هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست
The 8th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تأثیر قلیایی‌بودن بالای گل قرمز حاصل از فرآوری بوکسیت بر محیط زیست

مینا ارژنگی (دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی)
makhloogh19@yahoo.com
مرتضی رزم آرا (دانشیار گروه زمین شناسی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد)
razmaramorteza@gmail.com

چکیده

گل قرمز به عنوان محصول زائد صنعت آلومینیوم، به صورت دوغاب دارای pH بالا، غلظت زیاد Na و با مشخصه دانه ریز بودن و نیز با مقادیر مواد جامد فراوان (٪۶۰-۳۰) در استخرها و دریاچه های گل انباشته می شود. عمده نگرانی‌های زیست محیطی مرتبط با مقادیر بالای گل قرمز تولیدی، قلیاییت زیاد، تاثیرات ریزگردهای قلیایی در هوا و انتشار فلزات سمی در محیط است. بنابراین، مطالعات خنثی سازی باطله‌های گل قرمز حاصل از فرآوری بوکسیت ضروری است. با استفاده از آنالیزهای XRD (نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده)، XRF (میزان عناصر اصلی و فرعی) در ۲۵ نمونه تعیین گردید. نتایج، نشان‌دهنده وجود غلظت بالای تعدادی از فلزات کمیاب (به دلیل قلیایی بودن بالای گل قرمز) در نمونه‌های گل‌قرمز می‌باشد که قابلیت ورود به آبهای سطحی و زیرزمینی منطقه را دارند.

جهت خنثی‌سازی معضل مربوط به قلیایی‌بودن بالای پسماندها (حدود ۱۰)، با آزمایشات خنثی‌سازی توسط آب مقطر، برآورد گردید که حجم آب موردنیاز برای کاهش قلیاییت، ۵۰۰ هزار تن باطله‌ای که سالانه تولید می‌شود، در حدود ۲۸۰ میلیون متر مکعب می‌باشد. از آنجا که میزان نزولات جوی در مناطق مورد مطالعه، پتانسیل کاهش این قلیاییت را ندارند، منابع آبی‌منطقه به شدت در معرض آلودگی قرار دارند. بنابراین برای کاهش این مشکل روش استحصال فلزات و عناصر با ارزش از گل قرمز صورت گرفت. تا علاوه بر صرفه اقتصادی با حذف Na و استحصال فلزات با ارزش، آثار زیست محیطی مرتبط با قلیاییت آن نیز کاهش یابد.

کلمات کلیدی

گل قرمز، بوکسیت، قلیاییت بالا، استحصال فلزات

مقدمه

گل قرمز محصول فرعی کارخانجات استخراج آلومینیوم از بوکسیت است که طی فرآیند بایر تولید می‌گردد. این ماده دارای ترکیب اکسیدهای آهن، آلومینیوم، تیتانیوم، سدیم، کلسیم و همچنین سیلیس است که رنگ قرمز آن به خاطر اکسیدهای آهن می‌باشد. اندازه ذرات آن کوچکتر از ۱۰ میکرون بوده و شامل کانی‌های رسی، هماتیت، کوارتز، سودالیت و کانی‌های فرعی دیگر (برحسب منشا بوکسیت) می‌باشد. به ازای هر تن آلومینای (Al_2O_3) استخراج‌شده از بوکسیت حدود ۲ تن گل قرمز بدست می‌آید. به عبارت دقیق‌تر، میزان گل قرمز تولیدی ۱/۷۵ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم Al_2O_3 و یا ۳/۵ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم آلومینیوم می‌باشد. بنابراین، هر سال ۹۰ میلیون گل قرمز در جهان تولید می‌گردد [1]. گل قرمز دارای pH بین ۱۰ تا ۱۲ می‌باشد که مقدار آن بستگی به منشا و ترکیب کانی‌شناسی بوکسیت بکار رفته دارد و براساس کانی‌های همراه تا حدود ۱۲/۵ هم ممکن است برسد و به خاطر داشتن عناصر سمی و خورندگی شدید می‌تواند محیط‌زیست را به شدت آلوده کند [1].

