

ارزیابی ژرمانیوم موجود در زغال سنگ سنگرود و البرز مرکزی و امکان‌سنجی

استحصال ژرمانیوم

غلامحسین نورمحمدی^۱، سمیه شایان فر^۲، غلامرضا کریمی^۳

۱-دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی معدن، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین ghnpm@yaho.com

۲-استادیار گروه معدن، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۲/۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۱/۱

چکیده

استخراج و تولید عناصر کمیاب امروزه در دنیا یکی از فناوری‌هایست که در زمینه‌ی معدن و فرآوری مواد معدنی حایز اهمیت است. ژرمانیوم جزء عناصری است که به علت نادر بودن، استفاده فراوان آن به عنوان نیمه رسانا و کاربرد در صنایع الکترونیکی، بیش از پیش مورد توجه و بهره برداری از منابع قابل برداشت، قرار گرفته است. در مقاله حاضر، به ارزیابی مقدار ژرمانیوم در یکی از منابع مهم آن، یعنی زغال‌سنگ و خاکستر زغال‌سنگ، در دو ذخیره زغال‌سنگ شمال ایران، واقع در سازند شمشک، یعنی البرز مرکزی و سنگرود می پردازد. پس از آنالیز و سنجش نمونه های مورد نظرها دستگاه اسپکترومتری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OE) سازمان زمین شناسی ایران، امکان تولید و استخراج ژرمانیوم از دو منبع موجود بررسی می‌شود. نتایج حاکی از مقدار بسیار پائین عنصر ژرمانیوم در منابع مذکور بود، که استخراج آن از نظر فنی و اقتصادی قابل توجه نمی باشد.

واژگان کلیدی: ژرمانیوم، زغال‌سنگ، خاکستر، سنگرود، البرز مرکزی

مقدمه

هم شده اند، به صورت یک مگا سیکل رسوبی است که از تریاس فوقانی (کارنین) شروع شده و تا واسط ژوراسیک فوقانی (کیمبرجین) تداوم یافته است. بخش اصلی زغال دار گروه شمشک البرز مرکزی که به صورت تناوبی از لایه های آرژیلیتی و سیلتی با لایه های زغالی مشخص می شود، با نام کلاریز معروف است. این بخش حدود ۷۰۰-۶۰۰ متر ضخامت داشته و بین ۲ لایه کلیدی ماسه سنگی قرار گرفته است [2].

رسوبات شمشک بر روی سطح فرسایش یافته دولومیت ها و آهک های سازند الیکا، و نیز به ندرت روی آهک های سازند روته که در موارد بسیار اندک روی لایه های مسن تر پالئوزوییک و یا کامبرین قرار گرفته اند. سن واحد های سنگی این سازند (شمشک) تریاس بالایی تا ژوراسیک زیرین است، مقاطع کامل گروه شمشک در منطقه ساختاری رخساره ای البرز به چند بخش تفکیک شده است [1]. رسوبات زغال دار مزوزوئیک البرز مرکزی با ترکیب چند رخساره ای که با گذشت زمان جایگزین

از: سلولهای فتو ولتانیکی (PV) در سلولهای خورشیدی، فیبرنوری، استفاده دارویی، پزشکی و... [6].

مقدار ژرمانیوم تعیین شده در پوسته زمین ۷-۱ ppm تعیین شده و مهمترین منابع این شبه فلز:

۱- لایه های خاص آرژیریدیت Ag_8GeS_9 که حاوی ۶/۹ - ۱/۸٪ ژرمانیوم است.

ژرمانیت $[Cu_3(Ge,Fe)S_4]$ ماده ی حاوی ۱۰-۵ درصد ژرمانیوم که همراه با رنیریت تشکیل می شود.

۲- ژرمانیوم با مواد سولفیدی مانند سرب، روی و مس (Pb,Zn,Cu) رابطه دارد، که بیشترین ارتباط آن با فلز روی است. اسفالریت کانی اصلی روی، میزبان مهم ژرمانیوم در خانواده سولفید هاست.

