

مدل سازی ریاضی فرآیندهای اکسایش پیریت و کالکوپیریت و انتشار آلودگی در باطله های فرآوری معدن مس سرچشمه

سجاد جان نثار ملکوتی^{۱*}، فرامرز دولتی ارده جانی^۲، سید ضیاء الدین شفائی^۳، محمد نوع پرست^۴

۱- دپارتمان مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران s.jannesar@srbiau.ac.ir

۲، ۳ و ۴- استاد دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران

(دریافت ۱۰ اردیبهشت ۹۳، ۱۵ شهریور ۹۳)

چکیده

عملیات فرآوری مواد معدنی در معدن مس سرچشمه مقادیر زیادی باطله حاوی کانی های سولفیدی از جمله پیریت و کالکوپیریت تولید کرده است. به منظور ارزیابی و فهم فرآیندهای اکسایش پیریت و کالکوپیریت، تولید زهاب اسیدی معدن و همچنین انتشار محصولات اکسایشی ابتدا خصوصیات ژئوشیمیایی و کانی شناسی این باطله ها مورد ارزیابی واقع شدند. ۵ ترانسه قائم A، B، C، D و E تا عمق ۴/۲ متری برای تسهیل نمونه برداری در باطله ها حفر شدند. ۷۰ نمونه جامد با فواصل ۰/۳ متری از باطله ها تهیه و برای اندازه گیری میزان پیریت و کالکوپیریت باقیمانده تجزیه شدند. پیریت به عنوان کانی سولفیدی اصلی با مقدار اولیه ۶-۴٪ در تولید زهاب اسیدی معدن انباشتگاه باطله تعیین شد. همچنین، پائین ترین مقادیر pH در پروفیل های A، B، C، D و E به ترتیب ۲/۹، ۳، ۳، ۳، ۳ و ۳ تعیین گردید. ناحیه اکسیده در انباشتگاه باطله در ۵ پروفیل مذکور در اعماق بین ۲-۱/۸ متری مشخص شد. در این مقاله مدلی عددی به روش حجم های محدود برای شبیه سازی فرآیندهای اکسایش سولفیدها، تولید زهاب و انتقال محصولات اکسایش بر مبنای مفهوم هسته کوچک شونده و در غالب نرم افزار PHOENICS ارائه شد. در این مدل، نفوذ مولکولی به عنوان پدیده غالب برای تأمین اکسیژن در فضای خالی باطله ها، لحاظ شد. در مدل ارائه شده نقش باکتری های تیوباسیلوس فروکسیدان در فرآیندهای اکسایش و لیچینگ سولفیدها در نظر گرفته شده است. مقایسه داده های صحرایی با نتایج مدل سازی اکسایش پیریت و کالکوپیریت تطابق مناسبی را نشان دادند. ضمن اینکه فرآیند پوشش گذاری روی باطله ها به عنوان یک سناریوی بازسازی در کاهش آلاینده های حاصل از اکسایش سولفیدها به ویژه پیریت با محدود کردن نفوذ اکسیژن و بارش های جوی در باطله ها در زمان های آینده مدل سازی شد. نتایج این مرحله از مدل سازی نشان می دهد که اگر چه حذف نفوذ اکسیژن سبب محدود کردن فرآیندهای اکسایش می گردد ولی انتشار محصولات اکسایش برای مدت زمان طولانی ادامه پیدا می کند. مطالعات ژئوشیمیایی و انجام مدل سازی، اطلاعات مناسبی را به منظور بازسازی انباشتگاه باطله های فرآوری قدیمی معدن مس سرچشمه ارائه می دهد.

کلمات کلیدی

انباشتگاه قدیمی باطله، مطالعات ژئوشیمیایی و کانی شناسی، پیریت و کالکوپیریت باقیمانده، نرم افزار PHOENICS، سناریو پوشش گذاری باطله ها، بازسازی منطقه.

۱- مقدمه

کانسار مس سرچشمه در زمره ۴ معدن مس بزرگ جهان که ذخیره آن بالغ بر ۱ میلیارد تن مس با عیار ۰/۹٪ و مولیبدن با عیار ۰/۰۳٪ می باشد [۱-۲]. در اثر فعالیت‌های معدن‌کاری و فرآوری مواد معدنی معمولاً دپها و سدهای باطله کم عیار به منظور انباشت باطله و بازیابی آب ایجاد می‌شوند که ممکن است مشکلات زیست محیطی متعددی را ایجاد نماید [۳]. سدهای باطله حاوی کانی‌های سولفیدی و اکسیدهای سولفید و کالکوپیریت در معرض رطوبت و اکسیژن هوا قرار می‌گیرند، به سرعت اکسید شده و زهاب اسیدی معدن^۱ تولید می‌شود. نرخ اکسایش پیریت و کالکوپیریت، به در دسترس بودن رطوبت، اکسیژن در خلل و فرج ذرات باطله و پایین بودن مقدار pH باطله‌ها بستگی دارد [۴]. البته لازم به ذکر است که نرخ اکسایش پیریت چندین برابر از کالکوپیریت بیشتر است؛ زیرا کالکوپیریت مقاومت بیشتری نسبت به اکسایش از خود نشان می‌دهد [۵].

از جمله اهداف این تحقیق عبارتند از: مطالعات ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی در سد باطله معدن مس سرچشمه به عنوان بزرگترین معادن تولید کننده مس و مولیبدن کشور، بررسی اکسایش همزمان کانی‌های پیریت و کالکوپیریت، توسعه مدل حجم‌های عددی محدود به منظور شبیه‌سازی اکسایش پیریت و کالکوپیریت و انتقال محصولات اکسایش و کنترل اکسایش پیریت با نفوذ اکسیژن [۶ و ۷].

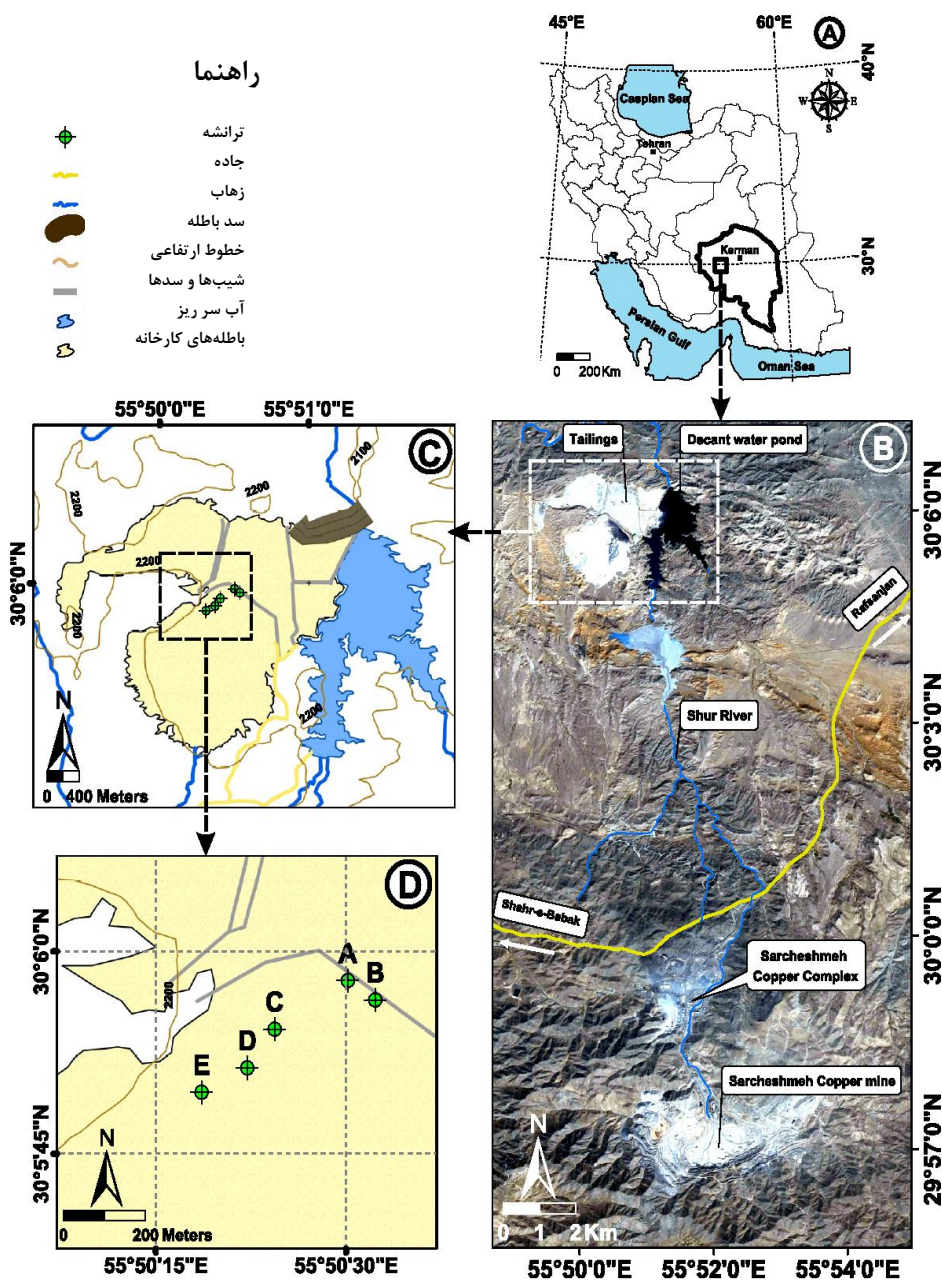
به منظور دستیابی به اهداف فوق از نرم‌افزار PHOENICS که یک نرم‌افزار تجاری چند منظوره دینامیک سیالات محاسباتی^۲ بوده که با روش عددی حجم‌های محدود کار می‌کند، استفاده شد [۷]. این نرم افزار برای شبیه‌سازی جریان سیال، انتقال حرارت، انتقال جرم و واکنش‌های شیمیایی مربوطه و همچنین برای تحلیل تنش در جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. به کمک این نرم افزار می‌توان بسیاری از مسائل مهندسی، زیست محیطی و علوم ساختمانی مانند تهویه مطبوع و گرمایش، گسترش آتش، کنترل آلودگی، الکترونیک، صنایع انرژی هسته‌ای و صنعت نفت را شبیه‌سازی نمود [۱۰]. در این مقاله، به منظور حل معادلات اساسی اکسید شدن پیریت، نفوذ اکسیژن و انتقال آلاینده‌های تولید شده از طریق باطله‌های فرآوری مس، از نرم افزار PHOENICS استفاده شد.

