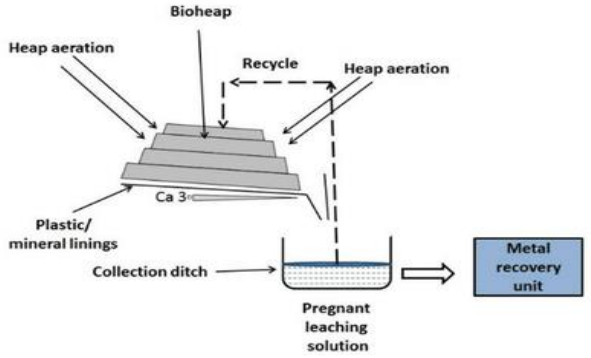
In the name of GOD





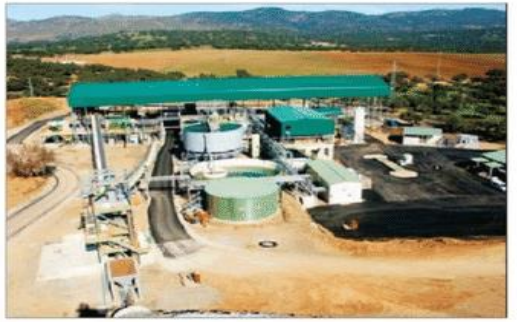
(a)



(b)



(c)



(d)

Bio-mineralization for Biomining Applications

bioleaching: روش فروشویی زیستی بر پایه اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی و عوامل کلیت کننده استخراجی از میکروارگانیسم ها

Biomining=Biomineralization: تجمع فلزات و رسوب آنها توسط میکروارگانیسم

Bioleaching: metal solubilization by microorganisms

Biosorption

Biotransformation (bioreduction, biooxidation, precipitation)



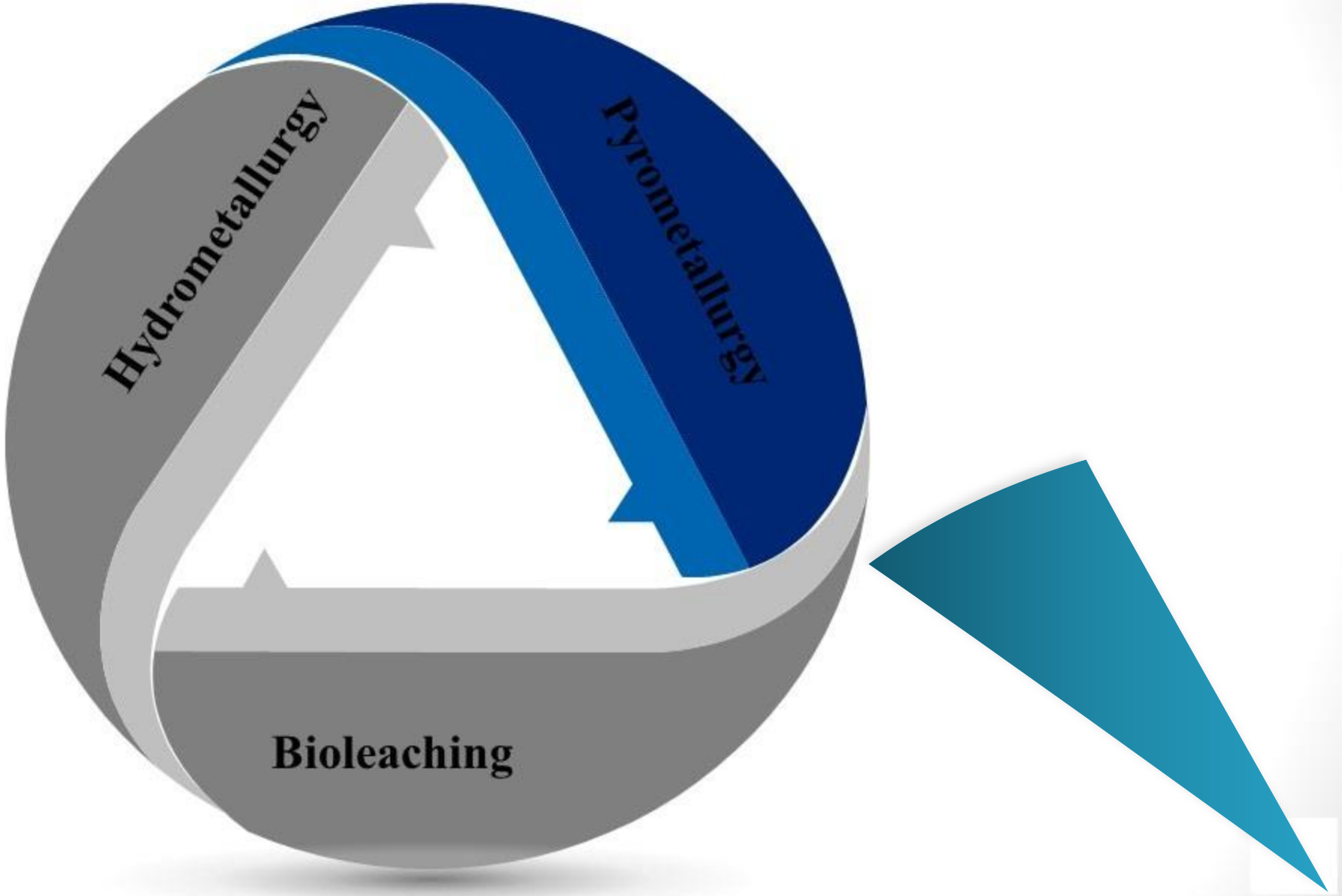
3

Biosorption: جذب سطحی فلز بواسطه هیدروفوبسیته سطح سلول (گروه های عاملی فسفات، کربوکسیل، هیدروکسیل و Metal-binding proteins مثل مانوپروتئین ها)

