

مروری بر فرایند زیست اکسایش و خنثی سازی فاضلاب کانسنگ‌های مقاوم طلا

سید محمد سید علیزاده گنجی^{۱*}، اصغر عزیزی^۲

۱- استادیار مهندسی معدن، دانشگاه لرستان

۲- استادیار مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی شاهرود

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۰۴

پیام‌نگار: sms_ag@yahoo.com

چکیده

زیست اکسایش و زیست فروشویی ناشی از فعالیت باکتری‌های اسید دوست است که برای استخراج فلزات از کانه‌های کم عیار و مقاوم به کار گرفته می‌شوند. هرچند این دو اصطلاح اغلب به جای هم به کار می‌روند، اختلاف فنی چشمگیری بین این دو فناوری برقرار است. زیست فروشویی عبارت است از تبدیل یک فلز باارزش غیر محلول به شکل محلول. در حالی که، در زیست اکسایش، فلز باارزش مانند طلا در فاز جامد باقی می‌ماند. با این فرایند، طلای موجود در شبکه کانی‌ها آزاد و برای فرایند سیانوری شدن مناسب خواهد شد. روش زیست اکسایش به دلیل برخورداری از مزایای فنی، اقتصادی و زیست محیطی، توجه ویژه‌ای را در صنایع معدنی جلب کرده است و مناسب‌ترین روش برای پیش فرآوری کانسنگ‌های مقاوم طلا به حساب می‌آید. به همین دلیل، این مقاله بر تشریح کامل روش زیست اکسایش کانه مقاوم طلا متمرکز شد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که ریزاندامگانها، در فرایند زیست اکسایش بیشتر نقش کاتالیزور و تبدیل یون فرو به فریک و گوگرد به یون سولفات را دارند.

کلیدواژه‌ها: زیست اکسایش، کانسنگ مقاوم طلا، زیست فروشویی، خنثی سازی فاضلاب.

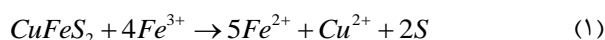
۱. مقدمه

امروزه در آمریکا بیش از ۲۰ درصد مس استخراج شده به روش میکروبی است. در بسیاری از کشورهای دیگر از جمله شیلی، استرالیا، آفریقای جنوبی، کانادا، چین، پرو و دیگر مناطق جهان از این فرایند برای بازیابی فلزات باارزش و گران‌بها استفاده می‌شود [۱]. امروزه فروشویی میکروبی با کاهش منابع پرعیار و اجرای قوانین زیست محیطی سخت گیرانه، از ارزش و اعتبار بیشتری برخوردار شده است [۲].

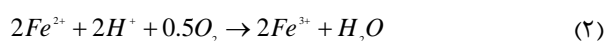
انحلال میکروبی علاوه بر یک فناوری نوید بخش، در حکم روشی نو و اقتصادی در استخراج برخی از فلزات پذیرفته شده است. این شیوه، به دلیل سادگی و نیاز کمتر به سرمایه‌گذاری مالی، روشی مناسب برای استخراج فلزات در کشورهای در حال توسعه تلقی می‌شود. در پیش گرفتن این روش در دنیا به حدی بوده است که

* خرم‌آباد، دانشگاه لرستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی معدن

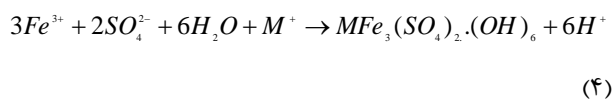
یون فریک و در محیط اسیدی حل می‌شوند و پس از انحلال مس، گوگرد عنصری و یون فرو طبق واکنش (۱) تولید می‌کنند [۷].



ریزاندامگانها در فرایند زیست فروشویی در نقش کاتالیزور عمل، و طبق رابطه (۲)، یون فرو را به یون فریک تبدیل می‌کنند تا مجدداً به عنوان یون اکساینده در محلول مورد استفاده قرار گیرد؛ گوگرد را بنابر رابطه (۳) به یون سولفات و سولفوریک اسید تبدیل می‌کنند.



در فرایند زیست فروشویی، زمانی که غلظت یون فریک در محلول افزایش می‌یابد، علاوه بر هیدرولیز شدن یون‌های فریک، اکسایش آنزیمی یون فرو به وسیله ریزاندامگانها محدود می‌شود؛ این محدودیت به تجمع آهن فریک بر روی سطح کانی منجر می‌شود و از ادامه فرایند انحلال جلوگیری می‌کند.



در واکنش (۴)، M می‌تواند شامل یکی از کاتیون‌ها، مانند $Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, H_3O^+, Hg^{2+}, Li^+, 0.5pb^{2+}$ باشد [۸].

ریزاندامگانهایی که برای فروشویی فلزات از کانه‌های سولفیدی به کار گرفته می‌شوند، به طور نسبی نیازهای غذایی پیچیده‌ای ندارند و تنها به مواد معدنی اندکی برای تغذیه نیاز دارند که آن‌ها را از محیط و موادی که تحت فروشویی قرار می‌گیرند، تأمین می‌کنند. باکتری‌ها برای دستیابی به بیشترین رشد و تکثیر، علاوه بر ترکیبات آهن و گوگرد موجود در کانی‌های سولفیدی، به املاح معدنی نظیر آمونیم کلرید، فسفات و نیترات به عنوان منبع انرژی نیاز دارند که باید به محیط کشت اضافه شود. وجود مقادیر جزئی فلزاتی مانند پتاسیم،

