------ مجلة علوم الرافدين، المجلد 18، العدد 1، ص125-133، 2007 ------

حقن مستحاب "السلايم" في معالجة مشاكل الاذابة لصخور أسس منشآت الشركة العامة للفوسفات/القائم، غربي العراق

قتيبة توفيق اليوزبكي
مركز بحوث السدود
والموارد المائية
جامعة الموصل

سالم محمود الدباغ
قسم علوم الأرض
كلية العلوم
جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2006/3/13 ، تاريخ القبول 2006/11/13)

الملخص

ان التلوث بحامض الكبريتيك لايزال يمثل مشاكل انشائية في صخور القاعدة للمنشأة العامة للفوسفات، وحسب مفاهيم الهندسة الجيوكيميائية، يمكن معالجة هذه المشاكل بالحقن بالسلايم، وبموجب معطيات التجارب المختبرية. يؤدي الحقن بالسلايم الى: 1. استحداث تفاعلات السمنتة الجبسية (gypsum cementation reactions) في صخور القاعدة الكاربوناتية، مما يقلل من مساميتها ويرفع بالتالي من قوة مقاومة انضغاطها. 2. ملأ فجوات الأذابة وقنوات حركة المياه الجوفية ببلورات الجبسوم، التي تخفض معدلات انتقال المياه الجوفية الحامضية الى المنشآت المجاورة لمعمل انتاج حامض الكبريتيك. وتقترح الدراسة عدد من المضافات لرفع كفاءة معالجة الحقن بالسلايم.

The Injection of "Slime" Slurry for Treatment of Dissolution Problems at the Foundation Rocks of the Site of the State Company for Phosphate Plants, Al-Qaim, Western Iraq

Kotayba T. Al-Youzbakey
Dam and Water Resources
Research Center
Mosul University

Salim M. Al-Dabbagh
Department of Geology
College of Science
Mosul University

ABSTRACT

Sulfuric acid pollution still represents constructional problems at the basement rocks of the State Company for Phosphate. According to the concepts of the geochemical engineering, such problem can be treated by slime slurry injection (ssi). The data of

laboratory experiments show that the ssi leads to: 1. induced gypsum cementation reaction in carbonate basement rock and make them less porous *i.e.* increase its compressive strength and 2. fill in dissolution cavities and channels with gypsum crystals which decrease the rate of migration of underground water to adjacent constructions of the manufacture of sulfuric acid production. The present study suggest few additions to increase the efficiency of achievement of ssi goals.

المقدمة

شهدت السنوات الأخيرة زيادة ملحوظة في عدد المشاكل الأنشائية الناجمة عن استغلال المناجم وبناء المنشآت الضخمة مثل المعامل والسدود والخزانات والقنوات الكبيرة وغيرها. ويتطلب هذا الآمر عادة متابعة هذه المشاكل ووضع السياقات العلمية للتنبؤ بتطورها ومخاطرها، وبالتالي اتخاذ المعالجات الموضعية (التحشية grouting) بهدف الوصول الى الحالة الأنشائية المستقرة. وتتضمن هذه المعالجات في الغالب استخدام أنواع مختلفة من مواد التحشية حسب المشكل الأنشائي المطلوب معالجته (Johnsen et al., 2003). أما (Schuiling, 1990) فيعتقد بان أعمال الحقن تتعدى الأطار الموصوف للتحشية الى زيادة قوة الصخور من خلال احداث تفاعلات السمنتة (cementation reactions) موضعياً.

خلال الأعمال الروتينية للأنتاج اليومي، تعرضت بعض مواقع الشركة العامة للفوسفات الى التلوث بحامض الكبريتيك المركز المتسرب الى أرضية معمل انتاج حامض الكبريتيك. وترشحت كميات منه خلال الرواسب الحديثة (التربة) الى صخور اسس نفس المعمل وكذلك الى المياه الجوفية. أدى هذا الأمر الى تخفيف الحامض وبالتالي زيادة فاعليته على الأذابة وانتقال المياه الجوفية الحامضية الى المنشآت المجاورة مثل معمل انتاج حامض الفوسفوريك. وتشير الملاحظات الميدانية الى حدوث هبوط متباين (differential settlment) في موقع معمل انتاج حامض الكبريتيك، فضلا عن الحركة المستمرة في الأسس الساندة لأبراج خزانات حامض الكبريتيك نتيجة تدهور الخواص الفيزيائية والميكانيكية للصخور الجيرية (Slewa, 1997 و Mohammed, 1998).