۳- منبع دیگر ژرمانیوم زغال سنگ است و با سوختن آن رابطه دارد که وجود این عنصر را برای سالهای زیاد در زغال سنگ تضمین می کند. اما مهمترین منبع- تولید ژرمانیوم، ژرمانیوم بازیافتی از وسایل الکترونیکی که ۳۳٪ کل ژرمانیوم تولیدی در جهان را در بر می گیرد [5,6].

بخش معدنی زغال سنگ از اجزای سست اتمی تشکیل شده اند که به راحتی پیوندها قابل شکستن می باشند. بنابراین ترکیبات ژئوشیمیایی معدنی زغال سنگ به روش طیف سنج جذب اتمی (AAS)، دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (SXRF)، طیف سنج پلاسمایی ICP-MS و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی ICP-OES قابل اندازه گیری است. عناصر کمیاب مانند Ge, Ce, La, در خاکستر زغال سنگ

نمونه البرز مرکزی مورد آزمایش، ترکیبی از سه معدن کارمزد، گلندرود و کیاسر می باشد. سنگرود واقع در استان گیلان و ۱۱۰ کیلومتری شمال غربی شهرستان قزوین، به طول جغرافیایی $49^{\circ} 40'$ و عرض جغرافیایی $36^{\circ} 41'$ جز زغال سنگ های پهنه البرز غربی محسوب می شود [3].

خاستگاه زغال سنگ های البرز غربی عموماً از نوع نیمه مات دوروکلارن تا مات دورن با منشا هومیک هستند و از گیاهان سیکادوفیت تشکیل شده اند. معدن سنگرود در بلوک جنوب شرقی طاقدیس سنگرود - آغوزین قرار گرفته و به طور مستقیم به گسل بیوزین - کندوان متصل است. قدیمی ترین رسوبات عمده معدن را سنگ های آهکی خاکستری و دولومیت های خاکستری روشن مربوط به سازند الیکا تشکیل می دهند [4,5].

ژرمانیوم با عدد اتمی ۳۲ در گروه ۱۴ (۴ اصلی) جدول مندلیف قرار دارد و اولین بار توسط شیمیدان آلمانی وینکلر از آرژیریدیت معدنی کشف و تجزیه شد و به افتخار کشورش با لغت لاتین "ژرمانیا" به معنی آلمان نام گذاری کرد. این عنصر در دو حالت اکسیداسیون (+۲ و +۴)، تتراکلرید ژرمانیوم ($GeCl_4$) و اکسید ژرمانیوم (GeO_2) خود را نشان می دهد و به صورت آزاد دیافت نمی شود [5]. نیمه رسانایی که بیشترین کاربرد آن در صنایع الکترونیکی و اپتیکی است. در طیف سنجهای مادون قرمز و تجهیزات چشمی حساس، به عنوان شناساگر مادون قرمز به کار گرفته می شود. شاخص بالای انکسار و پخش دی اکسید ژرمانیوم، سبب استفاده آن در لنزهای دوربین و اشیا ریزین شده است. دیگر کاربردهای آن عبارتند

تعیین می‌شوند چرا که ترکیبات معدنی در خاکسترزغال‌سنگ تمرکز می‌یابند [4].

بحث

تهیه نمونه

ابتدا نمونه های تهیه شده از دو ذخایر سنگرود و البرز مرکزی به روش چهار قسمت به حدی که بتوان با استفاده از مقسم (ریفر) قابل تقسیم باشد، آماده گردید.

سپس به وسیله مقسم، نمونه مورد نیاز (۲۰۰ گرم) جهت آنالیز، آماده سازی شده و به سازمان زمین شناسی ایران ارسال شد.

برای آنالیز روی نمونه خاکستر زغال‌سنگ، ۱۰ گرم زغال‌سنگ در کوره، در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد سوزانده شد و از خاکستر به جای مانده از فرایند سوختن، به عنوان نمونه استفاده گردید.