حل کردن میکروبی شامل دو فرایند فروشویی زیستی^۱ و اکسایش زیستی^۲ است. زیست فروشویی در واقع به معنی استفاده از ریزاندامگانهای اسیددوست به عنوان کاتالیست در اکسایش آهن سولفید، برای ایجاد فریک سولفات و سولفوریک اسید است که طی آن فلزاتی مانند مس، نیکل، روی، آهن و کبالت از فاز جامد به فاز محلول در می‌آیند. در حالی که در فرایند زیست اکسایش ناشی از فعالیت ریزاندامگانها، فلز باارزشی چون ذرات طلا در فاز جامد باقی می‌ماند و انحلال آن توسط باکتری‌های اسیددوست انجام نمی‌گیرد. هنگامی که ذرات طلا به صورت ریز دانه در کانی‌های سولفیدی مانند آرسنوپیریت و پیریت به دام می‌افتند، استخراج ذرات طلای آن ناممکن می‌شود و به آن کانسنگ طلای مقاوم می‌گویند. با توجه به این که ذرات طلا در طول فرایند زیستی (باکتری‌های اسیددوست از قبیل اسید تیوباسیلوس تیواکسیدانس و اسید تیوباسیلوس فروکسیدانس، سولفوریک اسید تولید می‌کنند که طلا در اسیدهایی مانند سولفوریک اسید و نیتریک اسید غلیظ به تنهایی قابلیت انحلال ندارد و از اسیدهای معدنی تنها تیزاب سلطانی می‌تواند ذرات طلا را در خود منحل کند که ترکیبی از ۳ مول کلریدریک اسید و ۱ مول نیتریک اسید است. به بیانی دیگر، نامحلول بودن ذرات طلا به نوع کانسنگ بستگی ندارد بلکه به نوع اسید تولید شده توسط این ریزاندامگانها بستگی دارد)، نامحلول است. اصطلاح زیست فروشویی برای این فرایند نامناسب است و به آن زیست اکسایش می‌گویند [۳]. از سال ۱۹۵۴ میلادی، پس از کشف ریزاندامگانها و نقش آن‌ها در اکسایش و انحلال فلزات، روش زیست فروشویی به طور گسترده‌ای در صنعت فرآوری مواد معدنی به منظور استخراج فلزات از ذخایر کم عیار، کنسانتره‌ها و نیز ضایعات صنایع مختلف به کار گرفته شد. اولین کاربرد صنعتی زیست‌هیدرومتالورژی در فروشویی، انبوهه‌های کم عیار باطله مس بوده است [۴]. در اواخر دهه ۱۹۷۰، فرایند زیست اکسایش کانی‌های مقاوم طلا از قبیل آرسنوپیریت و پیریت حاوی طلا در جنوب آفریقا شروع و در سال ۱۹۸۴ منجر به ساخت آزمایشی مخزن فروشویی شد و در سال ۱۹۹۱ این فرایند کاملاً در فرایند اقتصادی وارد شد [۴-۶]. کانی‌های سولفیدی مس مانند کالکوپیریت در حضور یک اکساینده قوی مانند

1. Bio Leach
2. BIOX

آهن، مس، منگنز، کلسیم، منیزیم و روی در محیط کشت این باکتری‌ها ضروری است [۹].

در جدول (۱)، نمونه‌ای از مقدار مواد مغذی و منبع تأمین این مواد برای رشد باکتری‌ها در شرایط آزمایشگاهی آورده شده است. البته، استفاده و کاربرد این محیط‌های رشد آزمایشگاهی در دامپ و هیپ صنعتی با مشکلاتی روبروست، چون فلزات سنگین و دیگر عناصر از جمله کلسیم و منیزیم بر اثر انحلال اسیدی سنگ‌ها به مقادیر کافی تولید می‌شوند و تنها تأمین نیتروژن و فسفر ممکن است با محدودیت‌هایی روبرو شود، به همین دلیل اغلب از سولفات آمونیم و سولفات پتاسیم یا سولفات آمونیم و اسید فسفریک به عنوان مواد مغذی باکتری‌ها در دامپ و هیپ استفاده می‌شود [۱۰].

جدول ۱. مقدار مواد مغذی و منابع تأمین آن برای رشد باکتری‌ها [۶].

ماده مغذی	مقدار اضافه شده (کیلوگرم بر تن)	منبع تأمین کننده
نیتروژن	۱/۷	سولفات آمونیم، نمک‌های فسفات آمونیم و اوره
نمک‌های فسفر	۰/۹	فسفات آمونیم و فسفریک اسید
پتاسیم	۰/۳	سولفات پتاسیم، هیدروکسید و نمک‌های فسفات

۲. زیست اکسایش کانسنگ‌های مقاوم طلا

زیست اکسایش کانسنگ‌های مقاوم طلا، فرایند نسبتاً جدیدی است که در آن ریزاندامگان‌های خاصی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و پلاکتون‌ها ترکیبات فلزی نامحلول را با واکنش‌های زیست‌شیمیایی به سولفات‌های فلزی محلول در آب در می‌آورند. کاربرد این روش تنها به اکسایش کانسنگ‌های مقاوم محدود نمی‌شود و از آن‌ها برای انحلال مس از کانسنگ‌های سولفیدی، اورانیم و حتی سولفورزایی زغال سنگ استفاده می‌شود [۱۱].

ریزاندامگان‌های مورد استفاده از نوع هوازی‌اند و از اکسیژن به عنوان عامل اکساینده استفاده می‌کنند. این ریزاندامگان‌ها انرژی مورد نیاز خود را از زیست اکسایش ترکیبات معدنی مانند آهن فرو، گوگرد

۱- ریزاندامگان‌های گرما پایین^۱ که در دماهای کمتر از ۴۰ درجه

سلسیوس فعالیت دارند که شامل لیتوسپیریلیم فرواکسیدانس^۲، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس^۳ و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس^۴ است.

۲- ریزاندامگان‌های گرما میانی^۵ که در دماهای ۴۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس فعالیت دارند و شامل سولفولوبوس^۶، اسیدیانس^۷ و سولفوباسیلوس^۸ است.

۳- ریزاندامگان‌های گرما زیاد^۹ که در دماهای ۶۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس فعالیت دارند و شامل متالوسفرا^{۱۰}، اسیدیانس و سولفولوبوس است [۱۳].

باکتری‌هایی که در فرایند زیست اکسایش به کار می‌روند بیشتر از نوع باکتری‌های گرما پایین و مقدار کمتر از نوع باکتری‌های با گرما میانی است. همچنین، باکتری‌ها از نظر خواص اسیدی و بازی محیط نیز تقسیم‌بندی می‌شوند که باکتری‌هایی که در فرایند زیست اکسایش ذرات طلا مورد استفاده قرار می‌گیرند، از نوع اسید دوست‌اند و به بیانی دیگر اسید دوست‌اند و در pH پایین فعالیت دارند [۱۲].