حسب مفاهيم الهندسة الجيوكيميائية التي اقترحها (Schuiling, 1990)، فان الحالة البيئية لمعمل حامض الكبريتيك يمكن معالجتها من خلال العمليات الجيوكيميائية المستندة الى مفهوم التعادل (neutralization). وفي هذه الحالة يمكن استخدام مواد قاعدية مثل مستحلب "السلايم" الذي تطرحه الشركة العامة للفوسفات من خلال عملية الكلسنة لخامات الفوسفات الحاوية على (30-35)% من معادن الكاربونات (الكالسايت) لغرض رفع تركيز الفوسفات. وتؤدي هذه العملية الى تحويل معادن الكاربونات الى طور أوكسيد الكالسيوم الذي يتم اطفاءه ومن ثم فصله على اساس حجمه الناعم (Sybtra, 1979a). وعليه فان مستحلب السلايم يتصف بعدة ميزات أهمها: الدالة الحامضية العالية المحصورة بين (11.8-12.4) والمحتوى العالي من هيدروكسيد الكالسيوم والحجم الحبيبي الناعم (أقل من 40 مايكرون) (Sybtra, 1979b). وتدعم هذه الميزات فكرة استخدام مستحلب السلايم في معالجة الحالة البيئية لمعمل انتاج حامض الكبريتيك.

النماذج وطرق التحليل

1. تم اختيار خمس عينات من الصخور الجيرية الملوثة بحامض الكبريتيك من مواقع تسرب الحامض الى اسس معمل انتاج الحامض . وقد عولجت هذه العينات بمزج 20 غرام منها مع 35 مل من مستحلب السلايم بتراكيز 10 و 15 و 20 و 25 و 30 و 35% حجما على التوالي. تم قياس الدالة الحامضية قبل وبعد المعالجة، وحساب مقدار الزيادة الناجمة بالوزن بعد المعالجة.
2. تم نمذجة المياه الجوفية لسبعة آبار محفورة حول معملي انتاج حامض الكبريتيك وحامض الفوسفوريك. وتم معالجتها بمزج 100 مل منها مع 100 مل من مستحلب السلايم بتركيز 25% ولمدة 24 ساعة. رشحت النماذج وتم تعيين تركيز الكبريتات في الرواشح فضلا عن نماذج المياه قبل المعالجة وفق الطرائق الكيميائية التقليدية (عباوي وحسن، 1990).

النتائج والمناقشة

تم تشييد أسس منشآت الشركة العامة للفوسفات على صخور الدولومايت والحجر الجيري المارلي متعاقبة مع طبقات صفراء اللون ومتباينة السمك من المارل. وتعود بمجموعها الى تكوين الفرات (المايوسين) (Fouad et al., 1986). وتمتاز هذه الصخور بصلادتها العالية وتطبقها الرقيق ولونها الأصفر وتكثر فيها التكسرات والتشققات التي تعد مسارات لتسرب الحامض. تعلو هذه الصخور تربة منقولة لأغراض التسوية والدفن وتتكون من تربة كلسية حمراء اللون تحوي على فتات جيري (النقيب وأخرون، 2002). ان تعرض التربة لحامض الكبريتيك يؤدي الى إذابة المكونات الجيرية وتكوين أطوار كبريتات الكالسيوم. وتغدو التربة بيضاء اللون بسبب إذابة أكاسيد الحديد وإزالتها. ومن الممكن ان تمتلأ المسامات الكبيرة للتربة بالحامض، وبذلك تصبح فيما بعد بؤر فعالة للإذابة عند ترشح الماء اليها من أرضية المعمل، وبالتالي تخفيف الحامض مما يجعله أكثر فاعلية على الإذابة، فضلا عن انتقاله الى النظام الهيدروجيولوجي للمنطقة بشكل عام. كما ان تعرض صخور الدولومايت والحجر الجيري والمارل لتأثير حامض الكبريتيك المتسرب يؤدي الى تحول هذه الصخور الى أطوار كبريتات الكالسيوم ذات لون أبيض وصلادة منخفضة(هشة) والمسامات فيها كبيرة وممتلئة بالحامض.

