

بیولیچینگ کانسنگ کالکوپیریتی کم عیار با استفاده از باکتری‌های ترموفیل

مجید لطفعلیان؛ محمد رنجبر*؛ مهین شفیعی؛ اسماعیل دره زرشکی

دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

زهرا منافی؛ سید علی سید باقری

مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۱۱ شهریور ۱۳۸۷

دریافت پس از اصلاحات ۲۷ مهر ۱۳۸۷

پذیرش نهایی ۱۴ آذر ۱۳۸۷

کلمات کلیدی :

بیولیچینگ

باکتری‌های ترموفیل

کانسنگ کم عیار

کالکوپیریت

چکیده

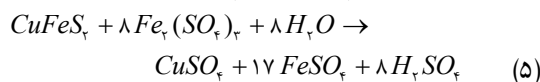
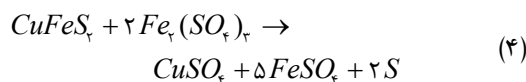
در سال‌های اخیر لیچینگ باکتریایی مس از منابع کالکوپیریتی به عنوان یک تکنولوژی نوین با پتانسیل خوب برای استحصال مس از خاک‌های کم عیار مورد توجه قرار گرفته است. پارامترهای متعددی بر فرآیند بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی تأثیر مستقیم یا غیر مستقیم دارند. در این خصوص می‌توان به اهمیت نوع باکتری، محدوده pH و دمای مناسب برای فعالیت بهینه باکتری اشاره نمود. هدف از این تحقیق ارزیابی پتانسیل باکتری‌های ترموفیل برای استحصال مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی می‌باشد. در این راستا با استفاده از دو نوع باکتری ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق، بیولیچینگ یک نمونه شاخص کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی شرکت ملی مس ایران ($\text{Cu} = 0.34\%$; $\text{CuFeS}_2 = 0.78\%$) ارزیابی و تأثیر دما، pH و غلظت یون‌های آهن بر درصد استخراج مس بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که باکتری‌های ترموفیل مطلق در مقایسه با باکتری‌های ترموفیل معتدل، از پتانسیل بهتری برای استخراج مس از منابع کالکوپیریتی برخوردار می‌باشند. تحت شرایط بهینه دما، pH و نسبت یون فرو به فریک استخراج مس با استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق در مقایسه با موارد مشابه با باکتری‌های ترموفیل معتدل به میزان 17% افزایش می‌یابد.

حقوق ناشر محفوظ است.

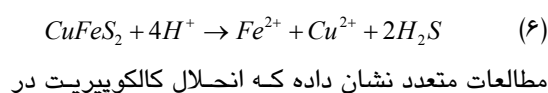
* عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

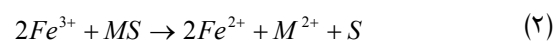
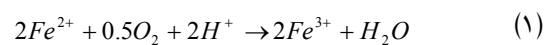
منبع اولیه فلز مس است که تقریباً ۷۰٪ ذخایر شناخته شده مس دنیا را تشکیل می‌دهد [۷]. فلوتاسیون و پیرو متالورژی کنسانتره‌ها مس روش متداول فرآوری منابع سولفیدی مس و استخراج مس از این نوع منابع با عیار متوسط حدود ۱ درصد است. این روش علاوه بر مصرف زیاد انرژی، آلودگی محیط زیست را نیز به دنبال دارد که کاربرد آنها را برای منابع کم عیار محدود می‌سازد [۸]. برخلاف اکسیدهای مس، لیچینگ ساده اسیدی سولفیدهای مس از کارایی بالایی برخوردار نیست. مشخص شده است که در این حالت استفاده از یک عامل اکسید کننده می‌تواند مفید باشد. انحلال مس از کالکوپریت به عنوان منبع اصلی مس سولفیدی طی یک واکنش الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد که به شدت تحت تاثیر ویژگی‌های نیمه رسانایی سطح کالکوپریت قرار دارد که در تماس با واسطه لیچینگ است. اگرچه اکسید کننده‌های شیمیایی متفاوتی برای لیچینگ کالکوپریت وجود دارد، اغلب از یون‌های فریک به عنوان اکسیدکننده در واسطه لیچینگ استفاده می‌شود [۹]. لیچینگ شیمیایی و باکتریایی کالکوپریت در حضور سولفات فریک دارای سینتیک پیچیده است که این امر ناشی از تشکیل لایه‌ای ضخیم روی سطح کالکوپریت است که از واکنش‌های بعدی بین سطوح کالکوپریت و محلول لیچینگ جلوگیری می‌کند. به هر حال اکسیداسیون کامل کالکوپریت را می‌توان با واکنش‌های ۴ و ۵ نمایش داد:



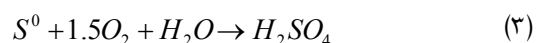
در این فرآیند واکنش و اکسایش غالب ۴ است که به پتانسیل اکسایش-کاهش محلول حساس است. سرعت‌های بالای انحلال در پتانسیل‌های کم و در محدوده 0.45-0.65 V SHE بدست می‌آید. علاوه بر این نشان داده شده است که به موازات این واکنش، یک واکنش غیراکسیداسیونی که حساس به پتانسیل هم می‌باشد در لیچینگ کالکوپریت در محلول اسید سولفوریک شرکت می‌کند و بر سینتیک فرآیند تاثیر می‌گذارد [۲].



در حالیکه تقاضای جهانی در خصوص فلزات در حال افزایش است، صنایع معدنی به شدت با کاهش منابع با عیار بالا که فرآوری آنها با روشهای کلاسیک اقتصادی باشد روبرو می‌باشند و نیاز جدی به فرآوری خاک‌های کم عیار، روباره‌ها و باطله‌های معدنکاری دارند [۱]. استحصال اقتصادی فلزات بویژه فلزات غیر آهنی مانند مس، نیکل، سرب و روی از خاک‌های کم عیار نیازمند به استفاده از روش‌های کم هزینه می‌باشد [۲]. در این راستا یکی از استراتژی‌های امیدوار کننده برای استحصال مس از کنسارهای کم‌عیار، استفاده از میکروارگانیزم‌های اسیددوست به عنوان کاتالیزورهای بیولوژیکی می‌باشد [۳]. بیولیچینگ تکنیکی اقتصادی و ساده به نظر می‌رسد که در زمینه صنایع معدنی توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. این تکنولوژی عموماً در مورد فلزاتی چون مس، کبالت، نیکل، قره و اورانیوم به کار برده می‌شود [۴]. مشخص شده است که میکروارگانیزم‌ها از زمان‌های قبل در انحلال سولفیدهای فلزی شرکت داشته‌اند. حتی رومی‌ها سالها قبل از میلاد از تاثیر آنها سود می‌برده‌اند [۵]. نقشی که میکروارگانیزم‌ها در این فرآیند ایفا می‌کردند توسط Colmer و Hinkle در سال ۱۹۴۷ و با جدا کردن باکتری‌های معروف به تیوباسیلوس از آب‌های اسیدی معادن، کشف شد [۶]. اعتقاد بر این است که مهمترین نقش باکتری‌ها در این فرآیند پیچیده، تولید یون فریک از یون فرو موجود در فاز محلول است (واکنش ۱). یون فرو از اکسیداسیون شیمیایی سولفیدهای فلزی توسط یون فریک حاصل می‌شود (واکنش ۲) [۵].



علاوه بر اکسیداسیون یون فرو، گوگرد تولید شده از اکسیداسیون شیمیایی (واکنش ۲) نیز توسط باکتری‌ها اکسید شده و تولید اسید می‌کند (واکنش ۳) [۵].



بیولیچینگ به عنوان روشی برای استحصال مس از کنسارهای کم عیار در صنایع معدنی به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۲]. کالکوپریت مهمترین

پارامترهای موثر در لیچینگ کالکوپیریت که می توان شرایط کنترل آنها را در محیط هیپ نیز فراهم نمود، عبارتند از [۲]:

- تماس مستقیم سطح کالکوپیریت (یا سولفید مورد نظر) با محلول لیچینگ، مخصوصا اکسیدکننده.

- توجه به نقش باکتری‌ها در تولید دوباره اسید و عامل اکسید کننده برای افزایش سرعت لیچینگ.

- انحلال سرعت کالکوپیریت در دماهای بالاتر و در پتانسیل‌های اکسایش-کاهش پایین‌تر.