۲- منطقه مورد مطالعه

کانسار مس پورفیری سرچشمه متعلق به کمربند آتشفشانی مرکزی ایران (CIVB^۳)، در استان کرمان و در طول جغرافیایی ۵۵° و ۵۳° شرقی و عرض جغرافیایی ۵۸° و ۲۹° شمالی و در ارتفاع ۲۶۰۰ متری از سطح دریا واقع شده است. این معدن در ۱۶۰ کیلومتری جنوب غرب کرمان و ۵۰ کیلومتری جنوب غرب رفسنجان قرار دارد. موقعیت جغرافیایی کانسار مس سرچشمه در شکل ۱ نشان داده شده است. شیب توپوگرافی شدید منطقه و نزولات جوی فراوان سبب فرسایش شدید و ایجاد دره‌های عمیق شده که خود بر شدت عوارض توپوگرافی می‌افزاید [۱۰]. محدوده باطله‌ها با میانگین ارتفاع ۲۲۰۰ متر از سطح دریا و ۴۰۰ متر پایین‌تر از ارتفاع کارخانه در منطقه قرار دارد (شکل ۱). عملیات فرآوری مواد معدنی در معدن مس سرچشمه بیش از ۲۴ میلیون تن باطله تغلیظ را در منطقه تولید می‌نماید. باطله‌های انباشت شده قدیمی در سد باطله مورد مطالعه، حدود ۱۲ متر ارتفاع و مساحتی حدود ۴ کیلومتر مربع را در سال ۱۳۹۱ به خود اختصاص داده است. دلیل نمونه‌برداری از قدیمی‌ترین انباشتگاه باطله به خاطر رخ دادن حداکثر اکسایش کانی‌های سولفیدی می‌باشد.

۳- مواد و روش‌ها

به منظور بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی مواد تشکیل دهنده باطله‌های فرآوری در محل انباشت آنها، بررسی فرایندهای اکسایش پیریت و کالکوپیریت و همچنین به منظور بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی عناصر و تحرک آنها نمونه‌برداری از باطله‌ها انجام شد. در این تحقیق، ۷۰ نمونه جامد هر کدام به وزن تقریبی ۲ کیلوگرم با فواصل عمقی ۰/۳ متر از ۵ ترانشه حفر شده در باطله‌های قدیمی برداشت شد (ترانشه‌های A, B, C, D و E در شکل ۱). به منظور جلوگیری از اختلاط، نمونه‌ها به طور جداگانه در پاکت‌های پلاستیکی مخصوص قرار داده شدند. هر ترانشه حدود ۴/۲۰ متر عمق داشت. تمامی نمونه‌ها ابتدا در دمای اتاق خشک و سپس در آزمایشگاه فرآوری معدن مس سرچشمه در فراکسیون‌های ابعادی ۴۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۷۰، ۲۰۰، ۲۷۰، ۳۲۵، ۴۰۰ و ۴۰۰- مش، تجزیه سرندي شدند. نمونه‌های خشک شده در دو بخش مجزا برای انجام مطالعات کانی‌شناسی و تجزیه ژئوشیمیایی تقسیم شدند.



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و نقشه ناحیه معدنی سرچشمه و موقیت نقاط نمونه برداری در باطله های فرآوری.

۳-۱- آنالیز کانی شناسی

مطالعات کانی شناسی در ابتدا به منظور تعیین مشخصات کیفی فرآیند اکسایش پیریت و کالکوپیریت در اعماق مختلف باطله ها انجام شد. در این مطالعات، فراکسیون تقریبی باطله ها ۲۰۰ مش انتخاب شده و سپس با رزین اپوکسی تثبیت و مقاطع صیقلی استاندارد در آزمایشگاه پابلوت مجتمع مس سرچشمه تهیه گردید. میکروسکوپ نوری به منظور تعیین کمی فرآیند اکسایش باطله ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲- آنالیز ICP نمونه های سد باطله

فراکسیون های ابعادی کمتر از ۲۰۰ مش در یک آسیای آگات پودر و سپس در اسید حل شدند. محلول های آماده شده توسط ICP-MS^۴ برای تعیین غلظت های ۶۱ عنصر در آزمایشگاه شرکت Lab West استرالیا تجزیه شدند.

۳-۳- آنالیزهای XRD و XRF نمونه های سد باطله

نمونه های جامد باطله با استفاده از روش های XRD و XRF مورد تجزیه واقع شدند. نمونه ها ابتدا با استفاده از آسیای

آگات تا ابعاد ۵۰ مش خرد شدند. نتایج روش XRD نشان داد که در نمونه‌ها کانی‌های کوارتز به میزان ۳۲٪، موسکوویت-ایلیت، ۱۷٪، کلریت، ۱۵٪، اورتوکلاز، ۱۰٪ و پیریت، ۸٪ که به عنوان کانی‌های اصلی نمونه بودند. نتایج آنالیز XRF نشان داد که نمونه مورد بررسی شامل: SiO_2 : ۶۲/۴، Al_2O_3 : ۱۶/۷، SO_3 : ۵/۳، K_2O : ۲/۹۵، MgO : ۲/۹ و Na_2O : ۵/۳. SiO_2 و Al_2O_3 به عنوان فازهای اکسیده اصلی در نمونه‌های باطله معدن مس سرچشمه تعیین شدند [۶].

۳-۴- آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور تعیین میزان پیریت و کالکوپیریت باقیمانده

ابتدا نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در دستگاه آون با دمای 105°C قرار گرفته تا کاملاً خشک شوند [۱۱]. سپس از دستگاه سنگ‌شکن فکی برای خردایش نمونه‌ها استفاده شد. هر یک از نمونه‌های معرف آماده شده در مرحله قبل در محلولی که شامل ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ (۳۷ درصد حجمی) و ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر است ریخته، تا زمان رسیدن به حجم ۱۰ میلی‌لیتر، مخلوط حاصل حرارت داده شد. این کار به این منظور صورت می‌گیرد که سولفات‌های موجود در نمونه‌ها در اسید کلریدریک حل شوند. سپس رسوبات حل نشده با استفاده از کاغذ صافی جدا شده و آن‌ها با ۲۰ میلی‌لیتر آب شستشو داده می‌شود. در ادامه، رسوب حاصل در محلولی متشکل از ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵ درصد وزنی) و ۵۰ میلی‌لیتر آب قرار داده می‌شود تا سولفید آهن (پیریت) موجود در آن حل گردد. برای این کار مخلوط حاصل را با کمک شعله چراغ به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده تا اطمینان حاصل شود که تمامی پیریت حل شده باشد. ناخالصی‌های حل نشده بر روی کاغذ صافی با استفاده از قیف شیشه‌ای جدا می‌گردند. محلول موجود در زیر کاغذ صافی که حاوی آهن می‌باشد در بالن ژوژه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد تا با استفاده از دستگاه جذب اتمی مقدار آهن اندازه‌گیری شود. باید توجه داشت که این کار برای تمامی نمونه‌های تهیه شده از اعماق مختلف در نقاط A، B، C، D و E انجام شد. بعلاوه، به روش مشابه میزان کالکوپیریت باقیمانده در باطله‌ها تعیین شد. برای این منظور با فرآیند مشابه ابتدا مقدار مس در هر بالن اندازه‌گیری شده و از روی آن میزان کالکوپیریت باقیمانده تعیین شد. برای اندازه‌گیری‌ها از دستگاه جذب اتمی مدل AA-670 Shimadzu استفاده شد. درصدهای پیریت و کالکوپیریت مربوط به نقاط A، B، C، D و E بر اساس داده‌های برداشت شده توسط جان نثار و همکاران در سال ۲۰۱۳، محاسبه شد

[۶]

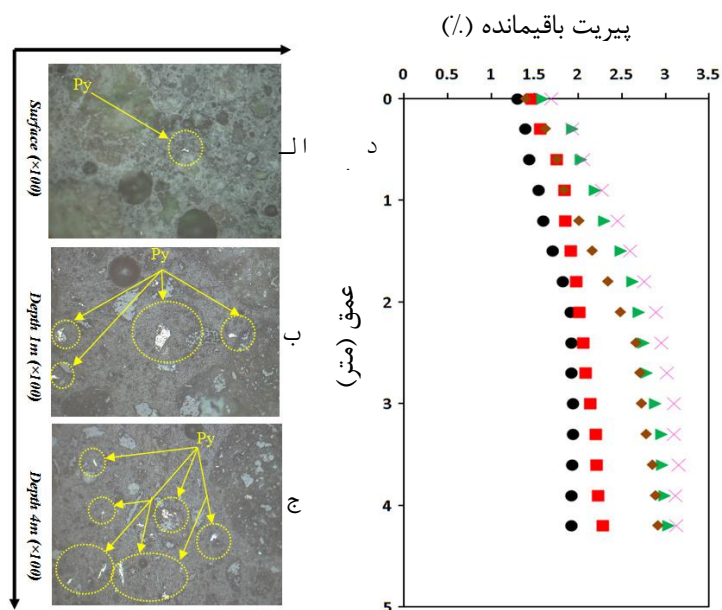
۳-۵- نتایج و بحث

۳-۵-۱- داده‌های کانی‌شناسی

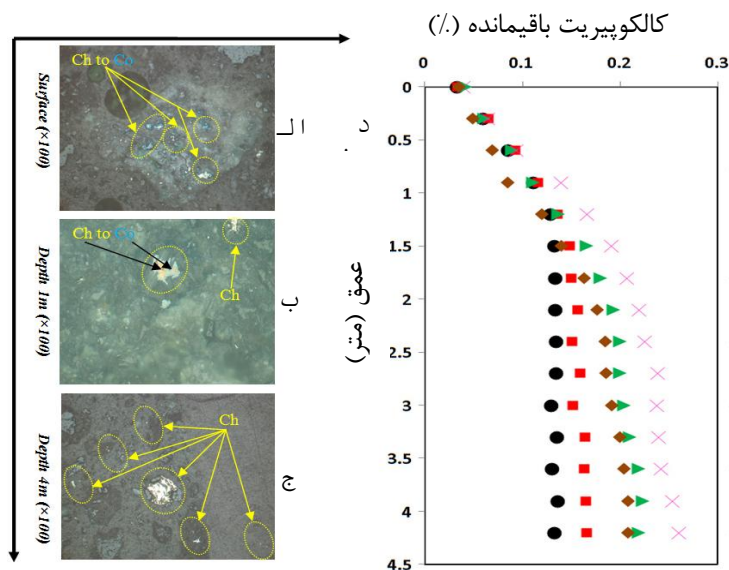
پیریت و کالکوپیریت از جمله کانی‌های سولفیدی می‌باشند که در فراکسیون‌های ابعادی مختلف ۲۰۰-۵ میکرون در باطله‌ها ملاحظه شدند. (شکل‌های ۲ و ۳) مقاطع صیقلی نمونه‌های باطله را نشان می‌دهند. در مقاطع صیقلی ملاحظه می‌گردد که میزان پیریت و کالکوپیریت در منطقه اکسیده کاهش می‌یابد. همچنین کانی‌های مذکور در منطقه غیر اکسیده به آسانی قابل مشاهده می‌باشد. اکسیژن به آسانی در منطقه اکسیده نفوذ می‌نماید و نرخ اکسایش کانی سولفیدی افزایش می‌یابد. همانطور که از شکل ۲ الف ملاحظه می‌شود، پیریت در باطله‌های سطحی به ندرت مشاهده می‌شود. مقداری کالکوپیریت در منطقه اکسیده ملاحظه می‌گردد (شکل ۳ الف). به دلیل کاهش نفوذ اکسیژن با افزایش عمق باطله‌ها، اکسایش کانی سولفیدی کاهش می‌یابد. کاهش مقدار نفوذ اکسیژن در عمق ۱ متری حاکی از اکسایش کمتر پیریت و کالکوپیریت در این منطقه می‌باشد (شکل‌های ۲ ب و ۳ ب). در عمق ۴ متری، به دلیل عدم حضور اکسیژن در باطله‌ها، پیریت و کالکوپیریت به آسانی ملاحظه می‌شوند (شکل‌های ۲ ج و ۳ ج) [۶].