تشير دراسة (الدباغ وأخرون، 2002) الى ان الصخور الملوثة بحامض الكبريتيك تحتوي على معادن الدولومايت والجبسوم والكوارتز والكالسايت (حسب وفرتها)، فضلا عن كميات قليلة من معادن الألونايت والأبسومايت والهيكساهيدرايت وتتراهيدرايت وجاروسايت، فضلا عن الأعتقاد بوجود معادن طينية متهدمة من مجموعة (2:1 و 2:1:1) ومعادن مجموعة السلفوهالايت. ويمكن تفسير تكوين بعض معادن الكبريتات المذكورة من خلال المعادلات الآتية:

$$3CaMg(CO_3)_2 + 6H_2SO_4 + 13H_2O \longrightarrow 3CaSO_4.2H_2O \text{ (جبسوم)} + MgSO_4.7H_2O \text{ (ابسومايت)} + MgSO_4.6H_2O \text{ (هيكساهيدرايت)} + MgSO_4.4H_2O + 6CO_2 + Heat \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\text{Clay minerals} + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow \text{degraded clay minerals} + KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \text{ (ألونايت)} + KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \text{ (جاروسايت)} + SiO_2\text{(سليكا غير متبلورة)} \ldots (2)$$

ويعتقد بان حامض الكبريتيك يعمل أولا على إذابة الصخور آنفة الذكر وتحرير مكوناتها من العناصر الكيميائية التي تترسب فيما بعد في البيئات المايكروية (micro-environment) للأطيان لتنمو فيها مما يؤدي الى تكوين معادن الجبسوم والأبسومايت والهيكساهيدرايت والتتراهيدرايت. كما تؤثر أيضا فاعلية الحامض على الأطيان من خلال خلب وتحرير مكوناتها (جزئيا) من الألمنيوم والحديد والبوتاسيوم والمغنسيسوم ومن ثم ترسيبها بهيئة معادن الالونايت والجاروسايت والسلفوهالايت ($Na_6(SO_4)_2Cl_2$).

ان استمرار تسرب حامض الكبريتيك يعمل على استمرار خلب كثير من العناصر المكونة للأطوار المعدنية الأصلية والأطوار الناتجة عن تأثير الحامض. ولذلك يعتقد باستمرار تحلل وذوبان أغلب الأطوار المعدنية، في حين تبقى أطوار السليكا (التي تمثل الأطوار غير المتاثرة بالحامض) مكونة صخور بيضاء عالية المسامية قليلة الصلادة الى هشة، والتي تعرف بصخور النينفايت (النقيب وأخرون، 2002). ولذلك يلحظ في صخور المارل المتأثرة بالحامض ظهور انطقة بيضاء تمثل النينفايت محاطة بهالات رمادية وصفراء اللون من الألونايت والجاروسايت على التوالي، وتتباين في مساحاتها حسب تأثير الحامض المتسرب.

