تثبیت زیست‌محیطی باطله سنگ‌آهن با سامانه فعال‌شده قلیایی مبتنی بر سرباره کوره بلند: ارزیابی آبشویی، ریزساختار و چرخه عمر

چکیده

انباشت باطله سنگ‌آهن و احتمال انتقال عناصر بالقوه آلاینده به محیط‌های آبی، استفاده ایمن از این پسماند را با چالش مواجه کرده است. پژوهش حاضر با هدف ارزیابی کارایی هیدروکسید سدیم و سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند در تثبیت باطله سنگ‌آهن انجام شد. وجه تمایز این پژوهش با مطالعات پیشین، بررسی یکپارچه رفتار آبشویی عناصر، تغییرات محیط شیمیایی و تحولات ریزساختاری در فرایند تثبیت و نیز ارزیابی پیامدهای چرخه عمر است. ابتدا اثر غلظت‌های صفر تا پنج مولار هیدروکسید سدیم و سپس اثر صفر تا ۹ درصد وزنی سرباره در هیدروکسید سدیم سه مولار بررسی شد. pH، هدایت الکتریکی، ریزساختار، تخلخل ظاهری سطحی و آبشویی نیکل، مس، روی، سرب و باریم ارزیابی شدند. نتایج نشان داد افزودن سرباره نسبت به افزایش غلظت فعال‌کننده قلیایی، اثر بیشتری بر کاهش تحرک عناصر داشت. مخلوط حاوی هیدروکسید سدیم ۳ مولار و ۹ درصد سرباره، کمترین غلظت آبشویی نیکل، مس، روی، سرب و باریم را به‌ترتیب برابر با ۰/۱۰، ۰/۱۲، ۰/۱۲، ۰/۰۱۸ و ۰/۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، نشان داد. همچنین، تخلخل ظاهری سطحی در این مخلوط به ۰/۸۱ درصد رسید. ارزیابی چرخه عمر نشان داد سناریوی حاوی ۹ درصد سرباره و هیدروکسید سدیم پنج مولار، نسبت به تثبیت با ۹ درصد سیمان پرتلند، پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش ذخایر منابع غیرزیستی، تشکیل ذرات معلق و استفاده از زمین را به‌ترتیب حدود ۳۲، ۳۳، ۲۲ و ۱۶ درصد کاهش داد، هرچند پتانسیل سمیت انسانی حدود ۸ درصد افزایش یافت. در مجموع، سامانه ظرفیت مناسبی برای کاهش تحرک عناصر داشت و انتخاب ترکیب نهایی نیازمند موازنه کارایی تثبیت و پیامدهای چرخه عمر است.

واژه‌های کلیدی: *آبشویی عناصر، ارزیابی چرخه عمر، باطله سنگ‌آهن، تثبیت و جامدسازی، سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند.*

Environmental Stabilization of Iron Ore Tailings Using a Blast-Furnace Slag-Based Alkali-Activated System: Leaching, Microstructural, and Life-Cycle Assessment

Abstract

This study aimed to evaluate the effectiveness of sodium hydroxide and ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) in stabilizing iron ore tailings. The distinctive contribution of this study lies in the integrated assessment of elemental leaching, changes in the chemical environment, microstructural evolution during stabilization, and life-cycle impacts. Sodium hydroxide concentrations ranging from 0 to 5 M were first investigated, followed by the addition of 0–9 wt.% GGBFS at a fixed NaOH concentration of 3 M. The pH, electrical conductivity, microstructure, apparent surface porosity, and leaching behavior of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba were evaluated. The results showed that GGBFS addition was more effective than increasing the alkaline activator concentration alone in reducing elemental mobility. The mixture containing 3 M NaOH and 9 wt.% GGBFS exhibited the lowest leaching concentrations of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba, at 0.10, 0.12, 0.12, 0.018, and 0.40 mg/L, respectively. The apparent surface porosity of this mixture was also reduced to 0.81%. The life-cycle assessment showed that the scenario containing 9 wt.% GGBFS and 5 M NaOH reduced global warming potential, abiotic resource depletion, particulate matter formation, and land use by approximately 32%, 33%, 22%, and 16%, respectively, compared with stabilization using 9 wt.% Portland cement, although the human toxicity potential increased by approximately 8%. Overall, the proposed system showed considerable potential for reducing elemental mobility, while selection of the final mixture requires a balance between stabilization performance and life-cycle impacts.

Keywords: *element leaching, ground granulated blast-furnace slag, iron ore tailings, life-cycle assessment, stabilization and solidification.*

ویرایش اولیه

مقدمه

گسترش استخراج و فرآوری سنگ‌آهن برای پاسخ‌گویی به تقاضای روزافزون صنعت فولاد، با تولید حجم قابل‌توجهی از باطله همراه است. برآورد شده است که سالانه حدود ۱/۴ میلیارد تن باطله سنگ‌آهن در جهان تولید می‌شود که بخش عمده آن در سدهای باطله، حوضچه‌های رسوب‌گذاری یا توده‌های سطحی انباشته می‌شود. نگهداری بلندمدت این مواد می‌تواند با اشغال زمین، انتشار ذرات ریز، مصرف آب، تغییر کیفیت منابع آبی و مخاطرات مرتبط با پایداری تاسیسات ذخیره‌سازی همراه باشد. ازاین‌رو، کاهش مخاطرات و فراهم‌کردن امکان استفاده مجدد از این پسماندها از الزامات مدیریت پایدار در صنعت معدن محسوب می‌شود (Carmignano et al., 2021). از آنجا که خطر زیست‌محیطی باطله تنها به مقدار کل عناصر وابسته نیست و تحرک آن‌ها تحت تاثیر شکل شیمیایی، pH و تماس با آب قرار می‌گیرد، ارزیابی مستقیم رفتار آبشویی برای بررسی عملکرد روش‌های تثبیت ضروری است.

برای کاهش تحرک عناصر و بهبود پایداری پسماندهای معدنی، استفاده از روش‌های تثبیت و جامدسازی مورد توجه قرار گرفته است. بااین‌حال، مصرف سیمان پرتلند با مصرف منابع و انرژی و انتشار قابل‌توجه دی‌اکسیدکربن همراه است و به همین دلیل، سامانه‌های فعال‌شده قلیایی به‌عنوان یکی از گزینه‌های جایگزین بررسی شده‌اند (Provis, 2018). واکنش‌پذیری بسیاری از باطله‌های سنگ‌آهن به دلیل غلبه فازهای بلوری پایدار محدود است و ازاین‌رو، استفاده از یک جزء مکمل واکنش‌پذیر می‌تواند ضروری باشد. در این زمینه، سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند (GGBFS) به دلیل برخورداری از بخش‌های آمورف و حضور کلسیم، سیلیس و آلومینیوم، به‌عنوان ماده مکمل مناسب در سامانه‌های فعال‌شده قلیایی مورد استفاده قرار گرفته است (Kiventerä et al., 2020; Obenaus-Emler et al., 2020).

عملکرد سامانه‌های مبتنی بر NaOH و GGBFS تنها با افزایش قلیاییت یا تغییر ریزساختار قابل ارزیابی نیست و لازم است کاهش تحرک عناصر با آزمون مستقیم آبشویی بررسی شود. همچنین، استفاده از محصولات جانبی صنعتی الزاما به کاهش تمامی پیامدهای زیست‌محیطی منجر نمی‌شود و عواملی مانند مقدار فعال‌کننده، منبع انرژی، حمل‌ونقل و نحوه تخصیص بار محیطی مواد جانبی می‌تواند بر نتایج ارزیابی چرخه عمر اثرگذار باشد (Habert et al., 2011; Komkova & Habert, 2023). بنابراین، ارزیابی هم‌زمان عملکرد تثبیت و پیامدهای چرخه عمر برای انتخاب ترکیب مناسب ضروری است.

با وجود مطالعات انجام‌شده در زمینه تثبیت باطله‌های معدنی، در مورد باطله سنگ‌آهن[1] ارتباط میان آبشویی عناصر، تغییرات محیط شیمیایی، تحول ریزساختار و پیامدهای چرخه عمر کمتر به‌صورت یکپارچه بررسی شده است. بر این اساس، در پژوهش حاضر اثر غلظت NaOH و مقدار GGBFS بر آبشویی Ni، Cu، Zn، Pb و Ba بررسی شده است. برای تفسیر رفتار آبشویی، ویژگی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه، pH، هدایت الکتریکی، تحول ریزساختار، تخلخل ظاهری سطحی و ترکیب عنصری موضعی ارزیابی شده و ارزیابی چرخه عمر نیز برای مقایسه سامانه پیشنهادی با سناریوهای مبتنی بر سیمان پرتلند انجام شده است. وجه تمایز پژوهش حاضر، ارزیابی یکپارچه رفتار آبشویی، شواهد شیمیایی و ریزساختاری و پیامدهای چرخه عمر در تثبیت باطله واقعی سنگ‌آهن با سامانه NaOH–GGBFS است.

پیشینه پژوهش

در مطالعات مربوط به فعال‌سازی قلیایی باطله‌های معدنی نشان داده شده است که واکنش‌پذیری این مواد تنها بر اساس مقدار کل SiO_2 و Al_2O_3 قابل ارزیابی نیست و به عواملی مانند ماهیت فازهای کانی‌شناسی، سهم اجزای شیشه‌ای یا کم‌بلور، اندازهٔ ذرات و قابلیت انحلال آن‌ها در محیط قلیایی وابسته است. به دلیل واکنش‌پذیری محدود بسیاری از باطله‌های معدنی، استفاده از مواد مکملی مانند سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند، خاکستر بادی و متاکائولین برای تقویت تشکیل ماتریس پیونددهنده مورد

[1] Iron Ore Tailings (IOT)

بررسی قرار گرفته است (Kiventerä et al., 2020; Obenaus-Emler et al., 2020).

در مطالعه Kiventerä et al. (2018)، بـا اسـتفاده از سـامانه‌ای متشـکل از متاکـائولین، GGBFS، هیدروکسـید سـدیم و سیلیکات سدیم، کاهش قابل‌توجه تحرک Cr، Cu، Ni، Zn و Mn در باطله معدن طلا گزارش شده اسـت. همچنـین، در مطالعـه Cristelo et al. (2020)، تثبیت باطله پرگوگرد معدن مس و روی را با خاکستر بادی فعال‌شده قلیایی بررسی کردند و نشان دادند که در مخلوط منتخب شامل ۷۸ درصد باطله و ۲۲ درصد خاکستر بادی، غلظت عناصر آبشویی‌شده کمتر از حدود پذیرش پسماند غیرخطرناک بود (Cristelo et al., 2020). بااین‌حال، استفاده از چند فعال‌کننده و شرایط عمل‌آوری ویژه در این مطالعات، مقایسهٔ مستقیم آن‌ها با سامانه‌های ساده‌تر و قابل‌اجراتر را محدود کرده است.

در مطالعات اختصاصی مربوط به باطله سنگ‌آهن، تمرکز اصلی بیشتر بر رفتار مکانیکی و تحول ریزساختاری قرار داشـته است. در مطالعه Levandoski et al. (2023)، بهبود رفتار مکانیکی هم‌زمان با افزایش مقدار چسباننده و کاهش تخلخل گـزارش شده است، اما آبشویی عناصر به‌عنوان شاخص مستقیم عملکرد زیست‌محیطی بررسی نشـده اسـت (Levandoski et al., 2023). در مطالعه Portela Farenzena et al. (2024)، اثر تراکم، رطوبت قالب‌گیری، فشار محصورکننده و افزودن سیمان بر رفتار باطلـه سنگ‌آهن ارزیابی شده و افزایش مقاومت و سختی گزارش شده است، اما کاهش تحرک عناصر به‌طور مستقیم مورد بررسی قرار نگرفته است (Portela Farenzena et al., 2024). همچنین، در مطالعه Consoli et al. (2024)، تـأثیر نـوع و مقـدار چسـباننده و مدت عمل‌آوری بر رفتار باطله سنگ‌آهن بررسی شده است، اما ارزیابی هم‌زمـان آبشـویی عناصـر، تغییـرات محـیط شـیمیایی و پیامدهای چرخه عمر انجام نشده است (Consoli et al., 2024).