۳-۵-۲- فرآیند اکسایش پیریت و کالکوپیریت

فرآیند اکسایش پیریت به عنوان منبع اصلی زهاب اسیدی در باطله‌ها مطرح است. مطالعات اخیر نشان داد که اکسایش پیریت به دلیل وجود واکنش‌های شیمیایی، بیولوژیکی و الکتروشیمیایی بسیار پیچیده می‌باشد [۱۲ و ۱۳]. چهار روش شامل واکنش معدنی/ بیوشیمیایی، الکتروشیمیایی، سینتیک واکنش و روش شبیه‌سازی کامپیوتری به منظور بررسی فرآیند اکسایش پیریت به کار می‌روند. در این مقاله از مطالعات ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی به منظور تأیید نتایج مدل‌سازی اکسایش پیریت و کالکوپیریت استفاده شد. همچنین، تعیین پیریت و کالکوپیریت باقیمانده می‌تواند اطلاعات مفیدی از واکنش‌پذیری باطله‌ها ارائه نماید [۱۴]. درصد وزنی پیریت باقیمانده (۱/۹۲۸-۱/۴۰۳)، (۲/۲۸۶-۱/۵۷۱)، (۳/۰۴-۱/۹۳۶)، (۳/۱۳۴-۱/۹۳۸) و (۲/۹۱۴-۱/۶۲۹) به ترتیب در پروفیل‌های A، B، C، D و E در سال ۲۰۱۳ توسط جان نثار و همکاران اندازه‌گیری شد [۶]. بعلاوه، کالکوپیریت باقیمانده با درصدهای وزنی (۰/۱۳۳-۰/۰۶)، (۰/۱۶۶-۰/۰۶۵)، (۰/۲۱۹-۰/۰۶۱)،



شکل ۲- مقاطع صیقلی پروفیل D در سد باطله که حاکی از کاهش میزان پیریت باقیمانده در اعماق پائین تر باطله‌ها است (الف): باطله‌ی سطحی، (ب): در عمق ۱ متری، (ج): در عمق ۴ متری، (د): تغییرات پیریت باقیمانده در باطله‌ها نسبت به عمق، Py پیریت، دایر پر (پروفیل A)، مربع پر شده (پروفیل B)، مثلث پر شده (پروفیل C)، خطوط متقاطع (پروفیل D) و لوزی پر شده (پروفیل E) [۶].



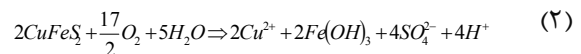
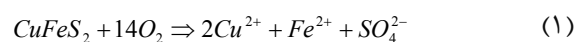
شکل ۳- مقاطع صیقلی پروفیل D در سد باطله که بیانگر کاهش میزان کالکوپیریت باقیمانده در اعماق پائین تر باطله‌ها و تبدیل شدگی است، (الف): باطله سطحی، (ب): در عمق ۱ متری، (ج): در عمق ۴ متری، (د): تغییرات پیریت باقیمانده در باطله‌ها نسبت به عمق، Py پیریت، دایر پر (پروفیل A)، مربع پر شده (پروفیل B)، مثلث پر شده (پروفیل C)، خطوط متقاطع (پروفیل D) و لوزی پر شده (پروفیل E) [۶].

D نسبت به پروفیل‌های A، B، C و E به دلیل دانه‌بندی درشت‌تر ذرات باطله و نفوذ بیشتر اکسیژن در اعماق پائین‌تر پروفیل D، بیشتر گزارش گردید. اکسایش پیریت تا عمق ۱/۵ متری پروفیل‌ها به طور خطی و پس از این عمق، این مقدار به

(۰/۰۶۵-۰/۲۶۱) و (۰/۰۴۹-۰/۲۰۸) به ترتیب در پروفیل‌های A، B، C، D و E اندازه‌گیری شد [۶]. اختلاف قابل توجهی بین میزان پیریت و کالکوپیریت باقیمانده در پروفیل‌های یاد شده ملاحظه گردید. همچنین، نرخ اکسایش پیریت در پروفیل

تدریج افزایش می‌یابد.

کالکوپیریت به عنوان یکی از مقاوم‌ترین کانی‌های سولفیدی در مقابل اکسایش می‌باشد [۱۵]. بر اساس نظر ریمیسیتید و همکاران [۱۶]، نرخ اکسایش کالکوپیریت با افزایش غلظت یون آهن سه‌ظرفیتی افزایش می‌یابد و شدت اکسایش آن نسبت به پیریت ۱-۲ مرتبه کمتر می‌باشد. در زیر سطح ایستایی، کالکوپیریت به کولیت تبدیل می‌شود [۱۷]. این فرآیند به pH محیط وابسته است و این بدان دلیل است که pH عامل کنترل تحرک مس است. مس در pHهای زیر ۵/۵ متحرک است. عامل مهم مقاومت بالای کالکوپیریت در مقابل هوازدگی به دلیل محصور شدن آن با ذرات سیلیکاته مواد باطله می‌باشد [۱۸]. مشابه اکسایش پیریت، فرآیند اکسایش کالکوپیریت در پروفیل D نسبت به سایر پروفیل‌ها شدیدتر می‌باشد. نتایج تجزیه ژئوشیمیایی کالکوپیریت باقیمانده نمونه‌ها در اعماق بالای ۱، ۱/۲، ۱/۵، ۲ و ۱/۸ متری به ترتیب در پروفیل‌های A، B، C، D و E حاکی از اکسایش کالکوپیریت در این اعماق می‌باشد. اکسایش کالکوپیریت به شدت در اعماق پائین‌تر این پروفیل‌ها، کاهش می‌یابد. اکسایش آن مطابق واکنش‌های ذیل بیان می‌گردد:

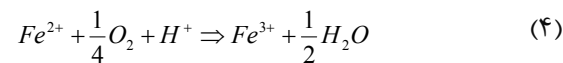
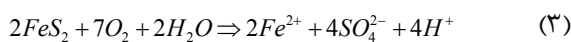


۳-۵-۳- مدل‌سازی اکسایش پیریت در محل انباشت باطله-

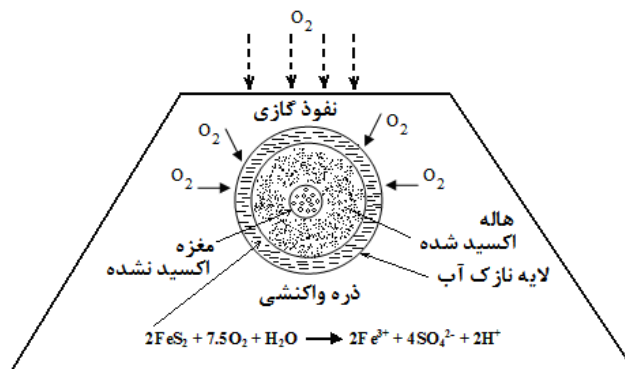
های فرآوری مس

اکسایش پیریت در محل انباشت باطله‌ها سبب تولید آلودگی

می‌گردد [۱۹]. مطابق واکنش ۳ تشکیل زهاب اسیدی معدن از اکسایش مستقیم پیریت با اکسیژن و آب حاصل شده که نتیجه آن تولید Fe^{2+} ، SO_4^{2-} و H^+ می‌باشد. آهن دو ظرفیتی که در نتیجه اکسایش پیریت آزاد می‌گردد، در مجاورت اکسیژن اکسیده شده و به آهن سه‌ظرفیتی مطابق واکنش ۴ تبدیل می‌شود. واکنش ۴ تنها مکانیزم مهم برای تولید Fe^{3+} می‌باشد. در شرایط pH پایین سرعت آن بسیار کند است. در حضور باکتری‌های تیوباسیلوس فروکسیدان سرعت این واکنش به شدت افزایش می‌یابد. در این صورت آهن سه‌ظرفیتی تولیدی نقش اساسی در اکسایش پیریت و تولید زهاب اسیدی خواهد داشت که در مدل‌سازی، باید این فرآیندها در نظر گرفته شوند.



معروف‌ترین مدلی که می‌تواند فرآیند اکسید شدن پیریت یا نرخ سستن آن را در باطله‌های سولفیدی شرح دهد، مدل مغزه انقباضی یا هسته کوچک شونده است که اولین بار به وسیله لونسپیل ارائه شده است [۲۰]. این مدل (شکل ۴) به منظور تشریح فرآیندهای اکسایش پیریت در محل انباشت باطله منطقه مورد مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. این مدل از پیش توسط محققین زیادی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱، ۱۹، ۲۱، ۲۲، ۲۳ و ۲۴].



شکل ۴- دیاگرام شماتیکی مربوط به مدل مغزه انقباضی برای توجیه اکسایش پیریت در یک ذره باطله [۱۱].

ذرات باطله صورت می‌گیرد. با توسعه اکسایش پیریت در داخل ذرات باطله، شعاع مغزه اکسید نشده کاهش یافته در نتیجه ضخامت منطقه اکسید شده افزایش می‌یابد. با فرض کروی بودن و هم اندازه بودن ذرات باطله حاوی پیریت که با لایه

همانگونه که شکل ۴ نشان می‌دهد، اکسیژن از خارج ذره و از طریق هاله اکسید شده متخلخل ذره به سمت مغزه اکسید نشده، جایی که واکنش اکسایش پیریت صورت می‌گیرد، نفوذ می‌نماید. اکسایش پیریت در سطوح دانه‌های پیریت داخل

نازکی از آب پوشانده شده‌اند، و همچنین با این فرض که اکسیژن تنها عامل اکسید کننده پیریت می‌باشد، در این صورت معادله حاکم بر اکسایش پیریت به صورت زیر می‌باشد [۱۹]:

$$\frac{d(C_1)}{dt} = \frac{4}{15} \frac{d(u)}{dt} = -KSu^n \quad (5)$$

که در آن:

K: ثابت سینتیک مرتبه اول برای مصرف پیریت

S: مساحت سطح در واحد حجم (عکس واحد طول)

u: غلظت اکسیژن در فاز گازی

d(C₁)/dt: نرخ اکسایش پیریت

در رابطه ۵، n معمولاً دارای مقداری بین صفر تا یک می‌باشد. برای بیان مناسب سینتیک مرتبه اول نسبت به غلظت اکسیژن، باید مقدار n را در غلظت‌های پایین آن، ۱ در نظر گرفت. در فشار ۰/۲۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت اکسیژن ۸/۹ مول بر متر مکعب (معادل ۲۱٪ درصد، به عنوان بخش مولی اکسیژن در هوا) است.