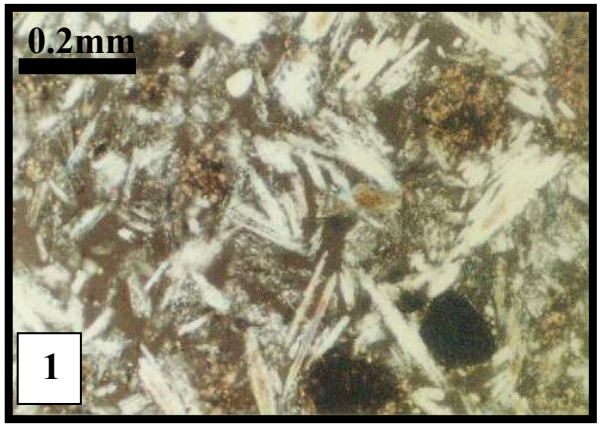
تحقق عمليات الحقن بمستحلب "السلايم" خفض معدلات ذوبان معادن الكاربونات من خلال معادلة حامض الكبريتيك بمحتوى السلايم من هيدروكسيد الكالسيوم، إذ يكون هذا التفاعل أكثر فاعلية من تفاعل الحامض مع كاربونات الكالسيوم (Krauskopf, 1967)، ولذلك يتجه التفاعل الى التعادل مع هيدروكسيد الكالسيوم بدلا من إذابة معادن الكاربونات. وينتج من هذا التفاعل طور الجبسوم بدلا من كبريتات الكالسيوم اللامائية لوجود نسبة مناسبة من الماء (Colussi and Longo, 1973) الناتجة من اتحاد هيدروجين الحامض والهيدروكسيل في السلايم، والذي سيدخل كماء تبلور.

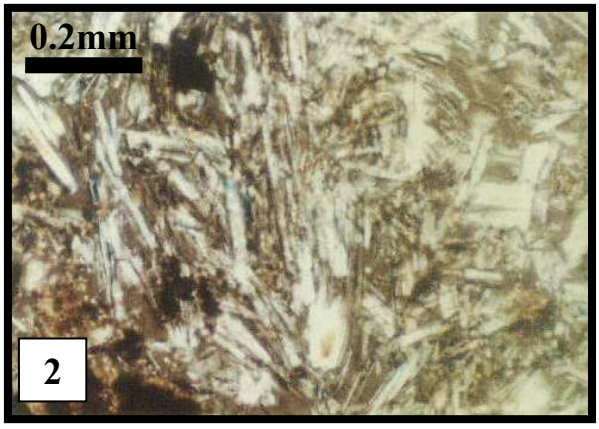
يعرض الجدول (1) بيانات تجارب تفاعل تراكيز مختلفة من مستحلب "السلايم" مع الصخور الجيرية المتأثرة بحامض الكبريتيك التي تحتوي على حوالي (17.79-19.59)% وزنا من ثلاثي أوكسيد الكبريت. ويلحظ ان مستحلب السلايم بتراكيز (25-30)% حجما هي الأفضل في عمليات الحقن لأنها تحقق أعلى زيادة في الوزن حوالي 37% وترفع الدالة الحامضية الى 7.8-9.5 مقارنة مع التراكيز الأخرى. تشير الزيادة في الوزن الى تكوين طور الجبسوم الذي تنمو بلوراته باشكال ابرية وفي جميع الأتجاهات كمادة سمنتية رابطة تعمل على تماسك مكونات الصخور الجيرية (Zhao et al., 1990) (لوحة 1 و 2)، مما يعزز قوة التماسك والمقاومة الأنضغاطية للطبقات الصخرية، فضلا عن تأثيرها في

تقليل المسامات ومليء الفجوات والتكسرات (Schuiling, 1990)، فيساعد على منع استمرار تسرب الحامض وارتشاحه الى مناطق اخرى من الطبقات الصخرية (Schuiling, 1998). ان استحداث وسط قاعدي في قاعدة أسس المنشآت يعمل على تهيئة هذه المواقع لأعمال التحشية بالأسمنت البورتلندي وذلك للوصول الى الحالة الأنشائية المستقرة.

الجدول 1: معاملة تراكيز مختلفة من السلايم مع الصخور الجيرية الملوثة بحامض الكبريتيك المركز المأخوذة من مواقع التسرب في وحدة انتاج الحامض.