Biotransformation: احیای آنزیماتیکی (هوازی و بی هوازی) و احیای غیرآنزیماتیکی بواسطه پروتئین های داخل سلولی موثر در سم زدایی فلزات و اکسی آنیون های سمی مانند متالوتیونین، متالوچاپرون و فریتین)

Bioleaching: فناوری ساده و موثر در استخراج فلزات از کانسنگ یا سنگ معدن کم عیار / کنسانتره های معدنی و یا استحصال یا بازیافت فلزات باارزش از پساب های جامد صنعتی (پسماند ناشی از احتراق نفت کوره در نیروگاهها، صنایع دارویی، پسماند صنایع الکتریکی و پسماند صنایع شیمیایی و **کاتالیست فرسوده اگزوز خودرو**) ، لجن فاضلاب و خاک های آلوده به فلزات سمی

Extraction methods



Extraction methods

پیرومتالورژی

استخراج فلزات با استفاده از عملیات حرارتی است. سرعت بالای این روش از مزایای آن است اما نیاز به انرژی و تجهیزات زیاد، نیاز به خوراک عیار بالا، دشواری کنترل عملیات، پراکنده شدن ذرات غبار و گازها در فضا و نیاز به دستگاه جمع‌آوری گاز و سیستم‌های تمیزکننده از جمله معایب این روش به واسطه عملیات حرارتی موجود در آن است.

هیدرومتالورژی

استخراج فلزات از منابع به‌وسیله انحلال جزء مورد نظر در محلول آبی یا آلی(با استفاده از معرف های شیمیایی) روش هیدرومتالورژی می‌باشد

نسبت به روش پیرومتالورژی دارای بازده بالاتر و سادگی عملیات است اما حجم بالای اسیدهای مورد استفاده، گران بودن و برجای گذاشتن آلودگی‌های ثانویه از جمله معایب این روش می‌باشند.

فروشویی زیستی

فروشویی زیستی به معنای استخراج فلزات از منابع اولیه و ثانویه با استفاده از میکروارگانیسم‌ها می‌باشد، در واقع این فرایند، توانایی لیچینگ طبیعی میکروارگانیسم‌های مختلف (باکتری‌ها یا قارچ‌ها) برای تبدیل فلزات به اشکال محلول خود هستند. سه گروه از میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌های اتوتروفیک، هتروتروفیک و قارچ‌ها برای استخراج زیستی مورد استفاده قرار می گیرند.

فاکتور اقتصادی: تکنیک های بیولیچینگ نسبت به تکنیک های دیگر بسیار ارزانتر و به متخصصین کمتری جهت استحصال مواد معدنی احتیاج است.

فاکتورزیست محیطی: تکنیک های بیولیچینگ نسبت به متد های سنتی دوستدار محیط زیست

مزایای بیولیچینگ

۱-عملکرد خوب میکروارگانیسم در غلظت پایین فلز

۲-مصرف انرژی پایین

۳-نرخ پایین تولید بیوکاتالیست

۴-حداقل آلودگی های زیست محیطی

دستیابی به بیشترین بازیابی با حداقل مصرف انرژی و کمترین آلودگی زیست محیطی

Environmental **Environmental pollution**



تاریخچه مطالعاتی بیولیچینگ (کانی های سولفیدی آهن، مس، روی، کبالت، اورانیوم، نقره، طلا و ...)

۱۹۴۰: تولید اسید سولفوریک ناشی از اکسیداسیون پیریت موجود در ذغال سنگ و ورود چندین میلیون تن اسید سولفوریک به آب‌های رودخانه اوهایو در آمریکا، که آلودگی‌های زیست محیطی بسیاری را همراه داشت.

۱۹۶۰: کاربرد باکتری‌ها در استحصال عناصر در چشمه‌های آبگرم

۱۹۹۰: کارخانه معدن سائوبنتوی برزیل: ظرفیت روزانه تولید ۱۰ تن

۱۹۹۲: کارخانه معدن هابرلایترز شرق استرالیا، ظرفیت ۱۵ تن در سال

۱۹۹۴: کارخانه معدن سانسو آشانتی غنا در غرب آفریقا، ظرفیت ۷۲۰ تن در روز

۱۹۹۸: معدن طلا کارولینای شمالی

در سال ۲۰۱۶ بالغ بر ۱۵۸ کارخانه فعال در نقاط مختلف دنیا در زمینه بیولیچینگ مشغوا به فعالیت هستند.

Metal extraction

ارزش معادن ایران ۱۰۰ میلیارد دلار

Sulphide Ores: containing **sulfide** (S^{2-}) or **persulfide** ($S2^{2-}$) as the major anion (Iron, **Copper**, Zinc, Cobalt, **Uranium**, Silver, Au, ..)