از دیدگاه سازوکار تثبیت، در مطالعات پیشین نشان داده شده است که کاهش تحرک عناصر می‌تواند ناشی از مجموعه‌ای از فرآیندها شامل محصورسازی فیزیکی، کاهش پیوستگی منافـذ، جـذب سـطحی، تبـادل یـونی و تشـکیل احتمـالی گونـه‌های کم‌محلول باشد. بااین‌حال، سهم هر سازوکار به نوع عنصر، pH و ترکیب سامانه وابسته است. ازاین‌رو، شواهد حاصـل از SEM و EDS باید همراه با داده‌های مستقیم آبشویی تفسیر شوند و به‌تنهایی برای اثبات نوع محصـولات واکنشـی یـا تثبیـت شـیمیایی عناصر کافی نیستند. از سوی دیگر، عملکرد زیست‌محیطی سامانه‌های فعال‌شده قلیایی تنها بر اساس کاهش انتشار کـربن قابـل ارزیابی نیست و نتایج ارزیابی چرخه عمر می‌تواند تحت تأثیر نوع فعال‌کننده، انرژی مصرفی، حمل‌ونقل و شرایط تولید مواد قـرار گیرد.

برآیند مطالعات پیشین نشان داده است که در زمینهٔ تثبیت باطله سنگ‌آهن سه خلأ اصلی همچنان باقی اسـت: آبشـویی عناصر کمتر به‌عنوان معیار اصلی عملکرد زیست‌محیطی ارزیابی شده اسـت، ارتبـاط میـان رفتـار آبشـویی و شـواهد شـیمیایی و ریزساختاری کمتر به‌صورت یکپارچه بررسی شده است و ارزیابی هم‌زمان کارایی تثبیت و پیامدهای چرخه عمر سامانه‌های مبتنی بر NaOH و GGBFS محدود بوده است. پژوهش حاضر با تمرکز هم‌زمان بر این سه مؤلفه، برای بررسـی ارتبـاط میـان شـرایط فعال‌سازی، کاهش تحرک عناصر، تحول ریزساختار و پیامدهای چرخه عمر در باطله واقعی سنگ‌آهن طراحی شده است.

مواد و روش‌ها

برنامه آزمایشی

برنامه آزمایشی با هدف بررسی اثر غلظت NaOH و مقدار GGBFS بر محـیط شـیمیایی، ریزسـاختار، رفتـار آبشـویی و عملکـرد زیست‌محیطی باطله سنگ‌آهن طراحی شد. در مرحله نخست، غلظت‌های صـفر، ۱، ۳ و ۵ مـولار NaOH بررسـی شـد. انتخـاب غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ مولار با توجه به محدوده‌های کم تا متوسط فعال‌کننده گزارش‌شده در مطالعات پیشین مواد فعال‌شده قلیایی انجام شد (Moreno-Maroto & Alonso-Azcárate, 2024; ŞAHBUDAK, 2022) و نمونه بـدون NaOH بـه‌عنوان مرجـع در نظر گرفته شد. در مرحله دوم، برای بررسی مستقل اثر جایگزینی GGBFS و جلوگیری از تغییر هم‌زمان دو متغیر، غلظـت میـانی

ویرایش اولیه

NaOH، یعنی ۳ مولار، ثابت نگه داشته شد و GGBFS در مقادیر صفر، ۳، ۶ و ۹ درصد وزنی جایگزین بخشی از جرم خشک باطله شد.

ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های کانی‌شناسی مواد اولیه با آزمون‌های فلورسانس پرتو ایکس[۱] و پراش پرتو ایکس[۲] تعیین شد. ریزساختار نمونه‌های منتخب با میکروسکوپ الکترونی روبشی[۳] بررسی و تخلخل ظاهری سطحی تصاویر با نرم‌افزار تحلیل تصویر[۴] به‌صورت مقایسه‌ای ارزیابی شد. تصاویر SEM از یک ناحیه منتخب از سطح شکست هر نمونه تهیه شدند و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس[۵] برای مقایسه ترکیب عنصری موضعی باطله خام و نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS انجام شد. آزمون‌های XRF و XRD برای مواد اولیه به‌صورت یک‌بار انجام شدند.

مقادیر pH و هدایت الکتریکی هر ترکیب در سه تکرار اندازه‌گیری و به‌صورت میانگین گزارش شدند. عملکرد تثبیت با آزمون TCLP مطابق روش ۱۳۱۱ سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده ارزیابی شد و غلظت Ni، Cu، Zn، Pb و Ba در عصاره‌ها اندازه‌گیری شد (U.S.EPA, Accessed March 27, 2023). Cu و Pb برای هر ترکیب در دو تکرار اندازه‌گیری و به‌صورت میانگین گزارش شدند، در حالی که Ni، Zn و Ba به‌صورت تک‌آزمون بررسی شدند. به دلیل یکسان نبودن تعداد تکرارها، تحلیل آماری استنباطی و آزمون معناداری میان تمامی ترکیب‌ها انجام نشد و نتایج بر اساس مقایسه مستقیم مقادیر و روند تغییرات تفسیر شدند. در نهایت، ارزیابی چرخه عمر[۶] با مرز گهواره تا دروازه برای سناریوی مرجع، مخلوط‌های حاوی ۳ و ۹ درصد سیمان پرتلند و مخلوط‌های حاوی ۳ و ۹ درصد GGBFS فعال‌شده با NaOH پنج مولار انجام شد. شاخص‌های ارزیابی شامل پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش منابع غیرزیستی، سمیت انسانی، تشکیل ذرات معلق و استفاده از زمین بود. خلاصه برنامه آزمایشی و تحلیلی پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. برنامه آزمایشی و تحلیلی پژوهش

آزمون یا تحلیل	نمونه‌های بررسی‌شده	شاخص مورد ارزیابی	هدف
XRF	خام GGBFS و IOT	ترکیب اکسیدی	تعیین ترکیب شیمیایی مواد اولیه
XRD	خام GGBFS و IOT	فازهای کانی‌شناسی	شناسایی ویژگی‌های کانی‌شناسی مواد اولیه
pH و EC	نمونه مرجع و ترکیب‌های ۱، ۳ و ۵ مولار NaOH با صفر، ۳، ۶ و ۹ درصد GGBFS	pH و هدایت الکتریکی	ارزیابی تغییرات محیط شیمیایی
ImageJ و SEM	نمونه مرجع، نمونه‌های بدون GGBFS با ۱، ۳ و ۵ مولار NaOH و نمونه‌های ۳ مولار حاوی صفر تا ۹ درصد GGBFS	مورفولوژی و تخلخل ظاهری سطحی	بررسی تحول ریزساختار و تراکم ماتریس
EDS	باطله خام و نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS	ترکیب عنصری موضعی	مقایسه تغییرات نسبی Ca، Si، Al، Na و Fe
TCLP	نمونه مرجع، نمونه‌های بدون GGBFS با ۱، ۳ و ۵ مولار NaOH و نمونه‌های ۳ مولار حاوی صفر تا ۹ درصد GGBFS	غلظت Ni، Cu، Zn، Pb و Ba	ارزیابی کاهش تحرک عناصر
LCA	مرجع، ۳ و ۹ درصد OPC و ۳ و ۹ درصد GGBFS همراه با NaOH پنج مولار	GWP، منابع غیرزیستی، سمیت انسانی، ذرات معلق و استفاده از	مقایسه آثار زیست‌محیطی سناریوهای تثبیت

[۱] X-ray Fluorescence (XRF)
[۲] X-ray Diffraction (XRD)
[۳] Scanning Electron Microscopy (SEM)
[۴] Image Analysis Software (ImageJ)
[۵] Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
[۶] Life Cycle Assessment (LCA)

ویرایشی نشده

مواد اولیه

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل باطله سنگ‌آهن به‌عنوان ماده پایه، سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند به‌عنوان جزء مکمل واکنش‌پذیر و هیدروکسید سدیم به‌عنوان فعال‌کننده قلیایی بود. نمونه‌های باطله سنگ‌آهن از تأسیسات مدیریت باطله معدن سنگ‌آهن سورک در استان یزد جمع‌آوری شدند. به‌منظور یکنواخت‌سازی شرایط اولیه، نمونه‌ها به‌مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰±۲ درجه سلسیوس خشک شدند. رطوبت طبیعی باطله دریافتی در محدوده ۲۹ تا ۳۸ درصد قرار داشت.

ویژگی‌های فیزیکی و ژئوتکنیکی باطله با استفاده از آزمون‌های حدود اتربرگ، وزن مخصوص ذرات جامد، دانه‌بندی و تراکم استاندارد پروکتور تعیین شد. وزن مخصوص ذرات، حد روانی، حد خمیری، شاخص خمیری و حد انقباض به‌ترتیب برابر ۳،۲۵، ۲۵، ۱۷، ۸ و ۱۳٫۲ درصد به دست آمد. بر اساس سامانه طبقه‌بندی متحد خاک (USCS)، باطله در گروه رس کم‌خمیری (CL) قرار گرفت. همچنین، رطوبت بهینه و حداکثر وزن مخصوص خشک مطابق ASTM D698 به‌ترتیب برابر ۱۱ درصد و ۲۱/۱ کیلونیوتن بر مترمکعب تعیین شد و برای آماده‌سازی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت (D698-12, 2012).

سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند از شرکت بنا بنیان زیست فناور، همدان، ایران تهیه شد. بر اساس مشخصات اعلام‌شده برای این محصول، سطح ویژه بلین حدود ۴۹۰ مترمربع بر کیلوگرم و اندازه میانی ذرات حدود ۱۱/۵ میکرومتر بود. ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های کانی‌شناسی سرباره نیز در این پژوهش به‌ترتیب با آزمون‌های XRF و XRD تعیین شد.

محلول‌های هیدروکسید سدیم با غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ مولار از پرک NaOH با خلوص ۹۸ درصد تهیه شدند. مقدار مورد نیاز هیدروکسید سدیم با دقت ۰/۰۰۱ گرم توزین و در آب مقطر حل شد. با توجه به گرمازا بودن فرآیند انحلال، محلول‌های تهیه‌شده پیش از استفاده به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند تا تعادل حرارتی حاصل شود.

تهیه نمونه‌ها

مخلوط‌ها در قالب‌های استوانه‌ای با قطر داخلی ۳۸ میلی‌متر و ارتفاع ۱۲۰ میلی‌متر، در سه لایه متوالی متراکم شدند. پس از خروج از قالب، دو انتهای نمونه‌ها اصلاح شد تا ارتفاع نهایی ۸۰ میلی‌متر به‌دست آید. نمونه‌ها بلافاصله در کیسه‌های پلی‌اتیلنی درزبندی‌شده قرار گرفتند و به‌مدت ۷ روز در آون آزمایشگاهی با دمای ۳۰±۲ درجه سلسیوس عمل‌آوری شدند. برای اطمینان از یکنواختی، تنها نمونه‌های دارای رواداری ابعادی حداکثر ۱/۵ درصد، تغییر جرم خشک حداکثر یک درصد و شرایط رطوبتی مشابه برای آزمایش انتخاب شدند.