ثابت سینتیک مرتبه اول (K) دارای مقدار $\text{mol FeS}_2 \text{ m}^{-2} \text{ S}^{-1}$ یا $10^{-10} \times 2/1 \times 10^{-10} \text{ mol O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ S}^{-1}$ می‌باشد [۱۹]. به منظور سادگی، اندازه ذرات پیریت در ابتدا یکسان فرض شده است. پس از اینکه ذرات اکسید شدند، اندازه سطح آنها به دلیل پدیده انقباض کمتر شده و در نهایت حجم اکسیژن مصرفی با گذشت زمان کاهش می‌یابد. با استفاده از واکنش اکسایش پیریت، ضریب استوکیومتری مصرف اکسیژن به مصرف پیریت حاصل می‌شود. در فرمول‌بندی این مدل، اثرات عامل سینتیک مرتبه اول نسبت به اکسیژن و عامل نفوذ اکسیژن در عمقی از ذره حاوی پیریت که اکسایش در آن عمق صورت می‌گیرد در نظر گرفته شده است. همچنین، در این مدل فرض شده که پیریت در سراسر ذرات باطله دمپ دارای توزیع یکنواخت باشد. در این مدل، نقش باکتری‌های تیوباسیلوس فروکسیدان در اکسایش آهن دوظرفیتی لحاظ شده و از نقش آهن سه‌ظرفیتی در اکسایش پیریت صرف‌نظر شده است. مقدار مساحت سطح هر ذره حاوی پیریت (S) بین ۲۵ تا ۳۰ بر واحد طول تغییر داده شد. (S) در رابطه ۵ در هر مرحله زمانی و با کاهش مساحت سطح پیریت، سطح جدید توسط رابطه ۶ محاسبه می‌گردد [۱۹]:

$$\frac{S_t - S_{t-1}}{\Delta t} = -K/\rho \quad (6)$$

که در آن:

Δt : گام زمانی (ثانیه)

p: دانسیته مولی پیریت (mol/m^3)

S_t: مساحت ذره پیریت در گام زمانی t

S_{t-1}: مساحت ذره پیریت در گام زمانی قبلی (t-1)

معادله ۶ را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -K/\rho \quad (7)$$

۳-۵-۴- مدل نفوذ اکسیژن در باطله‌های فرآوری مس

یکی از پارامترهای کنترل کننده نرخ اکسایش پیریت در محل انباشت باطله‌های فرآوری مس، مقدار اکسیژن موجود در فضاهای خالی محل انباشت می‌باشد. نفوذ مولکولی اکسیژن مخصوصاً در فضاهای خالی باطله‌ها، مهم‌ترین مکانیزم انتقال اکسیژن می‌باشد. جریان اکسیژن به صورت گرادیان کاهش اکسیژن همراه با افزایش عمق است. فرض بر این است که مصرف اکسیژن در باطله‌ها مربوط به واکنش اکسایش پیریت و توسط جمعیت باکتری‌های اکسید کننده آهن دوظرفیتی می‌باشد. معادله نهایی برای بیان انتقال اکسیژن در باطله‌های دمپ تحت شرایط ناپایا و با لحاظ عبارت حجمی مصرف اکسیژن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\phi_a \frac{\partial}{\partial t} (u) = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - S_v \quad (8)$$

که در آن:

D_e = ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در محل انباشت باطله‌ها (مترمربع بر ثانیه)

u = غلظت اکسیژن در فاز گازی

Z = عمق (متر)

ϕ_a = تخلخل هوادار در محل انباشت باطله‌ها

S_v = عبارت حجمی مصرف اکسیژن (مول بر مترمکعب بر ثانیه)

در اثر اکسایش پیریت و اکسایش شیمیایی و بیولوژیکی آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی در منطقه‌ای از محل انباشت باطله‌ها که اکسیژن نفوذ دارد، اکسیژن مصرف می‌گردد. بنابراین با الحاق عبارت‌های مناسب برای مصرف اکسیژن به معادله ۸، رابطه کلی زیر برای انتقال اکسیژن به داخل محل انباشت باطله‌ها حاصل می‌شود [۲۵]:

$$\phi_a \frac{\partial}{\partial t} (u) = D_e \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K_{O_2} u - b^{-1} \phi_w [Fe^{2+}] u \left\{ K_1 \left(\frac{1}{H^+} \right)^2 + K_2 \right\} - \phi_w b^{-1} K_b [Fe^{2+}] u \quad (9)$$

که در آن:

ϕ_w : تخلخل آبدار در محل انباشت باطله‌ها

b: نسبت استوکیومتری مصرف شیمیایی آهن دو ظرفیتی به مصرف اکسیژن

K_{O2}: ثابت واکنش مرتبه اول برای مصرف اکسیژن (معکوس ثانیه)

b: نسبت استوکیومتری مصرف بیولوژیکی آهن دوظرفیتی به مصرف

اکسیژن

K_B : ثابت سینتیک بیولوژیکی مصرف آهن دو ظرفیتی (معکوس ثانیه)

$[Fe^{2+}]$ و $[H^+]$: غلظت‌های Fe^{2+} و H^+ (mol/m^3)

K_1 و K_2 : ثابت‌های سینتیک شیمیایی واکنش به ترتیب برابر است با $K_1=1/3 \times 10^{-1} mol^2/(m^3)^2 \cdot s$ و $K_2=1/7 \times 10^{-9} s^{-1}$ عبارت-های سوم و چهارم در سمت راست معادله ۹، به ترتیب عبارت حجمی مصرف اکسیژن در اکسایش شیمیایی و بیولوژیکی Fe^{2+} می‌باشد.

۳-۵-۵- مدل انتقال Fe^{2+} در باطله‌های فرآوری مس

آهن دو ظرفیتی حاصل از اکسایش پیریت از طریق مواد باطله تحت مکانیزم‌های پهنرفت و پراکندگی انتقال پیدا می‌کند. در منطقه‌ای که اکسیژن وجود دارد، بخشی از آهن دو ظرفیتی تولید شده به آهن سه ظرفیتی تبدیل می‌گردد. معادله دیفرانسیل حاکم بر انتقال Fe^{2+} شامل فرآیندهای انتقال فیزیکی و واکنش‌های شیمیایی به صورت زیر است:

$$\phi_w \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial z^2} - q_z \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial z} + b^1 K S u - \phi_w [Fe^{2+}] u \left\{ K_1 \left(\frac{1}{[H^+]} \right)^2 + K_2 \right\} - \phi_w K_B [Fe^{2+}] u \quad (10)$$

که در آن:

D_z : ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی (متر مربع بر ثانیه)

q_z : نرخ تخلیه (متر بر ثانیه)

b : نسبت استوکیومتری مصرف پیریت به تولید آهن دو ظرفیتی

۳-۵-۶- مدل انتقال SO_4^{2-} در دمپ باطله

فرآیند اکسایش پیریت در دمپ باطله‌های حاوی آن منجر به تولید سولفات می‌گردد. سولفات تولیدی در دمپ باطله‌ها تحت فرآیندهای فیزیکی انتقال به سمت نقاط پائین تر دمپ منتقل می‌گردد. معادله دیفرانسیل حاکم بر انتقال سولفات شامل فرآیندهای فیزیکی انتقال و واکنش‌های شیمیایی به قرار زیر است:

$$\phi_w \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 [SO_4^{2-}]}{\partial z^2} - q_z \frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial z} + \beta^{-1} K S u \quad (11)$$

که در آن:

β : نسبت استوکیومتری مصرف پیریت به تولید سولفات

۳-۵-۷- مدل انتقال H^+ در دمپ باطله

یون‌های هیدروژن تولیدی در فرآیند اکسایش پیریت منجر به کاهش pH سیستم می‌گردد. فرآیند اکسایش آهن دو ظرفیتی و تبدیل آن به آهن سه ظرفیتی مقداری از یون‌های H^+ تولیدی را مصرف می‌نماید. بعلاوه اینکه واکنش اکسایش بیولوژیکی آهن دو ظرفیتی سبب مصرف بخشی از یون‌های H^+ می‌شود. بنابر این واکنش‌های مذکور باید در معادله انتقال یون H^+ در نظر گرفته شوند. این معادله به قرار زیر است:

$$\phi_w \frac{\partial [H^+]}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 [H^+]}{\partial z^2} - q_z \frac{\partial [H^+]}{\partial z} + \gamma^{-1} K S u - \phi_w [Fe^{2+}] u \left\{ K_1 \left(\frac{1}{[H^+]} \right)^2 + K_2 \right\} - \phi_w K_B [Fe^{2+}] u \quad (12)$$

که در آن:

γ : نسبت استوکیومتری مصرف پیریت به تولید H^+ , pH

سیستم از معادله زیر حاصل می‌شود:

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (13)$$

۳-۵-۸- مدل انتقال Fe^{3+} در دمپ باطله

آهن سه ظرفیتی در باطله‌ها از اکسایش شیمیایی و بیولوژیکی آهن دو ظرفیتی حاصل می‌شود. در تحقیق حاضر، از نقش آهن سه ظرفیتی در اکسایش پیریت صرف نظر شده است. معادله انتقال آهن سه ظرفیتی به صورت زیر می‌باشد:

$$\phi_w \frac{\partial [Fe^{3+}]}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 [Fe^{3+}]}{\partial z^2} - q_z \frac{\partial [Fe^{3+}]}{\partial z} + \phi_w [Fe^{3+}] u \left\{ K_1 \left(\frac{1}{[H^+]} \right)^2 + K_2 \right\} + \phi_w K_B [Fe^{2+}] u \quad (14)$$

۳-۵-۹- مدل مفهومی انباشتگاه باطله

شکل ۵، مدل مفهومی مورد استفاده در این تحقیق به منظور توصیف کیفی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در ناحیه غیراشباع، را نشان می‌دهد. سطح فوقانی انباشتگاه در معرض اکسیژن، بارندگی و فرآیند تبخیر می‌باشد و آب به راحتی از زیر انباشتگاه زهکشی می‌گردد. پروفیل عمودی با ارتفاع ۲۰ متر به منظور شبیه‌سازی تک بعدی انباشتگاه مورد ملاحظه واقع گردید. این مدل مفهومی با این فرضیات توصیف گردید: جریان آب در شرایط پایا مدل‌سازی گردید. مدل هسته کوچک شونده اکسایش پیریت را در باطله‌ها توصیف می‌کند.

۳-۶- ابزار مدل‌سازی و داده‌های ورودی مدل

برای بررسی فرآیند اکسایش پیریت همراه باطله‌های فرآوری مس و لیچینگ آلانده‌ها، مدل‌سازی عددی به کمک نرم افزار PHOENICS نسخه ۳/۶ انجام پذیرفت. داده‌های ورودی مدل در جدول ۱ ارائه شده است. معادله دیفرانسیلی که توسط این نرم افزار حل می‌گردد به قرار زیر است [۹]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho u_j \phi - \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) = S_\phi \quad (15)$$

که در آن:

ϕ : یک متغیر

t : زمان

ρ : چگالی

u_j : مولفه سرعت در جهت x_j

Γ_ϕ : ضریب نفوذ برای متغیر ϕ

S_ϕ : نرخ تولید یا مصرف متغیر ϕ

در این مقاله پس از ارائه معادلات حاکم بر نفوذ اکسیژن در باطله‌ها، اکسایش سولفیدها و انتقال محصولات اکسایش و اعمال شرایط مرزی مناسب، معادلات مذکور توسط نرم‌افزار چند منظوره PHOENICS و با تکنیک عددی حجم‌های محدود حل شدند.

(Q1)، تعریف شوند و سپس برنامه نویسی به زبان FORTRAN در زیربرنامه GROUND نرم افزار انجام پذیرد [۲۶]. در جدول ۲ گونه های شیمیایی مختلفی که در مدل سازی در نظر گرفته شدند به همراه غلظت های اولیه و منبع آمده است.

از آنجایی که معادلات اساسی اکسایش پیریت، نفوذ اکسیژن و انتقال آلودگی حاوی عبارت های تولید و مصرف حاصل از انجام واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی می باشد که برای نرم افزار PHOENICS تعریف نشده است، بنابر این برای چنین عبارات و ترم هایی می باید ابتدا در فایل ورودی نرم افزار

جدول ۱- داده های ورودی مدل عددی.

