتر می شود، نقش دارد (A. Qureshi et al, ۲۰۱۶).

دنیز یوسل^۲ و آلپر بابا (۲۰۱۶) بیان کردند در منطقه اتیلی در شمال غرب ترکیه ذخیره بزرگی از زغال سنگ وجود دارد که از سال ۱۹۸۰ فعالیت‌های معدنکاری در ابعاد خیلی کوچک تا متوسط در آن فعال است. بعضی از امکانات و زمین‌های این معادن پس از اتمام معدنکاری بدون انجام عملیات احیاء رها شده است. مهم ترین مشکل زیست محیطی این مناطق تولید زهاب اسیدی است. در این مطالعه، پتانسیل تولید اسید نمونه‌های مختلفی از معادن بوسیله آزمایش‌های استاتیکی بررسی شده است. هفده نمونه از مناطقی با بیشترین غلظت زهاب اسیدی و نواحی آلتراسیون مختلف از جمله سنگ‌های آتش نشانی، سنگ‌های رسوبی، زغال و باطله معدن تهیه شده است. آزمایش‌های pH گل، محاسبه اسید و باز (ABA) و تولید خالص اسید (NAG) بر روی نمونه‌ها انجام شده است. فراوانی میزان پیریت در باطله‌های معدنی، زغال و سنگ‌های آتش نشانی دگرگون شده بوسیله مشاهده میدانی و آنالیزهای XRD و SEM-EDX اثبات شده

^۱ - Asif Qureshi

^۲ - Deniz S. Yucel

است. علت اصلی تولید زهاب اسیدی در منطقه اتیلی، اکسیداسیون پیریت است. کانی‌های سولفیدی آزاد شده به دلیل فعالیت‌های معدنکاری در ابعاد دانه‌بندی ریز در باطله معدن حضور دارد که با فرارگیری در معرض اکسیژن و آب به سرعت اکسیداسیون آن‌ها اضافه شده است. کانی‌های سیلیکاته به دلیل هوازدگی آهسته نمی‌توانند به تنهایی تأثیر به‌سزایی بر کیفیت اسید تولیدی داشته باشند. نتایج آزمایش‌های استاتیک نشان دهنده ظرفیت بالای تولید اسید توسط باطله‌های معدن، سنگ‌های دگرگونی رسوبی و آتش‌نشانی و بخصوص زغال‌سنگ بوده است که به عنوان مواد با پتانسیل تولید اسید بالا، دسته‌بندی شده‌اند. پیوستگی بین نتایج حاصل از آزمایش pH گل، محاسبه اسید و باز (ABA) و تولید خالص اسید (NAG) که توسط مطالعات کانی‌شناسی پشتیبانی شده است، برای بررسی احتمال تولید اسید در این منطقه مناسب دیده شده است (D.S. Yucel & A. Baba, ۲۰۱۶).

بر اساس برنالد دولد^۱ (۲۰۱۷) امروزه در صنایع معدنکاری و فعالیت‌های مشاوره‌ای، برای پیش‌بینی پتانسیل تولید زهاب اسیدی، از آزمایش‌های ساده‌ای بطور گسترده استفاده می‌شود. این آزمایش‌ها دارای خطاها و مشکلات شناخته شده بسیاری اند. برای مثال از آنجائیکه این آزمایش‌ها پیچیدگی ترکیب کانی-شناسی یک ذخیره معدنی را به حساب نمی‌آورند، قادر به انجام پیش‌بینی دقیقی از رفتار ژئوشیمیایی ماده معدنی نیستند. هدف از این مطالعه در ابتدا تأکید بر فرآیندهای ژئوشیمیایی مربوط به مشکلات پیش‌بینی زهاب اسیدی و سپس بررسی خطاها و محدودیات آزمایش‌های استاتیکی و کنتیکی استاندارد تعیین شده است. فاکتور محاسباتی به کار رفته در حال حاضر برای محاسبه پتانسیل تولید اسید سولفید، باعث فراتخمینی برابر با ۱۰۰٪ برای پتانسیل خنثی‌سازی کربنات در مفروضات ژئوشیمیایی آن شده است. این فاکتور بر اساس فرض توانایی خنثی‌سازی دو مول پروتون توسط یک مول کلسیت نتیجه‌گیری شده است.

^۱ - Bernard Dold

از آنجائیکه از اکسیداسیون هر مول پیریت، ۴ مول پروتون تولید شده و هر مول پیریت شامل دو مول سولفور است، می‌توان نتیجه گرفت هر مول سولفور توسط یک مول کلسیت خنثی می‌شود. فاکتور محاسباتی بر اساس فرض بالا ۳۱/۲۵ محاسبه شده است. حال اگر بپذیریم کلسیت در pH تقریباً خنثی شروع به خنثی‌سازی سیستم کرده و هدف اصلی مدیریت باطله معدنی رسیدن به pH خنثی است، در نتیجه کربنات حاضر در سیستم بی‌کربنات (HCO_3^-) می‌باشد (در $\text{pH} > 7$ ۸۵٪ کربنات موجود از نوع بی‌کربنات است). موازنه استوکیومتری واکنش خنثی‌سازی سولفور توسط بی‌کربنات، فرض جدید خنثی‌سازی هر مول سولفور توسط دو مول کلسیت را نشان می‌دهد. در این صورت فاکتور محاسباتی باید ۶۲/۵ بکار گرفته شود. می‌توان گفت برای حالت بهبود زهاب اسیدی یعنی زمانیکه محلول اسیدی است، فاکتور ۳۱/۲۵ و برای حالت پیش‌بینی از تولید زهاب اسیدی یعنی زمانیکه محلول از حالت خنثی در آینده به سمت اسیدیته بیشتر پیش می‌رود، فاکتور ۶۲/۵ باید در نظر گرفته شود. بر اساس مطالعه لارنس و همکاران (۱۹۸۹) جداسازی میزان سولفور در حالت سولفات از حالت سولفید راه درست برای محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) است. از آنجائیکه استفاده از HCl برای انحلال سولفات، خیلی انتخابی عمل نکرده و بخشی از سولفید نیز احتمالاً حل می‌شود، می‌توان از روش لیچینگ مواد با آمونیوم اکسالات 0.2 M در $\text{pH} = 3$ ، دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ ساعت استفاده کرد که باعث انحلال کامل تمام کانی‌های هیدروکسیدسولفات و اکسیدهای آهن فریک موجود در ذخیره سولفیدی خواهد شد. استفاده از آزمایش استخراج اسیدی نیز سبب افزایش صحت و شفافیت نتایج خواهد شد. برای محاسبه پتانسیل خنثی‌سازی (NP)، روش ۶ = pH اصلاح‌شده با در نظر گرفتن شرایط pH واقعی در فرآیندهای خنثی‌سازی برای پیش‌بینی تولید زهاب اسیدی و همچنین عمل گونه‌زایی کربنات‌ها، واقعی‌ترین نتایج را به دنبال خواهد داشت (B. Dold ۲۰۱۷).

در مطالعه استفانی جونز و بورا کیتن^۱ (۲۰۱۷) کارایی کاربرد دو نوع ماده باطله در خنثی‌سازی زهاب اسیدی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. مواد باطله مورد مطالعه سه نوع مختلف خاکستر معلق (FA) و چهار نوع مصالح دانه‌ای بتون بازیابی شده (RCAs) انتخاب شده است. برای محاسبه تاثیر خنثی‌سازی مواد آلکالینیتی مورد مطالعه بر pH، گذردهی الکتریکی (EC)، آلکالینیتی، پتانسیل کاهش اکسایش (Eh) و غلظت سولفات، کرومیم، آهن، منگنز، مس و روی در زهاب اسیدی مورد مطالعه، آزمایش لیچینگ سلولی بکارگرفته شده است. نتایج حاصل از بکارگیری خاکستر معلق (FA) و مصالح دانه‌ای بتون بازیابی شده (RCAs) در بهبود خواص زهاب اسیدی، تاثیر مثبت آنها را در خنثی‌سازی اسیدیته زهاب اسیدی، کاهش غلظت سولفات محلول و پتانسیل اکسایش کاهش و افزایش pH، آلکالینیتی و غلظت کلسیم، نشان داده است. در نتیجه انحلال ذرات آلکالینیتی موجود در مصالح دانه‌ای بتون بازیابی شده (RCAs) و خاکستر معلق (FA) طی واکنش‌های خنثی‌سازی، گذردهی الکتریکی زهاب اسیدی پس از عبور از سلول‌های مصالح دانه‌ای بتون بازیابی شده (RCAs) و نمونه سوم خاکستر معلق (FA۳) افزایش داشته است. آنالیز عنصری محلول لیچ شده زهاب اسیدی حاکی از کاهش موثری در غلظت فلزات موجود در زهاب اسیدی داشته است. این امر با قابلیت جذب سطحی این فلزات روی سطح ذرات خاکستر معلق و مصالح دانه‌ای نسبت عکس دارد. همچنین مشاهده شده است ظرفیت جذب سطحی مواد، مستقیماً با مقدار CaO و LOI موجود در خاک ارتباط دارد. این امر باعث شده با توجه به آنالیز محلول‌های لیچینگ، روش بهبود با مصالح دانه‌ای بتون بازیابی شده (RCAs) موثرتر از روش بهبود با خاکستر معلق (FA) در نظر گرفته شده است. تنها در مورد خاکستر معلق با آلکالینیتی بالا مانند نمونه سوم (FA۳) نتایج مشابه مصالح دانه‌ای در افزایش pH و کاهش غلظت فلزات مشاهده شده است (S.N. Jones & B. Cetin, ۲۰۱۷).

^۱ - Stephanie N. Jones and Bora Cetin

براساس آئورلی چوپارد^۱ و همکاران (۲۰۱۷) اگرچه در برخی از مطالعات گذشته پیشنهاد استفاده از فاکتور نرخ فعالیت کانی‌های کربناته و سیلیکاته در محاسبه پتانسیل خنثی‌سازی (NP) داده شده است اما هیچ‌گاه نرخ فعالیت کانی‌های اسیدزا در محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) بکار گرفته نشده است. در این مطالعه برای اصلاح محاسبات مربوط به آزمایش‌های استاتیکی در پیش‌بینی قابلیت تولید اسید باطله‌های معدنی، فاکتورهای سینتیکی در محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) لحاظ شده است. هشت کانی سولفیدی از جمله پیریت، پیروتیت، کالکوپیریت، گالنا و ... بطور جداگانه و همچنین پنج باطله سنتز شده که از اختلاط کانی‌های سولفیدی خالص در نسبت‌های مختلف ساخته شده اند، برای انجام آزمایش سینتیکی در سلول‌های فرسایشی اصلاح شده^۲ جایگذاری شده است. نرخ اکسایش محاسبه شده برای باطله‌های سنتز شده با روش وزن‌دهی ترکیبی از نرخ اکسایش هر یک از کانی‌های سولفیدی خالص موجود در باطله، مقادیر یکسانی با نرخ اکسایش آزمایشگاهی بدست آمده از آزمایش‌های سینتیکی داشته است. این امر بدین معنی است که تخمین نرخ اکسایش یک باطله، با فرض تشابه واکنش کانی‌های سولفیدی با کانی‌های سولفیدی خالص آزمایش شده در این مطالعه، از طریق محتوای سولفید آن امکان‌پذیر است. همچنین یک فاکتور نرخ واکنش‌پذیری نسبی ابتدایی برای محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) یک باطله پیشنهاد شده است (A. Chopard et al, ۲۰۱۷).

تیمو کارلسون^۳ و همکاران (۲۰۱۸) بیان کردند، بطور معمول آزمایش‌های ABA و NAG برای پیش‌بینی تولید زهاب اسیدی بکار گرفته می‌شود. اما از آنجائیکه کیفیت زهاب اسیدی مشخصاً بر نرخ و کیفیت کانی‌های اسیدزا و خنثی‌کننده اسید بستگی دارد، محاسبات کانی‌شناسی نیز برای پیش‌بینی زهاب اسیدی ضروری است. در این مطالعه چندین نمونه از باطله‌های معادن فنلاند بررسی شده و عملکرد

^۱ - Aurelie Chopard

^۲ - Teemu Karlsson

^۳ - Modified Weathering Cells

آزمایش‌های مختلف استاتیکی در پیش‌بینی کیفیت زهاب اسیدی تولیدی ارزیابی و مقایسه شده است. در معدن اصلی مورد مطالعه، پیروتیت به عنوان کانی اصلی در تولید اسید (AP) در نظر گرفته شده است. در ۶۰٪ معادن مورد بررسی کانی‌های سیلیکاته نقش اصلی را در خنثی کردن اسید (NP) بازی می‌کند. از آنجائیکه کانی‌های سیلیکاته نقش مهمی در کیفیت زهاب اسیدی تولیدی در معادن فنلاند بر عهده دارند، رفتار این کانی‌ها بخصوص در ارتباط با تولید اسید توسط اکسیداسیون پیروتیت نیاز به بررسی بیشتری دارد. از میان کانی‌های سیلیکاتی، بیوتیت نقش مهم‌تری در میزان پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NP) که با کمک دیگر کانی‌های سیلیکاته از گروه‌های هوازدگی سریع و متوسط محاسبه شده‌اند، ایفا می‌کند. از آنجائیکه کربنات‌ها در معادن فنلاند نقش کمی در خنثی‌سازی اسید ایفا می‌کنند، استفاده از فاکتور خنثی‌سازی کربناته اسید (CarbNP) پیشنهاد نمی‌شود. آزمایش تولید خالص اسید (NAG) با توجه به واکنش آهسته کانی‌های خنثی‌کننده، افزایش زمان یک شبانه‌روز، مشخص شده توسط کتاب راهنمای امیرا پیشنهاد شده است. در این مطالعه، محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) و خنثی‌کننده اسید (NP) بر اساس کانی‌شناسی توسط SEM بررسی شده و به عنوان ابزار مناسبی در پیش‌بینی تولید زهاب اسیدی (ARD)، تایید و تصحیح نتایج آزمایش‌های استاتیکی در نظر گرفته شده است. مطالعات کانی‌شناسی علاوه بر مشخص کردن کانی‌های مرتبط با تولید و خنثی کردن اسید، اجازه بررسی و مقایسه نرخ واکنش هر یک از این کانی‌ها به پژوهشگران داده است (T. Karlsson et al, ۲۰۱۸).

بر اساس مطالعه ورا فالاون^۱ و همکاران (۲۰۱۸)، مقادیر زیاد خاکستر و سولفور موجود در محصولات معدن زغال‌سنگ آن‌ها را مستعد تولید مقادیر زیادی زهاب اسیدی کرده است. علاوه بر این، سوختن این زغال مقادیر زیادی خاکستر معلق حاوی اکسید آلومینیوم و سیلیکون آمورف که اجازه فرآیند هیدرترمال

^۱ - Vera L. V. Fallavena

آلكالينيتى اين باطله بوسيله ژئوليت را مى دهد، توليد مى كند. اين تركيبات تطبيق پذير به عنوان مواد جاگزين در بهبود خواص زهاب اسيدى پيشنهاد شده است. در اين مطالعه، استفاده از ژئوليت در اختلاط با مواد پرکننده برای کاربرد در معادن زغال سنگ زیرزمینی بررسی شده است. آزمایش لیچینگ در مقیاس آزمایشگاهی و در نسبت های مختلف از ژئولیت و باطله اجرا شده و تکنیک های مختلفی از جمله pH، عناصر اصلی و ناچیز و گذردهی الکتریکی (EC) برای نظارت بر آزمایش بکار رفته است. آنالیز محلول حاصل از لیچینگ مواد پرکننده حاوی باطله های معدنی نشان از اسیدیته بالا (pH=2) و غلظت بالای یون های فلزی همچون Al، Fe، Zn، Mn و سولفات دارد که هنگام تماس باطله به آب منجر به تولید زهاب اسیدی می شود. اختلاط ژئولیت با باطله، تولید زهاب اسیدی را به حداقل رسانده و پسایی با pH 8 و 5 به ترتیب برای اختلاط ژئولیت با درصد 50٪ و 25٪ بدست آمده است. همچنین کاهش موثری در سطح تولید و غلظت فلزات مورد مطالعه دیده شده است. افزایش pH در نتیجه اختلاط ژئولیت سبب رسوب فوری یون های SO_4^{2-} و فلزی و کاهش غلظت آنها در فاز محلول شده است. اختلاط ژئولیت در نسبت 50٪ تاثیر بهتری در عملکرد رسوبدهی یون های مزاحم در محلول داشته است. مکانیزم کاهش زهاب اسیدی پس از اختلاط مواد پرکننده با ژئولیت، فرآیندهای تبادل یونی همزمان با رسوبدهی محلول بواسطه افزایش pH تعیین شده است. اضافه کردن ژئولیت به نمونه ماده پرکننده با درصدهای 50٪ و 25٪، pH لیچینگ را طی زمان 7 روز از 2/36 به ترتیب به 8/38 و 4/66 رسانده است (V.L.V Fallavena et al, 2018).

در مطالعه شینجی ماتسوموتو¹ و همکاران (2018) بعضی از روش های آزمایشی ساده برای تعیین خواص باطله های معدنی و پیش بینی قابلیت تولید زهاب اسیدی این باطله ها بکار گرفته شده است. علاوه بر این، آزمایش لیچینگ و آزمایش استخراج متوالی² بوسيله HCl، HF و HNO_3 با تمرکز بر فرم سولفور و

¹ - Shinji Matsumoto

² - Sequential Extraction

تأثیرات خنثی‌سازی کربنات‌ها انجام شده است. پیش‌بینی تغییرات pH مرتبط با تولید زهاب اسیدی بر حسب زمان، تنها با تکیه بر انجام آزمایش‌های pH تولید خالص اسید (NAGpH)^۱ و پتانسیل تولید خالص اسید (NAPP)^۲ دشوار است. اگرچه اکنون از این روش‌ها برای دسته‌بندی سریع و کم‌هزینه باطله‌های معدنی استفاده می‌شود. نتایج نشان داده است که فرم سولفور برای ارزیابی نرخ تولید زهاب اسیدی بر حسب زمان حیاتی است. تغییرات در pH تولید خالص اسید (NAGpH) در طی آزمایش تولید خالص اسید متوالی (SNAG)، نشان دهنده انحلال‌پذیری سولفور موجود در سنگ است که اطلاعات مهمی در باب فرم سولفور موجود در سنگ و همچنین پتانسیل تولید اسید آن فراهم آورده است. طبقه‌بندی دقیق‌تری از مواد سنگی پوشش دهنده (بدون منبع تولید زهاب اسیدی)، سنگ‌های منبع تولید زهاب اسیدی با پتانسیل کم و سنگ‌های منبع تولید زهاب اسیدی، با استفاده از آزمایش تولید خالص اسید متوالی (SNAG) و استخراج متوالی بوسیله HCl، HF و HNO₃ در ترکیب با آزمایش‌های ساده مورد استفاده از جمله آزمایش تولید خالص اسید (NAG) و محاسبه اسید و باز (ABA) که تأثیرات مرتبط با فرم سولفور و چگونگی تأثیر آن بر زهاب اسیدی را به حساب می‌آورند، قابل دستیابی است (S. Matsumoto et al, ۲۰۱۸).