آزمایش‌ها

اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی

به‌منظور بررسی تغییرات محیط شیمیایی نمونه‌ها، pH و هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری pH در آب با اقتباس از ASTM D4972-01(2007) انجام گرفت. نمونه‌های هواخشک از الک شماره ۱۰ با اندازه چشمه ۲ میلی‌متر عبور داده شدند و حدود ۱۰ گرم از هر نمونه با ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شد. سوسپانسیون حاصل به‌طور کامل همگن و پس از یک ساعت ماندگاری در دمای محیط، pH آن با pH متر کالیبره‌شده اندازه‌گیری شد. هدایت الکتریکی نیز در عصاره آبی حاصل از همان نمونه‌ها تعیین شد. مقادیر pH و هدایت الکتریکی به‌ترتیب به‌عنوان شاخص تغییرات قلیاییت و معیار مقایسه‌ای مقدار گونه‌های یونی محلول در نظر گرفته شدند (D4972–01, 2007).

تحلیل ریزساختاری SEM–EDS

تحولات ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (SEM–EDS) بررسی شد. نمونه‌های منتخب شامل باطله خام، نمونه‌های فعال‌شده با هیدروکسید سدیم صفر، ۱، ۳ و ۵ مولار در

ویرایش شده

غیاب سرباره و نمونه‌های حاوی صفر، ۳، ۶ و ۹ درصد وزنی سرباره در حضور هیدروکسید سدیم ۳ مولار بودند. قطعات مورد آزمایش از سطوح شکست نمونه‌ها تهیه شدند تا ساختار داخلی و نحوه اتصال ذرات بررسی شود. پیش از تصویربرداری، سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد. آزمون‌ها با دستگاه ZEISS SEM–EDS در آزمایشگاه مرکزی میکروسکوپی دانشگاه خوارزمی تهران، در شرایط خلأ بالا و با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۶ کیلوولت انجام گرفت.

تصاویر SEM برای بررسی تغییرات مورفولوژی، پیوستگی ماتریس، پرشدگی فضاهای خالی و تحول ساختار ناشی از افزایش غلظت فعال‌کننده قلیایی و مقدار سرباره تحلیل شدند. همچنین، تصاویر با نرم‌افزار ImageJ پردازش شدند تا تخلخل ظاهری دوبعدی سطحی به‌صورت مقایسه‌ای تعیین شود. آنالیز EDS برای مقایسه ترکیب عنصری موضعی باطله خام و نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد سرباره انجام شد و تغییرات نسبی عناصر Si، Al، Ca، Na و Fe مورد ارزیابی قرار گرفت.

آزمون آبشویی TCLP

رفتار آبشویی عناصر با استفاده از آزمون مشخصه سمیت آبشویی (TCLP) مطابق روش ۱۳۱۱ سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده ارزیابی شد. هدف از این آزمون، بررسی اثر غلظت هیدروکسید سدیم و مقدار سرباره بر تحرک Ni، Cu، Zn، Pb و Ba تحت شرایط استخراج اسیدی بود. نمونه‌ها ابتدا خرد شده و پس از عبور از الک با اندازه چشمه ۹٫۵ میلی‌متر آماده شدند. در هر آزمایش، ۲۰ گرم از نمونه با محلول استخراج شماره ۲ شامل اسید استیک ۰/۱ مولار با pH برابر ۲/۰±۸۸/۰۵، در نسبت جامد به مایع ۱:۲۰ مخلوط شد.

مخلوط‌ها در بطری‌های بوروسیلیکات مقاوم در برابر خوردگی قرار گرفته و به‌مدت ۱۸ ساعت در دمای محیط با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه تحت اختلاط مکانیکی قرار گرفتند. پس از پایان استخراج، محلول‌ها از فیلتر غشایی با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شده و در ظروف اسیدی‌شده با pH کمتر از ۲ جمع‌آوری شدند. غلظت عناصر محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی[1] اندازه‌گیری شد. نتایج نمونه‌های تثبیت‌شده با باطله خام مقایسه شد تا اثر فعال‌سازی قلیایی و افزودن سرباره بر کاهش تحرک عناصر ارزیابی شود.

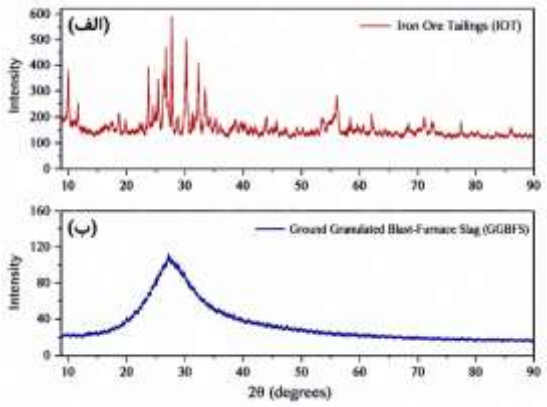
یافته‌های پژوهش

ویژگی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه

الگوهای پراش پرتو ایکس باطله سنگ‌آهن و سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند در شکل ۱ ارائه شده‌اند. الگوی IOT دارای قله‌های مشخص بلوری بود که حضور فازهای سیلیکاتی و آهن‌دار، از جمله ری‌بکیت و گلدمنیت، را نشان می‌دهد. در مقابل، الگوی GGBFS در مقایسه با باطله دارای زمینه پخشیده‌تر و قله‌های محدودتری بود که بیانگر سهم بیشتر اجزای شیشه‌ای یا کم‌بلور در ساختار سرباره است.

ویرایشناری نشده

[1] Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس مواد اولیه: الف) باطله سنگ‌آهن؛ ب) سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند

نتایج XRF ارائه‌شده در جدول ۲ نشان داد که ترکیب اصلی IOT شامل ۴۰/۰۹ درصد SiO_2، ۲۲/۳۸ درصد Fe_2O_3، ۱۷/۹۳ درصد CaO، ۹/۸۳ درصد MgO و ۶/۰۵ درصد Al_2O_3 است. در مقابل، GGBFS عمدتا از ۳۸/۲۰ درصد CaO و ۳۵/۹۰ درصد SiO_2 تشکیل شده و دارای ۸/۹۰ درصد MgO و ۸/۶۲ درصد Al_2O_3 است. مقدار Fe_2O_3 در سرباره تنها ۰/۷۶ درصد بود. همچنین، مقادیر اندکی از Ni، Cu، Zn و Pb در باطله خام شناسایی شد که رفتار آبشویی آن‌ها در بخش مربوط به آزمون TCLP بررسی می‌شود. سایر ترکیبات شیمیایی مواد اولیه در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی باطله سنگ‌آهن و سرباره دانه‌ای آسیاب‌شده کوره بلند بر اساس نتایج XRF

ترکیب	باطله سنگ‌آهن، درصد وزنی	سرباره، درصد وزنی	ترکیب	باطله سنگ‌آهن، درصد وزنی	سرباره، درصد وزنی
SiO_2	۴۰/۰۹	۳۵/۹۰	BaO	۱/۰۲	۲/۱۰
CaO	۱۷/۹۳	۳۸/۲۰	MnO_2	۰/۲۹	۱/۵۰
MgO	۹/۸۳	۸/۹۰	P_2O_5	۰/۲۶	۰/۳۲
Al_2O_3	۶/۰۵	۸/۶۲	Ni	۰/۰۲	–
Fe_2O_3	۲۲/۳۸	۰/۷۶	Cu	۰/۰۳	–
SO_3	۱/۶۴	۰/۷۰	Zn	۰/۰۱	–
K_2O	۰/۱۱	۰/۷۰	Pb	۰/۰۴	–
TiO_2	۰/۲۸	۱/۹۰	Sr	۰/۰۲	۰/۴۰
افت حرارتی	۲/۳۲	۰/۹۰			

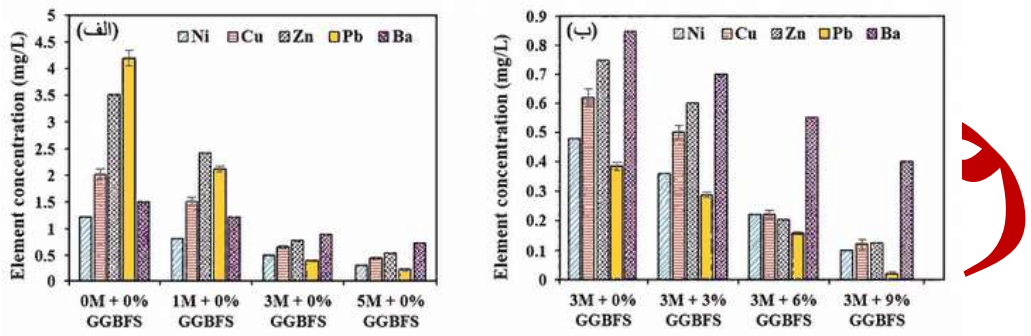
پایداری شیمیایی و رفتار آبشویی عناصر بالقوه آلاینده

نتایج آزمون مشخصه سمیت آبشویی (TCLP) نشان داد که فعال‌سازی با NaOH و افزودن GGBFS موجب کاهش غلظت Ni، Cu، Zn، Pb و Ba در عصاره‌های حاصل از باطله سنگ‌آهن شد. مطابق شکل ۲(الف)، در نمونه‌های فاقد GGBFS، افزایش غلظت NaOH از صفر به ۵ مولار با کاهش پیوسته غلظت عناصر آبشویی‌شده همراه بود. این روند برای Pb مشهودتر بود، به‌گونه‌ای که غلظت آن با افزایش غلظت NaOH از ۱ به ۵ مولار، از ۲/۱۰ به ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. سایر عناصر شامل Ni، Cu، Zn و Ba نیز روند کاهشی مشابهی، با شدت متفاوت، نشان دادند.