نماذج الصخور الجيرية الملوثة بالحامض	وزن النموذج قبل المعاملة (غرام)	الدالة الحامضية للنموذج قبل المعاملة	تركيز مستحلب السلايم المضاف	حجم مستحلب السلايم المضاف (مللتر)	الدالة الحامضية بعد المعاملة	الوزن بعد المعاملة (غرام)	زيادة الوزن (غرام)	النسبة المئوية لزيادة الوزن (%)
S1	16.847	0.97	%10	35	6.3	21.973	5.126	30.43
S2	20.193	0.97	%15	35	6.5	25.808	5.615	27.81
S3	23.345	0.97	%20	35	7.2	27.424	4.079	17.47
S4	19.920	0.97	%25	35	7.8	27.411	7.941	37.61
S5	20.184	0.97	%30	35	9.5	27.730	7.547	37.39





لوحة 1 و 2 : بلورات الجبسوم الناتجة من تفاعل السلايم مع بقايا حـامض الكبريتيـك فـي مـسامات الصخور الجيرية المتعرضة لتأثير الحامض المتسرب، ويلحظ نمو البلورات بأشكال إبرية وفي جميع الأتجاهات.

ان تسرب حامض الكبريتيك الى النظام الهيدرولوجي لمواقع منشآت الشركة العامة للفوسفات يؤدي الى تكوين مياه جوفية حامضية تعمل على إذابة الصخور خلال حركتها وتكوين الشقوق وفجوات وقنوات

الإذابة. ويعد هذا الموضوع محور اهتمام دراسة الجباري وأخرون (1997) التي أشارت الى حدوث تكهفات وقنوات تحت سطحية مختلفة الأبعاد في موقع معمل انتاج حامض الكبريتيك ومعمل انتاج حامض الفوسفوريك. وتضمنت الدراسة نفسها حفر عدد من الآبار لقياس مناسيب المياه الجوفية فضلا عن الدالة الحامضية والإيصالية الكهربائية ودرجات الحرارة التي بمجموعها دلت على تلوث المياه الجوفية بحامض الكبريتيك المتسرب. وفي عام 1998 تم حقن بعض الآبار بالسمنت البورتلندي للحد من تكوين التكهفات، الا ان استمرار العمليات الإنتاجية أدى الى ظهور هذه المشكلة مرة ثانية.

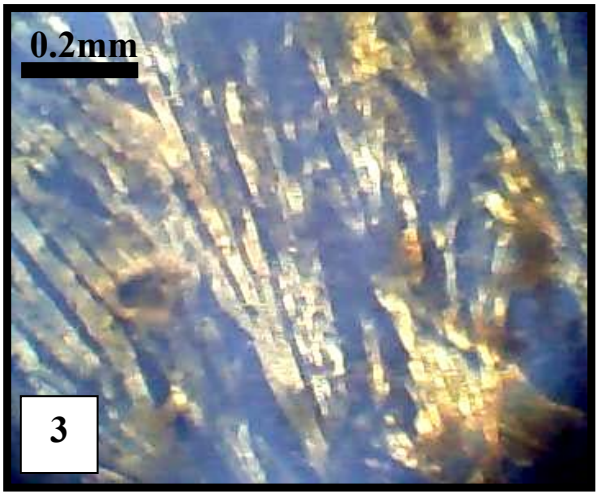
أما في الدراسة الحالية، فقد تم نمذجة المياه الجوفية (2003) من سبعة آبار محفورة حول موقع معمل انتاج حامض الكبريتيك وموقع انتاج حامض الفوسفوريك. وخضعت هذه النماذج الى عدة فحوصات وتحاليل كيميائية (اليوزبكي، 2004) إلا ان أهم هذه الفحوصات هو تعيين محتوى الكبريتات فيها قبل وبعد المعالجة، وكما موضح في الجدول (2).

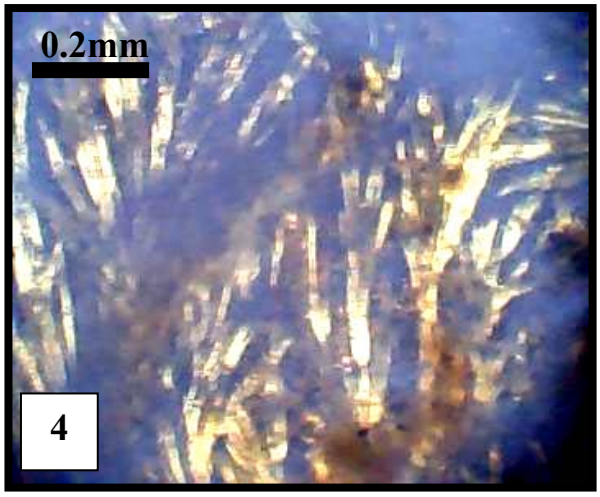
الجدول 2: تركيز الكبريتات في مياه الابار قبل وبعد المعالجة بالسلايم.