^۱ - Net Acid Generation pH

^۲ - Net Acid Production Potential

فصل ۳: معرفی و روند آزمایش‌ها

۳-۱- مقدمه

آزمایش‌ها و آنالیزهای به کار رفته در این مطالعه از مقالات و پایان‌نامه‌های مربوط به مطالعات پیشین و همچنین از پروتکل‌های آزمایشگاهی آزمایش‌های استاتیکی پیش‌بینی خواص باطله‌های سولفیدی امیرا و پروتکل تعیین پتانسیل تولید اسید و خنثی‌سازی باطله (استاندارد اروپایی ۲۰۱۱-۱۵۸۷۵ EVS-EN) استخراج شده است. در این مطالعه برای تعیین خواص کانی‌شناسی و مقادیر اکسیدهای اصلی موجود در باطله‌ها به ترتیب از آنالیزهای XRD و XRF استفاده شده و نتایج حاصل از آن‌ها برای هر سه باطله مورد بررسی در این فصل آورده شده است. با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های استخراجی از آزمایش استخراج اسیدی، مقادیر عناصر اصلی و جزئی تشکیل‌دهنده باطله‌ها تعیین شده است. مقدار ماده جامد مورد استفاده در آزمایش استخراج اسیدی ۲/۵ گرم باطله خاکی با دانه‌بندی کمتر از ۶۰ میکرون بوده است که در انتهای آزمایش کمتر از ۳٪ ماده جامد حل‌نشده باقی مانده است. برای رسیدن به هدف اصلی این مطالعه یعنی تعیین پتانسیل تولید و خنثی‌سازی اسید در هریک از باطله‌ها از سه روش استاتیکی آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد (ABA)، آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده (Modified ABA) و آزمایش تولید خالص اسید (NAG) استفاده شده است. در این بخش با معرفی هریک از این آزمایش‌ها، پروتکل‌های آزمایشگاهی گام‌به‌گام هر روش و جداول مربوط به مقادیر اسید و بازهای مورد استفاده گزارش شده است. سپس نتایج حاصل از هریک از آزمایش‌های استاتیکی فوق بیان شده و محاسبات مربوط به پارامترهای مورد بررسی انجام شده است. آزمایش تولید خالص اسید (NAG) در سه حالت تک‌مرحله‌ای، چندمرحله‌ای و سینتیکی انجام شده است. حالت چندمرحله‌ای این آزمایش مربوط به باطله‌هایی با میزان سولفید بیش‌تر از ۲٪ کاربرد داشته و حالت سینتیکی علاوه بر تعیین رفتار دمایی باطله در حین اکسایش، در تخمین مدت زمان لازم برای اتمام آزمایش لیچینگ سلولی زهکشی آزاد به کار گرفته شده است. برای بررسی توانایی لیچینگ باطله‌های مورد مطالعه و همچنین بررسی و تخمین نسبت اختلاطی

گل قرمز برای جلوگیری از ایجاد زهاب اسیدی، آزمایش‌های سیستم ناپیوسته لیچینگ شامل لیچینگ جداگانه هر باطله، لیچینگ گل قرمز با زهاب اسیدی سنتز شده حاصل از باطله‌های سولفیدی، لیچینگ باطله‌های سولفیدی با لیچ حاصل از گل قرمز و لیچینگ مخلوط باطله‌های سولفیدی با گل قرمز که در نسبت‌های ۰.۲٪، ۰.۳٪، ۰.۵٪، ۰.۷٪ و ۱.۰٪ با محلول H_2O_2 ۱.۰ M انجام شده است، طراحی و عملی شده است. با تعیین پارامترهای اسیدیتیه و آلکالینیتیه، pH و غلظت SO_4^{2-} بر روی محلول‌های حاصل از لیچینگ، توانایی لیچینگ باطله‌ها در نسبت‌های اختلاطی مختلف بررسی و اطلاعات لازم برای طراحی آزمایش سلولی بدست آمده است. در نهایت آزمایش لیچینگ سلولی زهکشی آزاد معرفی، نحوه انجام و مشخصات ست‌آپ سلولی و ویژگی‌های سلول‌های بکار رفته در آن گزارش شده است.

۳-۲- آنالیز پراش پرتوی ایکس؛ XRD (بررسی خواص کانی‌شناسی باطله‌های

خاکی)

در این مطالعه برای شناخت و بررسی خواص کانی‌شناسی باطله‌های مورد مطالعه از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. نمونه‌ها پیش از آنالیز به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و آنالیز تحت شرایط اسکن پیوسته با پرتوی تابشی $Cu K\alpha$ ، در بازه زاویه‌ای $4/000-71/000$ درجه با زوایای دوتتا (2θ) گام پویشی $0/040$ درجه و سرعت پویشی $2/4000$ درجه بر دقیقه در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه دامغان انجام شده است. برای تحلیل الگوی بدست آمده از پراش اشعه ایکس، از نرم‌افزار اکسپرت های اسکور پلاس ورژن ۳^۲ استفاده شده است.

^۱ - X-Ray Diffraction

^۲ - X'Pert HighScore Plus Version: ۳,۰,۰,۱۲۳

۳-۳- آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس^۱: XRF (تعیین مقادیر اکسیدهای اصلی

باطله‌های خاکی)

آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) برای اندازه‌گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف در نمونه است که نتیجه آن شناسایی نوع و میزان عناصر نمونه می‌باشد. دستگاه آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) کاربرد وسیعی در بسیاری از علوم دارد و امروزه به علت پیشرفت‌های شگرف در این زمینه بصورت یکی از وسایل ضروری در آزمایشگاه‌های پژوهشی درآمده است. این آنالیز با سرعت عمل بالا قادر است عناصر بسیاری را به صورت کیفی و کمی مورد آنالیز قرار دهد.

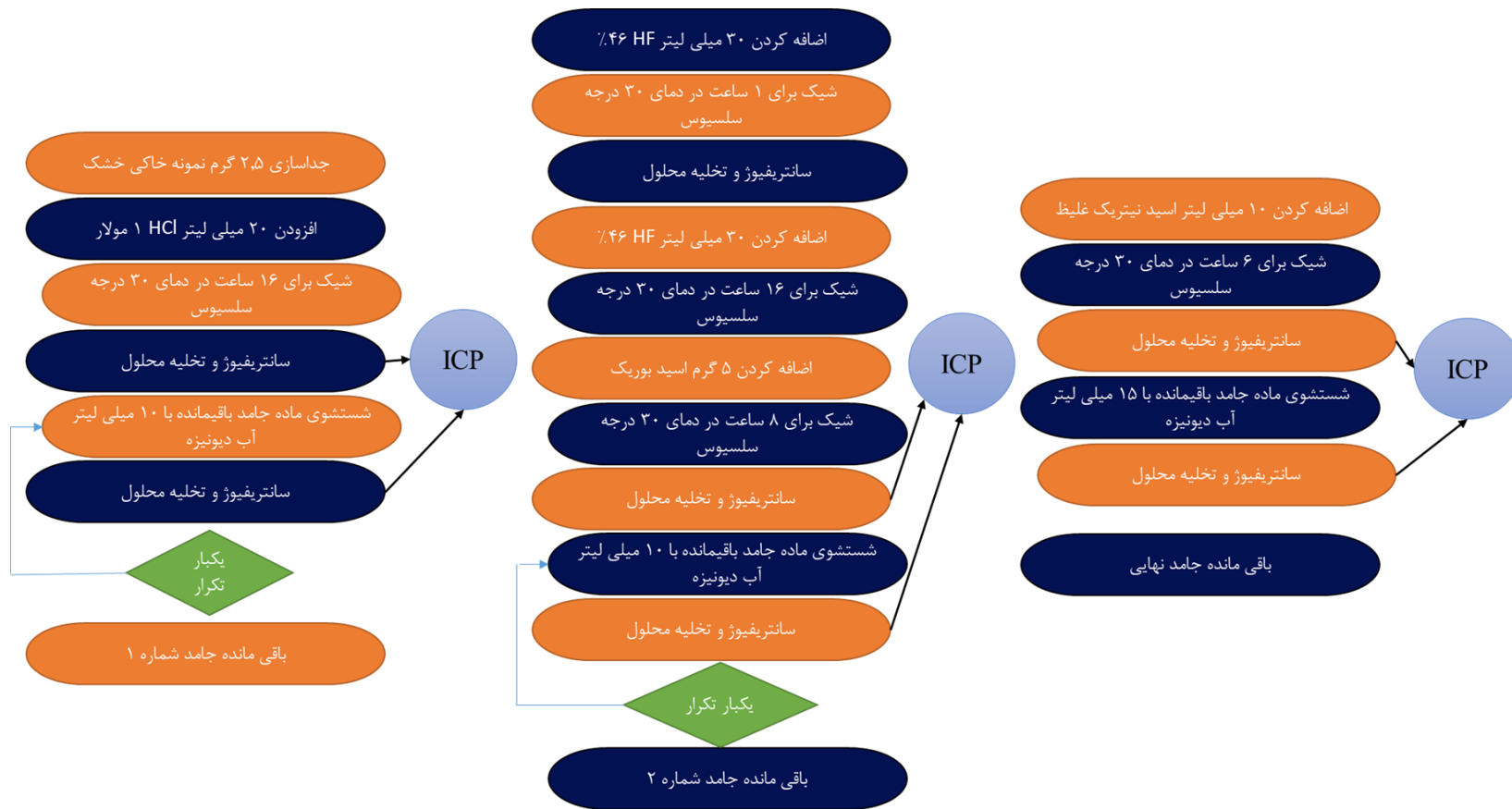
۳-۴- استخراج اسیدی (تعیین عناصر اصلی و جزئی نمونه‌های خاکی)

آزمایش استخراج اسیدی با ارجاع به آنالیزهای ساساکی و همکاران (۲۰۰۲) برای تعیین شکل سولفور و آهن موجود در سنگ و نحوه تاثیر آن بر نرخ انحلال این عناصر انجام شده است. در این آزمایش ۲/۵ گرم نمونه خشک توسط ۲۰ ml هیدروکلریدریک اسید (HCl) ۱ M، ۶۰ ml فلئوریک اسید (HF) ۴۶٪ و ۱۰ ml نیتریک اسید (HNO₃) غلیظ به ترتیب حل شده است. کانی‌های حل‌شونده توسط HCl، کانی‌های سیلیکاته با انحلال در HF و کانی‌های مقاوم در برابر انحلال از جمله کانی‌های سولفیدی توسط HNO₃ استخراج می‌شود. در این مطالعه مدت زمان تکان‌دادن مخلوط مرحله HNO₃ از ۲ ساعت در مطالعات پیشین به ۶ ساعت (استخراج کامل کانی‌های سولفیدی) افزایش یافته است (S.Matsumoto et al. ۲۰۰۲; K.Sasaki et al. ۲۰۱۷). فلوچارت روند مرحله‌به‌مرحله آزمایش استخراج اسیدی در شکل (۳-۱) نمایش داده شده است. با انجام آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت‌شده القایی^۲ (ICP-AES) بر روی محلول‌های حاصل از استخراج در هر مرحله، مقادیر عناصر اصلی و جزئی تعیین شده است. در این

^۱ - X-Ray Fluorescence

^۲ - Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy(ICP-AES)

مطالعه یک آنالیز ICP-AES برای تعیین غلظت ۳۳ عنصر در مجموع محلول‌ها و یک آنالیز دیگر برای تعیین غلظت سولفور موجود در محلول حاصل از استخراج با HNO_3 در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شریف انجام شده است. سولفور موجود در نمونه محلول استخراجی از باطله‌های سولفیدی توسط HNO_3 در محاسبات تعیین میزان سولفید باطله‌ها در بخش (۴-۵) و میزان پتانسیل تولید اسید (AP) آن‌ها استفاده شده است.



شکل ۳-۱- فلوجارت پروتکل گام به گام آزمایش استخراج اسیدی برای تعیین عناصر اصلی و جزئی تشکیل دهنده باطله‌ها (K.Sasaki et al. ۲۰۰۲).

۳-۵- آنالیز مقدار سولفور و کربن باطله‌های خاکی

برای محاسبه میزان سولفور سولفیدیک و کربن موجود در نمونه‌های خاک از آزمایش‌های کوره لکو^۱، وزن سنجی^۲ و واکنش بلک^۳ استفاده شده است. در ادامه به بررسی مختصر این آزمایش‌ها و کاربرد آن‌ها در این تحقیق پرداخته شده است.

۳-۵-۱- روش کوره لکو

این روش جهت تعیین میزان کربن و گوگرد در فولادها، فلزات غیرآهنی، مواد سرامیکی، اکسیدها و کاربیدها با دقت یک هزارم درصد وزنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، نمونه در یک کوره کاملاً ذوب شده و با اندازه‌گیری گازهای متصاعد شده از نمونه، میزان عناصر کربن و گوگرد با دقت بالا به دست می‌آید. برای محاسبه میزان کربن کلی و سولفور کلی در این تحقیق، آزمایش کوره لکو در مرکز پژوهش متالورژی رازی شهرقدس انجام شده است.

۳-۵-۲- روش واکنش بلک (احتراق مرطوب و سرد)

این روش برای اندازه‌گیری مقدار کربن آلی موجود در خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنانچه میزان کربن آلی خاک کم باشد، یک گرم خاک کوبیده شده و عبور داده شده از الک نیم میلی متری مورد استفاده قرار می‌گیرد (اگر میزان مواد آلی خاک کم باشد یک گرم خاک، برای خاک معمولی نیم گرم خاک و اگر میزان مواد آلی خاک زیاد باشد ۰/۲ گرم خاک بر می‌داریم). نمونه را در داخل ارلن ۵۰۰ سی سی می‌ریزیم و ۱۰ سی سی بی کرومات پتاسیم و ۲۰ سی سی اسید سولفوریک غلیظ می‌ریزیم. کروم (Cr) ماده ای اکسید کننده است و خود احیا می‌شود ولی کربن (C) ماده ای اکسید شونده است و اکسید شده

^۱ - LECO Furnace

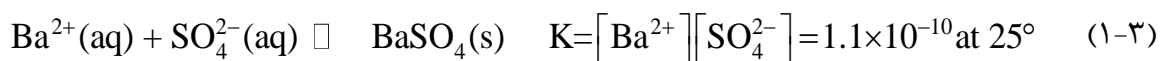
^۲ - Walkly-Black Method

^۳ - Gravimetric Method

و در نتیجه میزان کربن آلی محاسبه می‌شود (A.Walkley and I.Black ۱۹۳۴). آزمایش احتراق مرطوب و سرد این تحقیق در آزمایشگاه آب و خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است.

۳-۵-۳- روش وزن‌سنجی برای محاسبه کمی میزان سولفات نمونه

در روش وزن‌سنجی با جداسازی یک عنصر یا یون از محلول با رسوب دادن آن، توزین رسوب حاصل و محاسبات جرمی، اندازه‌گیری کمی انجام می‌شود. در این روش وزن معینی از نمونه شامل جسم مجهول در حلال مناسبی حل می‌شود. سپس محلول رسوب دهنده به مقدار زیاد اضافه می‌گردد. رسوب حاصل پس از صاف کردن، شستن، خشک کردن توزین می‌گردد. با توجه به وزن و ترکیب رسوب حاصل، مقدار یون‌های رسوب کرده و با در نظر گرفتن وزن نمونه، درصد جسم مجهول در نمونه محاسبه می‌گردد. روش وزن‌سنجی چون بر اساس توزین است دارای صحت و دقت (حدود ۰٫۱٪) زیاد می‌باشد ولی عیب آن را نیاز به زمان زیاد برای رسیدن به نتیجه می‌توان بیان کرد. ۱۰ گرم نمونه باطله با دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم توزین و درون ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده می‌شود. ۱۰۰ گرم آب دیونیزه و ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۶ مولار به ارلن اضافه شده و تا نزدیک نقطه جوش گرما داده می‌شود. محتویات ارلن از فیلتر عبور داده شده محلول صاف شده جدا می‌شود. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار باریم کلرید ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) به محلول صاف شده اضافه و مخلوط پیوسته بهم خورده و تا نزدیکی نقطه جوش گرما داده می‌شود. در نهایت مخلوط را صاف کرده و رسوب حاصل را شسته و توزین می‌کنیم. طبق معادله (۱-۳) سولفات باریم با داشتن ثابت انحلال خیلی کم، بهترین رسوب در تعیین مقدار سولفات است. بعلاوه این ماده در نتیجه حرارت زیاد، تغییری نکرده و ثابت باقی می‌ماند.



پس از تعیین میزان سولفور کلی، کربن کلی، سولفات و کربن آلی موجود در نمونه‌ها توسط آزمایش‌های مذکور از روابط (۱-۳) و (۲-۳) برای محاسبه مقدار سولفور سولفیدیک و کربن غیرآلی در نمونه‌ها استفاده می‌شود.

$$\text{Sulfidic Sulfur} = S_{\text{Total}} - S_{\text{Sulfatic}} \quad (2-3)$$

$$\text{Inorganic Carbon} = C_{\text{Total}} - C_{\text{Organic}} \quad (3-3)$$

۳-۶- آزمایش‌های تولید خالص اسید^۱ (NAG)

این آزمایش یک ابزار استاتیکی برای پیش‌بینی زهاب اسیدی است که معمولاً همراه با دیگر روش‌های استاتیکی از جمله محاسبه پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) برای نمایش پتانسیل تشکیل اسید باطله مورد مطالعه، به کار گرفته می‌شود. این آزمایش شامل اضافه کردن آب اکسیژنه (H_2O_2) به یک نمونه سنگ معدنی یا باطله آماده شده برای اکسیداسیون کانی‌های فعال سولفیدی است. این آزمایش با اندازه‌گیری pH محلول پس از کامل شدن واکنش و تیتراسیون همه اسیدیت‌ها تولید شده بررسی می‌شود. طی آزمایش تولید خالص اسید (NAG)، هر دو واکنش‌های تولیدکننده و خنثی‌کننده اسید بطور شبیه‌سازی شده اتفاق افتاده و نتیجه پایانی نمایانگر مقدار مستقیم و خالص اسید تولیدشده توسط نمونه است. محاسبه مقدار تولید خالص اسید از رابطه (۳-۶) بدست می‌آید:

$$\text{NAG} = (49 \times V \times M) / W \quad (4-3)$$

NAG: تولید خالص اسید ($kgH_2SO_4/tonne$)

^۱ - Acid Generation Tests

V: حجم سدیم هیدروکسید مصرف شده در تیتراسیون (ml)

M: مولاریته سدیم هیدروکسید مصرف شده در تیتراسیون (mol/lit)

W: جرم نمونه خشک (gr)

۳-۶-۱- تولید خالص اسید تک مرحله‌ای^۱ (SiNAG)

آزمایش تولید خالص اسید تک مرحله‌ای با پتانسیل خالص تولید اسید () برای طبقه‌بندی پتانسیل تولید اسید یک نمونه استفاده می‌شود. این آزمایش برای نمونه‌هایی با محتوای کلی سولفور سولفیدی کمتر از ۱/۵٪ و غلظت پایین فلزاتی از جمله مس که قابلیت سرعت دادن به تجزیه آب‌اکسیژنه را دارند، مناسب است. روند آزمایش تولید خالص اسید تک مرحله‌ای به صورت زیر است (ARD Test Handbook.AMIRA):
(۲۰۰۲):

- ۱- تعیین جرم دقیق ۲/۵ گرم نمونه خرد شده و انتقال آن به ارلن ۵۰۰ ml
- ۲- استفاده از استوانه مدرج ۲۵۰ ml برای اندازه‌گیری ۲۵۰ ml آب اکسیژنه ۱۵٪ (۳۰٪ H₂O₂ رقیق شده در نسبت ۱ به ۱ با آب مقطر) و اضافه کردن آن به ارلن ۵۰۰ ml
- ۳- قراردادن شیشه ساعت روی ارلن و نگهداری در هود یا منطقه تهویه شده
- ۴- اجازه ادامه واکنش تا زمانیکه جوشیدن یا گازدهی متوقف شود (ممکن است نیاز به ماندن نمونه در طول شب باشد)
- ۵- قراردادن ارلن روی هات‌پلیت و گرمادهی آرام تا توقف گازدهی یا حداقل ۲ ساعت
- ۶- سرد کردن نمونه تا رسیدن به دمای اتاق
- ۷- شست‌وشوی نمونه باقیمانده روی دیواره ارلن با آب مقطر و رساندن حجم نهایی به ۲۵۰ ml

^۱ - Single Acid Generation

۸- ثبت pH مخلوط. مقدار pH به عنوان NAG_{pH} نامیده می‌شود.

۹- تیتراسیون مخلوط به ۷، $pH=4/5$ با سدیم‌هیدروکسید با مولاریته $0/1 M$ برای $NAG_{pH} > 2$ و

مولاریته $0/5 M$ برای $NAG_{pH} = 2$

۳-۶-۲- تولید خالص اسید چندمرحله‌ای^۱ (SeNAG)

این آزمایش برای بدست آوردن حداکثر مقدار تولید خالص اسید انجام می‌شود. زمانیکه نسبت تولید خالص اسید تک‌مرحله‌ای (SiNAG) به پتانسیل تولید خالص اسید () کم باشد، انجام آزمایش مرحله‌ای مورد نیاز است. اگرچه آزمایش مرحله‌ای زمانبر بوده اما برای بررسی نمونه‌ها در خواص‌سنجی ابتدایی باطله‌های حاکی ضروری است. روند مراحل آزمایش از قرار زیر است (ARD Test Handbook.AMIRA ۲۰۰۲):

۱- تعیین جرم دقیق $2/5$ گرم نمونه خردشده و انتقال آن به ارلن $500 ml$

۲- استفاده از استوانه مدرج $250 ml$ برای اندازه‌گیری $250 ml$ آب اکسیژنه 15% ($30\% H_2O_2$ رقیق شده

در نسبت ۱ به ۱ با آب مقطر) و اضافه کردن آن به ارلن $500 ml$

۳- قراردادن شیشه ساعت روی ارلن و نگهداری در هود یا منطقه تهویه‌شده

۴- اجازه دهید نمونه برای ۲ ساعت یا تا زمانیکه جوشیدن و گازدهی‌اش متوقف شود، واکنش دهد.