در مرحله دوم، اثر مقدار GGBFS در غلظت ثابت ۳ مولار NaOH بررسی شد. افزایش مقدار سرباره از صفر به ۹ درصد

ویرایشی نشده

وزنی، موجب کاهش بیشتر غلظت تمام عناصر مورد بررسی نسبت به فعال‌سازی با NaOH به‌تنهایی شد. کمترین مقادیر آبشویی در نمونه حاوی ۹ درصد GGBFS مشاهده شد، به‌طوری‌که غلظت Pb، Ni و Zn در این نمونه به‌ترتیب به ۰/۰۱۸، حدود ۰/۱۰ و ۰/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر رسید. غلظت Cu و Ba نیز در این ترکیب کمترین مقدار را در میان نمونه‌های بررسی‌شده نشان داد. در مجموع، ترکیب ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS بیشترین کاهش غلظت عناصر آبشویی‌شده را ایجاد کرد. مقادیر کامل غلظت عناصر در شکل ۲ و جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۲. تغییرات غلظت عناصر در نمونه مرجع و نمونه‌های تثبیت‌شده: الف) اثر غلظت NaOH در غیاب GGBFS؛ ب) اثر مقادیر مختلف GGBFS در غلظت ثابت ۳ مولار NaOH

جدول ۳. غلظت عناصر در عصاره TCLP نمونه شاهد و نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS و مقایسه با حدود مشخصهٔ EPA

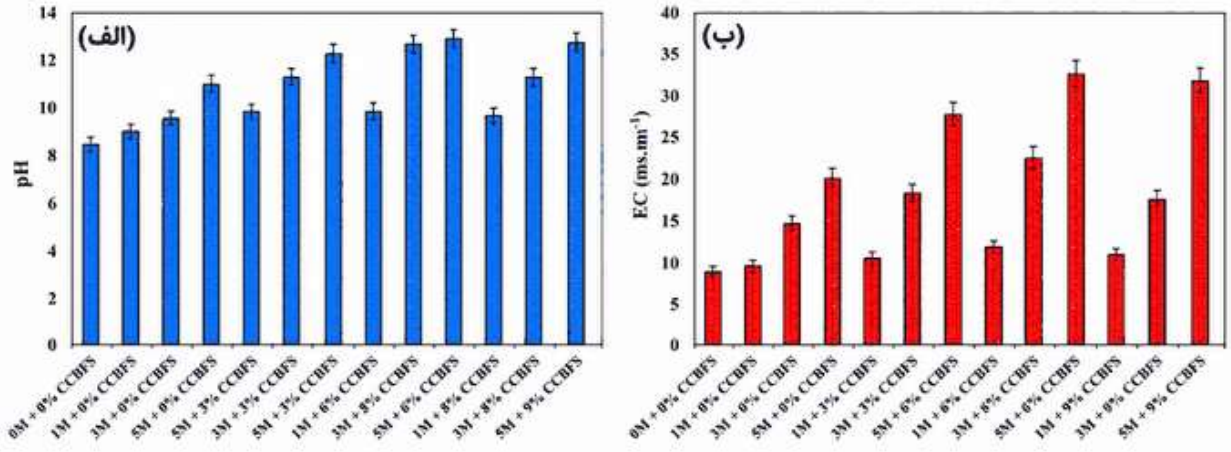
عنصر	نمونه شاهد (mg/L)	نمونه تثبیت‌شده (mg/L)	کاهش (٪)	حد مشخصهٔ سمیت EPA (mg/L)
Ni	۱/۲۰	۰/۱۰	۹۱/۷	حد مشخصی تعیین نشده است
Cu	۲/۰۰	۰/۱۲	۹۴/۰	حد مشخصی تعیین نشده است
Zn	۳/۵۰	۰/۱۲	۹۶/۶	حد مشخصی تعیین نشده است
Pb	۴/۲۰	۰/۰۱۸	۹۶/۶	۵
Ba	۱/۵۰	۰/۴۰	۷۳/۳	۱۰۰

تغییرات pH و هدایت الکتریکی

تغییرات pH و هدایت الکتریکی (EC) نمونه‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. در نمونه‌های فاقد GGBFS، افزایش غلظت NaOH از صفر تا ۵ مولار با افزایش مقادیر pH و EC همراه بود. با افزودن GGBFS نیز هر دو شاخص تغییر کردند، اگرچه روند تغییرات در مقادیر مختلف سرباره یکنواخت نبود.

در غلظت ثابت ۳ مولار NaOH، افزایش مقدار GGBFS تا ۶ درصد وزنی موجب افزایش pH از حدود ۹/۵ به ۱۲/۶ و افزایش EC از حدود ۱۴/۴ به ۲۲/۳ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر شد. با افزایش مقدار سرباره به ۹ درصد، مقادیر pH و EC به‌ترتیب به حدود ۱۱/۲ و ۱۷/۵ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر کاهش یافتند. بنابراین، بیشترین مقادیر این دو شاخص در ترکیب حاوی ۶ درصد GGBFS مشاهده شد و افزودن بیشتر سرباره موجب تغییر روند مشاهده‌شده گردید. سایر مقادیر مربوط به ترکیب‌های مختلف NaOH و GGBFS در شکل ۳ ارائه شده است.

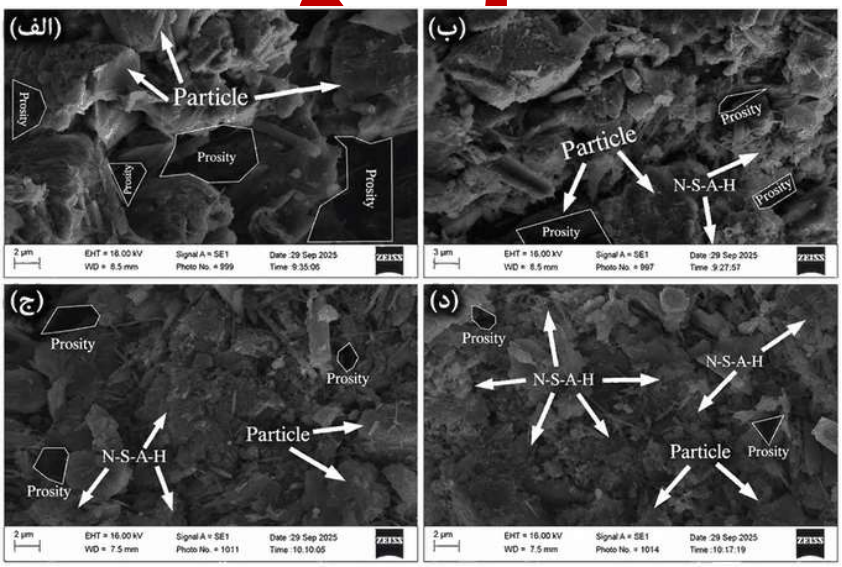
ویرایشگری نشده



شکل ۳. تغییرات pH و هدایت الکتریکی نمونه‌های باطله سنگ‌آهن در غلظت‌های مختلف NaOH و مقادیر صفر، ۳، ۶ و ۹ درصد GGBFS

تحول ریزساختار، تخلخل ظاهری سطحی و ترکیب عنصری

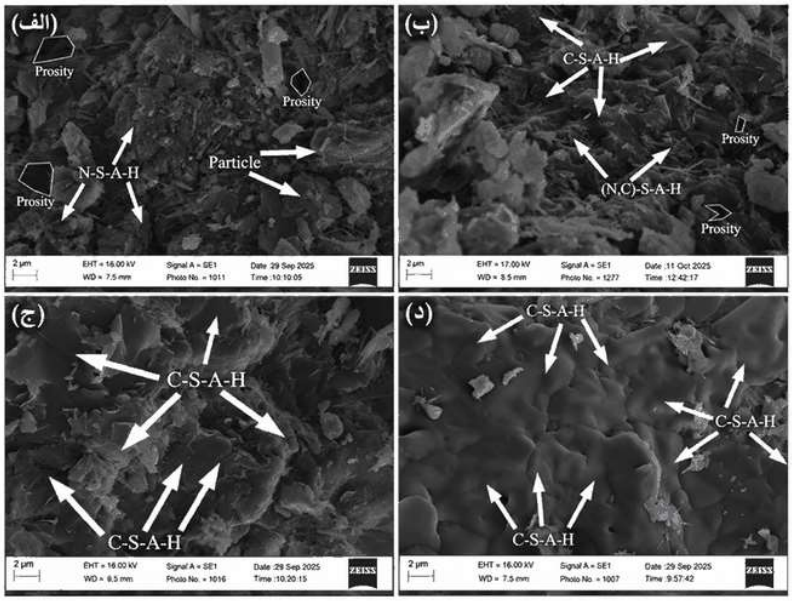
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تصاویر SEM نشان داد که افزایش غلظت NaOH در نمونه‌های فاقد GGBFS با تغییر تدریجی ساختار باطله همراه بود. در نمونه مرجع، ذرات عمدتا به‌صورت مجزا، با اتصال محدود و فضاهای خالی متعدد مشاهده شدند و تخلخل ظاهری سطحی حاصل از تحلیل Image حدود ۴۹/۸ درصد بود. با افزایش غلظت NaOH به ۱، ۳ و ۵ مولار، پیوستگی میان ذرات افزایش یافت و ساختار متراکم‌تری تشکیل شد. هم‌زمان، تخلخل ظاهری سطحی به‌ترتیب به حدود ۳۱/۱، ۳۰/۷ و ۲۳/۳ درصد کاهش یافت.



شکل ۴. تصاویر SEM باطله سنگ‌آهن فعال‌شده در غیاب GGBFS: الف) بدون NaOH؛ ب) ۱ مولار NaOH؛ ج) ۳ مولار NaOH؛ د) ۵ مولار NaOH

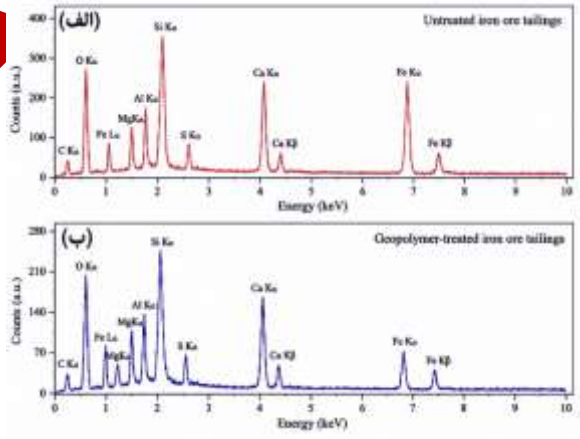
با توجه به شکل ۵، در مرحله دوم و در غلظت ثابت ۳ مولار NaOH، افزایش مقدار GGBFS موجب تحول آشکارتری در ریزساختار نمونه‌ها شد. نمونه فاقد سرباره دارای ساختاری نسبتا ناپیوسته و تخلخل ظاهری سطحی حدود ۳۰/۷ درصد بود. با افزودن ۳ درصد GGBFS، پیوستگی ماتریس افزایش یافت و مقدار تخلخل به ۲۲/۱ درصد کاهش پیدا کرد. این روند در مقادیر

۶ و ۹ درصد GGBFS تشدید شد و تخلخل ظاهری سطحی به‌ترتیب به حدود ۵/۷۵ و ۰/۸۱ درصد رسید. نمونه حاوی ۹ درصد سرباره متراکم‌ترین و یکنواخت‌ترین ساختار را در میان مخلوط‌های بررسی‌شده نشان داد.



شکل ۵. تصاویر SEM نمونه‌های فعال‌شده با ۳ مولار NaOH: الف) بدون GGBFS؛ ب) ۳ درصد GGBFS؛ ج) ۶ درصد GGBFS؛ د) ۹ درصد GGBFS

نتایج EDS نمونه خام و نمونه فعال‌شده با ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS در شکل ۶ و جدول ۳ ارائه شده‌اند. در نمونه تثبیت‌شده، مقدار نسبی Ca از ۳/۱۸ به ۲۰/۰۸ درصد وزنی و مقدار Si از ۱۳/۸۵ به ۱۸/۰۶ درصد افزایش یافت. همچنین، Na با مقدار ۳/۲۱ درصد وزنی در نمونه تثبیت‌شده شناسایی شد، در حالی که در نمونه خام مشاهده نشد. مقدار نسبی Al نیز از ۳/۶۴ به ۴/۰۶ درصد افزایش یافت و سهم نسبی Fe از ۳۶/۸۲ به ۱۷/۸۲ درصد کاهش پیدا کرد. سایر مقادیر عنصری در جدول ۳ ارائه شده‌اند.