گل قرمز حاصل از تصفیه فرآیند بایر برای نگهداری به محل‌های روباز و بزرگی موسوم به دریاچه‌های گل منتقل می‌شوند. در این دریاچه‌ها، گل ته‌نشین شده و آب در سطح جمع می‌شود. پساب تولید شده، تصفیه و مجدداً مصرف می‌شود. این پسماند غالباً در مکانی به مساحت ۴۵ تا ۷۰۰ هکتار و عمق یک تا شش متر ذخیره می‌شوند [2]. برخی مواقع برای جلوگیری از نفوذ آب‌های قلیایی به آبهای زیرزمینی، گل قرمز را در پشت دایک‌های محافظ و زمین‌های دارای لایهٔ رسی انباشته می‌کنند [3].

گل قرمز عموما توسط لندفیل و گاهی نیز با ریخته‌شدن در اقیانوس، دفع می‌شود. سد باطله، می‌تواند باعث آلودگی خاک و آبهای زیرزمینی از طریق نفوذ باران شود. هم‌چنین گل قرمز خشک شده می‌تواند توسط باد حمل شده و باعث آسیب‌های زیست‌محیطی ریزگردها در محیط اطراف شود [4]. میزان ریزگرد تولید شده ۱۰۰ گرم به ازای هر کیلو Al_2O_3 و یا ۲۰۰ گرم به ازای هر کیلوگرم آلومینیوم می باشد [2].

هدف این مقاله بررسی عوامل و مخاطرات زیست‌محیطی گل قرمز بویژه تاثیر قلیاییت بالای آن در آلایندگی شدید محیط زیست می‌باشد. گرچه تاکنون روش‌های زیادی برای خنثی‌سازی گل قرمز در جهان صورت گرفته است. که ساده‌ترین آن خنثی‌سازی گل قرمز توسط آب مقطر می‌باشد، اما این روش‌ها در مناطق کم آب و خشک مانند کشور ایران، زیاد کارآمد نمی باشند. در این مطالعه، خنثی‌سازی گل قرمز توسط روشهای فرآوری استحصال عناصر صورت گرفت تا به دلیل اقتصادی شدن استفاده از گل قرمز، آثار نامطلوب زیست محیطی گل قرمز نیز رفع شود.

مواد و روش‌ها

به منظور تعیین درصد عناصر و کانی‌های تشکیل‌دهنده، چندین نمونه (مقدار ۵۰۰ گرم) گل‌قرمز از سد باطله برداشت و برای انجام آنالیزها و آزمایشات آماده‌سازی گردید. بدین منظور ابتدا نمونه به مدت ۳۶ ساعت در آون در دمای ^{o}C ۱۰۵ قرار داده شد. نمونه پس از خشک‌شدن به حالت سخت و متراکم درآمد. بنابراین، برای انجام بقیه مراحل آزمایش تا اندازه میکرومتر خرد گردید. سپس با روش تقسیم چهارقسمتی، چهار نمونه ۱۰۰ گرمی جدا و برای

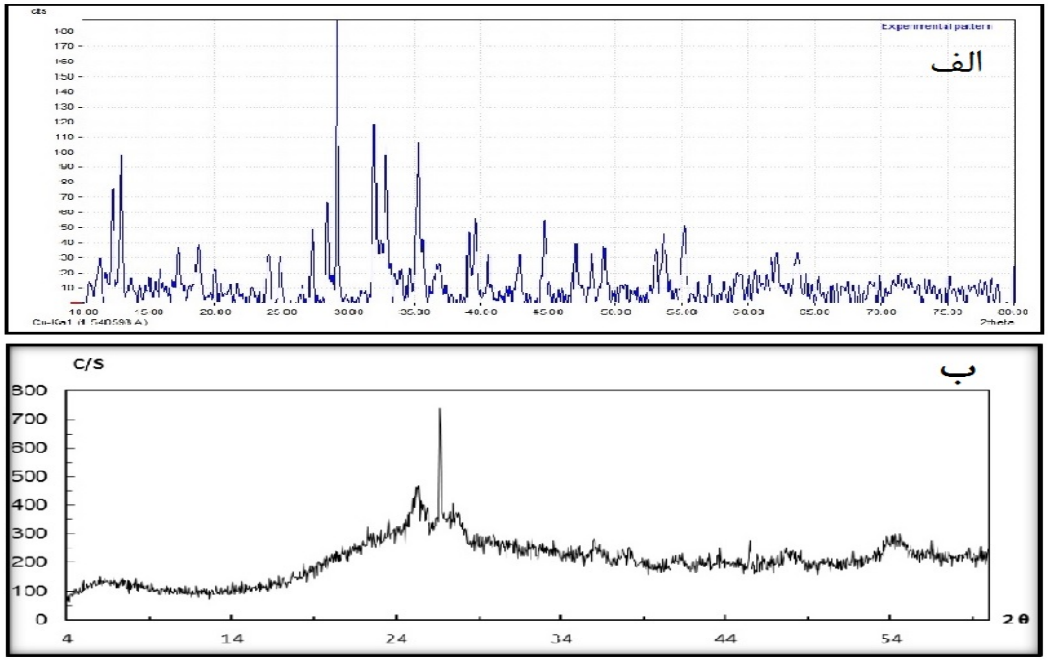
آنالیزهای XRD، XRF، و ICP و همچنین آزمایش خنثی‌سازی تهیه شد.