مرجع	مقدار	مشخصه مدل / واحد
	۲۰	طول مدل (m)
	متغیر ($1/10 \times 10^{-7}$ - 5×10^{-9})	ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن (m^2/s)
	(۱/۹-۳)	مقدار اولیه پیریت در باطله ها (/)
	۲۵-۳۰	سطح پیریت به حجم باطله (m^{-1})
[۱۸]	1×10^{-9}	ثابت سینتیک مرتبه اول برای مصرف O_2 ($mol O_2 m^{-2} S^{-1}$)
[۱۸]	$(6/5-8/5) \times 10^{-10}$	ثابت سینتیک مرتبه اول برای مصرف پیریت ($mol FeS_2 m^{-2} S^{-1}$)
	۱۵ سال	مدت زمان شبیه سازی (سال)
	ناپایا	نوع شبیه سازی (بستگی زمانی مدل)
	۱۰۰۰	تعداد تکرارها
	۱۰۰	تعداد گام های زمانی
	۸۰	تعداد المان های حجمی
	متغیر با نسبت فشردگی ۱/۸۵	اندازه هر المان (m)
	۰/۴۴	مقدار متوسط بارش جوی (mm/year)
	۰/۲۵	تخلخل باطله ها
	۰/۱۵	تخلخل آبدار
	۰/۱۰	تخلخل هوادار
	$1/4 \times 10^{-8}$	نرخ نفوذ (m/s)

جدول ۲- گونه های شیمیایی مورد استفاده به همراه غلظت های اولیه و منبع

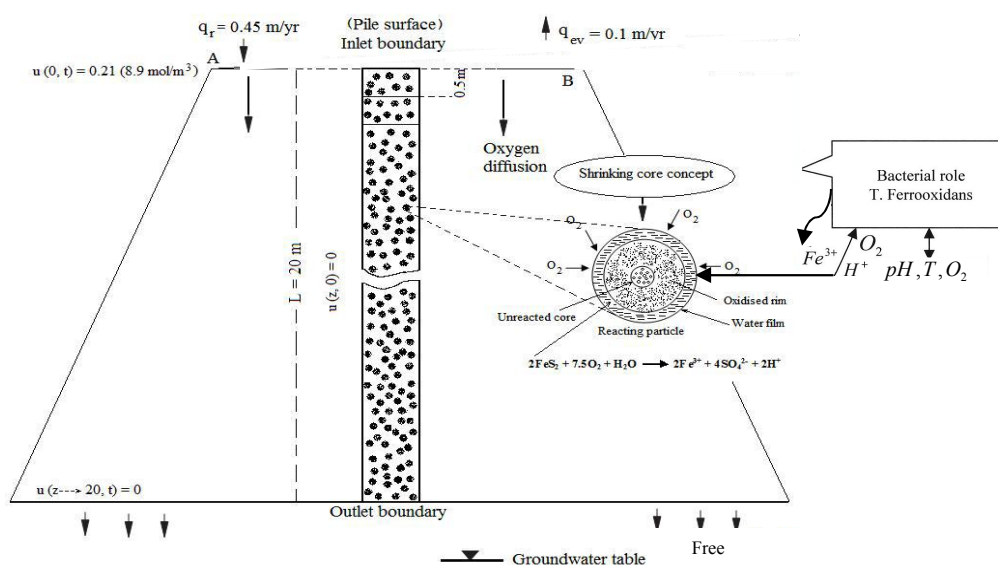
پراکندگی هیدرودینامیکی	غلظت منبع	غلظت اولیه	گونه شیمیایی	
-	-	(۱/۹-۳)	FeS ₂ (درصد)	
-	۰/۳۱ (۸/۹ mol/m ³)	۰/۰۰۲	O ₂ (بخش مولی، درصد)	
-	-	۲۸	S (1/m)	
$1/10 \times 10^{-8}$	۰	۰	mol/m ³	
$1/10 \times 10^{-8}$	۴۰	۴۰		Fe ²⁺
$1/10 \times 10^{-8}$	۰/۰۱	۰/۰۰۰۱		SO ₄ ²⁻
$1/10 \times 10^{-8}$	10^{-13}	10^{-4}		H ⁺
-	۵	۷	Fe ³⁺	
-	-	-	pH	

۳-۷- نتایج مدل سازی

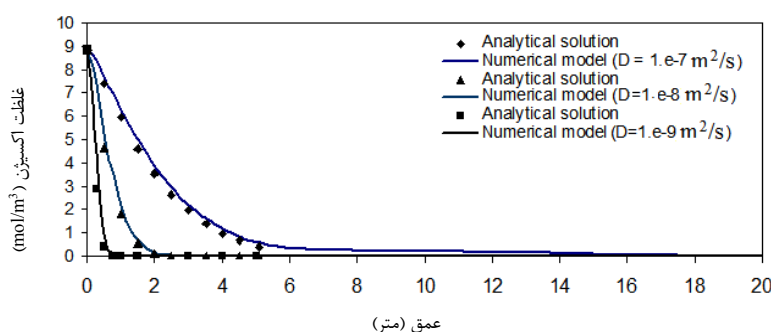
۳-۸-۱- کالیبراسیون مدل انتقال اکسیژن

اکسیژن نقش اساسی در اکسایش پیریت در باطله‌ها ایفا می‌کند. برای انجام فرآیند اکسایش پیریت در داخل باطله‌ها لازم است تا اکسیژن از طریق منافذ بسیار ریز باطله‌ها در آن‌ها نفوذ نماید. برای بررسی مکانیزم نفوذ اکسیژن، ابتدا یک مدل سازی یک بعدی انجام شد تا مدل نفوذ اکسیژن کالیبره شود. مدل متشکل از پروفیل قائم باطله‌های مس با عمق تقریبی ۲۰ متر به ۸۰ المان با اندازه‌های مختلف تقسیم گردید. برای حل عددی معادله دیفرانسیل حاکم بر نفوذ اکسیژن به داخل دمپ (معادله ۸) باید یک سری شرایط مرزی در سیستم تحت مدل-

سازی تعریف گردد. این شرایط در شکل ۵ نشان داده شده است. به منظور کالیبراسیون مدل انتقال اکسیژن، از سه ضریب نفوذ مؤثر مختلف 1×10^{-9} ، 1×10^{-8} و 1×10^{-7} متر مربع بر ثانیه استفاده شد. تغییرات غلظت اکسیژن در امتداد پروفیل انتخابی برای مدت زمان ۱ سال در شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل، بین غلظت اکسیژن مدل سازی شده به کمک روش عددی حجم‌های محدود (خطوط) و غلظت اکسیژن محاسبه شده با فرمول تحلیلی (نقاط) انطباق مناسبی مشاهده می‌گردد.



شکل ۵- مدل مفهومی تولید آلودگی در انباشتگاه معدن مس سرچشمه [اصلاح شده منبع ۷].



شکل ۶- مقایسه نتایج مدل سازی عددی (خطوط) و تحلیلی (نقاط) برای بررسی تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ و تابعی از ضریب نفوذ مؤثر، به ازای زمان ۱ سال.

ضریب نفوذ مؤثر به 1×10^{-7} متر مربع بر ثانیه، اکسیژن تا اعماق بیش‌تری در پروفیل انتخابی نفوذ می‌نماید.

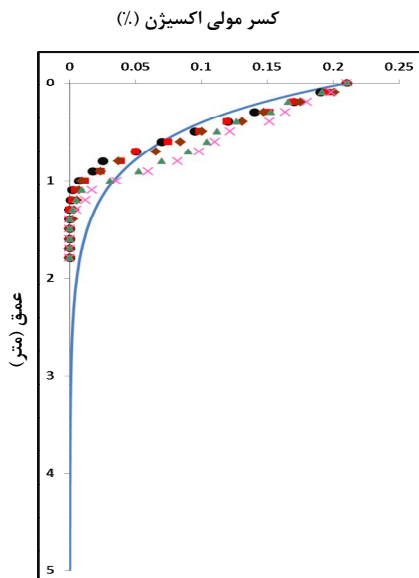
۳-۹- کالیبراسیون مدل انتقال آلودگی

برای کالیبراسیون مدل عددی انتقال آلودگی شامل مکانیزم-

به ازای مقادیر ضریب نفوذ مؤثر کوچکتر از 1×10^{-8} متر مربع بر ثانیه، اکسیژن با عمق دمپ کاهش خطی نشان داد. در این صورت، هر دو روش عددی و تحلیلی نشان دادند که اکسیژن بیش از ۲ متر در دمپ نفوذ نخواهد کرد. با بزرگ‌تر شدن

۲۶۴ گام زمانی و تعداد ۱۰۰۰ تکرار حل شد. شکل‌های ۹ و ۱۰، مقایسه داده‌های صحرایی و پیش‌بینی مدل را به ترتیب برای غلظت اکسیژن و مقدار پیریت باقی‌مانده در ذرات باطله‌ها نسبت به عمق و مدت زمان ۱۵ سال و ضریب نفوذ موثر $10^{-8} \times 10^{-8}$ متر مربع بر ثانیه نشان می‌دهد.

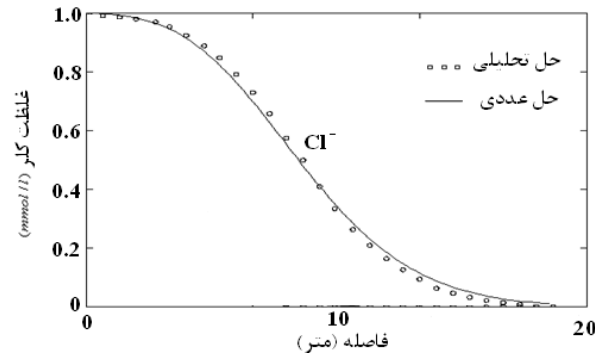
شکل ۸- مدل یک بعدی پروفیل باطله‌ها. خروجی مدل ورودی مدل



شکل ۹- مقایسه داده‌های صحرایی (نقاط) و مدل‌سازی عددی (خط) برای تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ برای مدت زمان شبیه‌سازی ۱۵ سال، ضریب نفوذ موثر برابر $10^{-8} \times 10^{-8}$ متر مربع بر ثانیه.

در این شبیه‌سازی، سطح پیریت به حجم باطله بین ۲۵ تا ۳۰ بر واحد طول تغییر داده شد. همان‌گونه که شکل ۹، نشان می‌دهد، اکسیژن به صورت خطی تا عمق ۰/۷۵ متر کاهش پیدا کرد. پائین‌تر از این عمق، غلظت اکسیژن تدریجاً کاهش پیدا کرد، بطوری که در عمق تقریبی ۳ متر مقدار اکسیژن به صفر رسید. نتایج مدل عددی (خط) برای پیریت باقی‌مانده با داده‌های صحرایی در شکل ۱۰، مقایسه شده است. پس از کالبراسیون مدل با داده‌های صحرایی تا عمق تقریبی ۴/۲۵ متر، از آن برای پیش‌بینی غلظت پیریت باقی‌مانده در اعماق بیشتر در باطله‌ها استفاده شد. نتایج مدل و داده‌های صحرایی نشان می‌دهند که نرخ اکسایش پیریت در اعماق کم دمپ تا عمق تقریبی ۱/۲۵ متری شدیداً کاهش یافت. جایی که تا این عمق غلظت اکسیژن بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان می‌دهد. به دلیل حضور کم اکسیژن در اعماق بیشتر تا عمق تقریبی ۲ متر، نرخ اکسایش پیریت تدریجاً کاهش یافت. در

های فیزیکی، از کلر به عنوان یک ماده غیرواکنشی استفاده شد. در این مدل با تعریف شرایط مرزی مناسب، تنها اجازه داده شد تا کلر به واسطه فرآیندهای فیزیکی پهنرفت و پراکندگی هیدرودینامیکی انتقال یابد. برای انجام کالبراسیون، نتایج مدل برای انتقال کلر با نتایج حاصل از روش تحلیلی [۲۷] مقایسه شد (شکل ۷). چنانچه مشهود است، نتایج مدل عددی در تطابق مناسبی با نتایج تحلیلی می‌باشند.