شکل ۶. طیف‌های EDS باطله سنگ‌آهن: الف) نمونه مرجع؛ ب) نمونه فعال‌شده با ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS

ویرایش نشده

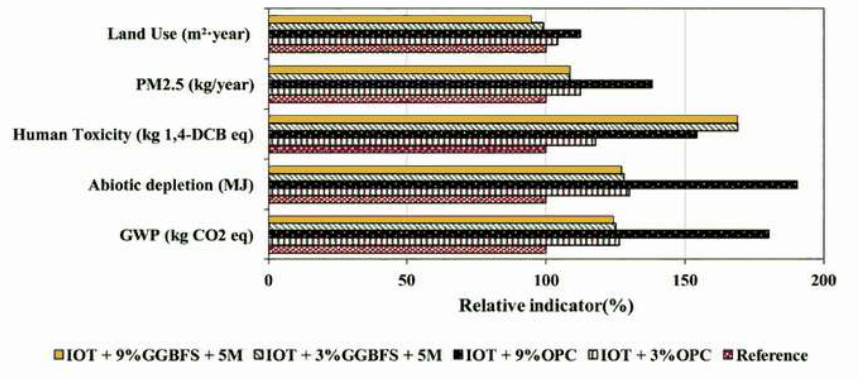
جدول ۴. ترکیب عنصری نمونه خام و نمونه فعال‌شده بر اساس نتایج EDS

عنصر یا خط طیفی	نمونه تثبیت‌نشده، درصد وزنی	نمونه تثبیت‌شده، درصد وزنی
C K	۸/۷۰	–
O K	۲۶/۲۳	۲۸/۲۸
Na K	–	۳/۲۱
Mg K	۶/۱۳	۵/۳۶
Al K	۳/۶۴	۴/۰۶
Si K	۱۳/۸۵	۱۸/۰۶
S K	۱/۴۴	۳/۱۳
Ca K	۳/۱۸	۲۰/۰۸
Fe K	۳۶/۸۲	۱۷/۸۲

ارزیابی چرخه عمر

نتایج ارزیابی چرخه عمر با رویکرد گهواره تا دروازه و با واحد عملکردی یک مترمکعب باطله تثبیت‌شده برای سناریوی مرجع، مخلوط‌های حاوی ۳ و ۹ درصد سیمان پرتلند و مخلوط‌های حاوی ۳ و ۹ درصد GGBFS فعال‌شده با NaOH در شکل ۷ ارائه شده است. داده‌های مربوط به آثار محیطی مواد اولیه از مطالعات منتشرشده استخراج شد و محاسبات به‌صورت دستی، بر اساس مقدار مصرف هر ماده در یک مترمکعب مخلوط انجام گرفت. مرز سامانه مراحل تولید و فرآوری مواد تا خروج از کارخانه را دربر گرفت و مراحل پس از خروج از کارخانه در محاسبات لحاظ نشد. برای مقایسه سناریوها، مقادیر هر شاخص نسبت به سناریوی مرجع نرمال‌سازی و به‌صورت شاخص نسبی گزارش شد. افزایش مقدار OPC از ۳ به ۹ درصد با افزایش مقادیر بیشتر شاخص‌های زیست‌محیطی همراه بود و بیشترین افزایش در پتانسیل گرمایش جهانی و کاهش منابع غیرزیستی مشاهده شد.

در مقایسه با سناریوی حاوی ۹ درصد OPC، مخلوط‌های حاوی GGBFS فعال‌شده با NaOH پتانسیل گرمایش جهانی کمتری نشان دادند و میزان کاهش این شاخص حدود ۳۰ تا ۳۵ درصد بود. همچنین، مقادیر شاخص‌های کاهش منابع غیرزیستی، تشکیل ذرات معلق ریز و استفاده از زمین در سناریوهای مبتنی بر GGBFS کمتر از مخلوط حاوی ۹ درصد OPC بود. در مقابل، مقدار شاخص سمیت انسانی در سناریوهای فعال‌شده با GGBFS بیشتر بود. تفاوت میان سناریوهای حاوی ۳ و ۹ درصد GGBFS در برخی شاخص‌ها محدود بود و کمترین مقدار شاخص استفاده از زمین در مخلوط حاوی ۹ درصد GGBFS مشاهده شد.



شکل ۷. مقایسه نسبی شاخص‌های اثر محیطی سناریوهای مختلف تثبیت باطله سنگ‌آهن

ویرایش شده

بحث

ویژگی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه

غلبه قله‌های بلوری در الگوی XRD باطله نشان می‌دهد کـه بخـش قابـل‌توجهی از Si، Al و Fe موجـود در آن در سـاختارهای کانی‌شناسی نسبتاً پایدار قرار گرفته است. ازاین‌رو، مقادیر بالای SiO_2 و Fe_2O_3 مشاهده‌شده در نتایج XRF را نمی‌توان بـه‌تنهایی به‌عنوان شاخصی از واکنش‌پذیری بالای باطله در محیط قلیایی در نظر گرفت. بر اساس نتایج این پژوهش، ساختار بلوری غالـب باطله بیانگر آن است که تنها بخشی از اجزای آن می‌تواند در فرآیند انحلال قلیایی مشارکت کند و بخـش عمـده جامـد احتمـالاً نقش اسکلت اصلی ماتریس را حفظ می‌کند. بنابراین، در سامانه مورد بررسی، نقش باطله را می‌توان ترکیبی از مشارکت محـدود اجزای قابل‌انحلال و تأمین بستر جامد برای توسعه ماتریس تثبیت‌شده در نظر گرفت.

در مقابل، الگوی XRD و ترکیب شیمیایی GGBFS در این پژوهش رفتار متفاوتی را نشان داد. وجود سهم قابل‌توجهی از فاز آمورف در کنار مقادیر بالای CaO، SiO_2 و Al_2O_3 بیانگر آن است که سربارهٔ نسبت به باطله ظرفیـت بـالقوه بیشـتری بـرای مشارکت در واکنش‌های فعال‌سازی قلیایی دارد. بر این اساس، انتظار می‌رود انحلال اجزای کلسیم‌دار و آلومینوسـیلیکاتی سـربارهٔ در محیط قلیایی، گونه‌های واکنش‌پذیر بیشتری را در اختیار سامانه قـرار دهـد و شـرایط مناسـب‌تری بـرای توسـعه محصـولات پیونددهنده، افزایش اتصال میان ذرات و تراکم ماتریس ایجاد کند. بنابراین، تفاوت مشاهده‌شده میان ساختار کانی‌شناسی باطله و سربارهٔ نشان می‌دهد که GGBFS در سامانهٔ حاضر نقش واکنش‌پذیرتری نسبت به IOT دارد. این تفسیر با نتایج گزارش‌شـده در مطالعات پیشین نیـز هم‌راسـتا اسـت. در مطالعـات Kiventerä et al. (2020) و Obenaus-Emler et al. (2020)، واکنش‌پـذیری بیشتر فازهای آمورف سربارهٔ و نقش آن در توسعه ماتریس‌های متراکم‌تر در سامانه‌های فعال‌شده قلیایی گزارش شده است.

در مجموع، تحلیل هم‌زمان نتایج XRD و XRF این پژوهش نشان می‌دهد که IOT و GGBFS نقش یکسانی در سامانه فعال‌شده قلیایی ندارند. باطله سنگ‌آهن عمدتاً نقش جزء جامد و اسکلت اصلی ماتریس را ایفا می‌کند، در حالی کـه GGBFS بـه دلیل برخورداری از سهم بیشتر فاز آمورف و مقـادیر بـالاتر اجـزای واکنش‌پـذیر حـاوی Ca، Si و Al، سـهم بیشـتری در تـأمین گونه‌های لازم برای توسعه محصولات پیونددهنده دارد. این تفکیک نقش، چارچوب مناسبی برای تفسیر نتایج بخش‌های بعـدی، شامل تغییرات محیط شیمیایی، تحول ریزساختار و کاهش تحرک عناصر، فراهم می‌کند.

پایداری شیمیایی و رفتار آبشویی عناصر بالقوه آلاینده

کاهش غلظت عناصر با افزایش مولاریته NaOH نشان می‌دهد که فعال‌سازی قلیایی باطله، حتی بدون افزودن GGBFS، توانایی سامانه را در محدودکردن تحرک عناصـر افـزایش می‌دهـد. افـزایش غلظـت فعال‌کننـده می‌توانـد بـا افـزایش انحـلال اجـزای واکنش‌پذیر، بهبود اتصال بین ذرات و کاهش دسترسی محلول استخراجی به اجزای حامل عناصر همراه باشد. بااین‌حـال، تفـاوت در میزان کاهش آبشویی عناصر مختلف نشان می‌دهد که رفتار تثبیت علاوه بر ویژگی‌های ماتریس، به ماهیت عنصر، حلالیت و تمایل آن به برهم‌کنش با ساختار ایجادشده نیز وابسته است.

افزودن GGBFS در محیط ۳ مولار NaOH اثر بیشتری نسبت به افزایش غلظت NaOH به‌تنهایی ایجاد کرد. این رفتـار با ویژگی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه سازگار است، زیرا حضور فازهای واکنش‌پذیرتر و مقادیر قابل‌توجه CaO، SiO_2 و Al_2O_3 در سربارهٔ می‌تواند تشکیل یک ماتریس منسجم‌تر را تسهیل کند. بنابراین، کاهش بیشـتر آبشـویی در نمونـه‌های حـاوی سربارهٔ را می‌توان به اثر هم‌زمان کاهش مسیرهای انتقال محلول و افزایش برهم‌کنش عناصر با محصولات واکنشی نسـبت داد. شواهد مربوط به تغییرات محیط شیمیایی و تحول ریزساختار این نمونه‌ها در بخش‌های بعد ارائه می‌شوند.

نمونه حاوی ۹ درصد GGBFS کمترین غلظت آبشویی را نشان داد، به‌طوری‌که غلظت Pb به ۰/۰۱۸ میلی‌گـرم بـر لیتـر رسید. این کاهش چشمگیر می‌تواند ناشی از اثر هم‌زمان جذب روی سطوح واکنش‌پـذیر، محصورشـدن در مـاتریس متراکم‌تـر و

ویرایشاری نشده

تشکیل احتمالی گونه‌های کم‌محلول باشد. Ni، Cu و Zn نیز کاهش قابل‌توجهی نشان دادند. این روند با نتایج ریزساختاری پژوهش حاضر نیز هم‌خوانی داشت. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده شد، تخلخل ظاهری سطحی در نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS به ۰/۸۱ درصد کاهش یافت که کمترین مقدار در میان ترکیب‌های بررسی‌شده بود. کاهش فضاهای خالی و افزایش پیوستگی ماتریس می‌تواند مسیرهای انتقال محلول و دسترسی عصاره TCLP به ذرات حامل عناصر را محدود کرده و در نتیجه آزادسازی Ni، Cu، Zn و Pb را کاهش داده باشد. همچنین، نتایج EDS ارائه‌شده در شکل ۶ و جدول ۴ افزایش نسبی Ca و Si و حضور Na را در نمونه تثبیت‌شده نشان داد که با تغییر ترکیب موضعی ماتریس و توسعه محصولات واکنشی سازگار است. این تغییرات می‌توانند علاوه بر محصورسازی فیزیکی، شرایط مناسب‌تری برای برهم‌کنش عناصر با ماتریس ایجاد کنند، هرچند تعیین دقیق سازوکار تثبیت هر عنصر بر اساس SEM و EDS به‌تنهایی امکان‌پذیر نیست. تفاوت در مقادیر نهایی Ni، Cu و Zn نیز نشان داد که میزان تثبیت به ویژگی‌های هر عنصر وابسته است. کاهش غلظت Ba نیز مشاهده شد، اما شدت آن نسبت به برخی عناصر دیگر کمتر بود.