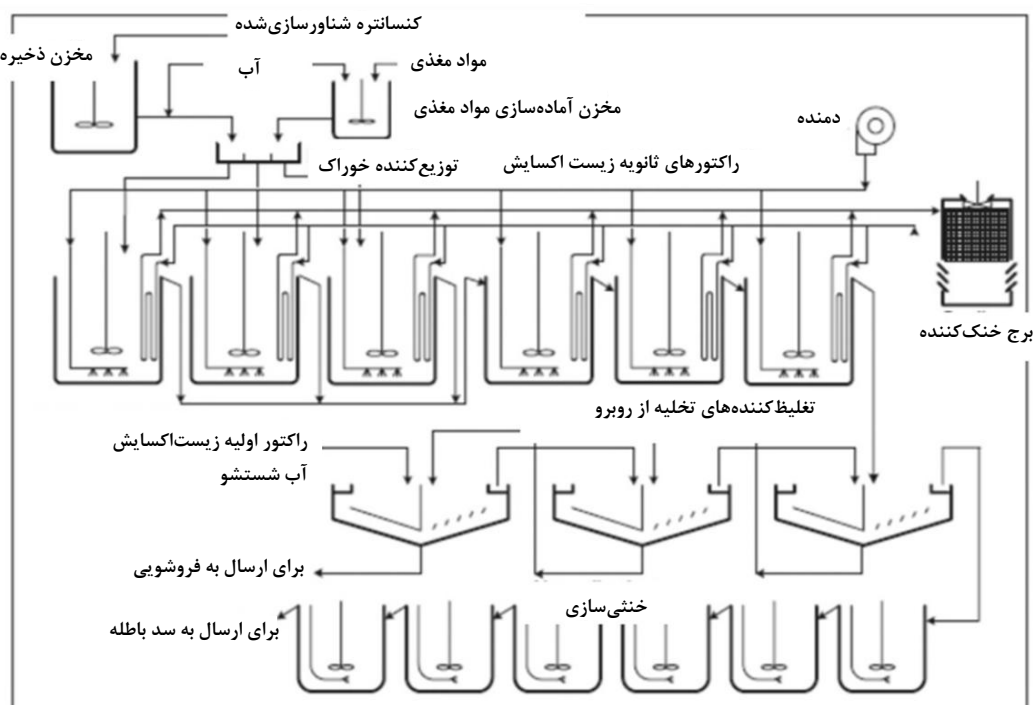
1. Mesophiles
2. Leptospirillum ferrooxidans
3. Acidithiobacillus ferrooxidans
4. Acidithiobacillus thiooxidans
5. Moderate thermophiles
6. Sulfolobus
7. Acidianus
8. Sulfofobacillus
9. Extreme thermophiles (archaea)
10. Metallosphaera

۱-۲ تشریح نمودار ترسیمی مدار زیست اکسایش

کانسنگ‌های مقاوم طلا

کنسانتره‌های سولفیدی حاصل از بخش شناورسازی کارخانه کانه‌آرایی در ابتدا به مخزن ذخیره واحد زیست اکسایش تلمبه می‌شود و برای به حداقل رساندن مواد شیمیایی به کار رفته در آن، عملیات آب‌گیری بر روی آن انجام می‌گیرد تا درصد جامد آن به بالای ۵۰ درصد رسانده شود. خوراک یا کنسانتره سولفیدی برای فعالیت باکتری‌ها در فرایند زیست اکسایش باید دارای شرایطی مانند حداقل ۶ درصد سولفید و ابعادی با ۸۰ درصد زیر ۷۵ میکرون با حداقل ابعاد بیش از ۱۵۰ میکرون باشد. اگر چه خردایش ۸۰ درصد ریزتر از ۲۰ میکرون سرعت اکسایش سولفیدها را افزایش می‌دهد، اما می‌تواند آثار منفی بر روی فرایندهای بعدی مانند افزایش سطوح مورد نیاز برای ته نشینی و افزایش گرانیوی خمیر را در پی داشته باشد. افزایش ابعاد ذرات نیز خود باعث کاهش سرعت اکسایش و افزایش زمان یا دوره اکسایش ذرات سولفیدی توسط باکتری‌ها می‌شود.

کارخانه زیست اکسایش از ۶ راکتور مشابه تشکیل شده که ۳ واحد آن به صورت موازی و ۳ واحدش به صورت متوالی کار می‌کند، که نمودار ترسیمی فرایند زیست اکسایش کانسنگ طلا را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. درصد جامد خمیر ورودی به راکتور ۲۰ درصد است و بر اساس اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش مشخص می‌شود، به طوری که راکتورها می‌توانند با درصد جامد بالاتری نسبت به کنسانتره‌های با سولفور پایین کار کنند. زمان ماند در راکتورها یا زیست اکسایش، به سرعت اکسایش، مقدار سولفید و ترکیب کانی‌شناسی وابسته است و بین ۴ تا ۶ روز است. معمولاً نصف این زمان ماند در ۳ واحد راکتور اولیه موازی صرف می‌شود تا رشد باکتری‌ها ثابت شوند و از شسته شدن آن‌ها جلوگیری به عمل آید. برای افزایش رشد باکتری‌ها مواد مغذی مانند نیترژن ۱/۷ کیلوگرم، نمک‌های فسفر ۰/۹ کیلوگرم و پتاسیم ۰/۳ کیلوگرم به ازای هر تن کنسانتره اضافه می‌شود. البته مقادیر کمی از این مواد مغذی اغلب در کنسانتره‌ها یافت می‌شود که باعث می‌شود مقدار این مواد افزودنی پس از راه اندازی تا حدی کاهش یابد [۱۴].



شکل ۱. نمودار ترسیمی فرایند زیست اکسایش کانسنگ طلا [۶].

۲-۲ کشت باکتری‌ها در فرایند زیست اکسایش

فرایند زیست اکسایش برای تجزیه شبکه کانی‌های سولفیدی کانسنگ‌های مقاوم طلا از طریق مخلوطی از باکتری‌ها مانند اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلیوم فرواکسیدانس انجام می‌گیرد؛ در نتیجه با آزاد کردن ذرات طلای درگیر در شبکه کانی‌ها، ماده معدنی برای فرایند سیانوری‌شدن مناسب می‌شود.

باکتری‌های گونه اسیدی تیوباسیلی به صورت میله‌های مستقیم ۱ تا ۳/۵ میکرون رشد می‌کنند و اعتقاد بر این است که این باکتری‌ها خودشان را به سطوح سولفیدی فلزات در کانه پیوند می‌زنند؛ جایی که آن‌ها بتوانند باعث افزایش سرعت اکسایش سولفیدها شوند. ترکیب کلی گونه‌های مختلف این باکتری‌ها متأثر از عواملی مانند pH و دماست. تکثیر گونه‌های لپتوسپریلیوم در pH پایین و در دمایی بالای خمیر افزایش می‌یابد. آزمایش‌های انجام شده نشان دادند که گونه‌های اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس در pH بین ۰/۵ تا ۱ رشد اندکی دارند [۱۵] و گونه‌های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس فعالیت اکسایش آن‌ها در pH بین ۲ تا ۳ قطع می‌شود به بیانی دیگر، هیچ گونه فعالیتی برای اکسایش کانی‌های سولفیدی بروز نمی‌دهند. از آنجا که باکتری‌های لپتوسپریلیوم فرواکسیدانت و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس، به ترتیب، تنها قادرند آهن فرو و ترکیبات سولفوری را اکسید کنند؛ بنابراین با کنترل pH بین ۱/۲ تا ۱/۸ و دما در یک محدوده ۴۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس می‌توان تعادل بین گونه‌های مختلف را حفظ و سرعت اکسایش را بهینه کرد. درصد بازیابی طلا در کانسنگ‌های مقاوم به درجه اکسایش این کانسنگ از طریق باکتری‌ها بستگی دارد و هرچه این زیست اکسایش بهتر انجام شود، ذرات طلای بیشتری از متن کانه سولفید آزاد می‌شود و بازده فرایند سیانوری‌شدن بیشتر افزایش می‌یابد، به طوری که با ترکیب گونه‌های مختلف از باکتری‌ها می‌توان به این امر مهم دست یافت [۱۶]. مواد و ترکیبات خاصی از قبیل موارد یادشده در زیر یافت می‌شوند که ذاتاً برای باکتری‌ها سمی‌اند:

۱. تیوسیانات و سیانید در غلظت‌های خیلی پایین؛
۲. باکتری‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها که در فرایند تصفیه یا عمل‌آوری آب اضافه می‌شوند؛
۳. روغن، گریس و شوینده‌های چربی؛
۴. غلظت بالای ۷ گرم بر لیتر از گاز کلر محلول (به دلیل آسیب

کشت مخلوطی از باکتری‌های گرمادوست در فرایند زیست اکسایش در محدوده دمایی بین ۳۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس انجام می‌گیرد، به همین دلیل، دمای راکتورهای صنعتی در فرایند زیست اکسایش بین ۴۰ تا ۴۵ نگهداشته می‌شوند تا در این دما بیشینه سرعت اکسایش سولفید دست دهد و کمینه خنک‌سازی راکتور مورد نیاز باشد. اکسایش کانی‌های سولفیدی یک فرایند گرما زاست و این راکتورها باید پیوسته با گردش آب خنک در یک رشته خنک‌سازها خنک شوند که در داخل راکتور نصب می‌شوند. به منظور دستیابی به گاز کربن‌دی‌اکسید مورد نیاز برای افزایش تولید سلول باکتری، حداقل ۲ درصد کربنات در کنسانتره‌های شناورسازی لازم است. اگر در کنسانتره هیچ کربناتی وجود نداشته باشد، باید به راکتورهای اولیه سنگ آهک یا گاز کربن‌دی‌اکسید به عنوان یک منبع تغذیه برای تولید سلول اضافه شود. برای انجام واکنش‌های اکسایش در داخل راکتورها یا زیست اکسایش به هوای کم فشار برای تأمین اکسیژن نیاز است و بسیار مهم است که غلظت اکسیژن حل شده در خمیر در تمام مدت فرایند اکسایش، بالای ۲ میلی‌گرم بر لیتر حفظ شود؛ به همین دلیل تهیه و توزیع هوا در خمیر به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز یکی از مولفه‌های اصلی هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی به شمار می‌رود. در فرایند زیست اکسایش پیریت، اسیدی مانند سولفوریک اسید تولید می‌شود، در حالی که در فرایند زیست اکسایش آرسنو پیریت، پیروتیت و کانی‌های کربناته اسیدهای تولید شده، مصرف می‌شود. برای کنترل pH خمیر در فرایند زیست اکسایش در محدوده بین ۱/۲ تا ۱/۸ از آهک و سولفوریک اسید مورد استفاده قرار می‌گیرند. محصول زیست اکسایش حاوی غلظت بالایی از یون‌های محلول است که این یون‌های محلول باید قبل از فرایند فروشویی با سیانور، در طی ۳ مرحله از طریق تخلیه از رو به رو در تغلیظ‌کننده‌ها کاملاً شستشو و از جامد جدا شوند. قبل از فرایند سیانوری‌شدن، برای افزایش بازیابی طلا و کاهش مصرف سیانور، حذف آهن در محصول بر جای مانده از فرایند زیست اکسایش بسیار ضروری است. در این فرایند، عیار آهن به کمتر از ۱ گرم بر لیتر کاهش می‌یابد. محلول سر ریز تغلیظ‌کننده در یک فرایند دو مرحله‌ای، از pH بین ۱ تا ۳ به pH بین ۷ تا ۸ می‌رسد تا تمام آهن و آرسنیک محلول به صورت یک رسوب پایدار و با ایمنی کافی قابل دفع به یک سد باطله شود.



راهکارهایی به دست پژوهشگران قبل از فرایند سیانوری شدن برای کاهش مصرف سیانید پیشنهاد شده است که در زیر به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود [۱۸]:

الف- پیش هوادهی^۱

از آنجا که قسمت اعظم سولفیدهای محلول در مرحله شستشو از روبرو در داخل تغلیظ‌کننده‌ها جدا می‌شوند، پس اکسیژن مورد نیاز برای محصولات شسته شده زیست اکسایش پایین است. سولفید محلول به تیوسولفات اکسید و ترجیح داده می‌شود که برای جلوگیری از تشکیل تیوسیانات، محلول پیش هوادهی شده، قبل از فرایند سیانوری شدن دور ریخته شود.

ب- شستشوی اضافی^۲

افزودن یک مرحله شستشوی اضافی باعث کمینه شدن غلظت آهن فرو و سایر مصرف‌کننده‌های سیانیدهای محلول (مصرف‌کننده‌های یون سیانید) موجود در خوراک قبل از فرایند سیانوری شدن می‌شود.

پ- تنظیم پارامترهای زیست اکسایش^۳

ترکیبی از خوراک با ابعاد ۸۰ درصد کوچکتر از ۲۰ میکرون و با درصد جامد پایین باعث بهبود فعالیت باکتری‌ها و افزایش سرعت فروشویی کنسانتره‌های سولفیدی می‌شود که می‌تواند منجر به کاهش مصرف سیانور در فرایند سیانوری شدن شود.

ت- عوامل اکساینده مانند سولفیت^۴

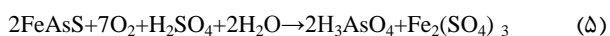
در شرایط اجرایی دمای خمیر بالای ۵۰ درجه سلسیوس و pH بالای (۷)، گونه‌های سولفور میانه با سولفیت (SO_3^{2-}) به شکل تیوسولفات اکسید می‌شوند.

ث- آسیا کردن و سایش^۵

بنابر نتایج پژوهش‌ها، آسیای مواد تا ۹۰ درصد کوچکتر از ۱۳

رساندن به غشای سلول‌ها مانع فعالیت باکتری‌ها می‌شوند؛ ۵. غلظت بالای آرسنیک (غلظت بالای ۶ گرم بر لیتر از As(III) مانع رشد و تکثیر باکتری‌ها می‌شود)؛ و ۶. فلوکولانت‌های مخصوص، داروهای شناورسازی و حلال‌ها.