۵- قرار دادن ارلن روی هات‌پلیت و گرم‌دادن در دمای 150 تا 200 درجه سانتی‌گراد (در این مطالعه

180 درجه سانتی‌گراد) برای $1/5$ ساعت یا تا زمانیکه گازدهی نمونه متوقف شود.

۶- سردکردن نمونه تا رسیدن به دمای اتاق

^۱ - Sequential Acid Generation

۷- نمونه را فیلتر کرده، سپس pH آن را اندازه گیری و به عنوان مقدار NAG_{pH} یادداشت کرده و محلول حاصل از فیلتراسیون را برای مرحله تیتراسیون کنار بگذارید.

۸- جامد باقیمانده روی فیلتر را با آب مقطر شسته تا آب اکسیژنه اضافه و واکنش نداده از بین برود.

۹- تیتراسیون محلول حاصل از گام هفتم به ۷، $pH=4/5$ با سدیم هیدروکسید با مولاریته $0/1 M$ برای $NAG_{pH} > 2$ و مولاریته $0/5 M$ برای $NAG_{pH} = 2$ - مرحله ۱ آزمایش در اینجا کامل شده است.

۱۰- حال تست را با استفاده از جامد باقیمانده از مرحله ۱ تکرار می کنیم (گام ۲ تا ۹). (مرحله ۲ آزمایش)

۱۱- مراحل آزمایش تا زمانیکه نشانی از واکنش در مخلوط دیده نشده و محلول NAG به pH بزرگتر از $4/5$ برسد ادامه می دهیم.

۳-۶-۳- تولید خالص اسید کینتیکی^۱ (KNAG)

برای بدست آوردن اطلاعات از نرخ تولید اسید یک نمونه، دما و pH محلول NAG طی آزمایش تولید خالص اسید تک مرحله ای مشاهده و گزارش می شود. لازم به ذکر است نتایج حاصل بواسطه دما و pH ابتدایی H_2O_2 تحت تاثیر قرار می گیرد. بنابراین توصیه می شود آب اکسیژنه مورد استفاده برای آزمایش در دمای حدودا 20 ± 2 °C قرار داشته و pH آن توسط سدیم هیدروکسید به حدود $5/5-6$ رسانده شود (ARD Test Handbook. AMIRA. ۲۰۰۲). تغییرات دما و pH واکنش نسبت به زمان در نمودار رسم شده است.

^۱ - Kinetic Acid Generation



شکل ۳-۲- انجام آزمایش تولید خالص اسید سینتیکی (KNAG) برای باطله سولفیدی زغالی

۳-۷- آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA)

مسئله اصلی در آزمایش محاسبه اسید و باز تخمین تحلیلی مقادیر کانی‌هایی با توانایی تولید اسید و کانی‌هایی که در حالت طبیعی هنگام هوازدگی اسید مصرف می‌کنند، است. این آزمایش شامل محاسبه دو مقدار متمایز از پتانسیل تولید و خنثی‌سازی اسید برای یک نمونه می‌باشد. پتانسیل تولید اسید^۱ (NAP or MPA) بواسطه آنالیز مقدار کلی سولفور و دو فرض تبدیل کلی مقدار سولفور به کانی سولفیدی پیریت و تولید چهار مول یون هیدروژن (H^+) با اکسایش هر مول پیریت، محاسبه می‌شود. پتانسیل خنثی‌سازی اسید^۲ (NNP or ANC) توسط آزمایش قرارگیری مقدار کمی از نمونه کاملاً خردشده در اسید کلریدریک استاندارد اضافه و گرمادهی مخلوط برای اطمینان از تکمیل واکنش محاسبه می‌شود. آزمایش گازدهی (فیز)

^۱ - Net Acid Production(NAP) or Maximum Potential Acidity(MPA)

^۲ - Net Neutralization Potential(NNP) or Acid Neutralization Capacity(ANC)

برای اطمینان از کافی بودن اسید اضافه شده برای واکنش با تمام کانی‌های مصرف‌کننده اسید موجود در نمونه انجام می‌شود. اسید باقیمانده در مخلوط با سدیم هیدروکسید (NaOH) استاندارد تا ۸/۳ یا pH=۷ تیتراسیون شده تا مقدار اسید مصرف شده در واحدی معادل کلسیم کربنات محاسبه شود. پتانسیل تولید خالص اسید^۱ (NAPP) که از حاصل اختلاف دو مقدار پتانسیل تولید اسید و پتانسیل خنثی‌سازی است (NAPP=MPA-ANC)، یکی از مقادیر لازم برای دسته‌بندی نمونه‌های باطله معدنی از نظر پتانسیل تولید اسید است.

۳-۷-۱- پتانسیل تولید اسید (NAP or MPA)

محاسبه پتانسیل تولید اسید با در نظر گرفتن دو واکنش ایده‌آل (۱-۱) و (۸-۱) برای تولید خالص اسید بدست آمده است. از آنجائیکه به ازای اکسایش هر مول پیریت، ۴ مول پروتون (H^+) تولید شده و پیریت حاوی دو مول سولفور است، اکسایش هر مول سولفور باعث تولید دو مول پروتون (H^+) خواهد شد. بر اساس این واکنش‌ها اکسایش یک مول سولفور با تولید دو مول یون هیدروژن (H^+) قادر به خنثی کردن یک مول کلسیت ($CaCO_3$) می‌باشد. بنابراین به صورت تئوری هر مول سولفید معادل یک مول کلسیم کربنات است. طبق معادله (۳-۳) تعادل وزنی به صورت یک گرم سولفور در مقابل ۳۱/۲۵ گرم کلسیم کربنات است (R. Verburg et al. ۲۰۰۹). حضور فاکتور ۱۰ در انتهای رابطه برای تشکیل واحدی از میزان کربنات لازم برای اضافه کردن به مواد سازنده زهاب اسیدی و خنثی کردن سیستم در واحد تن ($kgCaCO_3/t$) قرار داده شده است (W. White III et al. ۱۹۹۹).

$$(100/32) \times 10 = 31.25 \quad (۳-۵)$$

در اینصورت از حاصل ضرب غلظت سولفور حاضر در نمونه در ۳۱/۲۵، پتانسیل تولید اسید (NAP) یا حدکثر

^۱ - Net Acid Production Potential (NAPP)

تولید اسیدپتته (MPA) از معادله (۶-۳) بدست می آید:

$$\begin{aligned} \text{MPA or NAP} &= S_{\text{Total}} \times 31.25 \text{ (kgCaCO}_3\text{/tonne)} & (6-3) \\ &= S_{\text{Total}} \times 30.6 \text{ (kgH}_2\text{SO}_4\text{/tonne)} \end{aligned}$$

حال اگر بپذیریم هدف اصلی مدیریت باطله‌های معدنی رسیدن به pH خنثی است و کلسیت در pH تقریباً خنثی شروع به خنثی‌سازی سیستم می‌کند، در نتیجه طبق واکنش (۶-۱) کربنات حاضر در سیستم از نوع بی‌کربنات (HCO_3^-) است (در $\text{pH} > 7$ ۸۵٪ کربنات موجود در محلول از نوع بی‌کربنات است). موازنه استوکیومتری واکنش خنثی‌سازی سولفور توسط بی‌کربنات، فرض جدید خنثی‌سازی هر مول سولفور توسط دو مول کلسیت را نشان می‌دهد که طبق معادله (۳-۵) فاکتور محاسباتی ۶۲/۵ باید در نظر گرفته شود (B.Dold ۲۰۱۷).

$$(2 \times 100 / 32) \times 10 = 62.5 \text{ SO}_4\text{/tonne} \quad (7-3)$$

می‌توان گفت برای حالت تصفیه زهاب اسیدی یعنی زمانیکه محلول اسیدی است فاکتور ۳۱/۲۵ و برای حالت پیش‌بینی یا پیشگیری از تولید زهاب اسیدی یعنی زمانیکه محلول از حالت خنثی در آینده به اسیدپتته پیش می‌رود، فاکتور ۶۲/۵ باید در نظر گرفته شود (B.Dold ۲۰۱۷).

۲-۷-۳- پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NNP or ANC)

پتانسیل خنثی‌سازی از طریق تصفیه مقدار کمی از نمونه‌ی بسیار ریز با مقدار اضافی اسید هیدرولوژی استاندارد شده و گرم شده برای اطمینان از اتمام واکنش تعیین می‌شود. یک تست فیزیکی برای اطمینان از اینکه مقدار اسید اضافه شده برای واکنش با همه اسید مصرفی مواد معدنی حاضر اکتفا می‌کرده است، به کار برده می‌شود. اسید اضافی بر اساس استانداردسازی pH برابر ۷ برای محاسبه کلسیم کربنات تعادلی اسید مصرف شده تیتراشه می‌شود. رابطه بین دو مقدار پتانسیل خنثی‌سازی شبکه و نرخ NP/AP طبقه‌بندی

نمونه را به عنوان پتانسیل اسید مصرفی یا تولیدی انجام می‌دهد.

۳-۷-۲-۱- آزمایش تخمین امتیاز گازدهی (فیز) برای هریک از باطله‌ها

در این آزمایش، دو یا سه قطره هیدروکلریدریک اسید (HCl) رقیق شده (۲۵٪) به یک نمونه حدوداً ۰/۵ گرمی کاملاً خردشده اضافه می‌شود. درجه صدای گازدهی قابل شنیدن و کف کردن قابل مشاهده امکان انتخاب امتیاز گازدهی را فراهم می‌کند (جدول ۳-۴) که برای انتخاب مقدار و مولاریته اسید مورد استفاده در مرحله انحلال^۱ (هاضمه) استفاده می‌شود. مسئله آزمایش تشکیل گاز بررسی میزان اسید متناسب با میزان کربنات یا دیگر کانی‌های مصرف‌کننده اسید در یک نمونه است. واکنش یا جوشش سریع با اسید حضور کلسیت در نمونه را نشان می‌دهد. کربنات‌های کمتر فعال همچون دولومیت و مگنیزیت ممکن است واکنش بلافاصله‌ای با اسید سرد نشان نداده و کربنات‌هایی همچون سیدریت و آنکریت تنها با اسید داغ واکنش می‌دهند. طبق پروتکل آزمایش در صورتی که کمتر از ۳ میلی‌لیتر باز، با مولاریته یکسان با اسید اضافه‌شده در مرحله انحلال، در تیتراسیون بازگشتی برای رسیدن به pH=۷ استفاده شود، اسید اضافه شده کافی نبوده و باید آزمایش را با امتیاز گازدهی بالاتر (+۱) تکرار کرد. برای حالت استفاده اضافه از اسید در مرحله انحلال شرطی پیش‌بینی نشده است. در عمل تخمین امتیاز گازدهی بواسطه نظرات متفاوت تکنسین‌ها و فاکتورهایی مانند خطا یا انحراف در آزمایشگاه، می‌تواند نتایج متفاوتی برای یک نمونه واحد به همراه داشته باشد. در این مطالعه تصمیم گرفته شده است برای هر نمونه سه مقدار امتیاز صحیح (۰)، امتیاز تخمین بالا (+۱) و امتیاز تخمین پایین (-۱) در نظر گرفته شود.

^۱ - Digestion

جدول ۳-۱- نحوه امتیازدهی به پارامتر فیز (Fizz) با توجه به شدت واکنش خاک با اسید کلریدریک و تعیین مقدار و مولاریته اسید مورد استفاده در آزمایش پتانسیل خنثی‌سازی اسید (ANC) (R.Smart et al. ۲۰۰۲; P.A.Weber et al. ۲۰۰۴)

مولاریته NaOH (mol/l)	اسید کلریدریک HCl		امتیازدهی فیز (Fizz)	نوع واکنش
	مولاریته (mol/l)	حجم (ml)		
۰/۱	۰/۵	۴	۰	بدون واکنش
۰/۱	۰/۵	۸	۱	واکنش آهسته؛ تولید تعداد کمی حباب بر ثانیه- تعداد زیادی حباب ریز
۰/۵	۰/۵	۲۰	۲	واکنش متوسط؛ حباب‌سازی فعال همراه با مقداری کمی پاشیدگی
۰/۵	۰/۵	۴۰	۳	واکنش قوی؛ حباب‌سازی بسیار فعال شامل پاشیدگی قابل توجه
۰/۵	۱/۰	۴۰	۴	واکنش بسیار قوی؛ این امتیاز مربوط به کرنات‌هایی با پتانسیل بیشتر از ۵۰۰ kgCaCO _۳ /t مانند آهک (Lime) است.
۰/۵	۱/۰	۶۰	۵	

۳-۷-۲-۲- روند آزمایش

برای محاسبه پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NNP) آزمایش زیر به ترتیب مراحل گفته شده انجام شده است:

۱- حدوداً ۰/۵ gr از نمونه (کمتر از ۶۰ مش) را روی یک فویل آلومینیومی یا بشقاب کم‌عمقی قرار داده و یک یا دو قطره هیدروکلریدریک اسید ۲۵٪ به نمونه اضافه می‌کنیم. میزان حضور کرنات بوسیله حباب‌سازی یا گازدهی قابل شنیدن مشخص خواهد شد. قابلیت گازدهی نمونه طبق جدول (۳-۸) امتیازدهی می‌شود.

۲- ۲/۰۰ گرم از نمونه (کمتر از ۶۰ مش) را جدا کرده و درون ارلن ۲۵۰ ml قرار داده و هیدروکلریدریک اسید را طبق حجم و نرمالیت تخمین زده شده بوسیله امتیاز گازدهی به آن اضافه می‌کنیم.

۳- پالپ را تا نزدیک جوشیدن گرما داده و متناوباً ارلن را تکان می‌دهیم. کامل شدن واکنش بواسطه دیده نشدن اثری از خروج گاز بیشتر از پالپ و ته‌نشین شدن ذرات جامد پالپ در کف ارلن مشخص می‌شود.

۴- اضافه کردن آب مقطر برای رساندن حجم کلی به ۱۲۵ ml انجام شده و سپس محتویات ارلن برای ۱ دقیقه جوشانده می‌شود. پالپ را تا کمی بالاتر از دمای اتاق سرد می‌کنیم. درپوش محکمی روی ارلن قرار داده و آن را به دمای اتاق می‌رسانیم.

۵- محتویات ارلن را با استفاده از سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ یا ۰/۵ مولار (بسته به نرمالیتت اسید هیدروکلریدریک مصرف شده در مرحله ۲) به pH=۷ تیتراسیون می‌کنیم. تیتراسیون را تا زمانیکه خوانش ثابت از pH=۷ برای حداقل ۳۰ ثانیه باقی ماند، ادامه می‌دهیم.

۳-۷-۲-۳ محاسبات

$$\text{NNP or ANC} = C \times [a \times (x - (b/a) \times y)] / d \quad (۸-۳)$$

NNP or ANC: پتانسیل خنثی‌سازی اسید (kgH₂SO₄/tonne)، (kgCaCO₃/tonne)

C: ۵۰ فاکتور تبدیل به kgCaCO₃/tonne، ۴۹ فاکتور تبدیل به kgH₂SO₄/tonne

a: نرمالیتت اسید هیدروکلریدریک (mol/lit)

x: حجم اسید اضافه شده در مرحله انحلال (ml)

b: نرمالیتت سدیم هیدروکسید مصرفی در تیتراسیون (mol/lit)

y: حجم سدیم هیدروکسید مصرفی در تیتراسیون (ml)

d: جرم نمونه جامد (gt)

۳-۷-۳- آزمایش تخمین امتیاز گازدهی (فیز) جایگزین برای هریک از باطله‌ها

بواسطه اختلافات گفته شده در تعیین امتیاز گازدهی، یک روش جایگزین برای محاسبه میزان و قدرت اسید لازم در مرحله انحلال به کار گرفته شده است. در این روش برای محاسبه غلظت کانی‌های کربناتی (مانند کلسیت، دولومیت و نه سیدریت) از غلظت کانی‌های غیرقابل انحلال در اسید (غیر کربناتی) طبق روند زیر استفاده شده است (J.Skousen et al. ۱۹۹۷):

- ۱- خشک کردن نمونه در دمای 105°C در آون ترجیحا در طول شب
- ۲- خشک کردن و تعیین جرم یک فیلتر $0.45\ \mu\text{m}$
- ۳- جدا کردن ۲ گرم نمونه خشک و انتقال آن به ارلن ۲۵۰ ml
- ۴- اضافه کردن ۲۰ ml هیدروکلریدریک اسید (۱۰٪) به جامد داخل ارلن
- ۵- تکان دادن ارلن تا خروج کامل گاز CO_2 تولید شده
- ۶- انتقال مخلوط داخل ارلن به فیلتر جرم شده و قرار گرفته روی قیف
- ۷- فیلتر کردن مخلوط و شستشوی جامد باقیمانده روی فیلتر با آب مقطر
- ۸- قرار دادن فیلتر روی ظرف شیشه‌ای و انتقال ظرف به آون 105°C در طول شب
- ۹- تعیین جرم فیلتر و جامد باقیمانده و محاسبه درصد جامد حل نشده

پس از محاسبه میزان جامد حل نشده (درصد) در هیدرکلریدریک اسید می‌توان با کمک اطلاعات نشان داده شده در جدول (۲-۳) امتیاز گازدهی هر یک از باطله‌ها را تخمین زد. با انجام آزمایش بر روی سه نوع باطله مورد مطالعه، درصد جامد حل نشده برای هر یک از باطله‌ها محاسبه و تخمین امتیاز گازدهی با دقت بیشتری نسبت به روش معمول انجام می‌گیرد.

جدول ۳-۲- مقادیر تخمین پارامتر فیز (Fizz) با توجه به مقدار ماده جامد حل نشده در اسید (J.Skousen et al. ۱۹۹۷)

نوع واکنش	امتیازدهی فیز (Fizz)	محدوده pH	نقطه pH پایانی معمول	درصد ماده جامد حل- نشده (%)
بدون واکنش	۰	۱/۶-۵/۲	۲-۲/۵	۹۵-۱۰۰
واکنش آهسته	۱	۰/۷۶-۲/۱	۱/۵	۹۰-۹۴
واکنش متوسط	۲	۰/۷۷-۱/۸۳	۱	۷۵-۸۹
واکنش قوی	۳	۰/۳۵-۱/۰۷	۰/۸	< ۷۵

۳-۷-۴- محدودیات و فرضیات آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA)

این آزمایش شامل فرضیات و محدودیاتی است که بعضا نمی توان بواسطه تاثیر به سزایی که بر تفاسیر و اعتبار نتایج دارد، نادیده گرفته شود. فرضیات این آزمایش در ادامه آورده شده است (Y.Wang ۱۹۹۸):

۱- نمونه به طور کامل خرد شده است که این امر بر سطح ویژه و مساحت در معرض کانی و در نتیجه بر واکنش پذیری آن تاثیر دارد.

۲- آزمایش شامل یک اسید قوی و همچنین گرمادهی حین مرحله انحلال است که هیچ کدام در شرایط طبیعی هوازدگی رخ نمی دهد. این امر سبب تخمین اضافه در توزیع پتانسیل خنثی سازی (NNP) برای بعضی کانی ها بخصوص سیلیکات ها با هوازدگی آهسته می گردد.

۳- مقدار پتانسیل خنثی سازی (NNP) وابسته به میزان اسید مورد استفاده در مرحله انحلال (نتایج آزمایش گازدهی) است.

۴- فرض تبدیل تمام سولفور موجود به پیریت باعث می شود سولفات هایی که قابلیت تولید اسید نداشته نیز در محاسبه پتانسیل تولید اسید (NAP) لحاظ شوند.

۵- فرض شده است کانی هایی که با قابلیت خنثی سازی یا مصرف هیدروکلریدریک داغ، سولفوریک اسید تولیدی بواسطه هوازدگی سنگ های معدنی را مصرف خواهند کرد.