به‌طور کلی، تثبیت عناصر در مواد فعال‌شده قلیایی به مجموعه‌ای از سازوکارهای مکمل شامل محصورسازی فیزیکی، جذب سطحی، تبادل یونی، برهم‌کنش با محصولات واکنشی و تشکیل احتمالی ترکیبات کم‌محلول نسبت داده می‌شود. در پژوهش حاضر، هم‌زمانی کاهش آبشویی با کاهش شدید تخلخل ظاهری سطحی و افزایش پیوستگی ماتریس، نقش مؤثر اصلاح ریزساختار در محدودکردن تحرک عناصر را تقویت می‌کند. بااین‌حال، با توجه به ماهیت داده‌های موجود، تعیین سهم هر یک از این سازوکارها برای عناصر مختلف امکان‌پذیر نیست و به بررسی‌های تکمیلی نیاز دارد. در مطالعه (Ji & Pei, (2020 نیز گزارش شده است که کارایی تثبیت در سامانه‌های فعال‌شده قلیایی می‌تواند حاصل ترکیبی از محصورسازی، جذب و برهم‌کنش عناصر با محصولات واکنشی باشد (Ji & Pei, 2020).

روند مشاهده‌شده با نتایج (Kiventerä et al. (2018، هم‌خوانی دارد که کاهش قابل‌توجه آبشویی Cr، Cu، Ni و Zn را در باطله معدن طلا پس از فعال‌سازی قلیایی گزارش کردند و نقش ترکیب جسباننده و شرایط عمل‌آوری را در رفتار تثبیت نشان دادند (Kiventerä et al., 2018). همچنین، Cristelo et al. (2020)، نشان دادند که استفاده از چسبانندههای فعال‌شده قلیایی می‌تواند غلظت عناصر آبشویی‌شده از پسماندهای معدنی را به سطوح قابل‌قبول کاهش دهد (Cristelo et al., 2020). این نتایج همراه با یافته‌های پژوهش حاضر نشان می‌دهند که افزودن یک جزء واکنش‌پذیر مانند GGBFS می‌تواند ظرفیت تثبیت سامانه‌های مبتنی بر باطله معدنی را افزایش دهد.

در مجموع، نتایج آزمون TCLP نشان داد که فعال‌سازی قلیایی و افزودن GGBFS به‌صورت هم‌افزا موجب کاهش تحرک عناصر بالقوه آلاینده می‌شوند. در محدوده ترکیب‌های بررسی‌شده، سامانه شامل ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS بیشترین کاهش آبشویی را ایجاد کرد. این ترکیب به‌عنوان شرایط بهینه برای بررسی ارتباط میان عملکرد زیست‌محیطی، تغییرات محیط شیمیایی و تحول ریزساختاری در بخش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

تغییرات pH و هدایت الکتریکی

افزایش pH و EC با افزایش غلظت NaOH عمدتا ناشی از ورود یون‌های Na^{+} و OH^{-} به سامانه و افزایش غلظت گونه‌های یونی محلول است. بااین‌حال، سایر یون‌های آزادشده در اثر انحلال اجزای واکنش‌پذیر باطله و سرباره نیز می‌توانند در تغییرات EC نقش داشته باشند. افزایش قلیاییت محیط، انحلال بخش‌های قابل‌واکنش مواد اولیه را تسهیل کرده و گونه‌های محلول کلسیم، سیلیس، آلومینیوم و منیزیم را برای واکنش‌های بعدی فراهم می‌کند. ازاین‌رو، تغییرات pH و EC بازتابی از برهم‌کنش میان مقدار فعال‌کننده، انحلال مواد اولیه و مصرف گونه‌های یونی در فرآیند تشکیل ماتریس است.

افزایش هم‌زمان pH و EC تا مقدار ۶ درصد GGBFS نشان می‌دهد که در این محدوده، آزادسازی یون‌ها از بخش

ویرایشناری شده

واکنش‌پذیر سرباره بر مصرف آن‌ها در واکنش‌های تشکیل ماتریس غالب بوده است. ساختار کم‌بلور GGBFS و حضور مقادیر قابل‌توجه CaO، SiO_2 و Al_2O_3، انحلال این ماده را در محیط قلیایی تسهیل کرده و موجب افزایش گونه‌های یونی قابل‌اندازه‌گیری در فاز مایع شده است. این شرایط می‌تواند تشکیل محصولات پیونددهنده و بهبود اتصال میان ذرات باطله را تقویت کند.

کاهش pH و EC در نمونه حاوی ۹ درصد GGBFS را می‌توان به تغییر تعادل میان آزادسازی و مصرف یون‌ها نسبت داد. با افزایش مقدار ماده واکنش‌پذیر، بخشی از یون‌های آزاد ممکن است در تشکیل محصولات پیونددهنده، جذب روی سطوح واکنشی یا ساختار جامد مصرف شوند و در نتیجه غلظت یون‌های آزاد فاز مایع کاهش یابد. بنابراین، کاهش این دو شاخص در مقدار ۹ درصد سرباره الزاما نشان‌دهنده کاهش فعالیت سامانه نیست، بلکه می‌تواند بیانگر تغییر بیشتر واکنش‌ها و کاهش گونه‌های محلول در محیط باشد.

این رفتار با نتایج آزمون TCLP نیز هم‌راستا بود، زیرا نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS، هم‌زمان با کاهش pH و EC نسبت به مقدار ۶ درصد سرباره، کمترین غلظت عناصر قابل‌آبشویی را نشان داد. این هم‌زمانی نشان می‌دهد که عملکرد تثبیت تنها به افزایش قلیاییت وابسته نیست، بلکه مصرف یون‌ها، توسعه ساختار جامد پیوسته‌تر و کاهش تحرک گونه‌های محلول نیز در آن نقش دارند. شواهد ریزساختاری و عنصری مرتبط با این تفسیر در بخش بعد ارائه می‌شوند.

تحول ریزساختار، تخلخل ظاهری سطحی و ترکیب عنصری

کاهش تدریجی تخلخل ظاهری سطحی با افزایش غلظت NaOH، که در شکل ۴ نشان داده شده است، بیانگر بهبود پیوستگی ساختار و تشکیل ماتریسی متراکم‌تر است. افزایش غلظت یون‌های هیدروکسید می‌تواند انحلال بخشی از اجزای قابل‌واکنش باطله را تسهیل کرده و زمینه تشکیل محصولات واکنشی در فضاهای میان ذرات را فراهم کند. در نتیجه، قرارگیری ذرات در زمینه‌ای پیوسته‌تر و کاهش فضاهای خالی قابل‌مشاهده گزارش شد. بر اساس نتایج حاصل از ImageJ، تخلخل ظاهری سطحی از ۴۹/۸ درصد در نمونه مرجع به ۲۳/۳ درصد در نمونه حاوی ۵ مولار NaOH کاهش یافت که معادل حدود ۵۳ درصد کاهش نسبت به نمونه مرجع است. همچنین، اختلاف محدود میان مقادیر ۱ و ۳ مولار نشان داد که افزایش قلیاییت در این بازه به‌تنهایی با تغییر چشمگیری در تراکم بیشتر ساختار همراه نبوده است.

اثر افزودن GGBFS بر اصلاح ریزساختار نسبت به افزایش غلظت NaOH برجسته‌تر بود. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار GGBFS کاهش محسوسی در فضاهای خالی و افزایش پیوستگی ماتریس حاصل شد. این رفتار را می‌توان با ترکیب شیمیایی و ساختار آمورف‌تر سرباره مرتبط دانست، زیرا حضور مقادیر قابل‌توجه Ca، Si و Al در GGBFS ظرفیت بیشتری برای مشارکت در واکنش‌های فعال‌سازی فراهم می‌کند. انحلال این اجزا در محیط قلیایی می‌تواند توسعه محصولات واکنشی و پرشدن فضاهای میان ذرات باطله را تسهیل کند. تخلخل ظاهری سطحی از ۳۰/۷ درصد در نمونه فاقد سرباره به ۲۲/۱، ۵/۷۵ و ۰/۸۱ درصد در نمونه‌های حاوی ۳، ۶ و ۹ درصد GGBFS کاهش یافت. این تغییرات به‌ترتیب معادل حدود ۲۸، ۸۱ و ۹۷ درصد کاهش نسبت به نمونه فاقد سرباره است و نشان می‌دهد که نقش GGBFS، به‌ویژه در مقادیر ۶ و ۹ درصد، در توسعه ماتریسی پیوسته‌تر از اثر افزایش غلظت NaOH به‌تنهایی برجسته‌تر بوده است. نقش فازهای غنی از کلسیم و آلومینوسیلیکات در اصلاح ریزساختار سامانه‌های فعال‌شده مبتنی بر سرباره نیز در مطالعات پیشین گزارش شده است.

تغییرات ترکیب عنصری موضعی نیز این روند را تایید کرد. همان‌گونه که در شکل ۶ و جدول ۴ ارائه شده است، در نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS، مقدار نسبی Ca از ۳/۱۸ به ۲۰/۰۸ درصد وزنی و Si از ۱۳/۸۵ به ۱۸/۰۶ درصد افزایش یافت. همچنین، Na با مقدار ۳/۲۱ درصد وزنی شناسایی شد، در حالی که در نمونه خام مشاهده نشده بود. مقدار Al نیز از ۳/۶۴ به ۴/۰۶ درصد افزایش یافت. حضور هم‌زمان Ca، Si، Al و Na با توسعه محصولات واکنشی آلومینوسیلیکاتی کلسیم‌دار

ویرایش اولیه

و سدیم‌دار سازگار دانسته می‌شود و می‌تواند با بهبود اتصال میان ذرات و تراکم ساختار مرتبط باشد. بااین‌حال، ماهیت دقیق این محصولات بر اساس SEM و EDS به‌تنهایی قابل تایید نیست و برای شناسایی قطعی فازهای تشکیل‌شده به آزمون‌های تکمیلی روی نمونه‌های تثبیت‌شده نیاز است.

همچنین، بر اساس داده‌های جدول ۴، سهم نسبی Fe از ۳۶/۸۲ به ۱۷/۸۲ درصد کاهش یافت. این کاهش به معنای حذف Fe از سامانه در نظر گرفته نمی‌شود، بلکه به تغییر ترکیب ناحیه مورد تحلیل و افزایش سهم نسبی Ca، Si و Na در ماتریس ایجادشده نسبت داده می‌شود. باقی‌ماندن مقدار قابل‌توجه Fe نیز حضور ذرات آهن‌دار باطله در ساختار تثبیت‌شده را نشان می‌دهد.

ارتباط میان تحول ریزساختاری و رفتار آبشویی نیز قابل توجه است. همان‌گونه که در شکل ۶ و جدول ۳ مشاهده می‌شود، نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS هم کمترین تخلخل ظاهری سطحی و هم کمترین غلظت عناصر آبشویی‌شده را نشان داد. این هم‌زمانی نشان می‌دهد که تشکیل ماتریسی پیوسته‌تر می‌تواند مسیرهای انتقال محلول، تماس عصاره با درات حامل عناصر و آزادسازی آن‌ها به فاز مایع را محدود کند. بااین‌حال، این ارتباط به‌تنهایی برای تعیین یک سازوکار منفرد کافی نیست و نقش فرآیندهایی مانند جذب سطحی، تبادل یونی و تشکیل احتمالی گونه‌های کم‌محلول نیز محتمل در نظر گرفته می‌شود.

در نهایت، مقادیر حاصل از ImageJ به‌عنوان تخلخل ظاهری سطحی تصاویر دوبعدی SEM در نظر گرفته شد و برای مقایسه روند تغییرات ساختاری مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین، این مقادیر نباید به‌عنوان تخلخل حجمی واقعی نمونه‌ها تفسیر شوند. تلفیق نتایج ارائه‌شده در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داد که افزایش قلیاییت و به‌ویژه افزودن GGBFS با افزایش پیوستگی ساختار، کاهش فضاهای خالی و ایجاد شرایط مناسب‌تر برای تثبیت باطله سنگ‌آهن همراه بوده است.