رقم البئر	تركيز SO_4^{2-} (ج.م.م)* في نماذج مياه الابار قبل المعالجة	تركيز SO_4^{2-} (ج.م.م)** في الرواشح بعد المعالجة	النسبة المئوية *** لترسيب الكبريتات %
5.7	2500	490	80
5.8	2950	392	87
5.9	2750	386	86
6.7	1625	478	70
6.9	2975	481	84
8.4	1700	544	68
8.6	2600	447	83

(1.00 - * \ **) X 100 = ***

ان معالجة المياه الجوفية الملوثة بالحامض بمستحلب السلايم يؤدي الى انخفاض كبير في محتوى الكبريتات يصل (في المعدل) الى حوالي 20% من المحتوى الأصلي قبل المعالجة. وبهذا فان المعالجة بالسلايم تحقق نسبة ترسيب للكبريتات تبلغ حوالي 80% بشكل بلورات من الجبسوم متحدة المركز يعتقد بانها تمثل نواة من الجبسوم (لوحة 3 و 4)، إذ ان بعض مطروحات السلايم تحتوي على كميات من الجبسوم الفوسفاتي الذي تطرحة أيضا الشركة العامة للفوسفات. وبهذا يفضل مزج كميات من الجبسوم الفوسفاتي خلال عمليات الحقن بمستحلب السلايم بهدف الأستفادة من الجبسوم كنوى للأسراع في عمليات التبلور.





لوحة 3 و 4 : اعادة نمو الجبسوم بشكل بلورات إبرية متحدة المركز على انوية الجبسوم وفي جميع الأتجاهات، تملأ الفراغات والفجوات بين مكونات الصخرة.

وبهدف رفع كفاءة عملية الحقن، تقترح الدراسة حقن مزيج من السلايم والجبسوم الفوسفاتي مع كميات من الطين، إذ تعمل حبيبات الطين على تقليل المسامات لمنع غسل حبيبات الجبسوم المتكونة بفعل حركة المياه الجوفية نتيجة تباين مناسيبها (الجباري وأخرون، 1997). كما يمكن تعزيز هذه العملية أيضا بحقن الأسمنت ولاسيما ان الدالة الحامضية للوسط سترتفع نتيجة اضافة السلايم فتحافظ على الأسمنت من التأكل بسبب تأثير الحامض.

الاستنتاجات

1. بالرغم من الجهود الكبيرة والجادة المبذولة من قبل عدد من القطاعات الصناعية والأكاديمية، إلا ان مشكلة التلوث والإذابة بحامض الكبريتيك لا تزال قائمة في بعض المواقع وتحتاج الى دراسات تفصيلية ومعالجات جذرية.
2. ان الحقن بمستحلب السلايم يؤدي الى معادلة حامض الكبريتيك المتسرب واستحداث تفاعلات السمنتة الجبسية في صخور القاعدة لموقع معمل إنتاج حامض الكبريتيك، فضلا عن معالجة التكهفات والقنوات تحت السطحية الناجمة عن تأثير المياه الجوفية الملوثة بالحامض، وخفض معدلات انتقالها الى المنشآت المجاورة ضمن الشركة.
3. يمكن الأسراع في نمو بلورات الجبسوم من خلال اضافة الجبسوم الفوسفاتي والأستفادة منه كنوى تنمو عليها بلورات الجبسوم المتكونة. ويمكن المحافظة على هذه البلورات من تأثير فعالية الغسل أو الأزالة باضافة الطين في مزيج الحقن بمستحلب السلايم.
4. تؤدي عملية حقن مستحلب السلايم الى تكوين وسط قاعدي يمكن التعامل معه لاحقا بأعمال التحشية بالأسمنت البورتلندي.