زغال سنگ سنگرود

برای ارزیابی نمونه آماده شده به دلیل عیار پائین ژرمانیوم، از دستگاه اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OE) که قادر به اندازه‌گیری چندین عنصر در عیارهای بسیار پائین (ppm, ppb) است، استفاده شد. داده‌های به دست آمده از آنالیز نمونه زغال‌سنگ، در جدول آمده است. از خاکستر به جای مانده از سوختن ۱۰ گرم نمونه زغال سنگ سنگرود، نیم گرم خاکسترزغال با پنج میلی‌گرم اسید هیدروکلریدریک و سه میلی‌گرم اسیدنیتریک ترکیب شد و با استفاده از روش لوله ای که جزو روشهای انحلالی است تجزیه دستگاهی صورت گرفت.

مقدار خاکستر بر جای مانده ۱۱/۵۷ درصد تعیین شد. در جدول (۱) مقدار ژرمانیوم و عیار برخی عناصر همراه در خاکستر زغال سنگ نیز، ذکر شده است.

زغال سنگ البرز مرکزی

همانند نمونه قبل، نمونه‌های آماده شده از زغال سنگ البرز مرکزی مورد تجزیه و ارزیابی قرار گرفتند، که نتایج آنالیز در جدول (۲) آمده‌اند. درصد خاکستر به جای مانده از زغال‌سنگ البرز مرکزی ۶۵/۱٪ تعیین شد.

مقایسه دو نمونه

در زغال‌سنگ البرز مرکزی مقدار ژرمانیوم در زغال-سنگ و خاکستر تفاوت چندانی نداشتند، ولی زغال-سنگ سنگرود با انتظارات و نظریات مطابقت داشت و حدود ۱۰ برابر عیار ژرمانیوم در خاکستر آن بیش از ژرمانیوم موجود در زغال‌سنگ بود. در هر دو نمونه استفاده شده مقدار ژرمانیوم و دیگر عناصر کمیاب در زغال‌سنگ بسیار پایین است، اما در مقابل افزایش عناصر کمیاب در خاکستر آنها چشم‌گیر و حایز اهمیت است. که افزایش ده‌ها برابری این عناصر در دو نمونه خاکسترزغال‌سنگ قابل مشاهده می‌باشد. مقدار خاکستر در زغال‌سنگ البرز مرکزی بیش از زغال‌سنگ سنگرود بدست آمد، که با توجه به بالا بودن درصد خاکستر و تمرکز ترکیبات معدنی همچون ژرمانیوم در خاکسترزغال‌سنگ انتظار بر آن بود، عیار ژرمانیوم در نمونه البرز مرکزی از نمونه زغال‌سنگ سنگرود بیشتر باشد. اما مقدار ژرمانیوم در

انتخاب لایه امیدبخش برای استخراج به روش گازکردن زیرزمینی زغال سنگ (UCG)، مطالعه موردی: منطقه زغالی مریخی طیس خاکستر زغال سنگ سنگرود به مراتب بیش از

خاکسترزغال سنگ البرز مرکزی است.