۶- در بعضی موارد، کانی‌هایی که به صورت طبیعی مصرف‌کننده اسید نیستند، در مرحله انحلال باعث

خنثی کردن اسید می‌شوند. برای مثال پیروتیت (FeS) طبق معادله (۹-۳) در واکنش با HCl، ۲

مول اسید مصرف کرده و H₂S تولید می‌کند:

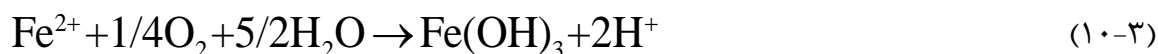


این واکنش باعث افزایش پتانسیل خنثی‌سازی شده در صورتیکه مقدار کانی پیروتیت باید در تخمین

پتانسیل تولید اسید به حساب آید. حال اگر Fe^{۲+} تولید شده در واکنش (۹-۳) طبق معادله (۱۰-۳) به

Fe^{۳+} اکسید شده و سپس به شکل هیدروکسید آهن III مرسوب شود، برابر همان میزان اسید مصرف شده

اسیدیته تولید خواهد شد:



کربنات آهن (سیدریت FeCO_۳) نیز از جمله کانی‌هایی است که سبب ناهنجاری در نتایج آزمایش

پتانسیل خنثی‌سازی (NNP) با هیدروکلریدریک اسید می‌شود. بواسطه انجام مرحله انحلال با HCl،

سیدریت مطابق معادله (۱۱-۳) به سرعت با اسید واکنش داده و ۲ مول اسید مصرف می‌کند:



با گذشت زمان، Fe^{۲+} با مصرف ۱ مول اسید دیگر اکسید شده و آهن فریک تولیدی در معادله (۳-)

(۱۲)، با خنثی‌سازی ۳ مول آلکالینیتیته در مرحله تیتراسیون مطابق معادله (۱۳-۳)، با تبدیل به هیدروکسید

آهن III رسوب می‌کند:





۳ مول اسیدپتته مصرف شده در واکنش‌های (۱۱-۳) و (۱۲-۳)، با خنثی‌سازی ۳ مول باز در واکنش (۱۳-۳) جبران شده و تاثیر سیدریت را بر پتانسیل خنثی‌سازی صفر می‌کند. از آنجائیکه روند آزمایش محاسبه اسید و باز استاندارد، زمان کافی برای اکسید شدن Fe^{2+} و تبدیل به آهن فریک را نمی‌دهد، برای پیرویت و سیدریت تنها دو مول آلکالینیتته تولید شده به ترتیب در واکنش‌های (۵-۳) و (۷-۳) به حساب آمده که این امر باعث تخمین غیرواقعی و افزایش میزان پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NNP) برای باطله‌های دارای این کانی‌ها می‌گردد.

۳-۸- آزمايش محاسبه اسيد و باز اصلاح شده (MABA)

همانند روش محاسبه اسید و باز استاندارد، اصول ابتدایی محاسبه اسید و باز اصلاح شده، مبتنی بر محاسبه دو مقدار پتانسیل تولید^۱ (AP) و پتانسیل خنثی‌سازی^۲ (NP) اسید می‌باشد. با محاسبه تفاوت بین این دو مقدار-پتانسیل خالص خنثی‌سازی^۳ (NNP=NP-AP) - و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی^۴ (NPR=NP/AP)، امکان طبقه‌بندی نمونه‌ها در دو بخش دارای پتانسیل تولید اسید و دارای پتانسیل مصرف اسید فراهم می‌شود.

۳-۸-۱- پتانسیل تولید اسید (AP)

در روش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده، پتانسیل تولید اسید (AP) بواسطه مقدار سولفور سولفیدی موجود در نمونه محاسبه می‌شود. می‌توان نمونه را برای مقدار سولفور سولفیدی آنالیز کرده و یا از اختلاف مقدار سولفور کلی با سولفور سولفاتی استفاده کرد. بعضی اوقات، گونه‌های دیگر سولفور از جمله کانی‌های

^۱ - Acid Potential(AP)

^۲ - Neutralization Potential(NP)

^۳ - Net Neutralization Potential(NNP)

^۴ - Neutralization Potential Ratio(NPR)

مرتبط با باریت (غیرقابل تشخیص در آنالیز معمولی سولفات)، که در پتانسیل تولید اسید نمونه تاثیر ندارد، ممکن است شناخته شده و باعث تصحیح محاسبه مقدار سولفور سولفیدی شود. بطور کلی، سولفات معمولا فرآورده تولید اسید است اما خود به عنوان تولیدکننده اسید شناخته نمی‌شود. بنابراین استفاده از سولفور کلی برای محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) سبب اختلاف زیاد با نتایج واقعی می‌شود. برای نمونه‌هایی با میزان سولفات بالا مانند ژئپس، مقدار این تصحیح مشخص‌تر می‌شود. پتانسیل تولید اسید (AP) از دو معادله (۱۲-۳) و (۱۳-۳) محاسبه می‌شود (T.Kaartinen and M.Wahlström ۲۰۰۶).

$$AP = 0.625 \times S_{Sulfudic} \quad (\text{mol H}^+/\text{kg}) \quad (14-3)$$

$$AP = 31.25 \times S_{Sulfudic} \quad (\text{kg CaCO}_3/\text{tonne}) \quad (15-3)$$

۳-۸-۲- پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NP)

در رابطه پتانسیل خنثی‌سازی (NP) اسید، روش محاسبه اسید و باز برای کاهش احتمال تخمین بالای دیده در روش سوپک برای مقدار پتانسیل خنثی‌سازی، اصلاح شده است. در این مطالعه، برای بررسی پتانسیل خنثی‌سازی (NP) از خوانش جدید برای روش محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده استفاده شده است که روش استاندارد اروپایی (EN ۱۵۸۷۵:۲۰۱۱) نامیده می‌شود. این امر با انجام مرحله انحلال (هضم) در هیدروکلریدریک اسید برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق یا کمی بالاتر (۲۵-۳۵°C) و با کنترل میزان اسید اضافه‌شده برای دستیابی به پالپ با محدوده pH مشخص (۲-۲/۵) پس از مرحله انحلال، بدست می‌آید. علاوه بر این، بواسطه نقطه تعادل استوکیومتری برای کربنات/بی‌کربنات در آب‌های طبیعی که کربنیک اسید غالب‌ترین اسید ضعیف محیط است، pH نقطه پایانی تیتراسیون اسیدیته ۸/۳ در نظر گرفته شده است (European Standard. EN ۱۵۸۷۵:۲۰۱۱).

$$NNP \text{ or } ANC = 50 \times [a \times (x - (b/a) \times y)] / d \quad (\text{kg CaCO}_3/\text{tonne}) \quad (16-3)$$

a: نرمالیت هیدروکلریدریک (mol/lit) x: حجم اسید اضافه شده در مرحله انحلال (ml) b: نرمالیت هیدروکلریدریک (mol/lit) y: حجم سدیم هیدروکسید مصرفی در تیتراسیون (ml) d: جرم نمونه جامد (gr).

۳-۸-۲-۱- روند آزمایش

آزمایش به صورت زیر انجام می‌گیرد:

- ۱- $2/00 \pm 0/10$ گرم نمونه خشک را جرم کرده و درون بشر قرار می‌دهیم.
- ۲- 90 ± 5 ml آب مقطر به بشر اضافه کرده و بوسیله دستگاه چرخاننده^۱ مناسب هم‌زدن نمونه را آغاز می‌کنیم. دما را در کل مدت تست در 20 ± 5 °C نگه می‌داریم.
- ۳- پس از 15 ± 5 min چرخش پالپ درون بشر، pH مخلوط را پیش از اضافه کردن اسید اندازه‌گیری و یادداشت می‌کنیم. اگر در این مرحله $pH < 2$ باشد، خواص نمونه را نمی‌توان با این تست سنجش کرد.
- ۴- هیدروکلریدریک اسید را بر اساس امتیاز کربنات^۲ (CR) نمونه آزمایشی به پالپ اضافه می‌کنیم. این مرحله به عنوان نقطه آغاز آزمایش ($t=0$) در نظر گرفته می‌شود. پالپ را هم‌زده تا مدت زمان $t = 22 \pm 15$ min که pH پالپ اندازه‌گیری و یادداشت می‌شود. اگر $pH < 2/5$ باشد، برای رساندن pH به بازه $2-2/5$ ، HCl به پالپ اضافه می‌کنیم. پیشنهاد می‌شود pH را تا حد ممکن به ۲ نزدیک کرده تا اطمینان حاصل کنیم pH در $t = 24$ h از بازه $2-2/5$ خارج نشود. مقدار دقیق اسید اضافه شده در $t = 22$ h ($V_{A, t=22h}$) و مقدار pH جدید را یادداشت می‌کنیم.
- ۵- اگر در زمان $t = 22$ h، pH کمتر از ۲ شود، یعنی مقدار زیادی اسید در $t = 0$ h اضافه شده و آزمایش را باید با مقدار کمتر اسید تکرار کرد.

^۱ - Stirring

^۲ - Carbonate Rating(CR)

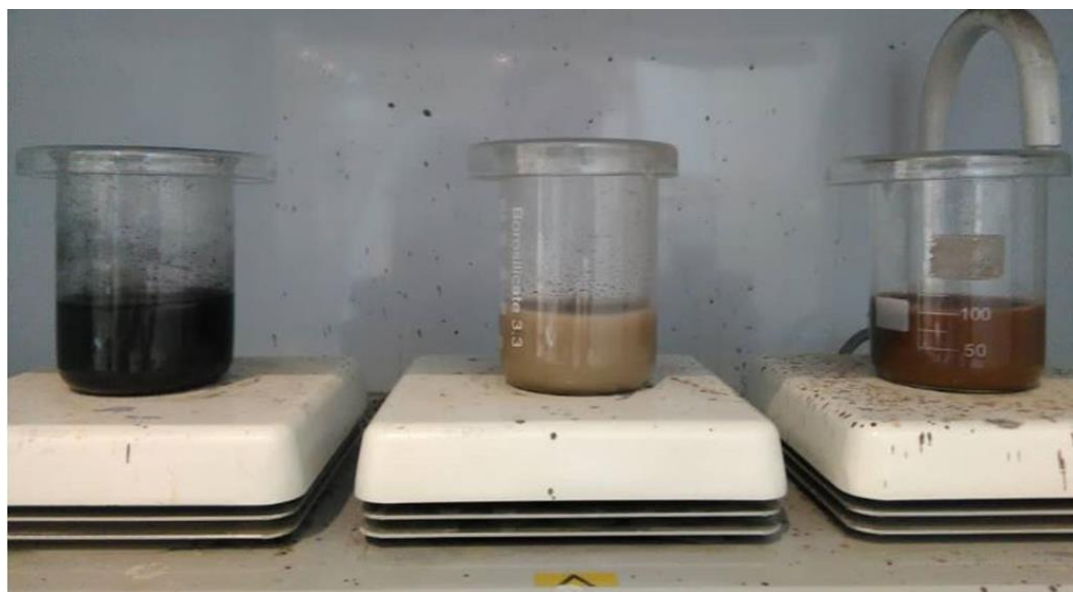
۶- اگر $V_{A, t=22h}$ از ۵۰٪ کل اسید اضافه شده ($V_{A, t=0} + V_{A, t=22h}$) بیشتر باشد، آزمایش را در $t=22h$ متوقف کرده و بر اساس حجم کلی اسید اضافه شده، حجم جدیدی برای اسید اضافه شده در h $t=0$ از جدول (۱۱-۳) انتخاب می‌کنیم بطوریکه $V_{A, t=0}$ بیش‌ترین مقدار اسید قابل اضافه کردن (از ۵۰٪ کل اسید تجاوز نکند) در جدول (۱۱-۳) باشد.

جدول ۳-۳- تعیین امتیاز کربنات (CR) بواسطه میزان کربنات غیرارگانیکی موجود در باطله و مقادیر اسید کلیریدریک ۰/۱ مولار مورد استفاده در آزمایش پتانسیل خنثی‌سازی (NP) (European Standard.EN (۱۵۸۷۵,۲۰۱۱

ردیف	امتیازدهی کربنات (درصد جرمی٪ کربنات غیرارگانیکی)	مقدار ۰,۱ M HCl اضافه شده (ml) در $t=0$
۱	۰-۰/۳	۰/۵
۲	۰/۳-۰/۶	۱/۵
۳	۰/۶-۰/۹	۲/۵
۴	۰/۹-۱/۲	۳/۵
۵	۱/۲-۱/۸	۵
۶	۱/۸-۲/۴	۷
۷	۲/۴-۳/۶	۱۰
۸	۳/۶-۴/۸	۱۴
۹	۴/۸-۶/۰	۱۸
۱۰	> ۶/۰	۲۰

۷- اگر حجم اسید اضافه شده در $t=22h$ از ۵۰٪ حجم کل اسید تجاوز نکند، آزمایش را ادامه داده و در $t=24h + 15\text{ min}$ آزمایش را متوقف کرده و با اضافه کردن آب مقطر به بشر، حجم را تقریباً به ۱۲۵ ml می‌رسانیم. حال pH پالپ را اندازه‌گیری و یادداشت کرده و مطمئن می‌شویم pH در بازه مورد نیاز (۲-۲/۵) قرار داشته باشد.

۸- اگر pH خارج از بازه ۲-۲/۵ باشد، تست را بدین صورت تکرار کرده که اگر $pH < 2$ باشد حجم کم‌تری و اگر $pH > 2$ باشد حجم بیش‌تری اسید به نمونه اضافه شود.



شکل ۳-۳- آزمایش تعیین پتانسیل خنثی سازی (NP) برای باطله‌های از راست گل قرمز بوکسیتی، سولفیدی فلزی و سولفیدی زغالی- به هم خوردن مستمر روی هات پلیت برای ۲۴ ساعت

۳-۹- آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته^۱

برای بررسی قابلیت فروشویی باطله‌ها، بررسی نحوه برهم‌کنش باطله‌های سولفیدی با گل قرمز و همچنین بدست آوردن تخمین حدودی برای طراحی ست‌آپ آزمایشگاهی نیاز به انجام آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته به شکل زیر است:

۳-۹-۱- لیچینگ ناپیوسته جداگانه^۲

قابلیت لیچینگ ذرات سازنده هر یک از نمونه‌های باطله سولفیدی و گل قرمز بوکسیتی به وسیله بررسی لیچینگ و برهم‌کنش این باطله‌ها در مدت زمان ۱۸ ساعت در نسبت جامد به مایع ۱:۳۰ بر اساس روند تعریف شده توسط جانکوفسکی و همکاران (J.Jankowski et al. ۲۰۰۶) انجام شده است. به طور ایده‌آل می‌بایست چنین آزمایشی با استفاده از محلول زهاب اسیدی طبیعی یا آب زیرزمینی مربوط به منطقه معدن

^۱ - Batch Leaching Experiments

^۲ - Individually Batch Leaching

به واسطه تاثیر قابل توجه pH و غلظت عناصر موجود در محلول بر نتایج حاصل از فروشویی، انجام شود (D.Hassett et al. ۲۰۰۵; P.Ziemkiewicz et al. ۲۰۰۳). برای لیچینگ باطله‌های سولفیدی ۲۰ گرم از هر نمونه با ۶۰۰ میلی‌لیتر H_2O_2 ۱ مولار و برای باطله گل‌قرمز بوکسیتی ۲۰ گرم از نمونه با ۶۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شده و بطور مداوم برای ۱۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه در اینکیوباتور لرزاننده^۱ تکان داده شده اند.

۳-۹-۲- لیچینگ ناپیوسته سریالی^۲

آزمایش‌های لیچینگ سریالی با لیچینگ باطله گل‌قرمز بوکسیتی با محلول حاصل از لیچ باطله‌های سولفیدی زغالی و فلزی در مرحله لیچینگ جداگانه، انجام شده است. برهم‌کنش بین باطله گل‌قرمز بوکسیتی و محلول اسیدی (زهاب اسیدی سنتز شده در مرحله لیچینگ جداگانه) در نسبت‌های جامد به مایع ۱:۲۰، ۱:۴۰ و ۱:۶۰ در مدت زمان ۱۸ ساعت بررسی شده است (C.Ward et al. ۲۰۱۰). این آزمایش برای بررسی قابلیت بکارگیری گل‌قرمز بوکسیتی بعنوان لایه واکنش‌دهنده نفوذپذیر (PRB) و همچنین پیش‌بینی برهم‌کنش گل‌قرمز و زهاب اسیدی در سیستم مختلط باطله سولفیدی-گل‌قرمز انجام شده است (D.Morar et al. ۲۰۱۲). برای انجام این آزمایش، مطابق شکل (۳-۵)، ۵ گرم گل‌قرمز بوکسیتی همراه با ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول لیچینگ باطله‌های سولفیدی زغالی و فلزی در ۳ بطری پلی‌اتیلن یک لیتری قرار داده شده و برای ۱۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه در اینکیوباتور لرزاننده بطور مداوم تکان داده شده است. با استفاده از اندازه‌گیری سه پارامتر pH، اسیدیته (آلکالینیته) و غلظت SO_4^{2-} ، کارایی گل‌قرمز بوکسیتی به عنوان عامل خنثی‌کننده زهاب اسیدی سنتز شده ارزیابی شده است.

^۱ - Incubator Shaker

^۲ - Serial Batch Leaching



شکل ۳-۴- انجام آزمایش لیچینگ سریالی در بطری‌های پلی اتیلن ۱ لیتری- بطری سمت چپ حاوی محلول حاصل از لیچینگ جداگانه باطله‌های سولفیدی و سه بطری سمت راست برای لیچینگ باطله گل قرمز بوکسیتی در نسبت‌های مختلف

فصل ۴: نتایج آزمایش‌ها

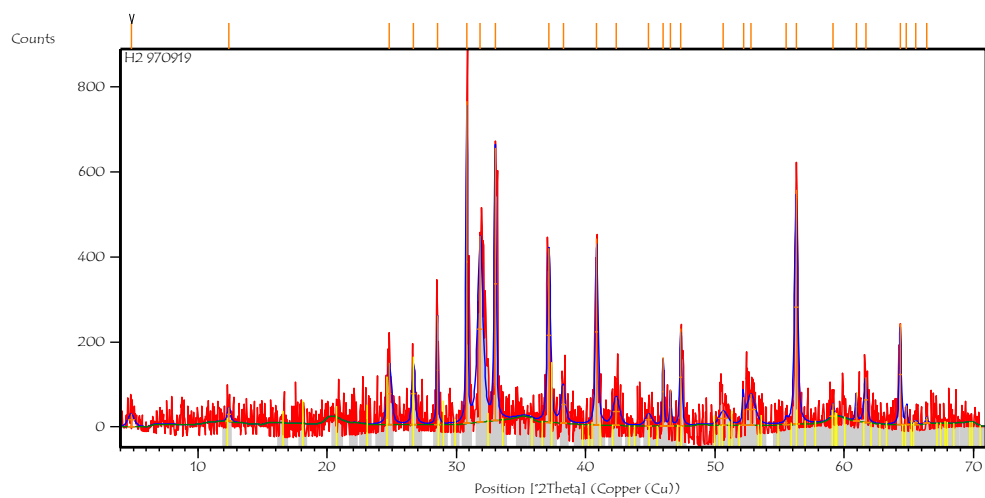
۴-۱- مقدمه

در این فصل، نتایج و تحلیل آنالیزها و آزمایش‌های شرح داده شده در فصل سوم آورده شده است. در ابتدا نتایج بررسی‌های خواص شیمیایی هر یک از نمونه‌ها با تعیین کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده باطله‌ها با انجام آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، درصد اکسیدهای اصلی موجود در باطله‌ها با انجام آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) و سپس تعیین مقادیر عناصر اصلی و جزئی موجود در باطله‌ها با انجام آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسیدی نشان داده شده است. پس از آن نتایج آزمایش‌های تعیین مقادیر سولفور و کربن آورده شده است. نتایج آزمایش‌های استاتیکی تولید خالص اسید، محاسبه اسید و باز استات‌دارد و اصلاح‌شده با محاسبه پارامترهای مختلف هر یک از این آزمایش‌ها بدست آمده است. دو روش متفاوت برای بررسی و تفسیر نتایج آزمایش‌های استاتیکی معرفی و با کمک آن‌ها، باطله‌های سولفیدی طبقه‌بندی شده‌اند. در نهایت نتایج آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته انجام شده، نمایش داده شده و مقدار گل‌قرمز لازم برای خنثی-کردن زهاب اسیدی سنتز شده از باطله‌های سولفیدی تخمین زده شده است.