المصادرالعربية

الجباري، حميد رشيد، الطائي، ثائر محمود، الكركجي، محمد عزالدين، ابراهيم، خليل، النقيب، سالم قاسم، السلطان، معاذ حامد واليوزبكي، قتيبة توفيق، 1997. دراسة واقع المياه الجوفية في المنشأة العامة للفوسفات-القائم، مركز صدام لبحوث السدود والموارد المائية،جامعة الموصل، 250 صفحة.

الدباغ، سالم محمود، أسود، خالد جلال، الجبوري، زكي عبد الجبار، أمين، ممتاز احمد، أحمد، نضال يحيى، اليوزبكي، قتيبة توفيق، فوزي، محمد، 2002. تأهيل ومعالجة التخسفات في الشركة العامة للفوسفات / مجمع الأسمدة في القائم (الدراسة الصخارية والجيوكيميائية). جامعة الموصل، دراسة محدودة التداول.

النقيب، سالم قاسم، أحمد، طلال يحيى، الطويل، زهير شيت، متي، يوسف فرنسيس واليوزبكي، قتيبة توفيق، 2002. تأهيل ومعالجة التخسفات في الشركة العامة للفوسفات / مجمع الأسمدة في القائم (الدراسة الحقلية والجيوفيزيائية). جامعة الموصل، دراسة محدودة التداول.

اليوزبكي، قتيبة توفيق، 2004. الجوانب البتروغرافية والجيوكيميائية وتأثيرها على خطوط انتاج الأسمدة الفوسفاتية ومطروحاتها / القائم – غربي العراق. اطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، 278 صفحة.

عباوي، سعاد عبد وحسن، محمد سليمان، 1990. الهندسة العملية للبيئة – فحوصات الماء. مطابع دار الحكمة للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 296 صفحة.

المصادر الاجنبية

Colussi, I. and Longo, V., 1973. Applications of Gypsum in Building. Reprinted from II Cemento, Vol. 70, pp.187-214.

Fouad, S.F., AL-Marsomi, A.H., Saleh, F.S., Hasan, F.A. and Nanno, H.O., 1986. Detailed Geological Survey of Anah Area. D.G. of Geological Survey and Mineral Investigation, Baghdad.

Johnsen, L.F., Bruce, D.A. and Byles, M.J., 2003. Grouting and Ground Treatment. Proceeding of the 3rd International Conference. ASCE, New Orleans, Geotechnical Special Publication, Vol. 2 , No. 120, 1663 p. (Abstract).

Krauskopf, K.B., 1967. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill Book Company. NewYork, 721 p.

Mohammed, W.K., 1998. Limestone Foundations Subjected to Acidic Attack. UnPub. M.Sc. Thesis. Civil Eng. Dept. - Coll. of Eng. Saddam Univ. 116 p.

Schuiling, R.D., 1990. Geochemical Engineering: Some Thoughts on a New Research Field. Applied Geochemistry, Vol. 5, pp.251-262.

Schuiling, R.D., 1998. Geochemical Engineering; Taking Stock. Jour. Of Geochemical Exploration, Vol. 62, pp.1-28.

Slewa, T.A., 1997. Solutions on Some Geotechnical Properties of Carbonate Rocks Using Ultrasonic Technique. Unpub. M.Sc. Thesis, Dept. of Geology, Coll. of Science, Baghdad Univ., 109 p.

Sybetra, 1979a. Process Design Manual / Unit 100: Beneficiation, Vol. 4/5. F.L. Smidth and Co. SOM State Interprise for Phosphate.

Sybetra, 1979b. Fertilizer Complex Phosphogypsum and Slime Disposal Facilities. Rep. No. AP/SB/060/0/01, 122 p.

Zhao, Q., Zhang, C. and Zhang, D.L., 1990. The Mechanisum of Stablized Phosphogypsum Base. Proceeding of the 3rd International Symposium on Phosphogypsum, Vol. II, Organized by Uni. Of Miami and FIPR, Florida. pp.632-637.