جدول ۱- مقدار ژرمانیوم و عناصر همراه در زغال سنگ و خاکسترزغال سنگ سنگرود

R	نام عنصر	مقدار عنصر در نمونه خاکستر زغال سنگ (ppm)	مقدار عنصر در نمونه زغال سنگ (ppm)	R	نام عنصر	مقدار عنصر در نمونه خاکستر زغال سنگ (ppm)	مقدار عنصر در نمونه زغال سنگ (ppm)
1	Ag	4/6	02/2	20	Nb	56/94	0/85
2	As	9/79	70/4	21	Ni	355	68/33
3	B	383	27/14	22	P	855	119
4	Ba	321	10	23	Pb	471	121
5	Bi	44/1	5/0<	24	Rb	65/41	17/15
6	Cd	08/5	63/0	25	s	21808	13920
7	Ce	08/79	<0/06	26	Sc	43/31	38/0
8	Cr	236	08/15	27	Se	07/0	05/0<
9	Cs	38/14	60/0	28	Sm	38/10	65/0
10	Cu	6039	88/78	29	Sr	140	10
11	Er	۴/۱۷	75/0	30	Ta	56/10	1/0<
12	Eu	42/3	09/0	31	Te	24/1	05/0<
13	Ga	31/50	5/0<	32	Th	23/32	07/1
14	Ge	24/4	4/0<	33	Ti	9842	190
15	Hf	08/24	5/0<	34	U	37/13	50/0
16	Hg	05/0	04/0<	35	V	207	32/4
17	In	61/0	5/0	36	Y	78/43	78/0
18	La	78/37	72/1	37	Zn	2821	19/77
19	Mn	1072	25	38	Zr	96/8	51/4

جدول ۲- مقدار ژرمانیوم و عناصر همراه در زغال‌سنگ و خاکسترزغال‌سنگ البرز مرکزی

R	نام عنصر	مقدار عناصر در نمونه خاکستر زغال‌سنگ (ppm)	مقدار عناصر در نمونه زغال‌سنگ (ppm)	R	نام عنصر	مقدار عناصر در نمونه خاکستر زغال‌سنگ (ppm)	مقدار عناصر در نمونه زغال‌سنگ (ppm)
1	Ag	66/0	02/1	20	Nb	79/57	40/29
2	As	56/20	84/11	21	Ni	1/34	37/44
3	B	300	10/27	22	P	1450	578
4	Ba	493	476	23	Pb	83/51	72/62
5	Bi	5/<0	5/<0	24	Rb	97/93	127
6	Cd	51/1	73/0	25	s	3404	22690
7	Ce	28/44	56/69	26	Sc	66/11	69/18
8	Cr	102	115	27	Se	05/<0	05/<0
9	Cs	21/4	93/3	28	Sm	93/3	55/5
10	Cu	113	78/73	29	Sr	224	41/256
11	Er	56/3	66/2	30	Ta	5/2	20/1
12	Eu	92/0	89	31	Te	55/0	53/0
13	Ga	63/28	65/27	32	Th	35/16	47/16
14	Ge	13/1	06/1	33	Ti	10296	6868
15	Hf	۷/۱۲	6/24	34	U	74/3	29/3
16	Hg	۰۶/0	0/04	35	V	174	165
17	In	5/<0	5/<0	36	Y	76/7	74/17
18	La	۱۶/۴۹	46/65	37	Zn	188	33/87
19	Mn	361	356	38	Zr	95/13	330

۱. قربانی م، (۱۳۸۱)، "دیبچه ای بر زمین شناسی اقتصادی ایران"، انتشارات سازمان زمین شناسی.

۲. اردبیلی ل، ناوی پ، بابازاده و، ممداد ذ، (۱۳۸۹)، "بررسی زمین شناسی و پترولوژی زغال سنگ های گلندرود البرز مرکزی"، فصلنامه زمین شناسی کاربردی شماره ۴ ص ۲۳۶-۲۴۴.

۳. مهربان ن، پرتوآذر ح، سجادی ف، (۱۳۸۳)، "چینه شناسی و زیست چینه ای سیستم پرمین در ناحیه سنگرود (البرز غربی)"، آرشیو اطلاعات کارخانه زغالشویی زغالسنگ سنگرود. ص ۷۶.

۴. یزدی م، (۱۳۸۷)، "زغالسنگ (از منشا تا اثرات زیست محیطی)"، انتشارات دانشگاه شهید بهشتی. ص ۱۸۵.

۵. حسینی الف، (۱۳۸۳)، "زغالسنگ از تشکیل تا مصرف (زمین شناسی، اکتشاف، استخراج، فرآوری و کاربرد)"، دانشگاه شهید چمران. ص ۱۰۲.