زیست اکسایش کانسنگ‌های مقاوم طلا از قبیل آرسنو پیریت، پیریت و پیروتیت به صورت واکنش‌های (۵)، (۶) و (۷) انجام می‌گیرد:



با توجه به واکنش‌های بالا، می‌توان به این نتیجه مهم دست یافت که زیست اکسایش کانی‌های سولفیدی توسط باکتری‌ها به اکسیژن زیادی نیاز دارد، بنابراین حجم زیادی از هوا به منظور تأمین اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش از طریق باکتری‌ها باید به داخل خمیر تزریق شود. مقدار هر یک از این کانی‌ها، فرایندهای متفاوتی چون خنک کردن، مصرف اسید، تولید اسید، اکسیژن مورد نیاز، مقدار رسوب و خنثی‌سازی را تعیین می‌کند. به طور کلی، گرمای واکنش به ازای هر کیلوگرم سولفید حدود ۳۰ مگاژول است و برای اکسایش آن توسط باکتری‌ها به ۲/۲ کیلوگرم اکسیژن نیاز است.

۲-۳ بهینه‌سازی مصرف سیانید

مصرف سیانور خمیرهای تولید شده از فرایند زیست اکسایش در مقایسه با محصولات فرایندهایی چون تشویه یا اکسایش تحت فشار، نسبتاً بالاست. در فرایند سیانوری شدن، هزینه سیانور می‌تواند بین ۱۵ تا ۲۰ درصد از هزینه‌های مواد شیمیایی را به خود اختصاص دهد. در طول فرایند زیست اکسایش، کنسانتره‌های سولفیدی، درصد کمی از سولفیدها به طور کامل به سولفات اکسید نمی‌شوند و به صورت گونه‌های سولفوری میانه مانند پلی سولفیدها باقی می‌مانند که این ترکیبات با سیانور شدیداً واکنش پذیرند و طبق روابط (۸) و (۹) تیوسیانات (SCN^-) تشکیل می‌دهند [۱۷]:

1. Pre-aeration
2. Additional washing
3. Adjustment of BIOX operating parameter
4. Oxidizing agents such as sulfite
5. Milling and attritioning

میکرون و پیش هوا دهی با اکسیژن خالص مصرف سیانید را کاهش می‌دهد.

ج- عمل‌آوری اسیدی یا بازی^۱

واکنش‌های گرمازا در یک محدوده دمایی بین ۵۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس با افزودن کلریدریک اسید، نیتریک اسید و یا سود سوزآور باعث برقرار کردن شرایط اکسایند در خمیر می‌شود و در نهایت به کاهش مصرف سیانید در فرایند سیانوری شدن منجر می‌شود.

ج- بهینه‌سازی شرایط سیانوری شدن^۲

آزمایش‌ها نشان دادند که pH فروشویی و غلظت سانید آزاد در خمیر تاثیر زیادی در مصرف سیانور دارند [۱۹]. با کنترل غلظت یون فریک در راکتورهای اولیه و خردایش زیاد کنسانتره قبل از فرایند زیست اکسایش (۸۰ درصد تا زیر ۲۰ میکرون) می‌تواند تا ۶۷ درصد مصرف سیانید و تشکیل تیوسیانات را کاهش دهد و بازیابی سیانوری شدن طلا را به اندازه ۲/۱ درصد افزایش دهد.

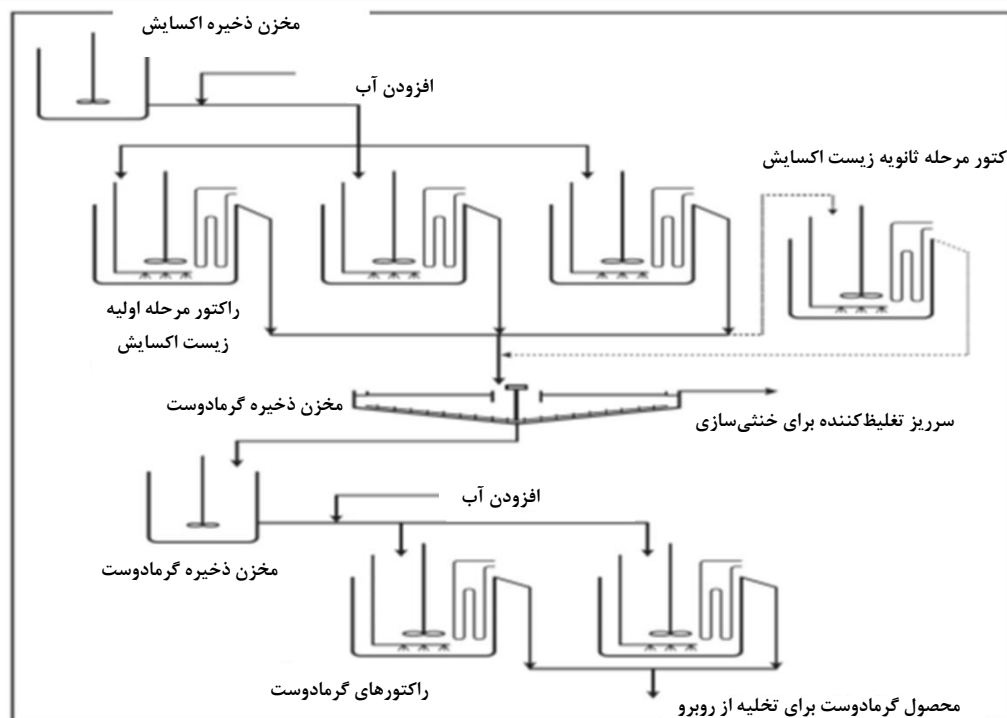
ح- زیست اکسایش با ترکیبی از باکتری‌های مزوفیل و گرمادوست^۳

تمام گونه‌های سولفور میانه می‌توانند از طریق ریزاندامگانهای گرمادوست یا حرارت بالا به طور کامل اکسید شوند. بنابراین، به طور چشمگیری تشکیل تیوسیانات در فرایند سیانوری شدن محصول زیست اکسایش کاهش می‌یابد که این امر به کاهش چشمگیر مصرف سیانید در مرحله لیچ محصولات گرمادوست با همان بازیابی طلا منجر می‌شود؛ اما استفاده از ریزاندامگانهای گرما دوست هزینه بر است و هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی را افزایش می‌دهد [۲۰]. ریزاندامگانهایی چون ترمو- اسیدوفیل آرکایی^۴ در یک محدوده دمایی بین ۶۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس عمل می‌کنند و این دما ماهیت خورندگی خمیرهای بیولیچ اسیدی را افزایش می‌دهد و برای ساخت راکتور باید از فلزات ضد زنگ دوگانه و یا از مخزنهای اسیدی که با بتن پوشیده شده به کار گرفته شوند که می‌تواند یکی از عوامل افزایش هزینه سرمایه‌گذاری باشد.