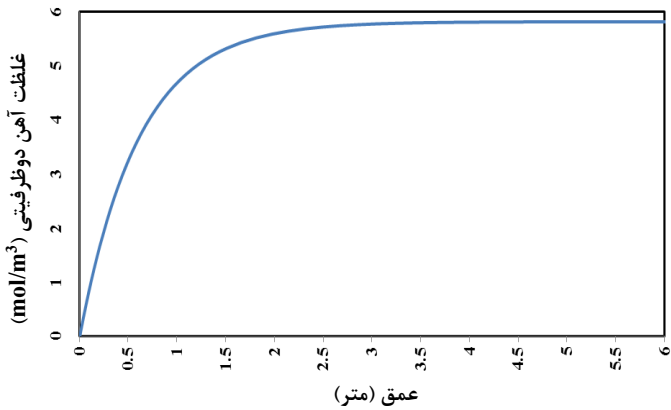
شکل ۷- مقایسه نتایج مدل‌سازی عددی (خط) و تحلیلی (نقاط) برای انتقال فیزیکی کلر شامل مکانیزم‌های پهنرفت و پراکندگی هیدرودینامیکی (سرعت جریان آب حاوی کلر $4/75 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ ، پراکندگی هیدرودینامیکی $2/4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ، مدت زمان مدل‌سازی ۵ سال).

۳-۱۰-۱- پیش‌بینی مدل

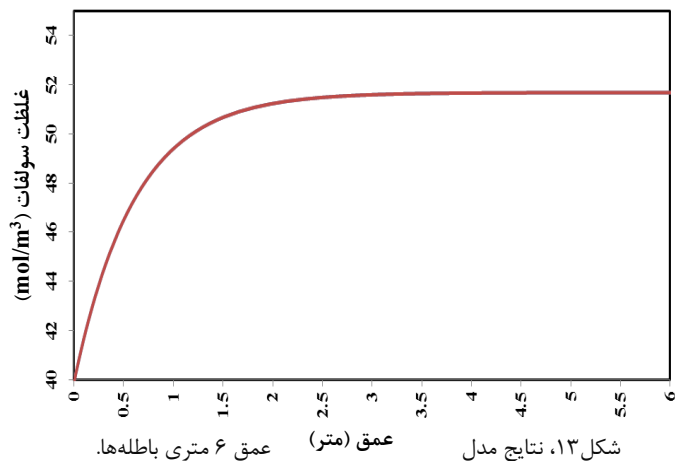
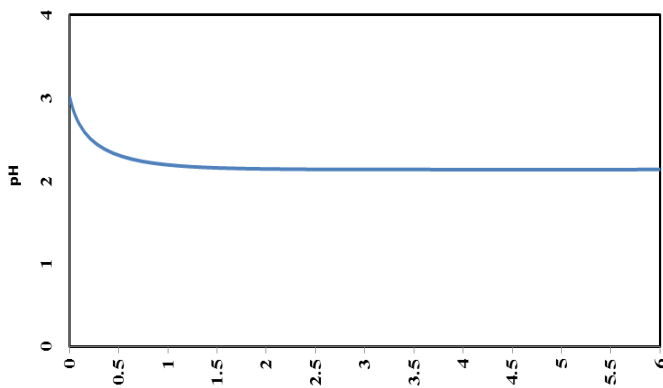
پس از اعمال شرایط مرزی و اولیه مناسب، مدل‌های اکسایش پیریت (معادله ۵)، کاهش سطح پیریت (معادله ۶)، نفوذ اکسیژن (معادله ۸) به طور هم‌زمان با مدل‌های مربوط به انتقال محصولات اکسایش پیریت شامل آهن دو ظرفیتی (معادله ۱۰)، سولفات (معادله ۱۱)، یون هیدروژن (معادله ۱۲) و آهن سه ظرفیتی (معادله ۱۴) به روش عددی حجم‌های محدود توسط نرم‌افزار PHOENICS حل شدند. برای حل عددی مدل اکسایش پیریت تنها یک شرط اولیه استفاده شد. این شرط درصد اولیه پیریت را در باطله‌ها شامل می‌گردد. این شرط در سراسر طول پروفیل باطله‌ها (مدل) اعمال گردید. برای حل مدل کاهش سطح پیریت نیز تنها یک شرط اولیه در نظر گرفته شد. برای حل معادلات انتقال محصولات اکسایش پیریت، هم شرط اولیه و هم شرط مرزی اعمال شد. مدل عددی حجم‌های محدود متشکل از پروفیل قائم باطله‌ها با عمق ۲۰ متر، به ۸۰ المان با اندازه‌های مختلف و با یک نسبت فشردگی المان‌ها به سمت سطح دمپ باطله‌ها معادل ۱/۷ تقسیم گردید (شکل ۸).

با در نظر گرفتن کلیه پارامترهای مدل (جداول ۱ و ۲)، مدل‌سازی تابع زمان با انتخاب طول مدت زمان شبیه‌سازی ۱۵ سال،

عمق ۱ متری از ۴۰ به ۴۸ مول بر متر مکعب افزایش می‌یابد. همچنین مقدار آن تا عمق ۳/۵ متری به تدریج افزایش می‌یابد. در این عمق مقدار آن به ۵۱ مول بر متر مکعب می‌رسد. در اعماق بیشتر از ۳/۵ متر غلظت آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند.



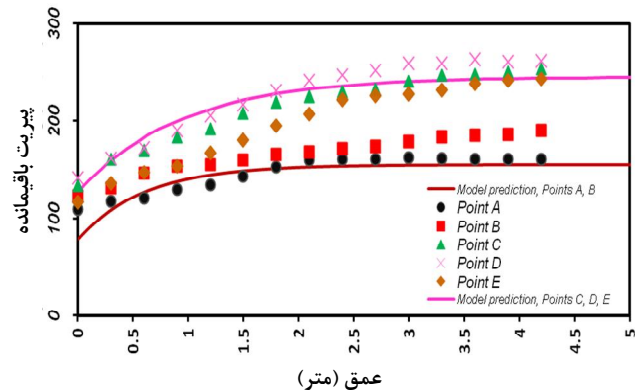
شکل ۱۰- نتایج مدل عددی برای غلظت آهن دوظرفیتی تا عمق ۶ متری انباشتگاه.



شکل ۱۱- نتایج مدل عددی برای غلظت آهن سه‌ظرفیتی

نشان می‌دهد. اکسایش شیمیایی و بیولوژیکی آهن دوظرفیتی مهم‌ترین منبع تولید آهن سه‌ظرفیتی می‌باشد. آهن سه‌ظرفیتی در اعماق کم تا عمق تقریبی ۱ متر به صورت خطی افزایش یافته و به مقدار ۰/۱۵ مول بر متر مکعب می‌رسد. از

اعماق بیشتر از ۲/۵ متر، اکسایش پیریت تقریباً متوقف می‌شود. در شکل ۱۱، نتایج مدل برای تغییرات غلظت آهن دوظرفیتی در فرآیند اکسایش پیریت تا عمق ۶ متری نشان داده شده است. این شکل نتایج شبیه‌سازی برای مدت زمان ۱۵ سال پس از آغاز اکسایش پیریت را نشان می‌دهد. از سطح انباشتگاه باطله تا عمق ۱ متری غلظت اکسیژن بالا بوده، غلظت آهن دوظرفیتی از مقدار ۰ تا ۴ مول بر متر مکعب به طور خطی افزایش می‌یابد. در محدوده ۱ تا ۴ متر، غلظت آهن دوظرفیتی به تدریج به واسطه تبدیل آهن دوظرفیتی به آهن سه‌ظرفیتی و فرآیند رقیق‌شدگی با ساز و کار انتقال فیزیکی، با نرخ کمتری افزایش می‌یابد. در اعماق بیش از ۴ متر، مقدار آهن دوظرفیتی ثابت باقی می‌ماند.



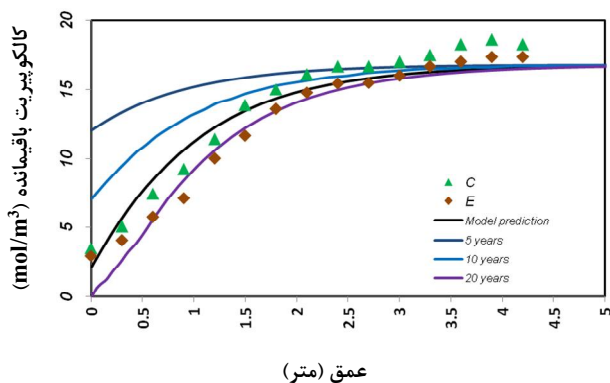
شکل ۱۲- پیش‌بینی مدل برای پیریت باقی‌مانده نسبت به عمق باطله‌ها در پنج نقطه متفاوت روی آن. در این شکل مقایسه‌ای بین پیش‌بینی مدل و داده‌های صحرایی صورت گرفته شده است (مدت زمان ۱۵ سال، $D = 1 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ تا $1 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ و مقدار اولیه پیریت بین ۱ تا ۳٪).

اگر چه در این شکل نشان داده نشده است ولی نتایج مدل-سازی نشان داد که به دلیل عدم وجود کانی‌های خنثی‌کننده اسید در فرض مدل، با استمرار اکسایش پیریت در زمان، مقدار pH کاهش می‌یابد. شکل ۱۲، نتایج مدل‌سازی عددی برای pH نسبت به عمق محل انباشت باطله‌ها را نشان می‌دهد. در این شکل پیش‌بینی مدل برای pH برای مدت زمان شبیه-سازی ۱۵ سال بدون در نظر گرفتن واکنش خنثی‌سازی ارائه شده است. پس از ۱۵ سال از فرآیند اکسایش، pH به مقدار ۲ کاهش می‌یابد و این امر به دلیل واکنش اکسیژن با پیریت در اعماق کم انباشتگاه باطله‌ها و رهایی یون‌های هیدروژن می-باشد. میزان اسیدیته به واسطه فرآیند پراکندگی و پهنرفت آب به اعماق پائین‌تر منتقل می‌گردد. شکل ۱۳، پیش‌بینی مدل را برای سولفات تولیدی نشان می‌دهد. پس از ۱۵ سال از آغاز شبیه‌سازی، غلظت سولفات به طور خطی از سطح انباشتگاه تا

برای مدت زمان شبیه سازی ۱۵ سال.