به منظور جدا سازی و استحصال فلزات موجود در گل قرمز (Fe- Al) آزمایش اسیدشویی گل قرمز با اسید کلریدریک ۶ نرمال صورت گرفت. به این منظور به میزان ۱۰۰ گرم گل قرمز با اسید رقیق شده در طی سه مرحله مخلوط شد و محلول حاوی آهن و آلومینیوم از نمونه جدا گردید نمونه بعد از انجام آزمایشات جداسازی، خشک شد و برای آنالیز XRD ارسال گردید.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز XRD نمونه گل قرمز خام و گل قرمز فرآوری شده در شکل ۱-الف و ۱- ب نشان داده شده است. کانی‌های هماتیت (Fe_2O_3)، کلسیت ($CaCO_3$)، و آناتاز (TiO_2) در نمونه خام شناسایی شدند. اما در نمونه فرآوری شده بعد از حذف سدیم، آهن و آلومینیوم، تنها سیلیس آمورف، کوارتز و آناتاز باقی مانده است. نتایج آنالیز XRF برای نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. براساس نتایج بدست آمده از آنالیزهای XRF، درصد اکسیدهای اصلی اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها، به ترتیب فراوانی عبارتند از: Fe_2O_3، CaO، Al_2O_3، SiO_2، TiO_2، Na_2O، MgO و K_2O.

وانادیوم، زیرکونیم و باریم دارای بیشترین غلظت اندازه‌گیری شده در بین عناصر فرعی نمونه هستند. عناصر کمیاب نیز در این آنالیز مشخص شدند.



شکل ۱-الف- نتایج آنالیز XRD نمونه گل قرمز خام اولیه و کانی های شاخص آن. ب-نتیجه آنالیز گل قرمز فرآوری شده

جدول ۱ ترکیبات عنصری نمونه مورد مطالعه

عناصر اصلی	درصد	عناصر فرعی	mg/kg	عناصر کمیاب	mg/kg
SiO_2	12.05	Ba	383	Ce	237
Al_2O_3	16.15	Co	69	Y	23
Na_2O	2.52	Cr	308	Rb	20
MgO	1.92	Cu	8	Nb	92
K_2O	0.33	Ni	109	Th	15
TiO_2	4.77	C	792	U	17
MnO	0.07	Pb	78		
CaO	23.66	Sr	261		
P_2O_5	0.12	V	589		
Fe_2O_3	26.69	Zr	496		
SO_3	0.06	Zn	27		
		Mo	26		

pH باطله‌های حاصل از فرآوری بوکسیت، معمولا در بازه ۱۰ تا ۱۲ متغیر است و براساس کانی‌های همراه ممکن است تا حدود ۱۲/۵ هم افزایش یابد. حضور یونهای/هیدروکسیدهای Na و Ca به علت افزودن NaOH در مراحل فرآیند بایر، باعث افزایش قلیاییت گل قرمز در بخش مایع آن و حضور هیدروکسیدها، کربنات‌ها، آلومینات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها باعث آلکالی‌شدن بخش جامد گل قرمز می‌شوند. در نتیجه به علت قلیاییت بالا و مقدار بسیار زیاد این باطله‌ها، دفن آن جزو یکی از بزرگترین مشکلات و مسائل زیست‌محیطی محسوب می‌شود. در برخی از کشورهای (پرآب) جهان (مانند اسلوونی و مجارستان)، برای کاهش قلیاییت گل قرمز، ابتدا آن را با آب می‌شویند و سپس در محل دفن باطله رها می‌کنند[5].