این فرایند (زیست اکسایش با باکتری‌های گرمادوست) در درصد جامد پایین اما با سرعت واکنش سریعتر انجام می‌گیرد؛ همچنین، در چنین دمایی، حلالیت تعادلی اکسیژن در آب بسیار پایین است و برای تامین اکسیژن مورد نیاز در راکتورها باید هوای غنی از اکسیژن به خمیر تزریق شود و به خاطر افزایش سرعت تبخیر، مصرف آب نیز در این فرایند زیست اکسایش گرمادوستی افزایش می‌یابد، به طوری که عوامل تامین آب و اکسیژن محلول باعث افزایش هزینه عملیاتی می‌شوند. به منظور بهره‌گیری از مزایای گونه‌های میکروبی مختلف، ترکیب فرایند زیست اکسایش گرمادوست و مزوفیل برای صرفه‌جویی در هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی پیشنهاد شد. در این فرایند، باکتری‌های زیست اکسایش مزوفیل برای مرحله اولیه اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرند تا حدود ۷۰ درصد از اکسایش سولفید انجام گیرد. در ادامه با یک مرحله اکسایش گرمادوست با هدف کامل کردن اکسایش گونه‌های سولفورهای میانه برای کاهش مصرف سیانید مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل (۲) نمودار ترکیبی باکتری‌های مزوفیل و گرمادوست را نشان می‌دهد.

بعد از نخستین مرحله اکسایش از طریق باکتری‌های مزوفیل مواد نیمه اکسیده وارد تغلیظ‌کننده می‌شوند تا آهن و گونه‌های سولفیدی حل شده به وسیله تغلیظ‌کننده جدا شوند؛ همچنین، از واکنش‌های ناخواسته رسوب آهن از طریق اکسایش باکتری‌های گرمادوست جلوگیری شود. با کاهش تشکیل رسوبات ناخواسته آهن مانند جاروسیت در مراحل زیست اکسایش باکتریایی می‌توان بازیابی طلا را به اندازه ۰/۵ تا ۱ درصد افزایش داد. بنابراین، سرریز تغلیظ‌کننده به قسمت خنثی‌ساز تلمبه می‌شود و ته‌ریز تغلیظ‌کننده با درصد جامد ۱۲ درصد به تانک ذخیره قبل از مرحله اکسایش از طریق باکتری‌های گرمادوست منتقل و از آنجا به راکتور زیست اکسایش گرمادوست وارد و پس از زیست اکسایش شستشو، ته ریز زیست اکسایش به فرایند سیانوری شدن برای انحلال و بازیابی طلا انتقال داده می‌شود. سال‌ها تجربه نشان می‌دهد که کمینه غلظت سیانید آزاد ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول لیچ برای بازیابی قابل قبول طلا مورد نیاز است. اگر غلظت سیانید آزاد افزایش یابد مصرف سیانید نیز افزایش می‌یابد.

1. Acide/base pre-treatment
2. Optimization of cyanation conditions
3. Combining Mesophil and Thermophile Biooxidation
4. Thermo-acidophilic archaea

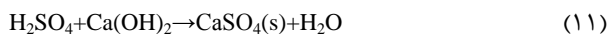
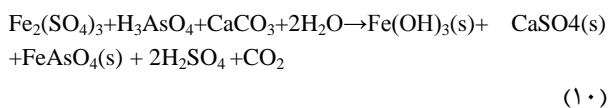


شکل ۲. نمودار زیست اکسایش ترکیبی باکتری‌های مزوفیل و گرمادوست [۶].

۳. خنثی‌سازی فاضلاب فرایند زیست اکسایش به منظور دفع پایدار آرسنیک

اکسایش باکتری‌یابی کنسانتره‌های پیریت و آرسنوپیریت یک فاز مایع حاوی آرسنیک $As(v)$ و سولفات فریک $Fe_2(SO_4)_3$ محلول تولید می‌کند. ترکیبات آرسنیک همیشه سمی‌اند و قوانین سفت و سختی برای کنترل آرسنیک باطله‌ها در سر تاسر جهان یافت می‌شود. روش مرسوم برای تثبیت و پایداری آرسنیک موجود در محلول، روش خنثی‌سازی با آهک در حضور آهن اضافی است که به تولید رسوب آرسنات فریک با فرمول شیمیایی $(FeAsO_4 \cdot 2H_2O)$ منجر می‌شود. برای خنثی‌سازی مایعات بی‌ولیج حاوی آرسنیک $As(v)$ با استفاده از آهک یا سنگ آهک، دو مرحله خنثی‌سازی را به کار می‌گیرند. در مرحله اول، آرسنیک $As(v)$ به صورت آرسنات فریک با تنظیم pH بین ۴ تا ۵ رسوب داده می‌شود و در مرحله دوم خنثی‌سازی، با افزودن آهک، pH خمیر به بین ۶ تا ۸ رسانده می‌شود تا از نظر زیست محیطی به یک سطح قابل قبول برسد. استفاده از سنگ آهک برای کنترل pH در مرحله اول به جای آهک بهتر و نسبت به آن اقتصادی‌تر است. معادلات شیمیایی

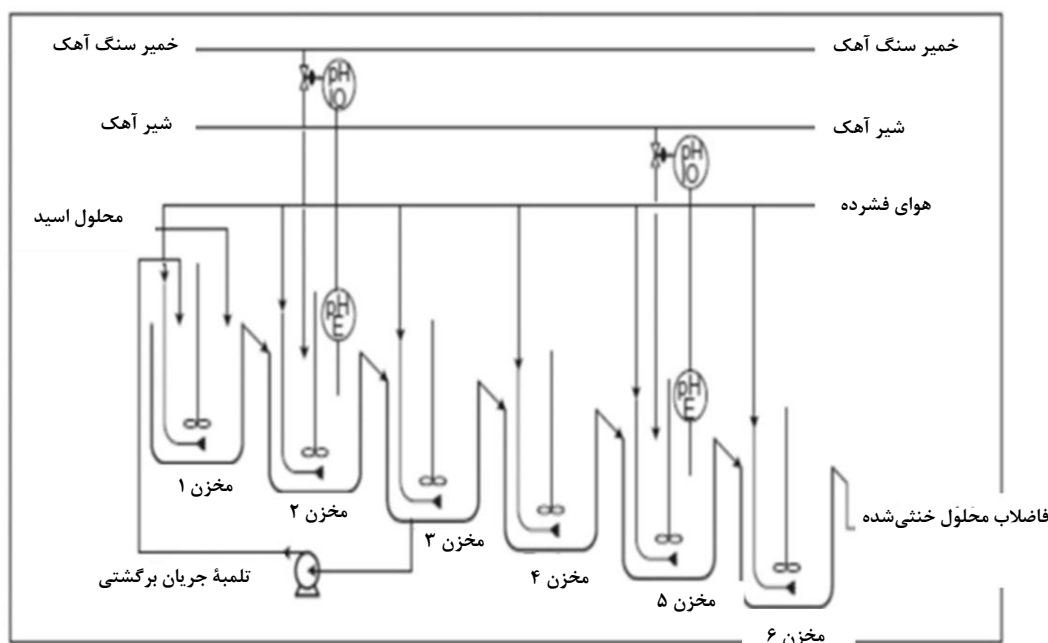
دو مرحله خنثی‌سازی، به ترتیب، به صورت روابط (۱۰) و (۱۱) بیان می‌شود:



در عملیات خنثی‌سازی یادشده در بالا، باید حتماً نسبت مولی آهن به آرسنیک بالای ۳ باشد تا غلظت آرسنیک موجود در فاضلاب از نظر زیست محیطی قابل قبول و رسوبات آرسنات فریک در یک محدوده نسبتاً وسیعی از pH بتواند پایدار باشد. نسبت مولی آهن به آرسنیک تأثیر زیادی در پایداری رسوبات آرسنات فریک دارد و با افزایش این نسبت از ۱ به ۱۶ پایداری آرسنات فریک افزایش می‌یابد. رسوب آرسنات فریک که از محلول‌های با نسبت مولی آهن به آرسنیک ۳ تا ۴ یا بیشتر به دست می‌آید، از نظر زیست محیطی دارای پایداری قابل قبول برای دفع‌اند. رسوب همزمان ژیپس و

وجود فلزات پایه (مانند مس، روی و کادمیم) پایداری رسوبات آرسنات فریک را افزایش می‌دهند [۲۱]. پایداری رسوبات آرسنات کلسیم ($Ca_3(AsO_4)_2$) کمتر از رسوبات آرسنات فریک‌اند و دارای پایداری کافی نیستند و همچنین می‌توانند تحت تاثیر هوا و گاز کربن‌دی‌اکسید به شکل کربنات تجزیه شوند؛ به همین دلیل باید از تشکیل رسوبات آرسنات کلسیم باید جلوگیری شود. اگر نسبت مولی آهن به آرسنیک بالای ۳ باشد؛ با کنترل pH مرحله اول بین ۴ تا ۵ می‌توان جلوی تشکیل آرسنات کلسیم را گرفت. وجود آرسنیک (III)، نه تنها برای باکتری‌ها در غلظت نسبتاً پایین سمی است؛ بلکه وجود آن مانع حذف کامل آرسنیک حل شده از محلول و تشکیل رسوبات پایدار آرسنات فریک در طول خنثی‌سازی فاضلاب مایع می‌شود؛ به همین دلیل وجود آرسنیک (III)، در محلول زیست اکسایش نامطلوب است. اگر غلظت آرسنیک (III) موجود در محلول بیش از ۳ گرم بر لیتر باشد و نسبت مولی آهن به آرسنیک کمتر از ۶ باشد؛ در چنین مواردی می‌توان با افزودن هیدروژن پراکسید قبل یا در حین فرایند خنثی‌سازی از آثار زیانبار آرسنیک (III) جلوگیری کرد، اگرچه آهن فریک (III) توانایی اکسایش آرسنیک (III) به $As(V)$ بر مبنای قوانین ترمودینامیکی دارد اما سرعت فرایند در عمل در صورت نبود کاتالیست بسیار پایین است.

عملیات خنثی‌سازی در ۶ مخزن با زمان ماند یک ساعت انجام می‌گیرد، در مرحله اول برای کنترل pH بین ۴ تا ۶ از سنگ آهک و در مرحله دوم برای کنترل pH بین ۷ تا ۸ از آهک استفاده می‌شود. در شکل (۳) نمودار دو مرحله فرایند خنثی‌سازی فاضلاب زیست اکسایش کانسنگ سولفیدی طلا را مشاهده می‌کنید. باطله‌های شناورسازی نیز اگر شامل کانی‌های کربناته کافی باشند، به عنوان یک عامل خنثی‌سازی به جای سنگ آهک می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. باطله‌های شناورسازی اگر مورد خردایش بیشتر قرار گیرند علاوه بر کاهش زمان ماند به دلیل فعالیت بیشتر ذرات ریز نسبت به ذرات درشت، باعث کاهش حجم مواد مورد نیاز در خنثی‌سازی نیز می‌شوند [۲۲]. بنابر شکل (۳)، مرحله اول کنترل pH در مخزن ۲ و مرحله دوم کنترل pH در مخزن شماره ۵ انجام می‌گیرد. از مخزن شماره ۳ یک جریان برگشتی به مخزن شماره ۱ برقرار است تا جوانه یا هسته‌هایی را برای واکنش‌های ترسیب در مخزن شماره ۲ مهیا کند و مصرف مواد شیمیایی مورد نیاز برای کنترل pH را بهبود ببخشد. نسبت بار در گردش ۱۰۰ تا ۲۰۰ درصد محلول ورودی (اسیدی) است و برای تامین اکسیژن محلول بین ۶ تا ۸ میلی گرم بر لیتر به تمام راکتورهای هوا نیز تلمبه می‌شود.



شکل ۳. نمودار فرایند دو مرحله‌ای خنثی‌سازی فاضلاب زیست اکسایش کانسنگ سولفیدی طلا.