۳-۱۱- مدل سازی اکسایش کالکوپیریت

نتایج مدل عددی (خطوط) برای کالکوپیریت باقی مانده با داده های صحرایی (نقاط) در شکل ۱۶ مقایسه شده است. نتایج مدل و داده های صحرایی نشان می دهند که اکسایش کالکوپیریت نیز همانند پیریت در اعماق کم دمپ تا عمق تقریبی ۱ متری به مقدار قابل توجهی انجام شده است. به دلیل حضور کم اکسیژن در اعماق بیشتر تا عمق تقریبی ۲/۵ متر، نرخ اکسایش کالکوپیریت تدریجاً کاهش یافت. در اعماق بیشتر از ۳/۰ متر، اکسایش کالکوپیریت تقریباً متوقف می شود.

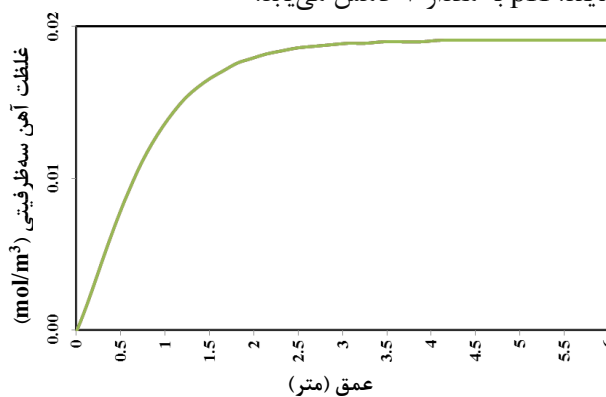


شکل ۱۶- پیش بینی مدل برای مقدار کالکوپیریت باقی مانده در ذرات باطله نسبت به عمق باطله ها در دو نقطه متفاوت روی آن. در این شکل بین پیش بینی مدل و داده های صحرایی مقایسه ای صورت گرفته است (مدت زمان ۲۰ سال، $D = 7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ و مقدار کالکوپیریت اولیه ۰/۲۲).

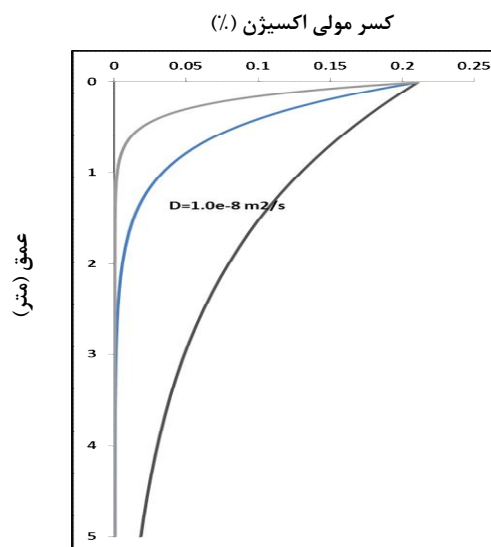
۳-۱۲- سناریو پیش بینی مدل با هدف بازسازی سایت

این سناریو به منظور درک این موضوع ارائه شده است که چگونه محصولات اکسایش پیریت در انباشتگاه باطله در صورت استفاده از پوشش روی باطله ها برای محدود نمودن نفوذ اکسیژن و بارش جوی، تحت تأثیر قرار خواهند گرفت. این سناریو به منظور توسعه برنامه بازسازی موثر، مورد ملاحظه واقع خواهد شد. بعلاوه، برآوردی از طراحی پوشش های مختلف از لحاظ سود / هزینه ارائه می شود. در این سناریو فرض شده که پیریت به عنوان تنها کانی سولفیدی اکسید شونده است که زهاب اسیدی تولید می کند. در جدول ۳، غلظت های منبع و زمینه مولفه های شیمیایی که در سناریو "شبیه سازی با پوشش" مورد استفاده قرار گرفته آورده شده است. شکل ۱۷، نتایج شبیه سازی عددی را برای کسر مولی اکسیژن نسبت به عمق نشان می دهد. پیش بینی مدل برای نفوذ اکسیژن پس از ۱۵ سال از فرآیند اکسایش به عنوان شرط اولیه این سناریو در نظر گرفته شد. نتایج نشان می دهد که با در نظر گرفتن پوشش روی باطله ها، پس از ۱۸ ماه میزان غلظت اکسیژن در باطله ها

این عمق تا عمق تقریبی ۴ متر به تدریج افزایش یافته و در این عمق به مقدار ۰/۰۱۸ مول بر متر مکعب می رسد. از این عمق به پایین تقریباً ثابت باقی می ماند. نتایج مدل سازی (شکل های ۱۱ تا ۱۴) نشان می دهد که محصولات اکسایش پیریت شامل pH، آهن دوظرفیتی، آهن سه ظرفیتی و سولفات در اثر بارش - های جوی با گذشت زمان به اعماق بیشتر باطله ها نفوذ می نمایند. pH به مقدار ۲ کاهش می یابد.



شکل ۱۴- نتایج مدل عددی برای آهن سه ظرفیتی تا عمق ۶ متری باطله ها. نتایج نشان داد که غلظت اکسیژن در انباشتگاه باطله بطور قابل توجهی به ضریب نفوذ موثر بستگی دارد. افزایش ضریب نفوذ موثر، مقدار اکسیژن بیشتری را در اعماق فراهم می سازد. این مسأله سبب می شود که با افزایش ضریب نفوذ موثر برای مدل اکسیژن، پیریت بیشتری اکسید گردد. کوچکتر شدن ضریب نفوذ موثر، سبب تند شدن شیب منحنی غلظت اکسیژن با عمق می گردد. بنابر این غلظت اکسیژن با عمق به صورت خطی کاهش می یابد. در شکل ۱۵ پیش بینی مدل برای غلظت اکسیژن نسبت به عمق دمپ و به صورت تابعی از ضریب نفوذ موثر اکسیژن برای مدت زمان شبیه سازی ۱۵ سال نشان داده شده است.



شکل ۱۵- تغییرات غلظت اکسیژن نسبت به عمق و ضرایب نفوذ موثر مختلف

به صفر می‌رسد.

جدول ۳- غلظت‌های منبع و زمینه مولفه‌های شیمیایی مورد استفاده در سناریو شبیه‌سازی با پوشش.

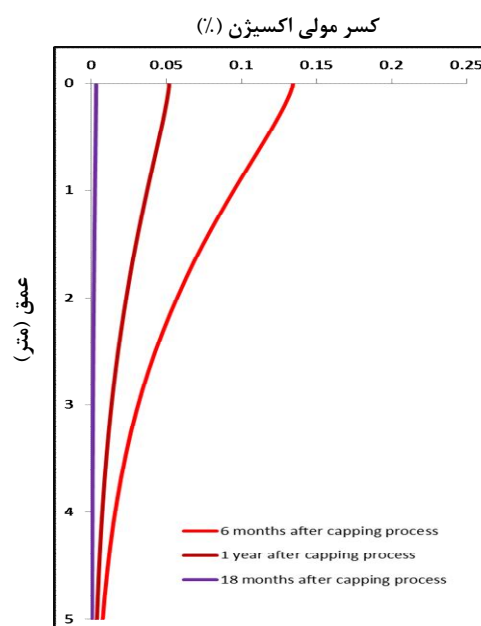
گونه‌های شیمیایی		غلظت منبع	غلظت زمینه
FeS ₂ (%)		-	نتایج شبیه‌سازی پس از ۲۲ سال از فرآیند اکسایش پیریت به عنوان شرط اولیه سناریوی جدید مورد استفاده واقع شد
کسر مولی (O ₂)		-	
نرخ نفوذ (m/s)		۰	
Fe ²⁺	mol/m ³	-	
SO ₄ ²⁻		-	
H ⁺		-	
Fe ³⁺		-	
pH		-	

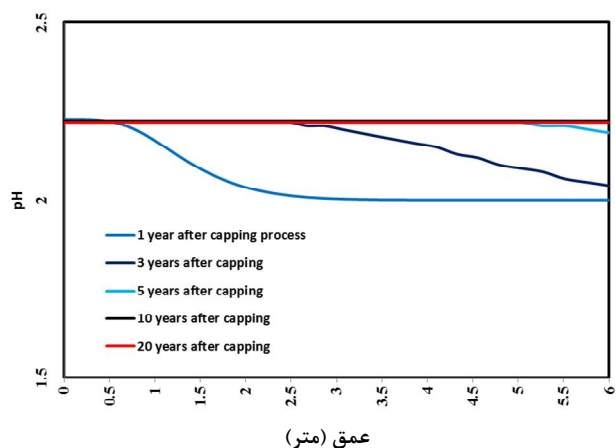
شکل ۱۷- نفوذ اکسیژن پس از ۱۵ سال از شبیه‌سازی با سناریو پوشش.

۴- نتیجه‌گیری

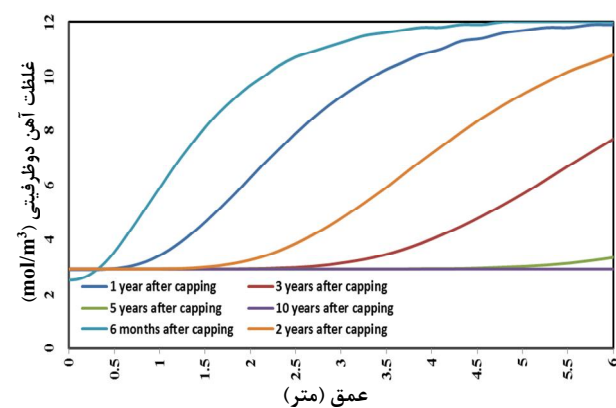
در این مقاله اکسایش پیریت و کالکوپیریت در ترانشه‌ها تأیید گردید. نتایج نشان داد که کانی پیریت نسبت به کالکوپیریت ۱۰ تا ۲۰ برابر بیشتر اکسید می‌گردد و دلیل آن مقاوم بودن کانی کالکوپیریت در مقابل اکسایش و تبدیل‌شدگی این کانی به کوولیت و کالکوسیت می‌باشد. همچنین، اکسایش پیریت از عمق ۱/۵ متری به شدت کاهش می‌یابد و این در حالی بود که نفوذ اکسیژن در این منطقه به شدت کاهش می‌یابد و اکسایش پیریت در عمق تقریباً ۳/۵ متری متوقف می‌گردد. باطله‌های انباشت شده حاوی ۶-۴ درصد وزنی پیریت و ۳/۱-۰/۱ درصد وزنی کالکوپیریت بودند. بعلاوه، تعیین گردید که پتانسیل تولید اسید در انباشتگاه بسیار بالا بوده و این در حالی است که پتانسیل خنثی‌سازی بسیار پائین ارزیابی شد. در ادامه، مدل ریاضی که فرآیند اکسایش طولانی مدت پیریت را در سد باطله معدن مس سرچشمه توجیه می‌نمود، ارائه گردید. نتایج مدل عددی برای پیریت باقی‌مانده در باطله‌ها نسبت به عمق آن‌ها با داده‌های صحرایی مقایسه گردید. پس از کالیبراسیون مدل با داده‌های صحرایی تا عمق تقریبی ۴ متر، از آن برای پیش‌بینی غلظت پیریت باقیمانده در اعماق بیش‌تر در باطله‌ها استفاده شد. نتایج مدل و داده‌های صحرایی نشان دادند که نرخ اکسایش پیریت در اعماق کم دمپ، تا عمق تقریبی ۱ متری، شدیداً کاهش یافته است، تا جایی که تا این عمق غلظت اکسیژن بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش نشان می‌دهد. به دلیل حضور کم اکسیژن در اعماق بیش‌تر تا عمق تقریبی ۳ متر، نرخ

در شکل ۱۸، توزیع pH در باطله‌ها پس از ۲۰ سال از فرآیند پوشش‌گذاری ملاحظه می‌گردد. مقدار pH از ۲ به ۲/۲۵ می‌رسد. این امر به دلیل نبود کانی‌های خنثی‌کننده اسید و فرآیند رقیق‌شدگی با ساز و کار نفوذ می‌باشد. زیرا در این حالت از نفوذ اکسیژن به انباشتگاه باطله جلوگیری شده و امکان انجام واکنش با پیریت و تولید یون‌های هیدروژن وجود ندارد. شکل‌های ۱۹ و ۲۰ به ترتیب وضعیت غلظت‌های سولفات و آهن دوظرفیتی پس از ۱۰ سال از شبیه‌سازی با سناریو پوشش را نشان می‌دهند. با گذشت زمان، آهن و سولفات از بخش فوقانی انباشتگاه حذف شده و به واسطه فرآیند رقیق‌شدگی با ساز و کار نفوذ، ماکزیمم غلظت آن‌ها به اعماق بیشتر منتقل می‌شود. به هنگام شبیه‌سازی، توقف فرآیند اکسایش در نتیجه حذف منبع اکسیژن، تولید آهن و سولفات را محدود می‌نماید.