در این مطالعه pH نمونه اولیه در حدود ۱۰ اندازه‌گیری شد. با خنثی‌سازی توسط آب مقطر، قلیاییت نمونه موردمطالعه به حدود ۸/۳۲ رسید. در این آزمایش برای خنثی‌سازی ۱۰۰ گرم گل‌قرمز خام، حدود ۲۸ لیتر آب مقطر استفاده شد که مقدار بسیار بالایی می‌باشد. در سال حدود یک میلیون تن گل قرمز از کارخانه آلومینا جاجرم تولید می‌شود، که برای خنثی‌سازی قلیاییت این حجم وسیع از باطله‌ها، حدود ۲۸۰ میلیون متر مکعب آب مورد نیاز است.

باتوجه به آمار بارش‌های سالیانه در ایران، این میزان بارش برای پایین‌آوردن قلیاییت گل قرمز انباشته شده در سدهای باطله، کافی‌نیست. در نتیجه امکان اینکه pH باطله‌ها به صورت طبیعی (در اثر بارندگی) کاهش یابد، وجود ندارد. و تاثیرات قلیاییت باطله بر محدوده اطراف و آب‌های زیر زمینی به مراتب بالا بوده و خسارات زیست‌محیطی فراوانی به محیط اطراف وارد می‌کند. از طرفی فلزات سنگین سمی موجود در گل‌قرمز (مانند As, Cr, Mo, Se, V)، تحرک زیادی در آبهای قلیایی دارند که با شسته‌شدن باطله‌ها، توسط آب باران و نزولات جوی، فلزات سنگین سمی متحرک به لایه‌های پایین‌تر منتقل و می‌توانند باعث آلودگی لایه‌های خاک و سفره‌های آب زیرزمینی شوند. هم‌چنین خورندگی آن به علت بالابودن pH زیاد بوده و باعث آسیب به لایه‌های زیرین خاک و محیط اطراف می‌شود.

گرچه ساده‌ترین روش خنثی‌سازی گل قرمز در جهان، خنثی‌سازی آن توسط آب مقطر می‌باشد، اما این روشها زیاد کارآمد نمی‌باشند. بنابراین، جهت خنثی سازی یک میلیون تن گل قرمز تولیدی سالیانه کارخانه، نیاز به صدها میلیون لیتر آب می باشد که با توجه به شرایط آب و هوای نیمه‌خشک کشور، این روش امکان‌پذیر نمی‌باشد. در این مطالعه، خنثی‌سازی گل قرمز طی روشهای فرآوری استحصال عناصر صورت گرفت تا همزمان به دلیل اقتصادی‌شدن استفاده از گل قرمز، آثار نامطلوب زیست محیطی گل قرمز نیز رفع شود. با توجه به این مورددر این مطالعه سعی بر این شد که با انجام آزمایشات، فلزات با ارزش از گل قرمز استحصال و در نتیجه با حذف این عناصر و سدیم موجود در آن، علاوه بر صرفه اقتصادی، مشکل قلیاییت گل قرمز نیز تا حدود زیادی رفع شود.

زمینه/بستر معدنی غالب گل‌قرمز شامل اکسیدهای آهن، آلومینوسیلیکات‌های Na(Ca)، اکسیدهای Ti(Fe)، ناتریت (Na_2CO_3)، کلسیت ($CaCO_3$) و NaOH می‌باشد [6] واکنش اصلی که در فرایند بایر رخ میدهد عبارت است از:

$$2NaOH + Al_2O_2.3H_2O \longrightarrow Na_2O.Al_2O_3 + 4H_2O + \text{Red Mud}$$

که قلیاییت فاز مایع گل قرمز در اثر افزودن NaOH و قلیاییت فاز جامد به علت وجود هیدروکسیدها، کربنات‌ها، آلومینات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها ایجاد می‌شود [6]:

$$Na_2O + H_2O \rightleftharpoons 2NaOH;\ NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

در طی فرایند بایر کانیهای فرعی مانند سودالیت از واکنش سدیم هیدروکسید با کانی‌های گیبسیت (Al2O3,3H2O)، بوهمیت (Al2O3, H2O)، کائولینیت (Al2Si2O5(OH)2) حاصل می‌شود. واکنش سودالیت با آب باعث ۸ برابر شدن غلظت یون سدیم و ۶ برابرشدن هیدروکسید آلومینیوم در باطله می‌شود.