Chalcocite



copper(I) sulfide (Cu_2S),

معدن مس سرچشمه با ۱/۲ میلیارد تن

کالکوپیریت $(CuFeS_2)$

Pyrite



FeS_2 (iron(II) disulfide)

معدن سنگ آهن سنگان با ذخیره ۱/۲ میلیارد تن

معدن گل گهر سیرجان با ۱ میلیارد تن

Sphalerite

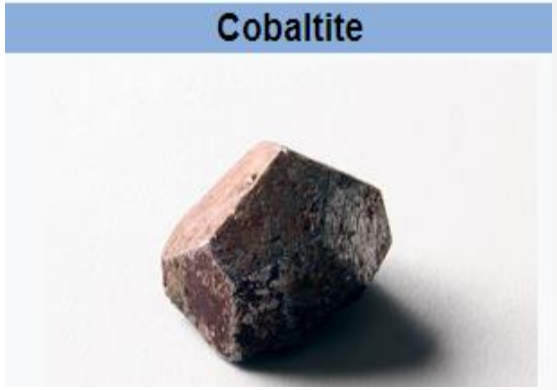


Sphalerite ((Zn, Fe)S)

معدن روی انگوران با ذخیره باقی‌مانده ۹ میلیون تن

معدن روی مراغه با ۱۶۰ میلیون تن

Cobaltite



Cobaltite (CoAsS,FeS2)

گالن (PbS)

Acanthite :Ag_2S (As/Sn)

Conversion of insoluble metal sulfide into soluble metal sulfates

پروژه های اجرایی بیولیچینگ در ایران

کرمان	۱۲۰۰۰	۱۳۸٦		مس سرچشمه
اصفهان	–	۱۳۸۵	Au	موته
کرمان	۵۰۰	۱۳۸۷	Cu	میدوک
آذربایجان شرقی	۱۰۰	۱۳۸۷	Cu-Mo	سونگون–اهر
کاشان	–	۱۳۸٤	Au-U	نطنز

میکروارگانیسم های دخیل در فرآیند بیولیچینگ

شکل باکتری (میله ای، کروی و مارپیچ)

مقاومت حرارتی باکتری (سایکروفیل، مزوفیل و ترموفیل)

خودکفایی غذایی (اتوتروف و هتروتروف)

Thiobacillus . . . . . .
Leptospirillum . . . . . .
Thermophilic bacteria . . . . . .
Heterotrophic microorganisms

- *T. thiooxidans* (واکسمن و ژاف1922)
- *T. ferrooxidans* (کولمر و هینکل1947)

T. prosperus (1989)

T. cuprinus (1990)

شیمیولیتوتروف، اسیدوفیل،گرم منفی، میله ای شکل و هوازی، مزوفیل، اکسید کننده **آهن و گوگرد** و محصول نهایی اکسیداسیون **اسید سولفوریک**

***Leptospirillum ferrooxidans* (جداسازی ۱۹۷۲ توسط مارکوسیان)**

شیمیولیتوتروف اجباری، اکسید کننده آهن،

اسیدوفیل،گرم منفی، مارپیچی شکل، مزوفیل (۲۵ تا ۳۵ درجه سلسیوس)، اکسید کننده **آهن** و محصول نهایی اکسیداسیون **اسید سولفوریک**

Sulfolobus sp. (نوریس و همکاران ۱۹۸۶)

Sulfobacillus thermosulfidooxidans (کاراویکو و همکاران ۱۹۸۸)

میکسوتروف، اکسید کننده آهن و گوگرد و ترموفیل (دمای بهینه ۵۰ تا ۶۰ درجه سیلسیوس)

Heterothallic microorganisms

جنس باکتریایی *باسیلوس* و جنس های قارچی ***آسپرژیلوس*** و *پنی سیلیوم*

Bioleaching mechanisms

Direct bacterial leaching

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{Microorganisms} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (1)$$

$$S^0 + H_2O + 3/2O_2 \xrightarrow{Microorganisms} H_2SO_4 \quad (2)$$

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 \quad (3)$$

Indirect bacterial leaching

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{Microorganisms} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (4)$$

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^o \quad (5)$$

$$S^o + 1.5O_2 + H_2O \xrightarrow{Microrganisms} H_2SO_4 \quad (6)$$

Cu2S

FeS

CuFeS2

Uranium bioleaching

$$4FeS_2 + 14O_2 + 4H_2O \xrightarrow{\text{bacteria}} 4FeSO_4 + 4H_2SO_4 \quad (1)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bacteria}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (2)$$

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{bacteria}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \quad (3)$$

$$U^{IV}O_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow U^{VI}O_2SO_4 + 2FeSO_4$$

سازوکارهای فروشویی زیستی توسط قارچ‌ها

فرآیند اسیدولیز: در این سازوکار اسیدهای آلی تولید شده توسط قارچ سبب حلالیت فلز می‌شوند.

کمپلکسولیز: در این سازوکار تشکیل عوامل کمپلکس‌شونده یا عوامل کی‌لیت‌ساز موجب افزایش انحلال فلزی می‌شود که در مقایسه با اسیدولیز، فرایند نسبتا آرام‌تری است. یون‌های فلزی که توسط مرحله اسیدولیز در محلول حل شده‌اند، به‌وسیله کمپلکسولیز پایدار می‌شوندکه موجب کاهش سمیت یون‌های فلزی برای میکروارگانیسم‌ها می‌شود. کمپلکس‌ها روی سطح فلز توسط تبادل لیگاند پیوندهای قطبی شکل می‌گیرند و تفکیک فلزات از سطح آسان می‌شود.