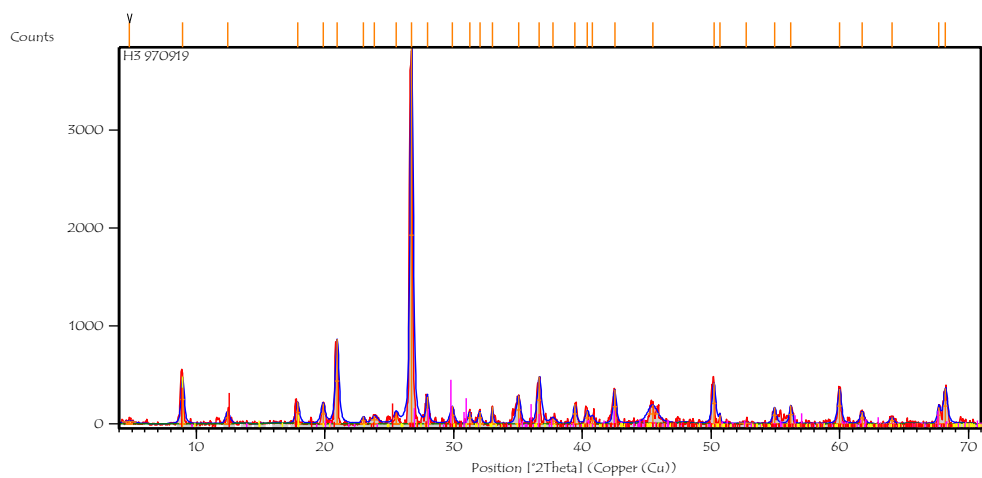
۴-۲- آنالیز پراش پرتوی ایکس؛ XRD

الگوی پراش حاصل از آزمایش پراش پرتوی ایکس (XRD) برای هر یک از باطله‌ها در شکل‌های (۴-۱) تا (۴-۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل از تحلیل الگوهای پراش بوسیله نرم‌افزار اکسپرت در جداول (۴-۱) تا (۴-۳) آورده شده است. کانی کوارتز (SiO_2) بعنوان کانی اصلی تشکیل‌دهنده هر سه باطله و کانی پیریت (FeS_2) بعنوان کانی اصلی تولید کننده اسید در دو باطله سولفیدی زغالی و فلزی شناخته شده است. کانی‌های دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) و مگنیزیت (MgCO_3) برای باطله زغالی و کانی‌های کلسیت (CaCO_3) و مگنیزیت (MgCO_3) برای باطله گل‌قرمز بوکسیتی بعنوان کانی‌های اصلی خنثی‌کننده اسید

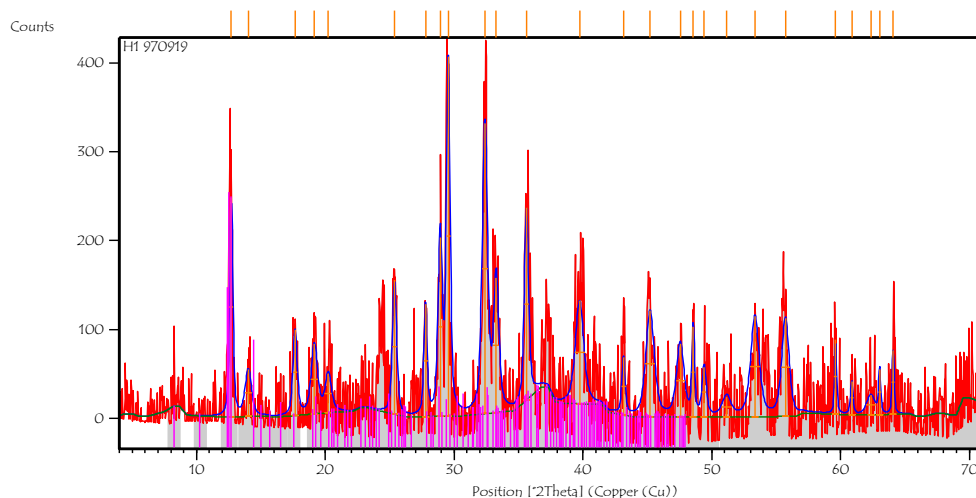
تعیین شده است. همچنین در باطله سولفیدی فلزی در نبود کانی‌های اصلی کربناته، کانی سیلیکاتی پیگونايت بعنوان کانی خنثی کننده اسید حضور دارد.



شکل ۴-۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله سولفیدی زغالی و تعیین پیک‌های نمودار



شکل ۴-۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله سولفیدی فلزی و تعیین پیک‌های نمودار



شکل ۴-۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باطله گل قرمز بوکسیتی و تعیین پیک‌های نمودار

جدول ۴-۱- نتایج آنالیز الگوی پراش با نرم‌افزار اکسپرت و تعیین کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده باطله گل قرمز بوکسیتی

نام کانی	فرمول شیمیایی	فاکتور مقیاس	امتیاز	کد رفرنس
کوارتز	SiO _۲	۰/۵۶۱	۱۸	۰۱-۰۷۵-۱۳۸۱
هماتیت	Fe _۲ O _۳	۰/۴۲۷	۳۸	۰۱-۰۷۳-۰۶۰۳
کلسیم کربنات	CaCO _۳	۰/۹۰۸	۳۱	۰۱-۰۷۲-۱۶۵۱
مگنزیت	Mg _۶ ... C _۶ ... O _{۱۸} ...	۰/۵۶۰	۲۴	۹۶-۹۰۰-۰۹۷۶
سیلیکات منیزیم	MgSiO _۳	۰/۳۸۷	۱۲	۰۱-۰۷۴-۲۰۱۷

جدول ۴-۲- نتایج آنالیز الگوی پراش با نرم‌افزار اکسپرت و تعیین کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده باطله سولفیدی زغالی

نام کانی	فرمول شیمیایی	فاکتور مقیاس	امتیاز	کد رفرنس
کوارتز	SiO _۲	۰/۱۹۲	۱۷	۰۱-۰۸۵-۰۳۳۵
پیریت	Fe _۷ ... S _۸ ...	۰/۶۷۶	۵۷	۹۶-۹۰۰-۰۵۹۵
دولومیت	Ca _۳ ... Mg _۳ ... C _۶ ... O _{۱۸} ...	۰/۸۴۸	۳۳	۹۶-۹۰۰-۳۵۲۵
سیدریت (کربنات آهن)	Fe (C O _۳)	۰/۴۵۴	۳۰	۰۱-۰۸۳-۱۷۶۴
مگنزیت	Mg _۶ ... C _۶ ... O _{۱۸} ...	۰/۲۸۶	۷	۹۶-۹۰۰-۲۸۱۴
کلسیم سیلیکات	Ca _۲ Si O _۴	۰/۵۵۹	۲۷	۰۰-۰۲۰-۰۲۳۶

جدول ۳-۴- نتایج آنالیز الگوی پراش با نرم‌افزار اکسپرت و تعیین کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده باطله گل‌قرمز بوکسیتی

نام کانی	فرمول شیمیایی	فاکتور مقیاس	امتیاز	کد رفرنس
کوارتز	SiO _۲	۰/۹۶۱	۶۶	۰۱-۰۸۵-۱۰۵۴
پیریت	Fe _۴ .. S _۸ ..	۰/۰۵۳	۲۲	۹۶-۹۰۰-۰۵۹۶
مگنسیوفریت	Fe _{۱۶} .. Mg _۸ .. O _{۳۲} ..	۰/۰۸۴	۴۰	۹۶-۹۰۰-۳۶۰۷
سولفات مس	Cu _۲ (S O _۴)	۰/۰۹۸	۲۰	۰۱-۰۸۶-۲۴۵۶
پیگونات	Mg _۷ .. C _۶ .. Si _۸ .. O _{۲۴} ..	۰/۱۱۷	۱۹	۹۶-۹۰۰-۵۶۳۰

۳-۴- آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس؛ XRF

نتایج آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس (XRF) در جدول (۴-۴) آورده شده است. بر اساس این نتایج اکسیدهای مگنتیت (Fe_۲O_۳)، لایم (CaO) و آلومینا (Al_۲O_۳) برای باطله گل‌قرمز بوکسیتی، آلومینا (Al_۲O_۳) و سیلیس (SiO_۲) برای باطله سولفیدی فلزی و مگنتیت (Fe_۲O_۳) و سیلیس (SiO_۲) برای باطله سولفیدی زغالی، بعنوان اکسیدهای اصلی (با بیشترین مقدار) تشکیل‌دهنده هریک از باطله‌ها شناخته شده‌اند.

جدول ۴-۴- نتایج آنالیز فلورسانس پرتوی ایکس؛ XRF (مقادیر اکسیدهای اصلی تشکیل‌دهنده خاک) برای باطله‌های مورد بررسی

اکسید	گل‌قرمز	باطله زغالی	باطله فلزی	اکسید	گل‌قرمز	باطله زغالی	باطله فلزی
Al _۲ O _۳	۱۵/۰۶	۴/۰۶	۱۹/۴۸	Na _۲ O	۰/۶۲	۰/۰۷	۰/۲۴
As _۲ O _۳	۰/۰۰	۰/۱۲	۰/۰۰	PbO	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۴۱
CaO	۲۰/۱۵	۲/۵۴	۱/۳۳	P _۲ O _۵	۰/۰۸	۰/۱۶	۰/۳۴
CuO	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۳۹	SiO _۲	۱۲/۶۰	۷/۶۱	۴۹/۰۵
Cr _۲ O _۳	۰/۰۹	۰/۰۰	۰/۲۷	SO _۳	۱/۰۳	۳/۲۶	۱/۰۱
Cl	۰/۱۳	۰/۰۰	۰/۰۰	SrO	۰/۱۱	۰/۰۰	۰/۰۶
Fe _۲ O _۳	۳۰/۰۴	۳۴/۳۱	۱۰/۱۵	TiO _۲	۴/۸۰	۰/۱۴	۰/۷۵

۰/۰۶	۰/۰۰	۰/۲۲	ZrO _۲	۹/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۱	K _۲ O
۵/۰۸	۴۴/۳۱	۱۲/۹۴	LOI	۱/۸۲	۲/۶۱	۱/۴۷	MgO
۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	SUM	۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۱۰	MnO

۴-۴- عناصر اصلی و جزئی باطله‌های خاکی (نتایج آنالیز استخراج اسیدی)

آنالیز طیف‌سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) برای ۳۳ عنصر اصلی و جزئی بر روی مجموع محلول‌های حاصل از انحلال در آزمایش استخراج اسیدی انجام شده است. مقدار هر یک از این عناصر (mg/lit) در جداول (۴-۵) تا (۴-۷) آورده شده است. مطابق نتایج، عناصر آلومینیوم (Al)، آهن (Fe)، سولفور (S) و کلسیم (Ca) برای باطله سولفیدی فلزی، عناصر کلسیم، آهن، آلومینیوم و سدیم (Na) برای باطله گل‌قرمز بوکسیتی و عناصر سولفور، آهن، کلسیم و منیزیم (Mg) برای باطله سولفیدی زغالی بعنوان عناصر اصلی شناسایی شده‌اند. از فلزات سنگین (مقدار در واحد میلی‌گرم به لیتر) موجود در باطله‌های مورد بررسی می‌توان به تیتانیوم (۳۰۵)، کروم (۵/۵)، لانتانیم (۱/۳)، نیکل (۱/۲۵)، روی (۰/۸۵) و اسکاندیوم (۰/۵۷) برای باطله گل‌قرمز بوکسیتی، منگنز (۱۸)، نیکل (۱/۴۳)، آرسنیک (۱/۰۵) و کبالت (۰/۶۶) برای باطله سولفیدی زغالی و مس (۱۸/۸)، تیتانیوم (۳/۸)، روی (۳/۳۵)، سرب (۱)، کروم (۰/۸۲) و کبالت (۰/۳۷) برای باطله سولفیدی فلزی اشاره کرد.

جدول ۴-۵- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله گل‌قرمز بوکسیتی (RMB)

عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit
Ag	< ۰/۱	Ga	< ۰/۰۱	Pb	< ۰/۰۱
Al	۱۱۵۰	Hg	< ۰/۰۱	Sb	< ۰/۰۱
As	۰/۴	K	۴۶	Sc	۰/۵۷
Ba	۱/۶	La	۱/۳	Se	< ۰/۱
Bi	< ۰/۰۱	Li	۲/۷۵	Sr	۵/۲
Ca	۲۶۴۰	Mg	۸۸	Ti	۳۰۵
Cd	< ۰/۰۱	Mn	۶/۸	V	۶/۵

mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر
< ۰/۰۱	W	< ۰/۰۱	Mo	۰/۴۴	Co
۰/۸۵	Zn	۴۴۵	Na	۵/۵	Cr
< ۰/۱	Sn	۱/۲۵	Ni	۰/۷	Cu
۸۰	S	۵/۲	P	۱۹۱۰	Fe

جدول ۴-۶- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله سولفیدی زغالی

mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر
< ۰/۰۱	Sb	< ۰/۰۱	Hg	< ۰/۰۱	Ag
۰/۰۸	Sc	۶۱	K	۱۹۵	Al
< ۰/۱	Se	< ۰/۰۱	La	۱/۰۵	As
۰/۰۵	Sr	۰/۱	Li	۰/۳	Ba
۰/۸	Ti	۲۱۱	Mg	< ۰/۰۱	Bi
< ۰/۰۱	Tl	۱۸	Mn	۶۸۰	Ca
< ۰/۰۱	V	< ۰/۰۱	Mo	< ۰/۰۱	Cd
< ۰/۱	W	۱۲	Na	۰/۲۱	Co
۰/۴۲	Zn	۱/۴۳	Ni	۰/۱۸	Cr
< ۰/۱	Sn	۱۶	P	< ۰/۱	Cu
۴۳۹۰	S	< ۰/۰۱	Pb	۲۲۴۰	Fe

جدول ۴-۷- نتایج آنالیز ICP-AES بر روی محلول‌های حاصل از آزمایش استخراج اسید باطله سولفیدی فلزی

mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر
< ۰/۰۱	Sb	< ۰/۰۱	Hg	< ۰/۰۱	Ag
۰/۱۴	Sc	۲۲۳	K	۱۱۱۰	Al
< ۰/۱	Se	< ۰/۰۱	La	< ۰/۱	As
۰/۲۷	Sr	۰/۱	Li	۲/۳	Ba
۳/۸	Ti	۱۲۷	Mg	< ۰/۰۱	Bi
< ۰/۰۱	Tl	۴/۴	Mn	۳۱۲	Ca
۱/۲۶	V	۰/۶۵	Mo	< ۰/۰۱	Cd
< ۰/۱	W	۶۰	Na	۰/۳۷	Co

عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit	عنصر	mg/lit
Cr	۰/۸۲	Ni	۰/۸۷	Zn	۳/۳۵
Cu	۱۸/۸	P	۲۳	Sn	< ۰/۱
Fe	۶۰۲	Pb	۱	S	۵۵۵

۴-۵- محاسبه مقدار کلی سولفید و سولفات باطله‌های سولفیدی

آنالیز مجموع محلول‌ها برای سولفور، نشان دهنده مقدار سولفور کلی هر یک از نمونه‌های باطله است. همچنین با فرض انحلال کانی‌های سولفیدی در استخراج با HNO_3 ، مقدار سولفور بدست آمده از آنالیز عنصری بعنوان مقدار سولفور سولفیدی در نظر گرفته شده است. حال با داشتن مقادیر سولفور و حجم هر محلول، درصد سولفور موجود در نمونه‌ها محاسبه شده است. با این روش مقدار سولفور سولفیدی "مستقیماً" محاسبه شده است.

از آنجائیکه حجم مجموع محلول‌ها برای نمونه سولفیدی فلزی ۱۶۵ ml و مقدار سولفور کلی mg/lit ۵۵۵ و حجم محلول مرحله HNO_3 ۴۵ ml و مقدار سولفور موجود در آن ۱۴۹۷ mg/lit است، در مورد مقادیر کانی‌های سولفیدی و سولفاتی می‌توان گفت: ۷۳٪

$$\frac{555 \times 0.165}{2.5 \times 1000} \times 100 = 3.663\% \quad \text{درصد سولفور کلی نمونه}$$

$$\frac{1497 \times 0.045}{2.5 \times 1000} \times 100 = 2.694\% \quad \text{درصد سولفور سولفیدی}$$

$$3.663 - 2.694 = 0.969\% \quad \text{درصد سولفور سولفاتی}$$

در مورد باطله سولفیدی زغالی مقادیر حجم کلی محلول‌ها، مقدار کلی سولفور، حجم محلول مرحله HNO_3 و مقدار سولفور موجود در آن به ترتیب ۱۷۰ ml، ۴۳۹۰ mg/lit، ۵۵ ml و ۱۳۳۰۰ mg/lit بدست آمده است. بنابراین محاسبات مربوط به مقادیر کانی‌های سولفیدی و سولفاتی به شکل زیر است: ۹۸٪

$$\frac{4390 \times 0.17}{2.5 \times 1000} \times 100 = 29.852$$

درصد سولفور کلی نمونه

$$\frac{13300 \times 0.055}{2.5 \times 1000} \times 100 = 29.26\%$$

درصد سولفور سولفیدی

$$29.852 - 29.26 = 0.592\%$$

درصد سولفور سولفاتی

۴-۶- مقادیر سولفور و کربن نمونه‌های باطله خاکی

مقادیر سولفور و کربن کلی حاصل از آنالیز کوره لکو، کربن ارگانیکی حاصل از آزمایش واکلی-بلک و سولفور سولفاتی حاصل از آزمایش سنجش وزنی در جدول (۴-۸) آورده شده است. از اختلاف مقدار سولفور کلی و سولفور سولفاتی، سولفور سولفیدی و همچنین از اختلاف کربن کلی و کربن ارگانیکی، مقدار کربن غیرارگانیکی موجود در باطله‌ها تعیین شده است. مقادیر سولفور سولفیدی و کربن غیرارگانیکی بدست آمده، در آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح‌شده (MABA) به ترتیب در تعیین پتانسیل تولید اسید (AP) باطله‌های سولفیدی و تعیین نرخ کربنات (CR) برای تخمین مقدار و نرمالیتته اسید لازم در مرحله انحلال تعیین پتانسیل خنثی‌سازی (NP) بکار گرفته شده است.

جدول ۴-۸- نتایج آنالیزهای کوره لکو، واکلی بلک و سنجش وزنی برای تعیین مقادیر سولفور کلی، سولفور سولفاتی، کربن کلی و کربن ارگانیکی

کربن غیرارگانیکی (C _{Inorganic})	کربن ارگانیکی (C _{Organic})	کربن کلی (C _{Total})	سولفور سولفیدی	سولفور سولفاتی	سولفور کلی (S _{Total})	سولفور و کربن باطله‌های خاکی
۱/۳۸	۰/۴۹	۱/۸۷	۳۰/۴۴۳	۰/۴۵۷	۳۰/۹	باطله سولفیدی زغالی
۰/۳۱۷	۰/۱۷۳	۰/۴۹	۲/۴۰۹	۰/۸۹۱	۳/۳	باطله سولفیدی فلزی
۷/۵۹	۰/۶۳	۸/۲۲	-	-	<۰/۰۱	باطله گل قرمز بوکسیتی



شکل ۴-۴- انجام مراحل سوزاندن فیلتر بدون خاکستر در بوتله چینی برای توزین دقیق ماده جامد باقیمانده روی فیلتر در آنالیز محاسبه میزان سولفات محلول

۴-۷- آزمایش‌های تولید خالص اسید (NAG)

۴-۷-۱- تولید خالص اسید تک مرحله‌ای (SiNAG)

این آزمایش برای تعیین حداکثر مقدار اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی با کمک عامل اکسایش H_2O_2 انجام شده است. بر اساس پروتکل آزمایش، بعلت بزرگ بودن عدد تولید خالص اسید (NAG) برای باطله سولفیدی زغالی، مقدار ماده جامد برای این نمونه به ۱ گرم کاهش داده شده است. نتایج حاصل از

این آزمایش در جدول (۴-۹) آورده شده است. مقدار تولید خالص اسید (NAG) برای دو pH، ۴/۵ و ۷ و مقدار اسیدیته در pH= ۸/۳ محاسبه شده است. طبق نتایج مقدار سولفات آزاد شده، در تولید خالص اسید تک مرحله‌ای، به ترتیب ۷۹٪ و ۶۸٪ سولفور سولفیدی موجود در باطله‌های سولفیدی زغالی و فلزی اکسید شده است. این امر می‌تواند به دو دلیل واکنش‌پذیری بالا سولفور موجود در باطله سولفیدی فلزی یا کم‌بودن عامل اکسایش H_2O_2 در نمونه سولفیدی زغالی برای اکسیداسیون سولفور باقیمانده در آن اتفاق افتاده باشد.