ارزیابی چرخه عمر

نتایج ارزیابی چرخه عمر نشان داد که افزایش مقدار OPC از ۳ به ۹ درصد موجب افزایش تمام شاخص‌های بررسی‌شده شد. با در نظر گرفتن مقدار ۱۰۰ برای سناریوی مرجع، شاخص پتانسیل گرمایش جهانی از ۱۲۶ به ۱۸۰ و شاخص کاهش منابع غیرزیستی از ۱۳۰ به ۱۹۰ افزایش یافت که به‌ترتیب معادل حدود ۴۳ و ۴۶ درصد افزایش نسبت به سناریوی حاوی ۳ درصد OPC است. در همین مقایسه، سمیت انسانی از ۱۱۷ به ۱۵۵، تشکیل ذرات معلق ریز از ۱۱۲ به ۱۳۸ و استفاده از زمین از ۱۰۴ به ۱۱۳ افزایش یافت که به‌ترتیب حدود ۳۲، ۲۳ و ۹ درصد افزایش را نشان می‌دهد. این روند بیانگر آن است که افزایش مقدار سیمان، بیشترین اثر را بر پتانسیل گرمایش جهانی و کاهش منابع غیرزیستی داشته است. این رفتار عمدتاً به افزایش مصرف OPC و بار محیطی مرتبط با تولید کلینکر نسبت داده می‌شود، زیرا تولید کلینکر علاوه بر مصرف انرژی، با انتشار مستقیم CO_2 ناشی از کلسیناسیون مواد کربناته همراه است.

مقایسه سناریوی حاوی ۹ درصد OPC با سناریوی حاوی ۹ درصد GGBFS فعال‌شده با ۵ مولار NaOH تفاوت آشکارتری را نشان داد. مقدار نسبی پتانسیل گرمایش جهانی از ۱۸۰ در سناریوی ۹ درصد OPC به ۱۲۳ در سناریوی GGBFS کاهش یافت که معادل حدود ۳۲ درصد کاهش است. شاخص کاهش منابع غیرزیستی نیز از ۱۹۰ به ۱۲۷ کاهش یافت و حدود ۳۳ درصد بهبود نشان داد. به همین ترتیب، مقدار شاخص تشکیل ذرات معلق ریز از ۱۳۸ به ۱۰۸، یعنی حدود ۲۲ درصد، و شاخص استفاده از زمین از ۱۱۳ به ۹۵، یعنی حدود ۱۶ درصد کاهش یافت. بنابراین، بر اساس داده‌های این پژوهش، مهم‌ترین مزیت محیطی جایگزینی OPC با سامانه NaOH–GGBFS در کاهش پتانسیل گرمایش جهانی و مصرف منابع غیرزیستی مشاهده شد. کاهش مصرف سیمان و استفاده از GGBFS به‌عنوان محصول جانبی صنعتی می‌تواند در ایجاد این مزیت نقش داشته باشد.

ویرایش زنده

بااین‌حال، این برتری در همه شاخص‌های محیطی مشاهده نشد. شاخص سمیت انسانی در سناریوی حاوی ۹ درصد GGBFS برابر ۱۶۸ بود، در حالی که مقدار آن برای سناریوی ۹ درصد OPC برابر ۱۵۵ به‌دست آمد. بنابراین، استفاده از سامانه فعال‌شده قلیایی با حدود ۸ درصد افزایش در شاخص سمیت انسانی همراه بود. این نتیجه نشان می‌دهد که کاهش مصرف OPC به‌تنهایی تضمین‌کننده کاهش همه آثار محیطی نیست و بار محیطی ناشی از تولید NaOH نیز باید مورد توجه قرار گیرد. اثر قابل‌توجه نوع و مقدار فعال‌کننده بر نتایج چرخه عمر سامانه‌های فعال‌شده قلیایی در مطالعات Habert et al. (2011) و McLellan et al. (2011) نیز گزارش شده است.

مقایسه دو سناریوی حاوی ۳ و ۹ درصد GGBFS نیز نشان داد که افزایش مقدار سرباره اثر محدودی بر بیشتر شاخص‌های چرخه عمر داشته است. با افزایش GGBFS از ۳ به ۹ درصد، پتانسیل گرمایش جهانی از ۱۲۴ به ۱۲۳ کاهش یافت، در حالی که مقادیر کاهش منابع غیرزیستی، سمیت انسانی و تشکیل ذرات معلق ریز به‌ترتیب در حدود ۱۲۷، ۱۶۸ و ۱۰۸ ثابت باقی ماند. شاخص استفاده از زمین نیز از ۱۰۰ به ۹۵ کاهش یافت که معادل حدود ۵ درصد کاهش است. بنابراین، افزایش GGBFS از ۳ به ۹ درصد، برخلاف افزایش OPC از ۳ به ۹ درصد، افزایش محسوسی در بار محیطی ایجاد نکرد. این موضوع از نظر انتخاب ترکیب نیز حائز اهمیت است، زیرا مقدار ۹ درصد GGBFS در بخش‌های آبشویی و ریزساختاری عملکرد مطلوب‌تری نشان داد، بدون آنکه در بیشتر شاخص‌های LCA افزایش قابل‌توجهی ایجاد شود.

در مجموع، مقایسه کمی سناریوها نشان داد که سامانه حاوی ۹ درصد GGBFS و ۵ مولار NaOH نسبت به مخلوط حاوی ۹ درصد OPC به‌ترتیب حدود ۳۲، ۳۳، ۲۲ و ۱۶ درصد کاهش در پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش منابع غیرزیستی، تشکیل ذرات معلق ریز و استفاده از زمین ایجاد کرد، در حالی که شاخص سمیت انسانی حدود ۸ درصد افزایش یافت. ازاین‌رو، مزیت محیطی سامانه NaOH–GGBFS را نمی‌توان به همه شاخص‌های چرخه عمر تعمیم داد و انتخاب ترکیب نهایی باید بر اساس موازنه میان کاهش آثار مرتبط با OPC، بار محیطی فعال‌کننده قلیایی و عملکرد تثبیت انجام شود.

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این پژوهش، کارایی سامانه فعال‌شده قلیایی مبتنی بر NaOH و GGBFS برای تثبیت زیست‌محیطی باطله سنگ‌آهن با تمرکز بر آبشویی عناصر، تغییرات محیط شیمیایی، تحول ریزساختار و پیامدهای چرخه عمر بررسی شد. اثر غلظت NaOH و مقدار GGBFS به‌صورت مرحله‌ای ارزیابی و ارتباط میان عملکرد آبشویی و شواهد ریزساختاری تحلیل شد. مهم‌ترین نتایج پژوهش به شرح زیر است:

- فعال‌سازی قلیایی به‌تنهایی موجب کاهش تحرک Ni، Cu، Zn، Pb و Ba شد، اما افزودن GGBFS در حضور ۳ مولار NaOH اثر بارزتری بر کاهش آبشویی داشت.
- در محدوده ترکیب‌های بررسی‌شده، ۳ مولار NaOH همراه با ۹ درصد GGBFS بهترین عملکرد تثبیت را نشان داد. در این ترکیب، غلظت Ni، Cu، Zn، Pb و Ba به‌ترتیب به ۰/۱۰، ۰/۱۲، ۰/۱۲، ۰/۰۱۸ و ۰/۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید که نسبت به باطله خام به‌ترتیب حدود ۹۱، ۹۴، ۹۶، ۹۹ و ۷۳ درصد کاهش را نشان داد.
- افزایش GGBFS در حضور ۳ مولار NaOH موجب اصلاح چشمگیر ریزساختار شد و تخلخل ظاهری سطحی از ۳۰/۷ درصد در نمونه فاقد سرباره به ۰/۸۱ درصد در نمونه حاوی ۹ درصد GGBFS کاهش یافت. هم‌زمانی کمترین تخلخل با کمترین آبشویی، نقش مؤثر تراکم ماتریس و محدودشدن مسیرهای انتقال محلول در کاهش تحرک عناصر را نشان داد.
- نتایج EDS در نمونه حاوی ۳ مولار NaOH و ۹ درصد GGBFS با افزایش نسبی Ca از ۳/۱۸ به ۲۰/۰۸ درصد و Si از ۱۳/۸۵ به ۱۸/۰۶ درصد و حضور ۳/۲۱ درصد Na همراه بود که تغییر ترکیب موضعی ماتریس پس از فعال‌سازی و

ویرایش نشده

افزودن سرباره را تایید کرد.

- تغییرات pH و هدایت الکتریکی نشان داد که بیشترین عملکرد تثبیت با بیشترین مقدار pH و EC منطبق نبود. کاهش هر دو شاخص در ۹ درصد GGBFS، هم‌زمان با کمترین آبشویی، نشان داد که عملکرد تثبیت تنها تابع میزان گونه‌های یونی آزاد نیست و تحول ساختاری سامانه نیز نقش تعیین‌کننده‌ای دارد.
- ارزیابی چرخه عمر نشان داد که سناریوی حاوی ۹ درصد GGBFS و ۵ مولار NaOH در مقایسه با ۹ درصد OPC، پتانسیل گرمایش جهانی، کاهش منابع غیرزیستی، تشکیل ذرات معلق ریز و استفاده از زمین را به‌ترتیب حدود ۳۲، ۳۳، ۲۲ و ۱۶ درصد کاهش داد. در مقابل، شاخص سمیت انسانی حدود ۸ درصد افزایش یافت و نشان داد که مزیت محیطی سامانه فعال‌شده قلیایی به همه شاخص‌های چرخه عمر قابل تعمیم نیست.

محدودیت اصلی پژوهش آن است که آزمون TCLP رفتار آبشویی را در شرایط مشخص و کوتاه‌مدت ارزیابی می‌کند و نتایج آن به‌تنهایی بیانگر پایداری بلندمدت تثبیت در شرایط واقعی محیطی نیست. همچنین، تخلخل حاصل از ImageJ یک شاخص دوبعدی سطحی است و SEM و EDS نیز امکان شناسایی قطعی محصولات واکنشی را فراهم نمی‌کنند. ازاین‌رو، انجام آزمون‌های آبشویی ستونی و نیمه‌میدانی، بررسی نمونه‌های تثبیت‌شده با روش‌هایی مانند XRD و FTIR و ارزیابی حساسیت چرخه عمر نسبت به مقدار فعال‌کننده، انرژی و حمل‌ونقل برای مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود.

منابع

Carmignano, O. R., Vieira, S. S., Teixeira, A. P. C., Lameiras, F. S., Brandão, P. R. G., & Lago, R. M. (2021). Iron ore tailings: characterization and applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *32*, 1895-1911. https://doi.org/https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210100

Consoli, N. C., Lotero, A., Scheuermann Filho, H. C., Khajeh, A., Daassi-Gli, C. P. A., Vogt, J. C., & Silva, J. P. d. S. (2024). Effect of cement type on compacted iron ore tailings-binder response blends: comparative study. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *36*(8), 04024230.

Cristelo, N., Coelho, J., Oliveira, M., Cesar Consoli, N., Palomo, Á., & Fernández-Jiménez, A. (2020). Recycling and application of mine tailings in alkali-activated cements and mortars—strength development and environmental assessment. *Applied Sciences*, *10*(6), 2084.

ASTM D698-12, Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort (12 400 ft-lbf/ft^3 (600 kN-m/m^3)). *ASTM International, West Conshohocken, PA, USA* (2012).

ASTM D4972–01, (2007). Standard test method for pH of soils. *ASTM International, West Conshohocken, PA, USA*.