$$Na_6[Al_6Si_6O_{24}].\ _2NaOH + 24H_2O \rightleftharpoons 8Na^+ + 8OH^- + 6Al(OH)_3 + 6H_4SiO_4$$
$$Na_6[Al_6Si_6O_{24}].\ 2CaCO_3 + 26H_2O \rightleftharpoons 6Na^+ + 2Ca^+ + 8OH^- + 2HCO_3^- + 6Al(OH)_3 + 6H_4SiO_4$$

با توجه به اینکه سودالیت شامل مقدار قابل توجهی NaOH است لازم است که سود موجود در آن تا حد امکان به وسیله‌ی محلول آهک بازیابی شود. به این ترتیب یون کلسیم نیز در باطله، آزاد می‌گردد.

$$Ca_4Al_2(OH)_{12}.CO_3.6H_2O + 7H_2O \rightleftharpoons 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_3(aq) + HCO_3^- + 7OH^- + 6H_2O$$
$$Ca_3Al_2[(OH)_{12-4n}](SiO4)_n(s) + H_2O \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2Al(OH)_3 + 6OH^-$$
$$Na_2CO_3.\ 10H_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + HCO^- + OH^- + 10H_2O$$
$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2CO_3$$

اثرات زیست‌محیطی ناشی از پسماندهای قلیایی می‌توانند در محل، شدید[7] و طولانی مدت[8] باشند، و همچنین بر محیط خشکی و آبی تاثیر بگذارند. این تاثیرات می‌توانند چه به صورت رهاسازی آنها و چه به صورت استفاده مجدد از آنها (مثلا در ساخت آجر) باشد. این اثرات می‌توانند به دو بخش تقسیم شوند: الف) تاثیرات تصادفی حاد و کوتاه‌مدت به علت نقص در مخازن جمع‌آوری باشد (مانند حادثه آجکا مجارستان که باعث آزادشدن یک میلیون مترمکعب گل قرمز شد که حدود ۴۰ کیلومتر مربع زمین‌های کشاورزی و شهری را مغروق و باعث کشته‌شدن ده‌ها نفر گردید) [9]. ب) مشکلات مزمن در ارتباط با مدیریت نادرست باطله (برای مثال عدم کنترل گردوغبار و پساب) [10].

پساب‌های گل‌قرمز با قلیاییت بسیار بالا در صورت نفوذ به لایه‌های آب زیرزمینی، باعث بالارفتن pH آب، افزایش اکسیژن‌خواهی شیمیایی و کاهش اکسیژن در ستون آب زیرزمینی شده و منجر به افزایش غلظت سولفات، شوری و افزایش مقادیر فلزات سنگین در محیط می‌گردند [11]. علاوه بر عناصر اصلی گل‌قرمز، فلزات کمیاب در آن وجود دارد که در pH بالا قابل حل هستند و چون به شکل اکسی-آنیون‌ها (مثل As, Cr, Mo, Se و V) هستند، بسیار متحرک بوده و به سختی جذب خاک و رسوبات می‌شوند[5].

وجود گل‌قرمز در محیط باعث می‌شود تا هیچ گیاهی در چندین کیلومتری مخازن سد باطله رشد نکند. براساس تحقیقات انجام شده توسط رویترز و همکاران (۲۰۱۱)، سدیم به عنوان عامل اصلی محدودکردن رشد گیاهان مشخص شده است. در یک تحقیق، اثرات سمی گل قرمز در گیاهان نشان داده شده است، برای مثال آسیب‌های کروموزومی در برگ‌ها و سلول‌های ریشه‌ای گیاهان، جلوگیری از رشد ریشه‌ها به علت حضور وانادات در غلظت بالا[12].

بنابر آنالیزهای انجام‌گرفته بر روی نمونه‌های گل قرمز بوکسیتی، عناصر کمیابی در گل قرمز مشاهده می شود که دارای تشعشعات رادیواکتیو می‌باشند. براساس این آنالیزها مقدار این عناصر از حد معمول بیشتر بوده در نتیجه می‌توان گفت که گل قرمز دارای تشعشعات خطرناک رادیواکتیو بیشتر از حد مجاز(۵۰Bq/kg) [13]، می‌باشند.