۴-۷-۲- تولید خالص اسید چند مرحله‌ای (SeNAG)

عدم اکسایش کامل سولفور سولفیدی و محاسبه حداکثر ظرفیت تولید اسید نمونه‌های باطله سولفیدی، ضرورت انجام آزمایش چند مرحله‌ای را مشخص کرده است. در این آزمایش با جداسازی نمونه جامد باقیمانده پس از هر دوره آزمایش تک مرحله‌ای، سولفور باقیمانده در نمونه در معرض اکسیداسیون قرار گرفته و ظرفیت تولید اسید باقیمانده در آن مشخص شده است. نتایج حاصل از آزمایش در مراحل مختلف شامل: pH تولید خالص اسید (NAGpH)، مقدار تولید خالص اسید (NAG) برای دو pH، ۴/۵ و ۷ و مقدار اسیدیته در pH= ۸/۳ محاسبه شده و در جدول (۴-۱۰) آورده شده است. مقدار سولفات تولیدی در هر مرحله و نسبت آن با سولفور سولفیدی موجود در نمونه در جدول () نشان داده شده است.

اسیدیتته (mg CaCO ₃ /lit)	SO ₄ ²⁻ (mg/lit)	NAG _{pH=7} (kg H ₂ SO ₄ /tonne)	NAG _{pH=4.5} (kg H ₂ SO ₄ /tonne)	NAG _{pH}	باطله‌های خاکی
۲۷۱۴	۲۸۳۰	۶۲۷/۲	۵۵۲/۲۳	۲/۴۵	باطله سولفیدی زغالی
۷۳۲	۵۱۰	۶۶/۰۵	۵۰/۵۶	۲/۷۹	باطله سولفیدی فلزی
۰	-	۰	۰	۹/۵۴	باطله گل قرمز بوکسیتی

جدول ۹-۴- نتایج حاصل از آزمایش تولید خالص اسید تک‌مرحله‌ای (SINAG) برای باطله‌های سولفیدی

مرحله چهارم				مرحله سوم				مرحله دوم				مرحله اول				باطله‌های سولفیدی
اسیدیتته	NAG pH=7	NAG pH=4.5	NAGpH	اسیدیتته	NAG pH=7	NAG pH=4.5	NAGpH	اسیدیتته	NAG pH=7	NAG pH=4.5	NAGpH	اسیدیتته	NAG pH=7	NAG pH=4.5	NAGpH	
۳۳۶	۳۸/۴۱	۰	۴/۶۱	۴۶۴	۴۹/۹۸	۸/۳۳	۳/۷۸	۵۶۲	۸۱/۳۴	۳۹/۶۹	۳/۰۵	۲۴۷۰	۵۵۷/۶۲	۴۸۰/۶۹	۲/۲۵	باطله زغالی
۱۷۲	۴/۱۱	۰	۵/۲۶	۲۲۰	۸/۰۳	۰	۴/۵۱	۳۲۶	۱۳/۳۲	۱/۹۶	۳/۹۲	۵۷۸	۵۵/۲۷	۴۶/۶۴	۲/۶۹	باطله فلزی

جدول ۱۰-۴- نتایج حاصل از آزمایش تولید خالص اسیدی چندمرحله‌ای (SeNAG) برای باطله‌های سولفیدی

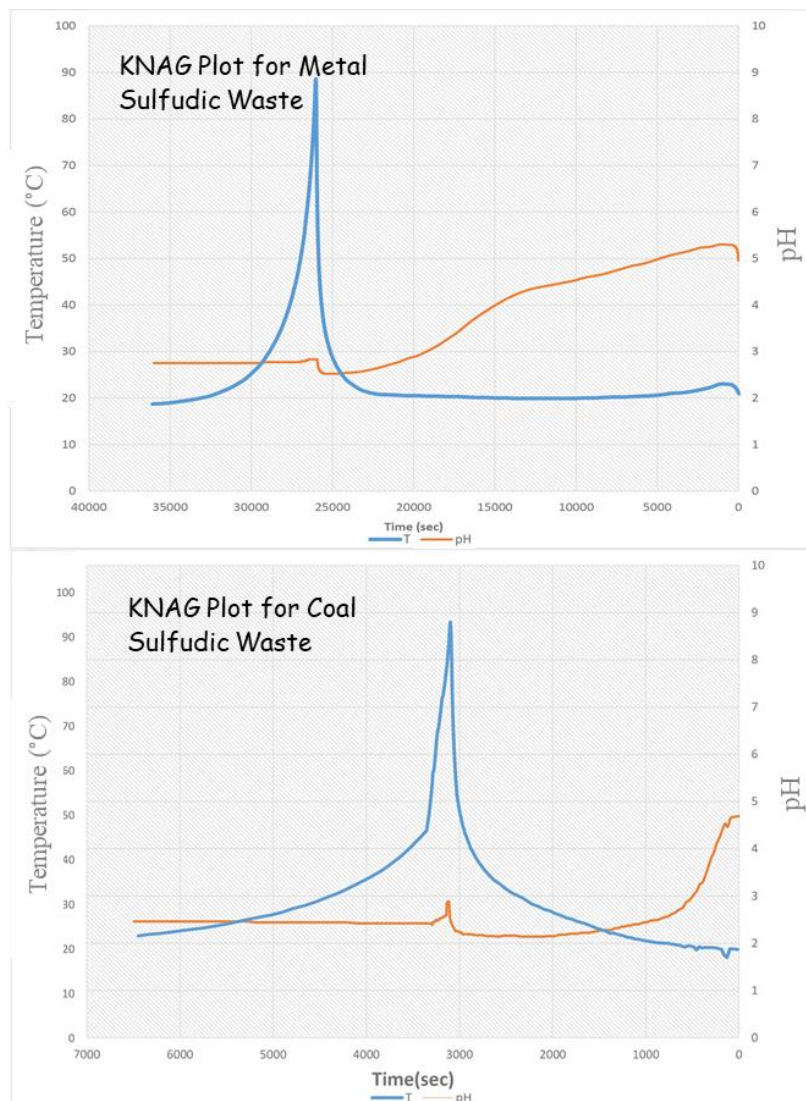


شکل ۴-۵- انجام آزمایش تولید خالص اسیدی چندمرحله‌ای (SeNAG)؛ سمت راست: تیتراسیون محلول نمونه باطله سولفیدی زغالی، سمت چپ: ارلن حاوی سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار

۴-۷-۳- تولید خالص اسید کینتیکی (KNAG)

برای بررسی نرخ اکسیداسیون یا سرعت نسبی واکنش‌پذیری سولفور موجود در نمونه‌ها، نوع کینتیکی آزمایش تولید خالص اسید با خوانش و رسم دما و pH لحظه‌ای برای محلول‌های مربوط به هر نمونه، انجام شده است. نمودار لحظه‌ای باطله‌های سولفیدی زغالی و فلزی در شکل (۴-۶) نشان داده شده است. طبق نتایج برای باطله سولفیدی زغالی به دلیل بالا بودن نرخ اکسیداسیون، سریعاً pH پایین آمده و به حداقل می‌رسد. با گذشت زمان و حل شدن کانی‌های کربناتی، pH کمی بالا آمده است. در باطله سولفیدی فلزی به دلیل کم بودن کانی‌های کربناته، آهستگی کاهش pH ناشی از ترخ پایین اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی موجود در این باطله است.

با کمک سیر تغییرات pH پیش از برگشتن دما از نقطه ماکزیمم، می توان تخمینی برای پیش بینی زمان لازم تا رسیدن به pH = ۶ در KNAG (دقیقه) = زمان لازم تا رسیدن به pH = ۴ در آزمایش لیچینگ ستونی (هفته) زمان مورد نیاز برای رسیدن به pH = ۴ و نرخ اکسیداسیون در آزمایش لیچینگ ستونی^۱ (CLT) بدست آورد (W.A.Stewart et al. ۲۰۰۶):



شکل ۴-۶- تغییرات pH و دما نسبت به زمان طی آزمایش تولید خالص اسید سینتیکی (KNAG) الف: باطله سولفیدی زغالی، ب: باطله سولفیدی فلزی

^۱ - Column Leaching Test

۸-۴ - محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA)

آزمایش محاسبه اسیدوباز استاندارد (SABA) یکی از متداول ترین و ارزان ترین آزمایش های استاتیکی برای تعیین پتانسیل و ظرفیت تولید زهاب اسیدی باطله های سولفیدی است. حداکثر پتانسیل تولید اسید (MPA)، ظرفیت خنثی سازی اسید (ANC)، پتانسیل خنثی سازی اسید کربناتی (CarbANC)، پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) و نرخ پتانسیل خنثی سازی (NPR) از جمله پارامترهای محاسبه شده در این آزمایش است که در جدول (۴-۱۲) آورده شده است. پتانسیل خنثی سازی کربناتی، پتانسیل محاسبه شده با استفاده از مقدار کربن غیرارگانیک (کربناتی)، با این فرض که همه کربن غیرارگانیک کانی کلسیت در نظر گرفته شود، ضریب ۸۳/۳ از رابطه (۴-۱) محاسبه شده است:

$$(100.06_{\text{(Mole Weight Calcite)}} / 12.01_{\text{(Mole Weight Carbon)}}) \times 10_{\text{(tCaCO}_3\text{/1000tonne)}} = 83.3 \quad (4-1)$$

نتایج حاصل از آزمایش جایگزین برای تعیین نرخ گازدهی در جدول (۴-۱۱) آورده شده است. بواسطه تعیین مقدار اسید اضافه شده در آزمایش پتانسیل خنثی سازی بر اساس نرخ گازدهی (فیز)، آزمایش پتانسیل خنثی سازی در سه نرخ گازدهی متفاوت (استاندارد ۰/۰ بالا +/- پایین -) انجام شده و میانگین گیری شده است. پتانسیل خنثی سازی (ANC) برای باطله های سولفیدی زغالی و فلزی در نرخ گازدهی پایین (-)، بعلاوه نقص شرط pH نقطه پایانی از نتایج حذف شده است. طبق نتایج مقادیر پتانسیل خنثی سازی با افزایش مقدار نرخ گازدهی (فیز) زیاد می شود اما نتایج نسبتاً نزدیک بوده و در نهایت میانگین داده ها، مقدار منطقی را پیشنهاد می دهد.

اختلاف معنادار بین پتانسیل خنثی سازی میانگین ($ANC_{ave} = 537$) و پتانسیل خنثی سازی کربناته ($CarbANC = 692$) در نمونه باطله گل قرمز بوکسیتی ناشی از تخمین پایین قابل توجه کانی مگنزیت در

مراحل محاسبه پتانسیل خنثی‌سازی (ANC) است. در مطالعه تیمو کارلسون^۱ و همکاران (T.Karlsson et al., ۲۰۱۸) بیشتر مگنزیت نمونه در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریدریک مورد استفاده در آزمایش پتانسیل خنثی‌سازی حل نمی‌شود. همچنین در مطالعه دوگان پاکتونک^۲ (A.Paktunc, ۱۹۹۹) مشاهده شده است، مگنزیت در آزمایش محاسبه اسیدوباز آزمایشگاهی به آهستگی واکنش می‌دهد.

^۱ - Teemu Karlsson

^۲ - Dogan Paktunc

امتیاز گازدهی	درصد جامد حل نشده	جرم باقیمانده	جرم اولیه (۲g خاک + جرم فیلتر)	باطله آزمایش شده
۴	۷۲/۳٪	۱/۸۰	۲/۴۹	گل قرمز بوکسیتی (RMB)
۳	۸۱/۰۴٪	۲/۰۱	۲/۴۸	باطله سولفیدی زغالی
۰	۹۶٪	۲/۴	۲/۵۰	باطله سولفیدی فلزی

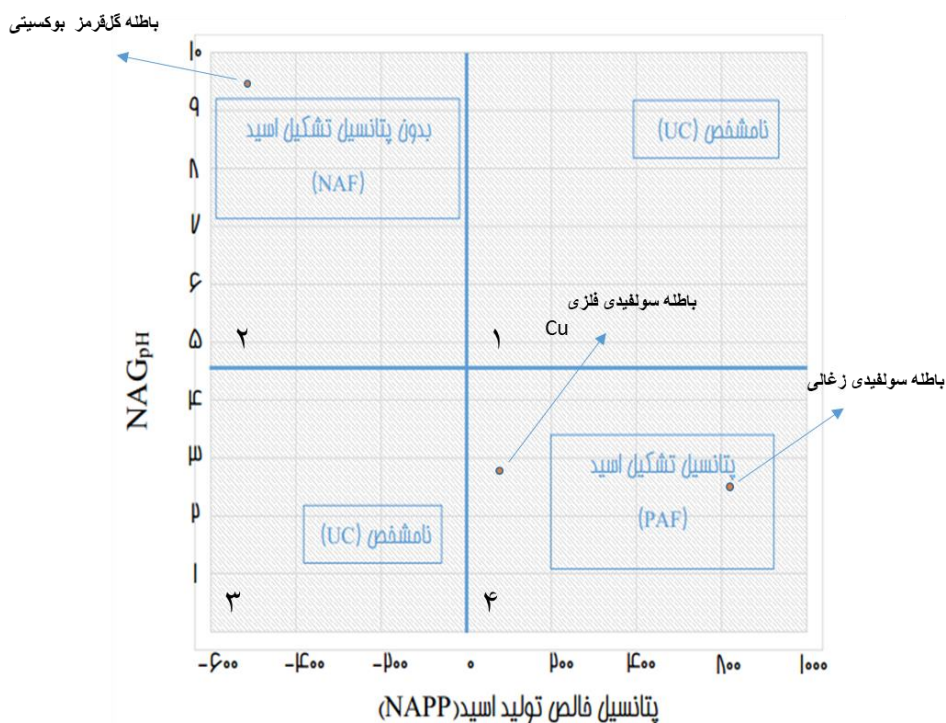
جدول ۴-۱۱- نتایج آزمایش تخمین امتیاز گازدهی جایگزین برای هر یک از باطله‌های مورد مطالعه

طبقه‌بندی باطله‌ها	NPR =ANC _{Ave} /MPA	NAPP =MPA-ANC _{Ave}	CarbANC =۸۳,۳*%C	ANC _{Ave}	ANC			MPA =۳۱,۲۵*S _T	S _{Total}	باطله‌های خاکی
					Fizz(+)	Fizz(۰)	Fizz(-)			
PAF	۰/۱۲۲	۸۱۸/۷۵	۱۱۴/۹۵	۱۱۴/۱۲۵	۱۲۳/۲۵	۱۰۵	-	۹۳۲/۸۷۵	۲۹/۸۵۲	باطله سولفیدی زغالی
PAF	۰/۲۱۶	۸۹/۷۱۸	۲۶/۴۰۶	۲۴/۷۵	۲۹/۲۵	۲۰/۲۵	-	۱۱۴/۴۶۸	۳/۶۶۳	باطله سولفیدی فلزی
NAF	۱۷۲۱	-۵۳۷/۶۰۳۵	۶۳۲/۲۴۷	۵۳۷/۹۱۶	۵۸۶/۲۵	۵۳۶/۲۵	۴۹۱/۲۵	۰/۳۱۲۵	<۰/۰۱	باطله گل قرمز بوکسیتی

جدول ۴-۱۲- نتایج حاصل از آزمایش پیش‌بینی محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی.

۴-۹- طبقه‌بندی باطله‌ها براساس مقدار پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) و pH آزمایش تولید خالص اسید (NAG_{pH})

یکی از روش‌های تفسیر نتایج آزمایش‌های استاتیکی، طبقه‌بندی باطله‌های مورد بررسی در گروه‌های دارای پتانسیل تولید اسید (PAF)، نامشخص یا غیرقطعی (UC) و بدون پتانسیل تولید اسید (NAF) است. در این بخش از نتایج آزمایش‌های محاسبه اسیدوباز استاندارد (SABA) و تولید خالص اسید (NAG) استفاده شده است. مطابق شکل (۴-۵) با رسم یک محور مختصاتی دوبعدی که روی محور yها، pH تولید خالص اسید (NAG_{pH}) با تقسیم به دو بخش بزرگ‌تر و کوچک‌تر از ۴/۵ و روی محور xها، پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) با تقسیم به دو بخش بزرگ‌تر و کوچک‌تر از صفر، چهار ناحیه اصلی شامل دو ناحیه نامشخص و یک ناحیه دارای پتانسیل و یک ناحیه بدون پتانسیل تولید اسید تشکیل شده است. با رسم نقاط مربوط به هر یک از باطله‌های مورد بررسی روی صفحه مختصاتی، طبقه‌بندی آن‌ها انجام می‌گیرد. نقاط مربوط به دو باطله سولفیدی زغالی (۲/۴۵ ، ۸۱۸/۷) و سولفیدی فلزی (۲/۷۹ ، ۸۹/۷) با قرارگرفتن در ناحیه چهارم، دارای پتانسیل تولید اسید و نقطه مربوط به باطله گل قرمز بوکسیتی (۹/۵۴ ، ۵۳۷/۶-) با قرارگیری در ناحیه دوم، بدون پتانسیل تشکیل اسید تعیین شده‌اند.



شکل ۴-۷- طبقه‌بندی باطله‌های سولفیدی از نقطه‌نظر پتانسیل تولید اسید بواسطه مقدار NAGpH و پتانسیل خالص تولید اسید (NAPP) (W.Stewar et al. ۲۰۰۶)

۴-۱۰- محاسبه اسید و باز اصلاح‌شده (MABA)

تخمین بالا در محاسبه پتانسیل تولید اسید و زمان کم و ناکافی و دمای غیرواقعی برای انحلال کانی‌های سیلیکاتی در بررسی پتانسیل خنثی‌سازی، از جمله ایرادات حالت استاندارد آزمایش محاسبه اسیدوباز است که در حالت اصلاح‌شده آزمایش بهبود یافته است. نتایج بدست آمده برای پارامترهای پتانسیل اسیدی (AP) در دو واحد ($\text{mol H}^+/\text{kg}$) و (kg CaCO_3), پتانسیل خنثی‌سازی (NP) آزمایشی و کربناتی و پتانسیل خالص خنثی‌سازی (NNP) با دو روش محاسبه مستقیم (استخراج اسیدی) و غیرمستقیم (کوره لکو و سنجش وزنی) برای تعیین مقدار سولفور سولفیدی به ترتیب در جداول (۴-۱۳) و (۴-۱۴) آمده است. مقادیر پتانسیل خنثی‌سازی (NP) در آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح‌شده برای همه باطله‌های مورد بررسی کم‌تر از مقادیر پتانسیل خنثی‌سازی اسید (ANC) در حالت استاندارد است. این امر ناشی از وجود کانی‌هایی

مانند سیدریت و پیروتیت است که اگرچه در طبیعت مصرف کننده اسید نیستند اما در آزمایش سوپک (محاسبه اسیدوباز استاندارد) اسید مصرف کرده و باعث ایجاد در خطا در نتایج می شوند. توضیح چگونگی این امر در بخش ۳-۸-۴- محدودیات و فرضیات آزمایش محاسبه اسیدوباز استاندارد، شماره ششم آورده شده است.