Habert, G., De Lacaillerie, J. D. E., & Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*, *19*(11), 1229-1238. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012

Ji, Z., & Pei, Y. (2020). Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd2+, Pb2+ and Zn2+) and anions (AsO43- and Cr2O72-) in wastes-based geopolymer. *Journal of hazardous materials*, *384*, 121290. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121290

Kiventerä, J., Lancellotti, I., Catauro, M., Dal Poggetto, F., Leonelli, C., & Illikainen, M. (2018). Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization. *Journal of cleaner production*, *187*, 76-84.

Kiventerä, J., Perumal, P., Yliniemi, J., & Illikainen, M. (2020). Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, *27*(8), 1009-1020. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12613-020-2129-6

Komkova, A., & Habert, G. (2023). Environmental impact assessment of alkali-activated materials: Examining impacts of variability in constituent production processes and transportation. *Construction and Building Materials*, *363*, 129032.

ویرایش اولیه

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129032
Levandoski, W. M. K., Ferrazzo, S. T., Bruschi, G. J., Consoli, N. C., & Korf, E. P. (2023). Mechanical and Microstructural Properties of Iron Mining Tailings Stabilized with Alkali-Activated Binder Produced from Agro-Industrial Wastes. *Scientific Reports*, *13*(1), 15754.
McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., Van Riessen, A., & Corder, G. D. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*, *19*(9-10), 1080-1090.
Moreno-Maroto, J. M., & Alonso-Azcárate, J. (2024). Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials. *Construction and Building Materials*, *427*, 136269. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136269
Obenaus-Emler, R., Falah, M., & Illikainen, M. (2020). Assessment of mine tailings as precursors for alkali-activated materials for on-site applications. *Construction and Building Materials*, *246*, 118470.
Portela Farenzena, H., Bruschi, G. J., Schmitt Medina, G., de Sousa Silva, J. P., Lotero, A., & Consoli, N. C. (2024). Iron ore tailings stabilization with alternative alkali-activated cement for dry stacking: mechanical and microstructural insights. *Canadian Geotechnical Journal*, *61*(4), 649-667. https://doi.org/https://doi.org/10.1139/cgj-2023-0125
Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, *114*, 40-48. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009
ŞAHBUDAK, K. (2022). Mechanical and thermal evaluation of diatomite doped fly ash based geopolymers. *Materials Science*, *28*(1), 75-81. https://doi.org/10.5755/j02.ms.26796
U.S.EPA. (Accessed March 27, 2023). 1311.pdf. https://doi.org/https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/1311.pdf.

EXTENDED ABSTRACT

Background

The large-scale accumulation of iron ore tailings presents substantial environmental and land-management challenges. These fine-grained mining residues are generally stored in tailings dams or surface disposal facilities, where they may contribute to land occupation, dust generation, water consumption, and potential contamination of surrounding soil and water resources. Although their mineral composition may permit reuse in construction and geotechnical applications, such utilization requires prior assessment of the mobility of potentially polluting elements.

Environmental risk cannot be determined solely from the total elemental composition of tailings because elemental mobility depends on chemical form, pH, ionic conditions, water–solid interactions, and the accessibility of element-bearing particles. Direct leaching assessment is therefore essential for evaluating the effectiveness of stabilization treatments. Portland cement is commonly used for the stabilization and solidification of mining residues, but its production is associated with high energy consumption, raw-material demand, and carbon dioxide emissions. Alkali-activated binders incorporating industrial by-products may provide an alternative approach.

Ground granulated blast-furnace slag is rich in calcium, silicon, and aluminum and can contribute to the formation of a denser binding matrix under alkaline conditions. Sodium hydroxide promotes the dissolution of reactive constituents, although excessive activator consumption may increase treatment costs, soluble ion concentrations, and life-cycle environmental burdens. Accordingly, the performance of an alkali-activated stabilization system should be assessed by considering both its capacity to reduce elemental mobility and its associated life-cycle impacts.

Objective

This study evaluated the environmental stabilization of iron ore tailings using sodium hydroxide and ground granulated blast-furnace slag. The principal objective was to determine the effects of alkaline activator concentration and slag content on the leaching of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba.

The distinctive contribution of the study was the integrated evaluation of elemental leaching, chemical conditions, microstructural evolution, and life-cycle environmental impacts. The experimental design first isolated the effect of sodium hydroxide concentration in the absence of slag and subsequently examined the effect of slag addition at a fixed activator concentration. This approach enabled the relative contributions of alkaline treatment and reactive slag addition to be distinguished.

Materials and Methods

Iron ore tailings were used as the primary solid material, sodium hydroxide as the alkaline activator, and ground granulated blast-furnace slag as the supplementary reactive precursor. The experimental program consisted of two stages. In the first stage, sodium hydroxide concentrations of 0, 1, 3, and 5 M were investigated without slag. In the second stage, slag contents of 0, 3, 6, and 9% by dry mass of tailings were evaluated at a fixed sodium hydroxide concentration of 3 M.

The chemical environment of the mixtures was characterized through pH and electrical conductivity measurements. The oxide compositions and mineralogical characteristics of the raw tailings and slag were determined by X-ray fluorescence and X-ray diffraction, respectively. X-ray diffraction was performed only on the untreated raw materials and was not used to identify reaction products in the stabilized specimens.

Microstructural changes were examined by scanning electron microscopy. The micrographs were processed using ImageJ to quantify apparent two-dimensional surface porosity. These measurements were used only for relative comparison and were not interpreted as total three-dimensional porosity. Energy-dispersive X-ray spectroscopy was conducted on the untreated tailings and the specimen containing 3 M sodium hydroxide and 9% slag. The results were interpreted as local, semiquantitative evidence of changes in elemental distribution rather than definitive identification of reaction products.

The leaching performance of the specimens was evaluated using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure in accordance with United States Environmental Protection Agency Method 1311. The concentrations of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba were determined in the resulting leachates.

A comparative cradle-to-gate life-cycle assessment was also performed. The evaluated scenarios included the untreated reference, mixtures containing 3 and 9% Portland cement, and mixtures containing 3 and 9% slag activated with 5 M sodium hydroxide. The assessed impact categories comprised global warming potential, abiotic resource depletion, human toxicity potential, particulate matter formation, and land use.

Results

X-ray fluorescence analysis showed that the iron ore tailings were primarily composed of SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, and Al_2O_3, with respective contents of approximately 40.09, 22.38, 17.93, 9.83, and 6.05%. The slag contained approximately 38.20% CaO, 35.90% SiO_2, and 8.62% Al_2O_3. These results indicated that the tailings mainly provided the mineral framework, whereas the slag supplied a comparatively more reactive calcium–silicon–aluminum source. X-ray diffraction indicated the predominance of crystalline iron-bearing and silicate phases in the tailings and a less crystalline structure in the slag.

Increasing sodium hydroxide concentration generally increased pH and electrical conductivity. Slag addition also modified both parameters, although the response was not strictly proportional at higher slag contents. This behavior indicated that the measured chemical conditions were influenced not only by ionic dissolution but also by the consumption, incorporation, or precipitation of dissolved species during matrix development. Consequently, the highest pH or electrical conductivity did not necessarily correspond to the

lowest elemental leaching.

Scanning electron microscopy revealed progressive transformation from a loose particle arrangement to a more coherent matrix. In the slag-free series, apparent surface porosity decreased from 49.8% in the untreated tailings to 31.1, 30.7, and 23.3% at sodium hydroxide concentrations of 1, 3, and 5 M, respectively. Alkaline treatment alone therefore improved matrix continuity, although visible open regions remained.

Slag addition produced a substantially greater reduction in apparent surface porosity. At 3 M sodium hydroxide, porosity decreased from 30.7% without slag to 22.1, 5.75, and 0.81% at slag contents of 3, 6, and 9%, respectively. The reduction was accompanied by greater matrix continuity and fewer visible surface voids, demonstrating that slag addition was more effective than increasing sodium hydroxide concentration alone in developing a dense microstructure.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy supported these observations. In the specimen containing 3 M sodium hydroxide and 9% slag, the relative Ca content increased from 3.18 to 20.08 wt.%, while Si increased from 13.85 to 18.06 wt.%. Sodium was detected at 3.21 wt.%, and the relative Fe content decreased from 36.82 to 17.82 wt.%. The reduction in Fe represented a change in local elemental proportions rather than removal of iron from the system. The coexistence of Ca, Si, Al, and Na was consistent with the participation of slag and sodium hydroxide in matrix development, although specific binding phases could not be conclusively identified.

The leaching results showed that increasing sodium hydroxide concentration reduced the mobility of all evaluated elements in the absence of slag. In untreated tailings, the concentrations of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba were 1.20, 2.00, 3.50, 4.20, and 1.50 mg/L, respectively. At 5 M sodium hydroxide without slag, these concentrations decreased to 0.28, 0.38, 0.48, 0.20, and 0.70 mg/L. Thus, alkaline treatment alone reduced elemental mobility, but activator concentration was not the only factor governing stabilization.

At a fixed sodium hydroxide concentration of 3 M, increasing slag content produced a further systematic reduction in leaching. The mixture containing 9% slag exhibited the lowest concentrations of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba, with values of 0.10, 0.12, 0.12, 0.018, and 0.40 mg/L, respectively. Relative to the untreated tailings, these values represented reductions of approximately 92% for Ni, 94% for Cu, 97% for Zn, more than 99% for Pb, and 73% for Ba.

The correspondence between reduced apparent surface porosity and lower leaching concentrations indicated that microstructural densification contributed to restricting liquid transport and reducing contact between the extraction solution and element-bearing particles. Physicochemical interactions, including surface retention and possible formation of less-soluble species, may also have contributed. Nevertheless, the findings demonstrate reduced mobility under the specified leaching conditions and do not confirm permanent immobilization under all environmental conditions.

The life-cycle assessment showed that the environmental performance of the stabilization scenarios varied among impact categories. Compared with the mixture containing 9% Portland cement, the scenario containing 9% slag and 5 M sodium hydroxide reduced global warming potential, abiotic resource depletion, particulate matter formation, and land use by approximately 32, 33, 22, and 16%, respectively. However, human toxicity potential increased by approximately 8%, potentially reflecting the upstream burdens associated with sodium hydroxide production.

Conclusion

The combined use of sodium hydroxide and ground granulated blast-furnace slag substantially reduced the mobility of Ni, Cu, Zn, Pb, and Ba in iron ore tailings. Although increasing sodium hydroxide concentration alone improved leaching performance and reduced apparent surface porosity, slag addition produced a markedly greater effect. The mixture containing 3 M sodium hydroxide and 9% slag achieved the lowest leaching concentrations and reduced apparent surface porosity to 0.81%.

The life-cycle results indicated that slag-based alkali-activated stabilization can reduce several environmental impacts compared with treatment using 9% Portland cement. However, the increase in human

toxicity potential demonstrated that environmental performance cannot be assessed solely through carbon-related indicators. Moreover, because the life-cycle scenarios were based on 5 M sodium hydroxide, the mixture showing the best leaching performance should not automatically be considered the optimum life-cycle formulation.

Overall, selection of the final stabilization mixture should be based on the simultaneous consideration of leaching efficiency, sodium hydroxide consumption, slag content, and life-cycle impacts.

Author Contributions

Arash Ghorbanipour: Data curation, Formal analysis, Investigation, Software, Writing – original draft. Amir Hamidi: Conceptualization, Methodology, Visualization, Writing – review & editing, Supervision, Project administration. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability Statement

The data supporting the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request, subject to applicable confidentiality and data-ownership restrictions.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no financial, institutional, personal, or professional conflicts of interest related to this study.

ویراستاری نشده