تجمع زیستی: در این سازوکار، میکروارگانیسم‌ها با جذب املاح فلزی و انجام واکنش‌های متفاوت باعث رسوب و تجمع آن‌ها در داخل و یا خارج دیواره سلولی می‌شوند که جهت کاهش سمیت محیط زندگی آن‌هاست. دیواره سلولی شامل گروه‌های مختلفی از جمله پروتئین‌ها، کربوکسیل، فسفات، آمین، کیتن، سولفات، هیدروکسیل و کیتوسان است. جذب سطحی زیستی به‌واسطه وجود ملانین در دیواره سلول تسریع می‌شود

Factors influencing bioleaching

1.Nutrients

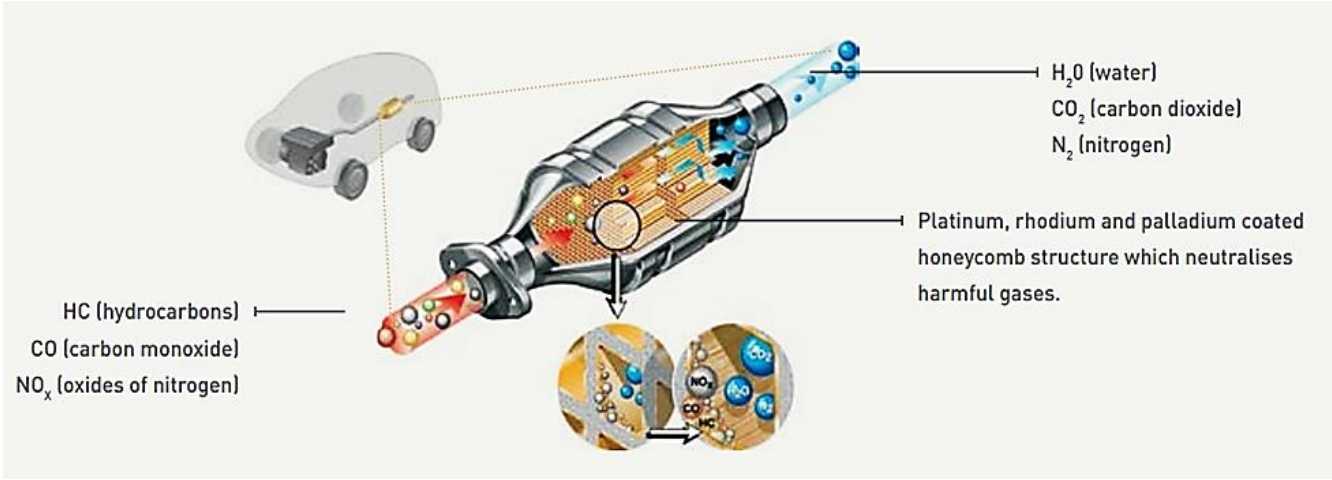
2.aeration/agitation

3.pH

4.Temperature

5.Heavy metals

بهینه‌سازی فرایند بیولیچینگ به منظور استخراج فلزات باارزش از کاتالیست فرسوده اگزوز خودرو



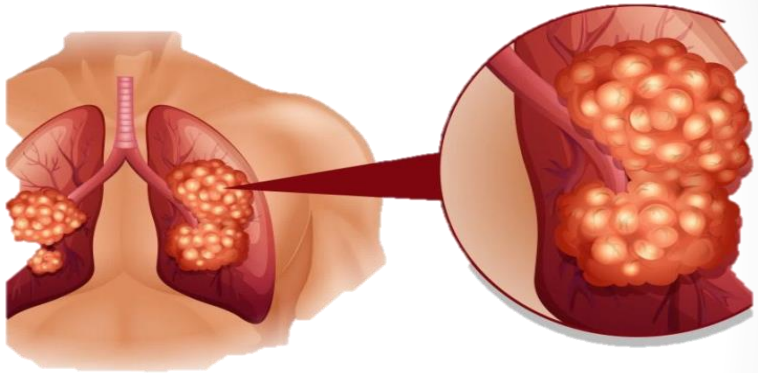
گازهای آلاینده خروجی از موتور

گازهای خروجی از اگزوز خودرو شامل مونواکسیدکربن، اکسیدهای گوگرد، مشتقات اکسید نیتروژن، اولفین‌ها، پارافین‌ها، ترکیبات آروماتیک (که این سه عامل به‌عنوان هیدروکربن‌های نسوخته شناخته می‌شوند) و بخار آب می‌باشد که از میان آن‌ها سه آلاینده اصلی زیان‌بار و خطرناک، **مونواکسیدکربن، هیدروکربن‌های نسوخته و مشتقات اکسید نیتروژن می‌باشند**

Respiratory problems



Lung cancer





Heart attack



مبدل کاتالیستی (موتورهای دیزلی و بنزینی)

مبدل کاتالیستی وسیله‌ای است که سر راه خروجی اگزوز خودرو قرار داده می‌شود و طی یک سری واکنش‌های شیمیایی با تبدیل گازهای سمی حاصل از احتراق خودرو به گازهای بی‌ضرر، از آلودگی هوا جلوگیری می‌کند.

کاتالیست‌ها براساس نوع جنس به سه دسته گلوله‌ای، سرامیکی و فلزی تقسیم می‌شوند.