شکل ۴-۸- آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح شده (MABA)؛-سمت راست: تیتراسیون نمونه باطله گل قرمز بوکسیتی برای تعیین پتانسیل خنثی سازی (NP)، سمت چپ: مرحله انحلال نمونه باطله سولفیدی زغالی در اسید هیدروکلریدریک (HCl)

جدول ۴-۱۳- آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح شده (MABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی - محاسبه مقدار سولفور به صورت غیر مستقیم

طبقه‌بندی باطله‌ها	NPR =NP/AP	NNP =NP-AP	CarbNP =۸۳,۳*C%	NP (kgCaCO _۳ /t)	AP (kgCaCO _۳ /t)	AP (molH ⁺ /kg)	امتیاز کربنات (CR)	C _{inorganic} =C _T -C _{Organic}	S _{Sulfidic}	S _{Total}	باطله‌های خاکی
PAF	۰/۱۳	-۶۴/۲۸۱	۲۶/۴۰۶	۱۱	۷۵/۲۸۱	۱/۵۰۵	۰/۳-۰/۶	۰/۳۱۷	۲/۴۰۹	۳/۳	باطله سولفیدی فلزی
PAF	۰/۰۷۷	-۸۸۰/۸۴۳	۱۱۴/۹۵	۷۰/۵	۹۵۱/۳۴۳	۱۹/۰۲۶	۱/۲-۱/۸	۱/۳۸	۳۰/۴۴۳	۳۰/۹	باطله سولفیدی زغالی
NAF	۱۵۷۲	۴۹۰/۹۳۷۵	۶۳۲/۲۴۷	۴۹۱/۲۵	۰/۳۱۲۵	۰/۰۰۶۲۵	> ۶/۰	۱۶/۵۲	-	< ۰/۰۱	باطله گل قرمز بوکسیتی

جدول ۴-۱۴- نتایج آزمایش محاسبه اسید و باز اصلاح شده (MABA) برای پیش‌بینی پتانسیل تولید و خنثی‌سازی زهاب اسیدی - محاسبه مقدار سولفور به صورت مستقیم

طبقه‌بندی باطله‌ها	NPR =NP/AP	NNP =NP-AP	CarbNP =۸۳,۳*C%	NP (kgCaCO _۳ /t)	AP (kgCaCO _۳ /t)	AP (molH ⁺ /kg)	امتیاز کربنات (CR)	C _{inorganic} =C _T -C _{Organic}	S _{Sulfidic}	S _{Total}	باطله‌های خاکی
PAF	۰/۱۳	-۷۳/۱۸۷۵	۲۶/۴۰۶	۱۱	۸۴/۱۸۷۵	۱/۶۸۳	۰/۳-۰/۶	۰/۳۱۷	۲/۶۹۴	۳/۶۶۳	باطله سولفیدی فلزی
PAF	۰/۰۷۷	-۸۴۳/۸۷۵	۱۱۴/۹۵	۷۰/۵	۹۱۴/۳۷۵	۱۸/۲۸۷	۱/۲-۱/۸	۱/۳۸	۲۹/۲۶	۲۹/۸۵۲	باطله سولفیدی زغالی
NAF	۱۵۷۲	۴۹۰/۹۳۷۵	۶۳۲/۲۴۷	۴۹۱/۲۵	۰/۳۱۲۵	۰/۰۰۶۲۵	> ۶/۰	۱۶/۵۲	-	< ۰/۰۱	باطله گل قرمز بوکسیتی

۴-۱۱- طبقه‌بندی باطله‌ها براساس مقدار پتانسیل خالص خنثی‌سازی (NNP) و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی (NPR)

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش محاسبه اسیدوباز اصلاح شده، پتانسیل خنثی‌سازی () برای هر دو باطله سولفیدی با مقادیر ۷۳/۱۸- و ۸۴۳/۸۷- و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی با مقادیر ۰/۱۳ و ۰/۰۷۷ هر دو شرط منفی بودن برای پتانسیل خنثی‌سازی و شرط بین ۱ تا ۳ بودن برای نرخ پتانسیل خنثی‌سازی را داراست. با توجه به ارقام ذکر شده، باطله سولفیدی زغالی با ظرفیت بالا و برای باطله سولفیدی فلزی با ظرفیت پایین دارای پتانسیل تولید اسید هستند. باطله گل‌قرمز نیز با مقدار ۴۹۰/۹۳ و ۱۵۷۲ هر دو شرط قطعی عدم تولید اسید را دارد و بعنوان باطله‌ای با پتانسیل خنثی‌سازی بالا شناخته می‌شود.

جدول ۴-۱۵- تفسیر نتایج آزمایش محاسبه اسیدوباز برای تعیین پتانسیل تولید اسید بر اساس پتانسیل خالص خنثی‌سازی (NNP) و نرخ پتانسیل خنثی‌سازی (NPR) (W.White III et al. ۱۹۹۹)

محاسبه اسید و باز	اسیدی	نامشخص	غیراسیدی
NNP=NP-AP			
استاندارد معادن زغال آپالاجیان ^۱	< -۵	n/d	n/d
فرگوسن و مورین ^۲	< -۲۰	-۲۰ < NNP < ۲۰	n/d
دی ^۳	< +۱۰	n/d	n/d
NPR=NP/AP			
برودی و همکاران ^۴	< ۱	۱ < NP/AP < ۳	> ۳
مورین و هات ^۵	< ۱	< NP/AP < ۱/۳-۴/۰	> ۱/۳-۴/۰
		۱	

۱- (A.A.Sobek et al. ۱۹۷۸) ۲- (K.D.Ferguson and K.A.Morin ۱۹۹۱) ۳- (S.J.Day ۱۹۸۹)

۴- (M.J.Brodie et al. ۱۹۹۱) ۵- (K.A.Morin and N.M.Hutt ۱۹۹۴) ۶- در منبع تعریف نشده است.

۴-۱۲- آزمایش‌های لیچینگ ناپیوسته

۴-۱۲-۱- آزمایش لیچینگ ناپیوسته جداگانه

برای بررسی توانایی لیچ جداگانه هر یک از باطله‌ها، آزمایش لیچینگ ناپیوسته جداگانه روی ۲۰ گرم باطله با دانه‌بندی کوچک‌تر از ۶۵ میکرون با نسبت جامد به مایع ۱:۳۰ در بطری پلی‌اتیلن ۱ لیتری انجام شده است. محلول حاصل از هر باطله را صاف کرده و pH محلول را اندازه‌گیری کرده و سپس محلول حاصل از باطله‌های سولفیدی برای تعیین اسیدیته تا $\text{pH} = 8/3$ و محلول حاصل از گل قرمز برای تعیین آلکالینیته تا $\text{pH} = 4/5$ تیتراسیون شده است. در نهایت مقدار سولفات موجود در محلول‌ها با استفاده از روش سنجش وزنی، اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل از بررسی‌های گفته‌شده در جدول (۴-۱۶) آورده شده است. می‌توان گفت با انجام آزمایش لیچینگ روی باطله‌های سولفیدی، زهاب اسیدی سنتز شده از این باطله‌ها مدل‌سازی شده است.

۴-۱۲-۲- آزمایش لیچینگ ناپیوسته سریالی

در این آزمایش کارایی گل‌قرمز در خنثی‌سازی زهاب اسیدی سنتز شده از باطله‌های سولفیدی بررسی شده است. گل‌قرمز موجود در بطری از دو طریق باعث بهبود ویژگی‌های زهاب اسیدی شده است. این باطله ابتدا بواسطه خاصیت آلکالینی قوی، محیط را از حالت اسیدی خارج کرده و باعث کاهش فعالیت آهن و رسوب آن بصورت $\text{Fe}(\text{OH})_3$ که باعث گرفتار کردن فلزات سنگین و رسوب آن‌ها می‌شود. عمل بعدی کاهش غلظت سولفات در محیط است که کلسیم حل شده در محیط (از انحلال کلسیت)، با سولفات ترکیب شده و بصورت ژپیس (CaSO_4) رسوب می‌کند. با اندازه‌گیری پارامترهای pH، اسیدیته برای $\text{pH} = 8/3$ و غلظت سولفات در نسبت‌های جامد به مایع مختلف می‌توان نتیجه گرفت: گل‌قرمز در نسبت ۱:۴۰ و ۱:۶۰ زهاب اسیدی سنتز شده به ترتیب از باطله‌های سولفیدی زغالی و فلزی را تصفیه کرده است.

جدول ۴-۱۶- نتایج حاصل از آزمایش فروشویی جداگانه هریک از باطله‌ها

SO _۴ ^{۲-} (mg/lit)	آلکالینیته	اسیدیته	pH	باطله‌های خاکی
۲۵۱۰۰	-	۲۹۴۳	۲/۱۲	باطله سولفیدی زغالی
۱۸۹۰	-	۷۶۹	۲/۴۸	باطله سولفیدی فلزی
-	۸۱۸۰	-	۱۰/۱۵	گل قرمز بوکسیتی

جدول ۴-۱۷- نتایج حاصل از آزمایش لیچینگ ناپیوسته سریالی (لیچینگ باطله گل قرمز بوکسیتی با محلول حاصل از لیچینگ باطله‌های سولفیدی)

۱:۶۰			۱:۴۰			۱:۲۰			L:S
SO _۴ (mg)	اسیدیته	pH	SO _۴ (mg)	اسیدیته	pH	SO _۴ (mg)	اسیدیته	pH	شیمیایی خواص باطله‌های سولفیدی
۵۱۰	۲۵۵	۶/۰۵	۱۹۰	۱۵۲/۵	۷/۲۸	۱۲۰	۰	۸/۳۲	باطله زغالی
۳۵	۳۶/۶۶	۷/۹۵	۰	۰	۸/۶۱	۰	۰	۹/۱۱	باطله فلزی

فصل ۵: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه‌گیری

محیط‌زیست از ارکان اصلی توسعه پایدار است. زهاب اسیدی معدن را می‌توان اصلی‌ترین مشکل زیست-محیطی حاصل از باطله‌های معدنی برشمرد. این تحقیق به منظور اجرایی کردن امکان مطالعه آزمایشی پتانسیل تولید زهاب اسیدی توسط باطله‌های سولفیدی و همچنین کارایی مواد باطله آلکالینی (در این مطالعه گل قرمز بوکسیتی) در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی انجام شده است. موارد زیر را می‌توان اصلی‌ترین نتایج حاصل از این مطالعه دانست.

۱. با انجام آزمایش‌های استاتیکی محاسبه اسید و باز استاندارد (SABA)، محاسبه اسید و باز اصلاح شده (MABA) و تولید خالص اسید (NAG) امکان اولیه تولید زهاب اسیدی در باطله مورد مطالعه تعیین شد.

۲. هر دو باطله سولفیدی زغالی و فلزی پتانسیل تولید زهاب اسیدی را از خود نشان دادند.

۳. مقدار NAGpH و NAPP به ترتیب برای باطله سولفیدی زغالی ۲/۴۵ و ۷۷۹/۴۲۵ و برای باطله سولفیدی فلزی ۲/۷۹ و ۵۷/۷۸۱ تعیین شد.

۴. با توجه به مقادیر NAGpH و NAPP و نمودار طبقه‌بندی نوع باطله (شکل ***)) هر دو باطله سولفیدی از نوع باطله‌های دارای پتانسیل بالای تولید اسید طبقه‌بندی شدند.

۵. با انجام آزمایش‌های فروشویی ناپیوسته جداگانه، قابلیت فروشویی مواد معدنی مستعد تولید و خنثی‌سازی اسید از باطله‌های مورد مطالعه با آنالیز مقادیر SO_4 بررسی و تعیین شد.

۶. با انجام آزمایش‌های لیچینگ سریالی در نسبت‌های جامد به مایع مختلف، تعیین شد که در نسبت ۱:۲۰ گل قرمز به محلول حاصل از فروشویی باطله سولفیدی زغالی و در نسبت ۱:۶۰ گل قرمز به محلول حاصل

از فروشویی باطله سولفیدی فلزی مقدار pH طبیعی (حدود ۷) برای پالپ نهایی حاصل شده است.

۷. با انجام آزمایش فروشویی مختلط در درصدهای اختلاطی مختلف باطله‌های سولفیدی و گل قرمز، pH نهایی پالپ دارای ۱۰ درصد گل قرمز برای باطله سولفیدی زغالی و ۳ درصد گل قرمز برای باطله سولفیدی فلزی نزدیک حالت خنثی اندازه‌گیری شده است.

۸. برای بررسی دقیق‌تر و بلندمدت پتانسیل تولید اسید باطله‌های سولفیدی و کارایی گل قرمز در جلوگیری از تولید زهاب اسیدی، سیستم تنظیم آزمایشگاهی (ست‌آپ) طراحی و ساخته شده است. این ست‌آپ با به‌کارگیری روش کینتیکی زهکشی آزاد سلولی^۱ و بکارگیری ۴ سلول اختلاطی باطله‌های سولفیدی با گل قرمز در نسبت‌های مختلف، ۲ سلول کنترلی باطله‌های سولفیدی، ۱ سلول با کفی جنس گل قرمز و ۱ سلول برای بررسی کارایی گل قرمز به عنوان غشای واکنش‌دهنده نفوذپذیر (PRB)، با آب مقطر در چرخه-های خشک و تر هفته‌ای دو مرتبه زهکشی شده قابلیت بررسی پارامترهای پساب خروجی از جمله pH، غلظت یون SO_4 و بی‌کربنات و فلزات سنگین فراهم کرده است..

۹. استفاده از مواد باطله آلکالینی در مدیریت باطله‌های سولفیدی به علت بعد اقتصادی حداقلی (صرفاً هزینه جابه‌جایی) و همچنین حل همزمان مشکل زیست‌محیطی ناشی از باطله آلکالینی راهکار مناسبی برای پیشگیری از تولید زهاب اسیدی و کنترل دمپ‌های جدید باطله تعیین شد.

^۱ -Free Drainage Column Method

۵-۲- پیشنهادات

۱. برای تکمیل و اعتبارسنجی مطالعات آزمایشگاهی استاتیکی، می‌توان از بررسی کانی‌شناختی دقیق کانی‌های تولیدکننده و مصرف‌کننده اسید در باطله‌ها و محاسبه پتانسیل تولید اسید (AP) و پتانسیل خنثی‌سازی اسید (NP) با استفاده از میزان این کانی‌ها استفاده کرد.

۲. از آنجایی که بخش بزرگی از صنعت معدنکاری سال‌هاست هیچ اهمیتی به مسائل زیست‌محیطی نداده است، مقدار زهاب اسیدی تولید شده و باطله‌های محافظت نشده و مستعد تولید اسید افزایش یافته است. این امر نیاز به انجام مطالعات مربوط به تصفیه زهاب اسیدی و همچنین مطالعات اقتصادی مربوط به آن را اثبات می‌کند. ست‌آپ طراحی شده در این پژوهش می‌تواند امکان آزمایش‌های تصفیه را توسط محققین بعدی فراهم آورد.

منابع

- Chopard, A., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Plante, B., & Marion, P. (۲۰۱۷). A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes. *Chemosphere*, ۱۷۵, ۹۷-۱۰۷. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.036>.
- Chopard, M., Benzaazoua, H., Bouzahzah, B., Plante, P. M. (۲۰۱۷). *Chemosphere* A contribution to improve the calculation of the acid generating potential of mining wastes *Aur e*, ۱۷۵. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.036>
- Ačai, P., Sorrenti, E., Gorner, T., Polakovič, M., Kongolo, M., & de Donato, P. (۲۰۰۹). Pyrite passivation by humic acid investigated by inverse liquid chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, ۲۳۷(۱-۲), ۳۹-۴۶.
- Agency, U. S. E. P., & Branch, S. W. (۱۹۹۴). TECHNICAL DOCUMENT ACID MINE DRAINAGE, (December).
- Akcil, A., & Koldas, S. (۲۰۰۶). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, ۱۴(۱۲-۱۳), ۱۱۳۹-۱۱۴۵.
- Akpor, O. B., & Muchie, M. (۲۰۱۰). Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications. *International Journal of Physical Sciences*, ۵(۱۲), ۱۸۰۷-۱۸۱۷.
- Alakangas, L., Andersson, E., & Mueller, S. (۲۰۱۳). Neutralization/prevention of acid rock drainage using mixtures of alkaline by-products and sulfidic mine wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, ۲۰(۱۱), ۷۹۰۷-۷۹۱۶.
- Alkudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (۲۰۱۲). Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination*, ۲۸۷, ۲-۱۸.
- AMIRA, P. (۲۰۰۲). ARD Test Handbook, (May).
- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R., & Banks, S. B. (۱۹۹۷). Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, ۳۲(۳), ۱۵۷-۱۷۴.
- Bellaloui, A., Chtaini, A., Ballivy, G., & Narasiah, S. (۱۹۹۹). Laboratory investigation of the control of acid mine drainage using alkaline paper mill waste. *Water, Air, and Soil Pollution*, ۱۱۱(۱-۴), ۵۷-۷۳.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., & Weisener, C. G. (۲۰۰۳). The geochemistry of acid mine drainage. *Treatise on Geochemistry*, ۹, ۶۱۲.
- Brodie, M. J., Broughton, L. M., & Robertson, A. M. (۱۹۹۱). A conceptual rock classification

system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles. In *Second international conference on the abatement of acidic drainage. Conference proceedings* (Vol. 1, p. 4).

Bruynesteyn, A., & Hackl, R. P. (1982). Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Minerals and the Environment*, 4(1), 6-8.

Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J. W., & Chapuis, R. P. (2007). Field experimental cells to evaluate the hydrogeological behaviour of oxygen barriers made of silty materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(3), 240-260.

Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., & Mbonimpa, M. (2004). A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology*, 46(5), 69-72.

Buzzi, D. C., Viegas, L. S., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2003). Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Minerals Engineering*, 18, 82-89.

C.L. Vithana, L.A. Sullivan, R.T. Bush, E. . . B. (2003). Acidity fractions in acid sulfate soils and sediments : contributions of schwertmannite and jarosite, (Eqn 2), 23-24.

Cai, M.-F., Dang, Z., Chen, Y.-W., & Belzile, N. (2000). The passivation of pyrrhotite by surface coating. *Chemosphere*, 41(5), 69-77.

Caruccio, F. T., & Geidel, G. (1981). Estimating the minimum acid load that can be expected from a coal strip mine. In *Proceedings of the Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation, Lexington, Kentucky* (pp. 11-12).

Chen, Y.-W., Li, Y., Cai, M.-F., Belzile, N., & Dang, Z. (2006). Preventing oxidation of iron sulfide minerals by polyethylene polyamines. *Minerals Engineering*, 19(1), 19-27.

Clark, M. L., & Lewis, M. E. (1997). Metal speciation in the Upper Arkansas River, Colorado, 1990-93. *Water-Resources Investigations Report*, 97, 4282.

Cotter, J., & Brigden, K. (2006). Acid mine drainage: the case of the Lafayette mine, Rapu Rapu (Philippines). Citeseer.

D. Parisi, J. H., & and V. Rastogi. (1994). USE OF BACTERICIDES TO CONTROL ACID MINE DRAINAGE FROM SURFACE OPERATIONS'. *Proceedings America Society of Mining and Reclamation*, 319-320.

Day, S. J. (1989). A practical approach to testing for acid-mine drainage in the mine planning and approval process. In *Thirteenth annual British Columbia Mine Reclamation Symposium* (Vol. 9).

- Demers, I., Bussière, B., Benzaazoua, M., Mbonimpa, M., & Blier, A. (2008). Column test investigation on the performance of monolayer covers made of desulphurized tailings to prevent acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 21(8), 317–329.
- Demers, I., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bouda, M., Awoh, S., Lortie, S., & Gagnon, M. (2017). Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests. *Minerals Engineering*, 107, 43–52.
- Diao, Z., Shi, T., Wang, S., Huang, X., Zhang, T., Tang, Y., ... Qiu, R. (2013). Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainage. *Water Research*, 47(13), 4391–4402.
- Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. In *Waste management*. IntechOpen.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction : A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120–132. <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.014>
- Doye, I., & Duchesne, J. (2000). Column Leaching Test to Evaluate the Use of Alkaline Industrial Wastes to Neutralize Acid Mine Tailings, (August), 1221–1229.
- Duchesne, J., & Doye, I. (2000). Effectiveness of Covers and Liners Made of Red Mud Bauxite and / or Cement Kiln Dust for Limiting Acid Mine Drainage, (August), 1230–1235.
- Duncan, D., & Bruynesteyn, A. (1979). *Determination of acid production potential of waste materials, Metallurgy Society. AIME*. paper A-79-29. Published by AIME, Littleton, CO.
- Duncan, D., & Walden, C. (1970). Prediction of acid generation potential. Report to water pollution control directorate. *Environmental Protection Service, Environment Canada*, 14.
- Elsetinow, A. R., Borda, M. J., Schoonen, M. A. A., & Strongin, D. R. (2003). Suppression of pyrite oxidation in acidic aqueous environments using lipids having two hydrophobic tails. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 969–974.
- European Standard. (2011). EVS_EN_10870_2011_en.pdf.
- Evangelou, V. P. (1996, February 27). Oxidation proof silicate surface coating on iron sulfides. Google Patents.
- Evangelou, V. P. (2008). *Pyrite oxidation and its control*. CRC press.