6- Burton, E., Friedmann, J., & Upadhye, R., (2006). Best Practices in Underground coal gasification. Draft. US DOE contract no W-7405-Eng-48. Livermore, CA, USA, Lawrence Livermore National Laboratory, 119p.

7- Couch, G. R., (2009). Underground Coal Gasification. IEACleanCoal Centre. ISBN 978-92-9029-471-9, London, 129p.

8- Bowen, B., & Irwin, M., (2008). Underground Coal Gasification (UCG). The Energy Center at Discovery Park, Purdue University, 3- pp.4.

با توجه به جداول (۱) و (۲) ژرمانیوم بعنوان ترکیب معدنی در خاکستر زغالسنگ تمرکز بیشتری را از خود نشان می دهد، که با انتظارات و نظریات گذشته مطابقت دارد [10,12]. آنالیزها حاکی از عیار بسیار پایین این شبه فلز می باشد و بیان کننده تمرکزناچیز ژرمانیوم در زغالسنگ سنگرود و البرز مرکزی است. اما افزایش چشم گیر عناصر کمیاب قابل تامل بوده، و تمرکز این عناصر در خاکستر زغالسنگ را نمایان می کند.

در مقالات کار شده و همچنین روشهای استخراج ژرمانیوم از خاکستر زغالسنگ، مقدار ژرمانیوم در حدود 430 ppm اشاره شده است. در عیار 430 ppm روشهای نوین؛ هیدرومتالورژی (تبادل یونی، ترسیب و استخراج با حلال) و فلوتاسیون یونی قادر به استحصال ژرمانیوم از خاکستر زغالسنگ می باشند [10,11]. اما مقدار تعیین شده در زغالسنگ سنگرود و البرز مرکزی بیش از ۱۱۰ بار کمتر از حد استفاده شده در روشهای نامبرده است. که می توان گفت مقدار بسیار پایین ژرمانیوم در نمونه ها، استخراج آنرا ناممکن ساخته و دور از تصور می کند. حتی با تصور اینکه امکان استحصال ژرمانیوم دور از دسترس نباشد، اما هزینه های بسیار زیاد؛ سرمایه گذاری، هزینه عملیاتی و غیره از نظر فنی و اقتصادی، تولید این شبه فلز را از نمونه های آنالیز شده رد می نماید. علاوه بر آن، افزایش مقدار Ni, Mn در خاکستر زغالسنگ مشکل دیگری است، که عیار منگنز و نیکل چندین برابر عیار ژرمانیوم است. این دو عنصر مهمترین عناصر مزاحم در استحصال ژرمانیوم به شمار می روند و فرایند استحصال را مختل می کنند [10,11,12].

- 9- Robert, L., & James, R., (1989). Handbook for Selection and Characterization of Potential UCG Sites. For U.S. Department of Energy, Morgentown Energy Technology Center, Laramie Project Office, Laramie, Wyoming, 47p.
- 10- Białecka, B., (2009). Analysis of criteria for UCG siting and operation. Central Mining Institute, 40-166 KATOWICE, Plac Gwarków 1, Poland, pp. 298-305.
- 11- Pearce, S., (2008). Maximising the potential for eUCG by leveraging core mining competencies. In: Proceedings of the underground coal gasification conference, Houston, TX, USA, Zeus Development, 42 pp
- 12- Fergusson, K.J., (2009). A Cleaner, Cheaper, Indigenous Fuel for Combined Cycle Plants. UCG Partnership, Woking, UK, pp.25.
- 13- Acheick, M., Frances, S.B., et al., (2011). Viability of Underground Coal Gasification with Carbon Capture and Storage in Indiana. Indiana University-Bloomington School of Public and Environmental Affairs, 205p.
- 14- Irwin, W.M., Brian, H., Barbara J., (2009). Indiana Coal Report 2009", Indiana Center for Coal Technology Research, Purdue University, 189p.
- 15- Shafirovich, E., & Arvind, V., (2009). Underground Coal Gasification of Current Status. Indiana: Purdue University 2 – 9 pp.