کاهش اکسید نیتروژن به نیتروژن و اکسیژن

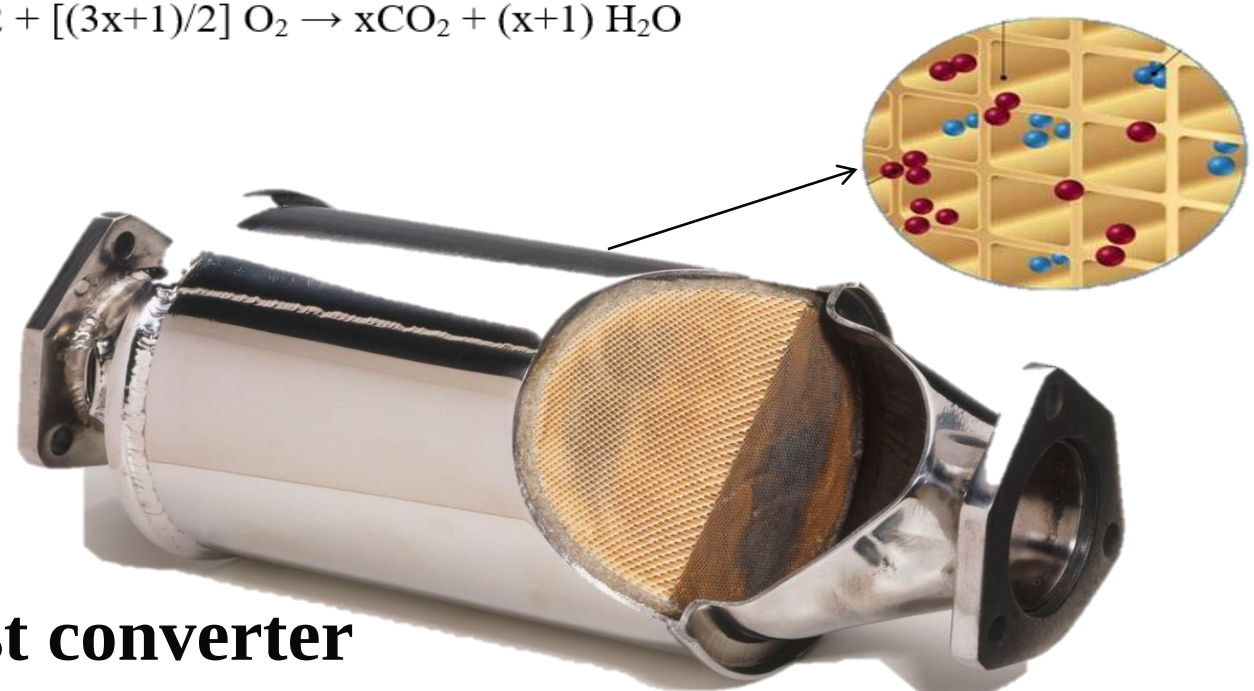
$$NO_x \rightarrow xO_2 + N_2$$

اکسیداسیون مونواکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن

$$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$$

اکسیداسیون هیدروکربن‌های نسوخته و تبدیل آن‌ها به آب و دی‌اکسیدکربن

$$C_xH_{2x}+2 + [(3x+1)/2]\ O_2 \rightarrow xCO_2 + (x+1)\ H_2O$$

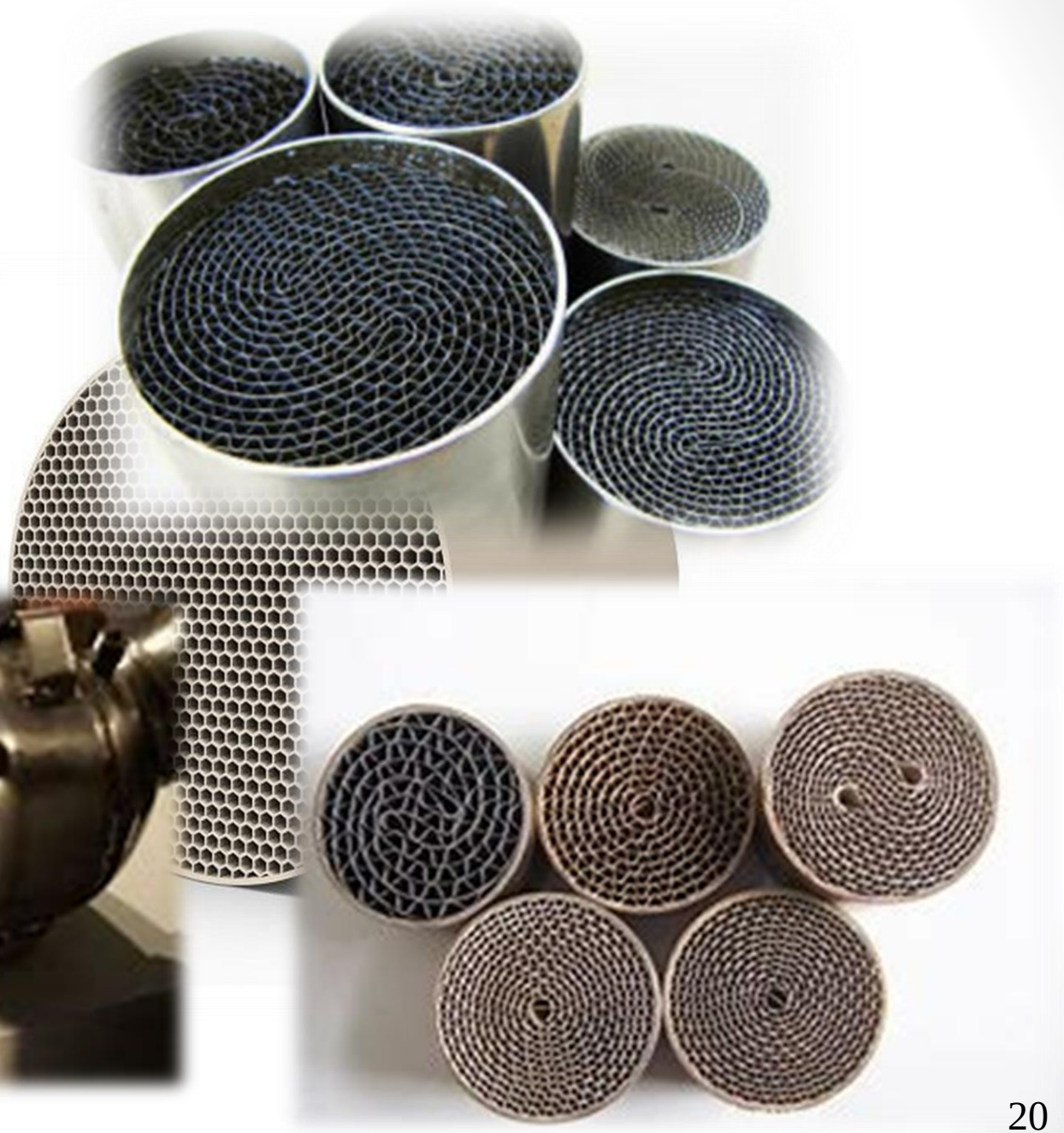


Catalyst converter

Types of catalytic converters

- Metal converter
- Ceramic converter

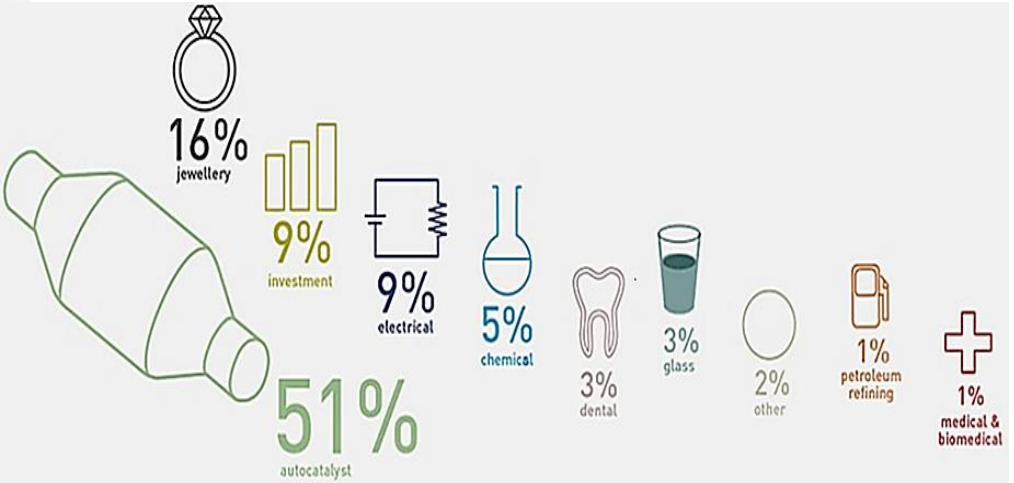




کاربرد فلزاتPGM:

صنایع خودروسازی (ساخت انواع مبدل های کاتالیستی: کاتالیست تا ٪۹۰ گازهای سمی را بی‌اثر می کند و در کاهش آلودگی هوا بسیار مؤثر است. عمر این قطعه با انسداد منافذ اسفنجی و یا پوشیده شدن سطح مؤثر آن به پایان می‌رسد که طول عمر مفید کاتالیست ۵۰۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ کیلومتر است. پس از مدت زمان یاد شده مبدل کاتالیستی عملا کارایی خود را از دست می‌دهد و میزان آلایندگی خودرو تا ۵ برابر افزایش می‌یابد بنابراین، باید قطعه مورد نظر تعویض شود یا توسط مکمل‌های شست‌وشوی کاتالیست مجددا احیا گردد).

این فلزات همچنین در بسیاری از وسایل الکترونیکی شامل کامپیوتر، تلفن همراه، خازن سرامیکی چند لایه، تماس‌های الکتریکی با ولتاژ پایین و تلویزیون OLDE/ LCD/ SED ، دندان‌پزشکی، پزشکی، پالایش هیدروژن، استفاده‌های شیمیایی و تصفیه آب‌های زیزمینی کاربرد دارند.