- Fallavena, V. L. V., Pires, M. J. R., Ferrarini, S. F., Paula, A., & Silveira, B. (2018). Evaluation of Zeolite / Backfill Blend for Acid Mine Drainage Remediation in Coal Mine. *ACS Energy Fuels*, 2(1), 1021-1028. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03322>
- Fan, R., Short, M. D., Zeng, S.-J., Qian, G., Li, J., Schumann, R. C., ... Gerson, A. R. (2017). The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11317-11325.
- Ferguson, K. D., & Morin, K. A. (1991). The prediction of acid rock drainage—lessons from the database. In *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage* (Vol. 3, pp. 83-106).
- Fripp, J., Ziemkiewicz, P. F., & Charkavorki, H. (2000). *Acid mine drainage treatment*. ARMY ENGINEER WATERWAYS EXPERIMENT STATION VICKSBURG MS.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Gaikwad, R. W., Sapkal, R. S., & Sapkal, V. S. (2010). Removal of copper ions from acid mine drainage wastewater using ion exchange technique: factorial design analysis. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(1), 98.
- Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R., De La Rosa, G., & Parsons, J. G. (2000). Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 219(17-18), 1997-1010.
- Garland, R. (2011). Acid mine drainage-can it affect human health? *Quest*, 1(2), 26-27.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2009). Laboratory evaluation of the use of alkaline phosphate wastes for the control of acidic mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 24(3), 206.
- Halbert, B. E. (1983). *Determination of acid generation rates in pyritic mine tailings*. Willowdale, Ont. SENES Consultants Limited.
- Hassett, D. J., Pflughoeft-Hassett, D. F., & Heebink, L. V. (2000). Leaching of CCBs: observations from over 20 years of research. *Fuel*, 79(11), 1378-1383.
- Hedin, R. S. (2003). Recovery of marketable iron oxide from mine drainage in the USA. *Land Contamination and Reclamation*, 11(2), 93-98.
- Hood, W. C., & Oertel, A. O. (1982). *Leaching column method for predicting effluent quality from surface mines*. Amoco Production Co., Houston, TX.

- Huang, X., & Evangelou, V. P. (1992). *Abatement of acid mine drainage by encapsulation of acid-producing geological material. Final research report, 1 August 1990-31 October 1992*. Kentucky Univ.
- Huminicki, D. M. C., & Rimstidt, J. D. (2009). Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, 24(9), 1626-1634.
- J.J.P. Zijlstra, R. Dessi, P., & Zucca, A. (2010). Treatment of Percolate from Metal Sulfide Mine Tailings with a Permeable Reactive Barrier of Transformed Red Mud, (April), 319-327. <http://doi.org/10.2170/1.6143009X12487.90237432>
- Jankowski, J., Ward, C. R., French, D., & Groves, S. (2006). Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems. *Fuel*, 85(2), 243-256.
- Jha, R. K. T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., & Tsunekawa, M. (2008). Carrier-microencapsulation using Si-catechol complex for suppressing pyrite floatability. *Minerals Engineering*, 21(12-13), 889-893.
- Jha, R. K. T., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., & Tsunekawa, M. (2011). Suppression of floatability of pyrite in coal processing by carrier microencapsulation. *Fuel Processing Technology*, 92(6), 1032-1036.
- Ji, M.-K., Gee, E.-D., Yun, H.-S., Lee, W.-R., Park, Y.-T., Khan, M. A., ... Choi, J. (2012). Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 298-306.
- Ji, M., Gee, E., Yun, H., Lee, W., Park, Y., Ali, M., ... Choi, J. (2012). Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 298-306. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.003>
- Jiang, C. L., Wang, X. H., & Parekh, B. K. (2000). Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 64(1-2), 30-38.
- Johnson, D. B. (2003). Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(1), 47-66.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2000a). Acid mine drainage remediation options: a review, 234, 3-14. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2000b). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 234(1-2), 3-14.

- Jones, S. N., & Cetin, B. (2017). Evaluation of waste materials for acid mine drainage remediation. *Fuel*, 188, 292–309. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.018>
- Kaartinen, T., & Wahlström, M. (2006). Development of a European standard for the determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste, 1–6.
- Kargbo, D. M., Atallah, G., & Chatterjee, S. (2004). Inhibition of pyrite oxidation by a phospholipid in the presence of silicate. *Environmental Science & Technology*, 38(12), 2432–2441.
- Karlsson, T., Räisänen, M. L., Lehtonen, M., & Alakangas, L. (2018). Comparison of static and mineralogical ARD prediction methods in the Nordic environment.
- Khayatzadeh, J., & Abbasi, E. (2010). The effects of heavy metals on aquatic animals. In *The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University–Mashad Branch, Iran* (Vol. 1, pp. 26–28).
- Khummalai, N., & Boonamnuayvitaya, V. (2000). Suppression of arsenopyrite surface oxidation by sol-gel coatings. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(3), 277–284.
- Kleinmann, R. (1982, February 9). Method of control of acid drainage from exposed pyritic materials. Google Patents.
- Kleinmann, R. L. P., & Erickson, P. M. (1983). *Control of acid drainage from coal refuse using anionic surfactants. Report of investigations/1983*. Bureau of Mines, Pittsburgh, PA (USA). Pittsburgh Research Center.
- Kumari, S., Udayabhanu, G., & Prasad, B. (2010). Studies on environmental impact of acid mine drainage generation and its treatment: an appraisal. *Indian Journal of Environmental Protection*, 32(11), 903–917.
- Kwong, Y.-T. J. (1993). *Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective*. MEND.
- Lan, Y., Huang, X., & Deng, B. (2002). Suppression of pyrite oxidation by iron 8-hydroxyquinoline. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(2), 168–174.
- Lapakko, K. (2002). Metal mine rock and waste characterization tools: an overview. *Mining, Minerals and Sustainable Development*, 74, 1–30.
- Lapakko, K. A. (1994). Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. In *Proceeding: of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, April* (pp. 20–29).

- Lawrence, R. W., Marchant, P. B., & Poling, G. W. (1989). *Investigation of prediction techniques for acid mine drainage*. Coastech Research Incorporated.
- Li, M., Aubé, B., & St-Arnaud, L. (1997). Considerations in the use of shallow water covers for decommissioning reactive tailings. 4th ICARD. Vancouver.
- Liu, Y., Dang, Z., Xu, Y., & Xu, T. (2013). Pyrite passivation by triethylenetetramine: an electrochemical study. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2(13).
- Liu, Y., Hu, X., & Xu, Y. (2017). PropS-SH/SiO₂ nanocomposite coatings for pyrite oxidation inhibition to control acid mine drainage at the source. *Journal of Hazardous Materials*, 334, 313–322.
- M.L. RÄISÄNEN, P. M. K., & MYÖHÄNEN, T. (2010). Suitability of static tests for acid rock drainage assessment of mine waste rock, 42, 101–111.
- Matsumoto, S., Shimada, H., & Sasaoka, T. (2017). Interaction between physical and chemical weathering of argillaceous rocks and the effects on the occurrence of acid mine drainage (AMD).
- Metroke, T. L., Parkhill, R. L., & Knobbe, E. T. (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials—a review. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 233–238.
- Miller, S. D., Rusdinar, Y., Smart, R., Andrina, J., & Richards, D. (2006). Design and construction of limestone blended waste rock dumps: lessons learned from a 10 year study at Grasberg. ASMR.
- Monachese, M., Burton, J. P., & Reid, G. (2017). Bioremediation and tolerance of humans to heavy metals through microbial processes: a potential role for probiotics? *Appl. Environ. Microbiol.*, 83(18), 6397–6404.
- Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Lindsay, M. B. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (2010). Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover. *Applied Geochemistry*, 25, 178–193.
- Morar, D. L., Aydilek, A. H., Asce, M., Seagren, E. A., Asce, A. M., & Demirkan, M. M. (2012). Leaching of Metals from Fly Ash – Amended Permeable Reactive Barriers, (August), 810–820. [http://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000031](http://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000031).
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (1994). Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic tests: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. In *Proceedings of the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, USA* (Vol. 1, pp. 148–156).
- Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from

- acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92(1-2), 42-48.
- Mylona, E., Xenidis, A., & Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, 13(1-11), 1161-1170.
- Olds, W. E., Tsang, D. C. W., Weber, P. A., & Weisener, C. G. (2003). Nickel and zinc removal from acid mine drainage: roles of sludge surface area and neutralising agents. *Journal of Mining*, 2003.
- Ouakibi, O., Hakkou, R., & Benzaazoua, M. (2014). Phosphate Carbonated Wastes Used as Drains for Acidic Mine Drainage Passive Treatment. *Procedia Engineering*, 87(2014), 407-414. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.049>
- Ouyang, Y., Liu, Y., Zhu, R., Ge, F., Xu, T., Luo, Z., & Liang, L. (2010). Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control. *Minerals Engineering*, 22, 57-64.
- Paktunc, A. D. (1999). Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 36(2), 103-112.
- Park, C. K. B. J. S., Kim, J. K. K. K. D., & Kim, U. C. S. (2006). Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(0), 1137-1146. <http://doi.org/10.1007/s10653-010-9778-9>
- Park, I., Tabelin, C. B., Magaribuchi, K., Seno, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2008). Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by carrier-microencapsulation using Ti-catechol complex. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 322-332.
- Park, I., Tabelin, C. B., Seno, K., Jeon, S., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2008). Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by Carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes. *Chemosphere*, 70, 414-420.
- Peppas, A., Komnitsas, K., & Halikia, I. (2000). Use of organic covers for acid mine drainage control. *Minerals Engineering*, 13(0), 563-574.
- Pérez-López, R., Cama, J., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2007). The iron-coating role on the oxidation kinetics of a pyritic sludge doped with fly ash. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8), 1921-1934.
- Qureshi, A., Jia, Y., Maurice, C., & Öhlander, B. (2006). Potential of fly ash for neutralisation of acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*,

17083-17094. <http://doi.org/10.1007/s11306-016-6872-3>

- Rai, S., Wasewar, K. L., & Agnihotri, A. (2017). Treatment of alumina refinery waste (red mud) through neutralization techniques : A review. <http://doi.org/10.1177/0734243217716147>
- Rao, A. V., Kulkarni, M. M., Pajonk, G. M., Amalnerkar, D. P., & Seth, T. (2013). Synthesis and characterization of hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21(2), 103-109.
- Ribeta, I., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (1990). The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology*, 11(3), 239-273.
- Ricci, B. C., Ferreira, C. D., Aguiar, A. O., & Amaral, M. C. S. (2010). Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. *Separation and Purification Technology*, 104, 11-21.
- Rodríguez-Jordá, M. P., Garrido, F., & García-González, M. T. (2012). Effect of the addition of industrial by-products on Cu, Zn, Pb and As leachability in a mine sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 213, 46-54.
- Ruihua, L., Lin, Z., Tao, T., & Bo, L. (2011). Phosphorus removal performance of acid mine drainage from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 669-676.
- S. Matsumoto, H. Ishimatsu, H. Shimada, T. S. and G. J. K. (n.d.). Characterization of Mine Waste and Acid Mine Drainage Prediction by Simple Testing Methods in Terms of the Effects of Sulfate-Sulfur and. <http://doi.org/10.3390/min8090403>
- Saha, S., Saha, P., & Sinha, A. (2018). Assessment of hazard on human health and aquatic life in acid mine drainage treated with novel technique. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 1-17.
- Sasaki, K., Haga, T., Hirajima, T., Kurosawa, K., & Tsunekawa, M. (2002). Distribution and Transition of Heavy Metals in Mine Tailing Dumps, 42(1), 2778-2783.
- Satur, J., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Ito, M., & Okamoto, H. (2007). Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation. *International Journal of Mineral Processing*, 47(3-4), 116-124.
- Schrock, S., Vallar, A., & Weaver, J. (2001). The effect of acidic conditions on photosynthesis in two aquatic plants. *J. Hon. Lab Invest*, 1(1), 22-26.
- Shu, X., Dang, Z., Zhang, Q., Yi, X., Lu, G., Guo, C., & Yang, C. (2013). Passivation of metal-sulfide tailings by covalent coating. *Minerals Engineering*, 42, 36-42.

- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 171(3921), 1121-1123.
- Singh, G. (1987). Mine water quality deterioration due to acid mine drainage. *International Journal of Mine Water*, 7(1), 49-61.
- Singh, J., & Kalamdhad, A. S. (2011). Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1(2), 10-21.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 47(3), 246.
- Singleton, G. A., & Lavkulich, L. M. (1978). Adaptation of the Soxhlet Extractor for Pedologic Studies 1. *Soil Science Society of America Journal*, 42(6), 984-986.
- Skousen, J. G. (1990). Acid mine drainage. *Green Lands*, 22(2), 02-00.
- Skousen, J., Renton, J., Brown, H., Evans, P., Leavitt, B., Brady, K., ... Ziemkiewicz, P. (1997). (1997) Neutralization Potential of Overburden Samples Containing Siderite, 2.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., & Hellier, W. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. *National Mine Land Reclamation Center, Morgantown*, 131.
- Sobek, A. A. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and ...
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils (West Virginia Univ, Morgantown College of Agriculture and Forestry): US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio*. EPA-600/2-78-004, US National Technical Information Service Report PB-280 490.
- Solomon, F. (2008). Impacts of metals on aquatic ecosystems and human health.
- Stewart, W. A., Miller, S. D., & Smart, R. (2006). ADVANCES IN ACID ROCK DRAINAGE (ARD) CHARACTERISATION, 2098-2119. <http://doi.org/10.21000/JASMR.6.22.98>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (2012). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- Sullivan, P. J., & Sobek, A. A. (1982). Laboratory weathering studies of coal refuse. *Minerals and the Environment*, 4(1), 9-16.

- Sverdrup, H. U. (1990). *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Krieger Publishing Company.
- Tangahu, B. V., Abdullah, S., Rozaimah, S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. (2011). A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2(1).
- Thakur Jha, R. K., Satur, J., Hiroyoshi, N., Ito, M., & Tsunekawa, M. (2012). Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32(2), 89-98.
- Tolonen, E.-T., Sarpola, A., Hu, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. *Chemosphere*, 117, 419-424.
- Ustamehmetoğlu, B., Sezer, E., Kızılcın, N., Yazıcı, P., Tayyar, Ş., & Saraç, A. S. (2013). Inhibition of pyrite corrosion and photocorrosion by MEKF-R modified carbazoles. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 533-540.
- Van Dyk, L. D., Simate, G. S., Seepe, L., Sibanda, V., Shemi, A., & Ndlovu, S. (2013). The removal of Co^{2+} , V^{3+} and Cr^{3+} from waste effluents using cassava waste. *South African Journal of Chemical Engineering*, 14(1), 51-69.
- Verburg, R., Bezuidenhout, N., Chatwin, T., & Ferguson, K. (2009). The global acid rock drainage guide (GARD Guide). *Mine Water and the Environment*, 28(4), 300.
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 35(1), 29-38.
- Wang, Y. (1998). A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF.
- Ward, C. R., French, D. H., Li, Z., & Scientific, T. C. (2010). Testing of Interactions between Coal Ash Leachates and Rock Materials for Mine Backfill Evaluations, (May 2014). <http://doi.org/10.4177/CCGP-D-09-00019>, 1
- Weber, P. A., Thomas, J. E., Skinner, W. M., & Smart, R. S. C. (2004). Improved acid neutralisation capacity assessment of iron carbonates by titration and theoretical calculation, 19, 687-694. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.002>
- White III, W. W., Lapakko, K. A., & Cox, R. L. (1999). Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. *Reviews in Economic Geology*, 7, 320-338.
- Xenidis, A., Mylona, E., & Paspaliaris, I. (2002). Potential use of lignite fly ash for the

- control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste Management*, 22(6), 631–641.
- Yadav, S. K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2), 167–179.
- Yeheyis, M. B., Shang, J. Q., & Yanful, E. K. (2009). Long-term evaluation of coal fly ash and mine tailings co-placement: a site-specific study. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 237–244.
- You, G., Yu, C., Lu, Y., & Dang, Z. (2013). Evaluation of the protective effect of polysiloxane coating on pyrite with electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, 92, 60–71.
- Yucel, 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*. <http://doi.org/10.1007/s10661-016-0462-0>
- Yuniati, M. D., Hirajima, T., Miki, H., & Sasaki, K. (2010). Silicate covering layer on pyrite surface in the presence of silicon–catechol complex for acid mine drainage prevention. *Materials Transactions*, 91(1), 143–144.
- Yuniati, M. D., Kitagawa, K., Hirajima, T., Miki, H., Okibe, N., & Sasaki, K. (2010). Suppression of pyrite oxidation in acid mine drainage by carrier microencapsulation using liquid product of hydrothermal treatment of low-rank coal, and electrochemical behavior of resultant encapsulating coatings. *Hydrometallurgy*, 104, 83–93.
- Zdun, T. (2001). Modelling the hydrodynamics of Collie Mining Void 0B. Honours thesis, Center for Water Research, Univ. of Western Australia, Perth
- Zhang, M., & Wang, H. (2017). Utilization of Bactericide Technology for Pollution Control of Acidic Coal Mine Waste. In 2017 7th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (ICEESD 2017). Atlantis Press.
- Zhang, X., Borda, M. J., Schoonen, M. A. A., & Strongin, D. R. (2003a). Adsorption of phospholipids on pyrite and their effect on surface oxidation. *Langmuir*, 19(21), 8787–8792.
- Zhang, X., Borda, M. J., Schoonen, M. A. A., & Strongin, D. R. (2003b). Pyrite oxidation inhibition by a cross-linked lipid coating. *Geochemical Transactions*, 4(1), 1.
- Zhang, Y. L., & Evangelou, V. P. (1998). Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior. *Soil Science*, 122(1), 53–62.

Ziemkiewicz, P. F., Simmons, J. S., & Knox, A. S. (2003). The mine water leaching procedure: Evaluating the environmental risk of backfilling mines with coal ash. In *Chemistry of trace elements in fly ash* (pp. 90–96). Springer.

Abstract

The Acid Mine Drainage (AMD), a by-product of mining industry is one of the current most important environmental issues. Acid mine drainage is a drainage with a high acidity (low pH), and high concentration of sulfate which cause the solubility and migration of heavy metals in toxic waste soils. Acid drainage produces by oxidation of sulfidic minerals which reacts with oxygen and water when it exposure to the air during or after mining activities. In this project, we tested the potential of production and neutralization of acid drainage in mining wastes by static tests. We used Standard Acid-Base Account, Modified Acid-Base Account, and Net Acid Generation for Metal Sulfidic waste of concentration factory of Sungun Copper Mine in Tabriz- East Azarbaijan and Coal Sulfidic waste of coal-washing factory of Eastern Alborz Coal-mine in Shahroud-Semnan. The Static tests is used to identify the neutralization potential of Boxite Red-mud waste at Alumina refinery factory in Jajarm-North Khorasan. Also we used batch leaching tests to estimate the potential and magnitude of Boxite Red-mud waste combining with the sulfidic wastes for stabilization and preventing the production of acid mine drainage. For component characterization of samples, X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis were performed to identify mineralogy information and main oxides of waste soils and then the quantities of main and minor elements had been determined by acid extraction test. The geochemical characteristics tests (static tests) results for Coal Sulfidic and Metal Sulfidic waste respectively shows 2.50 and 2.79 for number of net acid generation pH, 0.02, 23 and 0.0, 06 (kgH₂SO₄/tonne) for net acid generation, 118, 70 and 19, 71 (kgCaCO₃/tonne) for potential of net acid production, and 0.122 and 0.216 for neutralization potential rate. The results interpretation: sulfidic metals waste is classified as containing "acid production potential with low capacity" and sulfidic coal waste as containing "acid production potential with high capacity". In our Serial Batch Leaching Tests, from the leaching of Boxite Red Mud with synthesized acid drainage extracted from Coal Sulfidic and Metal Sulfidic wastes, the resulted liquid-to-solid ratio is 1/10 and 1/5 respectively, and in a Mixed Batch Leaching Test, from Coal Sulfidic and Metal Sulfidic wastes combined with Boxite Red-mud waste, the ... percentage is 10% and 3% respectively, as result we have near neutral pH, low concentration of SO₄ and low acidity.... resulted liquid-to-solid ratio is 1/10 and 1/5 respectively, and in a Mixed Batch Leaching Test, from Coal Sulfidic and Metal Sulfidic wastes respectively, and in a Mixed Batch Leaching Test, from Coal Sulfidic and Metal Sulfidic wastes

Keywords:

acid mine drainage – production acid potential - neutralization acid potential - standard acid-base account - modified acid-base account - net acid production test - batch leaching test.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Mineral Exploitation

**Experimental Studies of The Governing Process on Pyrite
Oxidation in Porous Media (Mining Waste) with Emphasis on
Acid Mine Drainage Generation Prevention, case study: Sungun
copper mine**

By: Seyed Amir Hosseiniparvar

Supervisors:

Dr. Reza Khalokakaei

Dr. Kumars Seifpanahi Shabani

July, ۲۰۱۹