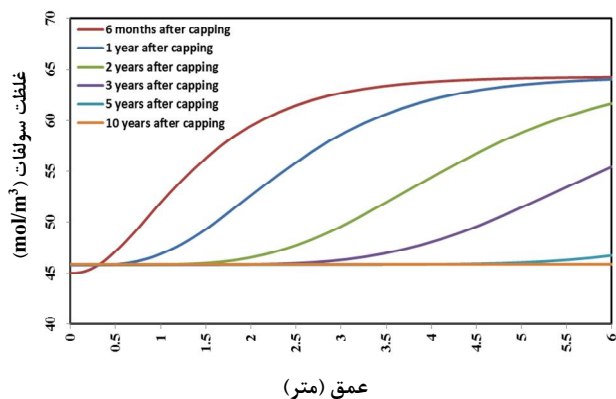




شکل ۱۸- pH پس از ۲۰ سال از شبیه سازی با سناریو پوشش.



شکل ۱۹- غلظت آهن دوظرفیتی پس از ۱۰ سال از شبیه سازی با سناریو پوشش.



شکل ۲۰- غلظت سولفات پس از ۱۰ سال از شبیه سازی با سناریو پوشش.

اکسایش پیریت تدریجاً کاهش یافته است. در اعماق بیشتر از ۳ متر، اکسایش پیریت تقریباً متوقف شده است. سناریو پیش-بینی مدل با هدف بازسازی سایت نیز انجام شد. این سناریو به منظور درک این موضوع ارائه گردید که چگونه محصولات اکسایش پیریت در انباشتگاه باطله در صورت استفاده از پوشش روی باطله‌ها برای محدود نمودن نفوذ اکسیژن و بارش جوی، تحت تأثیر قرار خواهند گرفت. این سناریو به منظور توسعه برنامه بازسازی موثر، مورد ملاحظه واقع خواهد شد. نتایج نشان داد که با در نظر گرفتن پوشش روی باطله‌ها، پس از ۱۸ ماه میزان غلظت اکسیژن در باطله‌ها به صفر می‌رسد. مقدار pH از ۲ به ۲/۲۵ می‌رسد. این امر به دلیل نبود کانی‌های خنثی کننده اسید و فرآیند رقیق‌شدگی با ساز و کار نفوذ توجیه گردید زیرا در این حالت از نفوذ اکسیژن به انباشتگاه باطله جلوگیری شده و امکان انجام واکنش با پیریت و تولید یون‌های هیدروژن وجود ندارد. نتایج همچنین نشان داد که با گذشت زمان، آهن و سولفات از بخش فوقانی انباشتگاه حذف شده و به واسطه فرآیند ترقیق با ساز و کار نفوذ، ماکزیمم غلظت آن‌ها به اعماق بیشتر منتقل می‌شود. به هنگام شبیه‌سازی این سناریو، توقف فرآیند اکسایش در نتیجه حذف منبع اکسیژن، تولید آهن و سولفات را محدود می‌نماید. از مجموع این بررسی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که اکسیژن در دمپ باطله‌های مورد نظر نفوذ کرده و سبب اکسایش پیریت و لیچینگ محصولات اکسایش سایر آلاینده‌ها می‌شود. این در حالی است که به دلیل اکسایش شدید پیریت موجود در باطله‌ها، بالا بودن شدت اسیدیته انباشتگاه باطله در اعماق تا ۲ متر از سطح و کاهش مقدار کربنات‌ها و آلومینوسیلیکات‌های همراه باطله‌ها، زهاب اسیدی تولیدی خنثی نمی‌گردد. نتایج حاصل از مطالعات کانی‌شناسی، ژئوشیمیایی و مدل‌سازی می‌تواند به منظور توسعه برنامه مدیریتی جهت فهم بهتر و پیش‌بینی فرآیندهای درگیر در تولید زهاب اسیدی معدن مورد استفاده واقع شود.

۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی واحد امور تحقیقات و مطالعات معدن مس سرچشمه انجام شده است. به این وسیله از جناب آقای مهندس سعید قاسمی، مدیر محترم این مجموعه و سرکار خانم مهندس افسر اسلامی رئیس امور آب و محیط زیست در فراهم آوردن امکانات و تسهیلات و همچنین از جناب آقای مهندس رضا ناصح و سرکار خانم عصمت اسماعیل‌زاده به منظور کمک‌هایشان، صمیمانه تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

۶- مراجع

- [14] Shahhoseiny M.; Doulati Ardejani F.; Shafaei SZ.; Noaparast M.; and Hamidi D.; 2013; "Geochemical and Mineralogical Characterization of a Pyritic Waste Pile at the Anjir Tangeh Coal Washing Plant, Zirab, Northern Iran", Mine Water Environ DOI.
- [15] Plumlee G.S.; 1999; "The environmental geology of mineral deposits, In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Editors), The environmental geochemistry of ore deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues". Reviews in Econ Geol.
- [16] Rimstidt J. D.; Chermak J. A.; and Gagen P. M.; 1994; "Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite. In Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation", The Geochemistry of Acid Mine Drainage (eds. C. N. Alpers and D. W. Blowes). American Chemical Society, Washington, DC.
- [17] Jang HJ.; 1994; Wadsworth ME.; "Kinetics of hydrothermal enrichment of chalcopyrite. In: C.N. Alpers and D.W. Blowes (Editors), Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation", ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC.
- [18] Jambor J. L.; 1994; "Mineralogy of sulfide-rich tailings and their alteration products In The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes", (eds. J. L. Jambor and D. W. Blowes). Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON.
- [19] Elberling, B.; Nicholson, R.V.; and Scharer, J. M.; 1994; "A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time". Journal of Hydrology.
- [20] Levenspiel, O.; 1972; "Chemical reaction engineering", John Wiley, New York,.
- [21] Davis, G.B.; and Ritchie, A.I.M.; 1986a; "A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1: Equations and approximate solution", Applied Mathematical Modelling.
- [22] Jaynes, D.B.; Rogowski, A.S.; and pionke, H.B.; 1984a; "Acid mine drainage from reclaimed coal stripe mines, 1, Model description", Water resources Research.
- [23] Cathles, L.M.; and Apps, J. A.; 1975; "A model of the dump leaching process that incorporates oxygen balance, heat balance and air convection", Metallurgical Transactions B.
- [24] Singh, R.N.; and Doulati Ardejani, F.; 2004; "Finite volume discretisation for solving acid mine drainage problems", Archives of Mining Science.
- [25] Doulati Ardejani F.; Shafaei S.Z.; 2010; "Geoenvironmental Modelling", Shahrood University of technology.
- [26] Doulati Ardejani, F.; Singh, R.N.; and Baafi, E.Y.; 2004.; "Use of PHOENICS for solving one dimensional mine pollution problems", The PHOENICS Journal: Computational fluid Dynamics & its applications, Volume 16, CHAM, UK.
- [27] Stiefel R.C.; and Busch, L.L.; 1983; "Surface water quality monitoring. Surface Mining Environmental Monitoring and Reclamation Handbook", L.V.A.
- [1] Shahabpour J.; and Doorandish M.; 2008.; "Mine drainage water from the Sarcheshmeh porphyry copper mine, Kerman, IR Iran". Environ Monit Assess 141: 105-120.
- [2] Banisi S.; and Finch J.A.; 2001.; "Testing a floatation column at the Sarcheshmeh copper mine", Mineral Eng. 14 (7): 785-789.
- [3] Doulati Ardejani F.; Karami GH.; Bani Assadi A.; and Atash Dehghan R.; 2008a.; "Hydrogeochemical investigations of the Shour River and groundwater affected by acid mine drainage in Sarcheshmeh porphyry copper", Mine Water Association Congress, Karlovy Vary, Czech Republic, pp. 235-238.
- [4] Atkins A.S.; and Pooley F.D.; 1982.; "The effects of bio-mechanisms on acidic mine drainage in coal mining", Mine Water Environ 1: 31-44.
- [5] Xavier, A.G.; 1990.; "Environmental-biochemical aspects of heavy metals in acid mine water", International Symposium on Acid Mine Water in Pyritic Environment, Lisbon, Portugal.
- [6] Jannesar Malakooti, S.; Shafaei Tonkaboni, S.Z.; Noaparast, M.; Doulati Ardejani, F.; Naseh, R.; 2013.; "Characterisation of the Sarcheshmeh copper mine tailings, Kerman province, southeast of Iran", Environmental Earth Sciences, Springer.
- [7] Doulati Ardejani, F.; Jannesar Malakooti, S.; Shafaei S.Z.; Shahhosseini, M.; 2014.; "A Numerical Multi-Component Reactive Model for Pyrite Oxidation and Pollutant Transportation in a Pyritic, Carbonate-Rich Coal Waste Pile in Northern Iran", Mine Water Environ., Springer.
- [8] Spalding, D.B.; 1981.; "A general purpose computer program for multi-dimensional one-and tow-phase flow", Mathematical and Computers in Simulation.
- [9] CHAM.; "The PHOENICS On-Line Information System".; 2010.; http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis.htm.
- [10] Bani Asadi A; 2007;" Investigation of Hydrological and Environmental of Heap no. 3 of Sarcheshmeh copper mine", M.Sc. Thesis, Shahrood university of Technology.
- [11] Doulati Ardejani F.; Jodeiri Shokri B.; Bagheri M.; and Soleimani E.; 2010;"Investigation of pyrite oxidation and acid mine drainage characterization associated with Razi active coal mine and coal washing waste dumps in the Azad Shahr-Ramian region", northeast Iran, Environ Earth Sci.
- [12] Evangelou V. P.; and Zhang Y. L.; 1995; A review: "pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention", Crit. Rev. Environ. Sci. Techno.
- [13] Evangelou V. P.; 1995; "Pyrite Oxidation and its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms", Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates and Limitations, Microencapsulation, CRC Press, Boca Raton, FL.

زیر نویس ها

- ¹- Acid Mine Drainage
- ²- Computational fluid dynamics (CFD)
- ³- Central Iranian Volcanic Belt
- ⁴- Ionized Coupled Plasma