فلزات گروه پلاتین (PGM) شامل ٦ عنصر فلزی، پلاتین، پالادیوم، رادیوم، روتنیوم، ایریدیوم و اسمیوم می‌باشد.















Catalytic converter failures factors

High temperature

Mechanical failures converter









Platinum ore







Catalyst converter







اهداف پژوهش

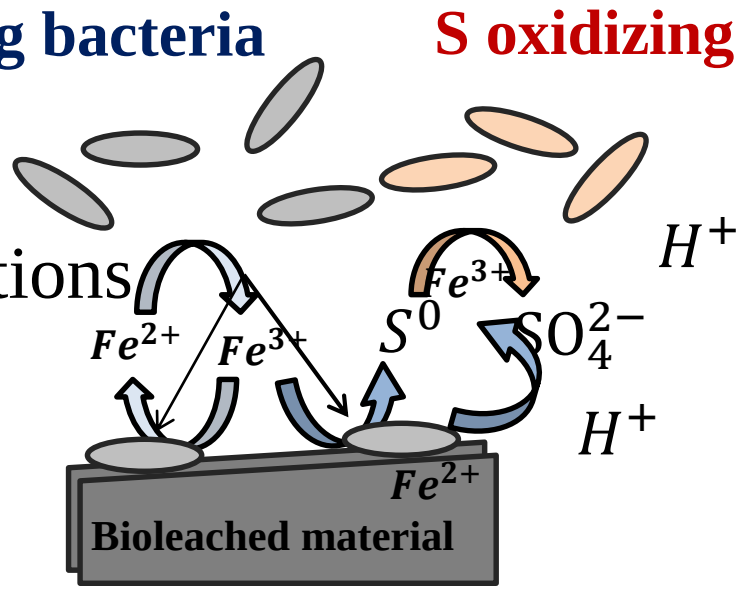
مهم‌ترین اهداف پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

۱. بررسی میزان استخراج فلزات باارزش از کاتالیست فرسوده اگزوز خودروها با روش ترکیبی فروشویی زیستی- التراسونیک

۲. بهینه سازی فرایندهای مؤثر بر فرایند

۳. بررسی سینتیک استخراج در شرایط بهینه

Efficiency above 90%
No need for high concentrations
Fee less process



Slow process

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$$

$$MS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FeSO_4 + S^\circ + MSO$$

$$MS + 2O_2 \rightarrow MSO_4$$

قارچ *آسپرژیلوس نایجر*

این قارچ پتانسیل خوبی در تولید اسیدهای آلی مانند اسید تارتاریک، اسید سیتریک، اسید اگزالیک و اسید مالیک دارد که باعث انحلال مؤثر فلزات می‌شود. میزان تولید اسیدهای آلی، به عوامل متعددی بستگی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به منبع کربن، بافری بودن محیط کشت، میزان نیتروژن و فسفات و شرایط آزمایشگاهی برای رشد قارچ اشاره کرد.