نتیجه‌گیری

گرچه ساده‌ترین روش خنثی‌سازی گل قرمز در جهان، خنثی‌سازی آن توسط آب می‌باشد، اما این روش در مناطق با آب وهوای خشک مانند ایران زیاد کارآمد نمی‌باشد. درنتیجه در این مطالعه، خنثی‌سازی گل قرمز طی روشهای فرآوری استحصال عناصر و فلزات با ارزش صورت گرفت تا همزمان به دلیل اقتصادی‌شدن استفاده از گل قرمز، آثار نامطلوب زیست‌محیطی گل قرمز (مانند قلیاییت) کاهش یابد.

بر اساس نتایج بدست‌آمده، کانی‌های شناسایی‌شده در نمونه عبارتند از: هماتیت (Fe_2O_3)، کلسیت ($CaCO_3$) و آناتاز (TiO_2). درصد اکسیدهای اصلی اندازه‌گیری شده در نمونه، به ترتیب فراوانی عبارتند از:Fe_2O_3 ، CaO، Al_2O_3، SiO_2، TiO_2 ، Na_2O ، MgO و K_2O.

در این مطالعه pH نمونه اولیه در حدود ۱۰ اندازه‌گیری شد. با انجام آزمایش خنثی‌سازی توسط آب مقطر، قلیاییت نمونه موردمطالعه به حدود ۸/۳۲ رسید.

بررسی اقلیمی منطقه‌ای نشان می‌دهد که امکان کاهش pH باطله کارخانه به صورت طبیعی وجود ندارد و نفوذ آب باران به سد باطله باعث شسته‌شدن فلزات سنگین شده و در نتیجه رواناب قلیایی با غلظت بالای فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی منطقه وارد می‌شود.

منابع و مراجع

[1]- ZHANG Pei-Xin, YAN Jia-Qiang. - Infrared Spectra of Crystallization of Glasses Using Red Mud as Raw Materials. JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS. 2000.

[2]- Environmental Protection Agency, batan eec guidance, not for the extraction of alumina 1996.

[3]- Internet. "www.wold-Aluminum.org"

[4]- Ki-hyuk Lim, Byung-hyun Shon. 2008 - Metal components (Fe,Al, and Ti) recovery from red mud by sulfuric acid leaching assisted with Ultrasonic waves. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. Volume 5, Issue 2, February 2015.

[5]- Radmila Milačič, Tea Zuliani, Janez Ščančar. 2012 - Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. Science of the Total Environment 426 (2012) 359–365.

[6]- Grafe,M. Power,G. Klaubor,C. 2011 - Bauxite residue issue: III. Alkalinity and associated chemistry. Hydrometallurgy 108, 60-79

[7]- Ruyters,S. Mertens,J. Vassilieva,E. Dehandschutter,B. Poffijn,A. Smolders,E. 2011 - The red mud accident in Ajka(Hungery): plant toxicity and trace metal bioavailabilty in red mud contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 45, 1616-1622.

[8]- Mayes, W.M., Younger, P.L., 2006 - Buffering of alkaline steel slag leachate across a natural wetland. Environ. Sci. Technol. 40, 1237e1243.

[9]- Adam, J., Banvolgyi, G., Dura, G., Grenerczy, G., Gubek, N., Gutper, I., Simon, G., Szegfalvi, Z., Szekacs, A., Szepvolgyi, J., 2011 - In: Javor, B., Hargitai, M. (Eds.), The Kolont_ar Report. Causes and Lessons from the Red Mud Disaster, p. 156.

[10]- Burke, I.T., Mortimer, R.J.G., Palaniyandi, S., Whittleston, R.A., Lockwood, C.L.,Ashley, D.J., Stewart, D.I., 2012b - Biogeochemical reduction processes in a hyper-alkaline leachate affected soil profile. Geomicrobiol. J. 29, 769e779.

[11]- Mayes, W.M., Younger, P.L., 2006 - Buffering of alkaline steel slag leachate across a natural wetland. Environ. Sci. Technol. 40, 1237e1243.

[12]- Mi_sík, M., Burke, I.T., Reismüller, M., Pichler, C., Rainer, B., Mi_síkov_a, K., Mayes,W.M., Knasmueller, S., 2014 - Red mud a byproduct of aluminum production contains soluble vanadium that causes genotoxic and cytotoxic effects in higher plants. Sci. Total Environ. 493, 883e890.

[13]- Yang, Qu. Lian,B. 2013 - Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10. Bioresource Technology 136 (2013)16–23.