۴. نتیجه‌گیری کلی

زیست‌فروشی عبارت است از فرایندی که در آن به کمک باکتری‌ها فلزاتی مانند مس، نیکل و کبالت و روی از کانسنگ‌های معدنی با عیار پایین به صورت محلول در آیند اما در فرایند زیست‌اکسایش، به علت مقاوم بودن ذرات طلا، نسبت اسید تولید شده توسط باکتری‌ها، نامحلول است. ذرات طلا بعد از فرایند زیست‌اکسایش از شبکه کانی‌های سولفید آزاد شده و جامد بازبافتی حاوی ذرات طلا برای فرایند سیانوری‌شدن مناسب خواهد بود. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که ریزاندامگانها در صنعت فرآوری مواد معدنی به منظور استخراج فلزات از ذخایر کم‌عیار، کنسانتره‌ها و نیز ضایعات صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. باکتری‌هایی که در فرایند زیست‌اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرند، بیشتر از نوع باکتری‌های مزوفیل و مقدار کمتر از نوع باکتری‌های با دمای متوسط است. ریزاندامگانها در فرایند زیست‌فروشی بیشتر به صورت نقش کاتالیزور عمل می‌کنند و یون فرو را به یون فریک و گوگرد را به یون سولفات تبدیل می‌کنند. خوراک یا کنسانتره سولفیدی برای فعالیت باکتری‌ها در فرایند زیست‌اکسایش باید دارای شرایطی مانند حداقل ۶ درصد سولفید و ابعادی با ۸۰ درصد زیر ۷۵ میکرون، و درصد جامد خمیر ورودی به راکتور حدود ۲۰ درصد باشد. برای افزایش تولید سلول باکتری، ریزاندامگانها به حداقل ۲ درصد کربنات در خمیر ورودی به منظور تأمین گاز کربن‌دی‌اکسید نیاز دارند. همچنین، باید غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر اکسیژن حل شده در خمیر در تمام مدت فرایند اکسایش، حفظ شود. محدوده pH خمیر باید بین ۱/۲ تا ۱/۸ باشد که از آهک و سولفوریک اسید برای کنترل pH استفاده می‌شود. در نهایت، محصول زیست‌اکسایش حاوی غلظت بالایی از یون‌های محلول است که این یون‌های محلول باید قبل از فرایند فروشی با سیانور، در طی ۳ مرحله به صورت سریز از جامد جدا و خنثی‌سازی شوند. ته‌ریز تغلیظ‌کننده که حاوی ذرات طلای آزاد است تحت فرایند سیانوری‌شدن قرار می‌گیرد. به همین دلیل در این مقاله به تشریح کامل روش زیست‌اکسایش از ابتدا تا انتهای فرایند به همراه نمودارهای مورد نظر اشاره شده است.

مراجع

- [۱] محسنی، س.، کارخانه، م.، حسین خانی، س.، سپهر، ش.، عظیمی، ع.، "بهینه‌سازی باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس در دماهای پایین جهت انجام فرایند بیولیچینگ"، زیست فناوری میکروبی، ۲(۷): ۶۱-۵۵، (۱۳۸۹).
- [2] Khlilzadeh, R., Shojaosadati, S. A., Nasernejad, B., Zilouei, H., "Bioleaching of copper from low-grade ore using isolated bacteria and defined mixed cultures", Iranian Journal of biotechnology, 1(3): 1-8, (2003).
- [۳] دهقانی، ا.، زیلویی، ح.، احمدی، ع.، عبداللهی، ه.، "بهینه‌سازی زیست‌اکسایش کانسنگ سولفیدی طلا با استفاده از باکتریهای مزوفیل"، پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۳).
- [۴] مسینایی، م.، "استحصال بیولوژیکی مس از غبار کوره‌های ریورب مجتمع مس سرچشمه"، پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، گروه مهندسی معدن دانشگاه تهران، (۱۳۸۱).
- [5] Olson, G. J., Brierley, J. A., Brierly, C. L., "Bioleaching review part b. progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries", Applied Microbiology and Biotechnology, 63: 249-257, (2003).
- [6] Van Aswegen, P. C., Niekerk, V. J., Waldemar, O., "The BIOX process for the treatment of refractory gold concentrates", Biomining, Springer, Berlin, pp. 1-33, (2007).
- [7] Watling, H. R., "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides -A review", Hydrometallurgy, 84: 81-108, (2006).
- [8] Petersen, G., Dixon, D. G., "Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite", Hydrometallurgy, 83: 40-49, (2006).
- [9] Brierley, C. L., Briggs, A. P., "Selection and sizing of biooxidation equipment and circuits", In: Mular, A. L., Halbe, D. N., Barret, D. J., (Eds.), Mineral processing plant design, Practice and control, Society of Mining Engineers, Littleton, Colo., pp. 1540-1568, (2002).
- [10] Sarcheshmehpour, Z., Lakzian, A., Fotovat, A., Berenji, A., Haghnia, G., Seyed, S., Bagheri, A., "Possibility of using chemical fertilizers instead of 9K medium in bioleaching process of low-grade sulfide copper ores", Hydrometallurgy 96: 264-267, (2009).
- [11] Iglesias, N., Carranza, F., "Treatment of a Gold bearing Arsenopyrite concentrate by ferric sulphate leaching", Mineral Engineering, 9 (3): 317-330 (1996).

- [۱۲] پور آزم، س.، بررسی روش‌های فروشویی میکروبی و عوامل مؤثر بر بازدهی فرایند، مجله نظام مهندسی معدن، شماره ۱۸ (۱۳۹۲).
- [13] Devasia, P., Natarajan, K. A., "Bacterial leaching biotechnology in the mining industry, Journal of Science Education, 9 (8): 27-34, (2004).
- [14] Olivier, W., "Flotation tailings as neutralising agent: Bogoso pilot run", In: Proceedings of the 4th BIOX™ users group meeting, Wiluna, pp 30–38, (2001).
- [15] Lawson, E. N, Nicolas, C. S, Pellat, H., "The toxic effect of chloride ions on Thiobacillus ferrooxidans", In: Vargas, T., Jerez, C. A, Wiertz, J. V, Toledo, H., eds, Biohydrometallurgical processing, Vol 1. University of Chile Press, Santiago, (1995).
- [16] Ciftci, H., Akcil, A., " Biohydrometallurgy in Turkish gold mining: First shake flask and bioreactor studies", Minerals Engineering, 46–47: 25–33, (2013).
- [17] Luthy, R. G., "Kinetics of reactions of cyanide and reduced sulphur species to form thiocyanate", Forsyth, London, (1979).
- [18] Broadhurst, J. L., "Cyanidation of BIOX™ products arising from pyrite/arsenopyrite/pyrrhotite concentrates: a compilation of testwork results relating to cyanide consumption", Gencor Process Research, report no PR96/53, (1996).
- [19] Kondos, P. D., Griffith, W. F., Jara, J. O., "Use of oxygen in gold cyanidation", Canadian Metallurgical Quarterly, 35(4):39–45, (1996).
- [20] Van Aswegen, P. C., Van Niekerk, J., "New developments in the bacterial oxidation technology to enhance the efficiency of the BIOX™ process", In: Proceedings of the BacMin conference, Bendigo, pp 181–190, (2004).
- [21] Broadhurst, J. L., "The nature and stability of arsenic bearing tailings arising from the BIOX™gold recovery process", Genmin Process Research, report no PR 92/20F, (1992).
- [22] Olivier, J. W., Van Niekerk, J. A., Chetty, K. R., Ahern N., "BIOX™ plant nutrient optimisation. In: Proceedings of the colloquium bacterial oxidation for the recovery of metals", Johannesburg, pp 1–6, (2000).