در مقایسه با فروشویی باکتریایی، فروشویی قارچی دارای مزایایی می‌باشد از جمله:

- برای فروشویی زیستی پساندهای جامد قلیایی و اسیدی مناسب‌تر است به‌دلیل دارا بودن توانایی رشد تحت محدوده وسیعی از pH (۴ تا ۱۰)
- کاهش سمیت برای توده زیستی به‌واسطه توانایی ترشح متابولیت‌هایی مانند اسیدهای آلی که با یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند
- توانایی رشد در چگالی‌های بالاتر از توده جامد

متغیرهای مؤثر در فرایند فروشویی زیستی

این عوامل شامل چهار دسته زیر هستند:

- متغیرهای فیزیکی- شیمیایی محیط فروشویی زیستی (دما، pH محلول، پتانسیل اکسایش- کاهش، نور، فشار، زمان واکنش، مقدار دی‌اکسید کربن، اکسیژن)

- متغیرهای میکروبیولوژیک (میزان تحمل پذیری، امکان خوسازی به غلظت های بالای ماده سمی و نوع میکروارگانیسم استفاده شده)

- متغیرهای انتخابی فرایند (روش انجام فرآیند، تعداد مراحل(یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای) ومحل انجام آن(ارلن، تانک همزن‌دار و غیره)

- مشخصه‌های ماده‌ای که فروشویی می‌شود (ترکیب ماده جامد، اندازه ذره و سطح تماس و تخلخل)

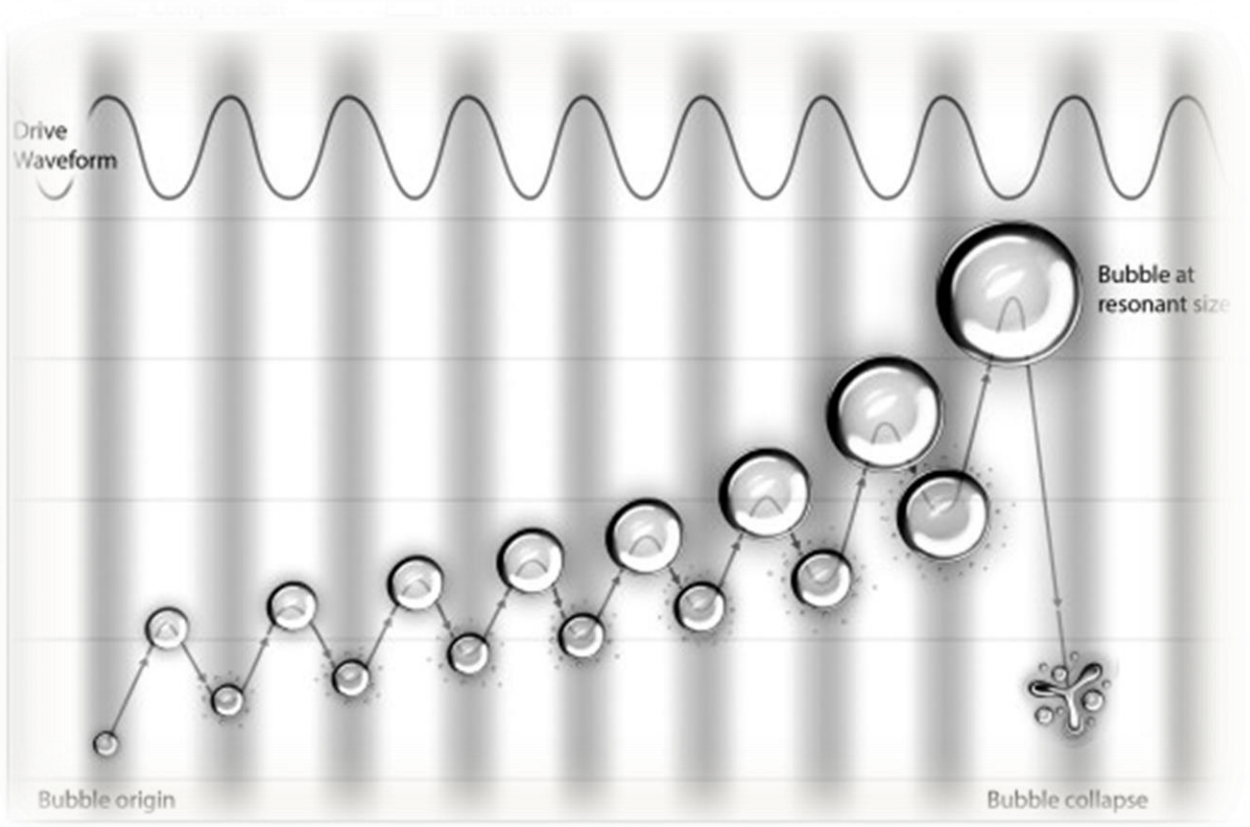
Pretreatment



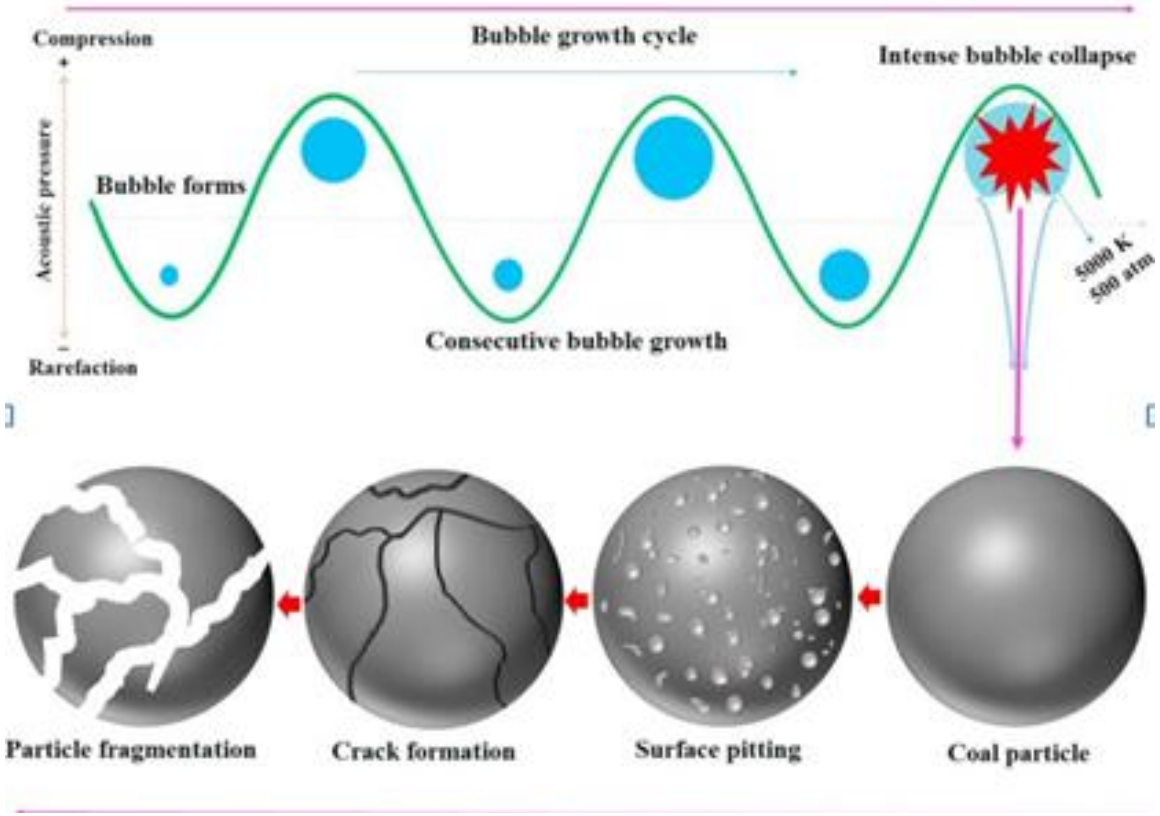
Milling



Ultrasound waves



Ultrasound waves



Ionic liquids

- Steam pressure is negligible
- High polarity
- High thermal resistance



Biological





Pretreatment

روش‌های پیش‌تیمار

کاهش اندازه ذرات، شکسته شدن ساختار ذرات، افزایش سطح در دسترس، تجهیزات ساده و مقرون به‌صرفه بودن، حذف فلزات مزاحم برای فرایند اصلی و افزایش تخلخل در توده از جمله مزایای فرایندهای پیش‌تیمار است.

فرکانس، شدت، دما، نوع حلال و حباب‌های گاز از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر پدیده التراسوند (حمامی و پروب دار) است.

فیزیکی	شیمیایی	فیزیکی- شیمیایی	بیولوژیکی
التراسوند	مایعات یونی	انفجار دی‌اکسیدکربن	قارچ‌ها
مایکرویوو	التراسوند	فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته	مخمرها
مکانیکی	استفاده از اسید و باز رقیق	اکسیداسیون مرطوب	باکتری‌ها

نتیجه‌گیری کلی

بازیابی فلزات PGM به روش زیستی بیولیچینگ از کاتالیست های فرسوده از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی مهم و ارزشمند است.

جنبه اقتصادی: این فلزات در صنایع مختلف ازجمله در ساخت وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی، ساخت پروتزهای پزشکی و دندان‌پزشکی، جواهرسازی، ساخت مبدل کاتالیستی خودرو، وسایل الکتریکی و غیره استفاده می‌شوند که بیشترین مقدار مصرف آن‌ها در ساخت مبدل کاتالیستی است.

جنبه زیست محیطی: استخراج PGM از منابع طبیعی آن‌ها فرایندی زمان‌بر است که نیاز به تجهیزات و انرژی بالایی برای این کار دارد. فراوانی این فلزات در منابع طبیعی بسیار محدود است بنابراین، بازیابی PGMs از منابع ثانویه نسبت به منابع طبیعی و سنگ معدن حاوی این فلزات از لحاظ اقتصادی به‌دلیل استفاده کم‌تر از انرژی و تجهیزات و بالا بودن غلظت این فلزات در آن‌ها مناسب می‌باشد. همچنین فرایند استخراج آن‌ها موجب آسیب به محیط زیست می‌شود در حالی که استخراج آن‌ها از منابع ثانویه آلودگی کم‌تری برمحیط زیست دارد.


Thank you