بازیابی پایین سولفیدهای اولیه مس و سیکل طولانی لیچینگ کالکوپیریت باعث شده تا بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی اولیه مس با عیار پایین در مقیاس صنعتی اجرا نشود [۱]. مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی نشان داده‌اند که باکتری‌های ترموفیل کارایی بالایی در انحلال مس از کالکوپیریت دارند [۱۱]. لذا فرآیندهای بیولیچینگ کالکوپیریت با استفاده از این گونه باکتری‌ها باید مورد توجه قرار گیرد [۱۲].

تحقیقات نشان می دهد که بیولیچینگ اقتصادی کالکوپیریت تنها در دماهای بالاتر از ۵۰ درجه سانتیگراد دست یافتنی است. برای دستیابی و حفظ دما در سطح مورد نیاز، حضور باکتری‌های مختلف با سرعت رشد بهینه در هیپ ضروری است [۱۳]. بر این اساس می توان از باکتری‌های مزوفیل برای تولید گرمای اولیه و باکتری‌های ترموفیل برای نگه داشتن دما در سطح مورد نظر استفاده نمود [۱۴].

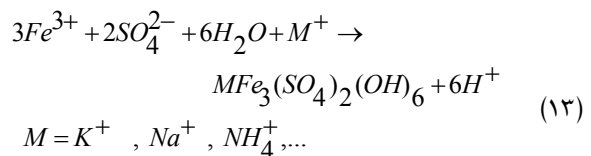
در مطالعه جامعی که توسط رنجبر و همکاران صورت گرفت، آخرین وضعیت و نتایج تحقیقات لیچینگ باکتریایی سولفیدهای اولیه مس تا سال ۱۳۸۶ و پتانسیل کاربرد بیولیچینگ در صنایع مس ایران مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]. در این تحقیق آزمایش‌های لیچینگ باکتریایی بر روی بیش از ۱۶ نمونه با عیار مس بین ۰/۱۶٪ و ۳۱/۲٪ انجام شدند. این نمونه‌ها از معادن مختلف، کارخانه‌های پرعیار سازی و باطله‌های معدنکاری شرکت‌های تحت پوشش شرکت ملی مس ایران تهیه شدند. نتایج این ارزیابی نشان می دهد که تحت شرایط بهینه امکان بازیابی مس تا حدود ۹۰ درصد در یک فرآیند ترکیبی ۳ مرحله ای با استفاده از باکتری‌های مزوفیل، ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق در دمای عملیاتی بین ۲۸ تا ۷۳ درجه سانتیگراد وجود دارد [۱۵].

در ادامه مطالعات انجام شده و به عنوان بخشی از

دماهای پایین به شدت تحت تاثیر ORP قرار دارد و سرعت انحلال در پتانسیل‌های پائین بیشتر از مقادیر بالای آن است. بعلاوه در مقادیر بالای پتانسیل اکسایش-کاهش، لیچینگ کالکوپیریت متوقف و اکسیداسیون پیریت واکنش غالب می‌شود [۴].

سرعت انحلال پایین کالکوپیریت ناشی از تشکیل محصولات واکنش که حاوی سولفور و آهن هستند می‌باشد. این ترکیبات پیچیده که در حین عملیات لیچینگ و بیولیچینگ بر روی سطح کالکوپیریت تشکیل می‌شوند با استفاده از تکنیک‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. حضور چهار فاز حاوی سولفور بر روی سطوح فروشوئی شده کالکوپیریت شناسایی شده است که عبارتند از فاز سولفیدی (کالکوپیریت واکنش نداده)، گوگرد عنصری (واکنش ۴)، نمک‌های سولفات فریک معروف به جاروسیت و فاز دی سولفید [۱۰].

بر اساس ترکیبات حاوی گوگرد، مکانیزمی برای اکسیداسیون کالکوپیریت توسط یون فریک ارائه شده است. شروع این مکانیزم، اکسیداسیون فاز دی سولفید است که به سرعت بر روی سطوح تازه کالکوپیریت تشکیل می‌شود. در اثر اکسیداسیون فاز دی سولفید مستقیما تیوسولفات تولید می شود که نهایتا در اثر اکسیداسیون به سولفات تبدیل و تولید سولفات فریک مینماید که پایه‌ای برای تشکیل جاروسیت است [۴]. از آنجا که میکروارگانیزم‌ها آهن فرو را به آهن فریک تبدیل می‌کنند، محیط بیولیچینگ دارای پتانسیل اکسایش-کاهش تقریبا بالایی است (حدود 0.65-0.7 V SHE) که عامل اصلی انحلال کم کالکوپیریت و رسوب یونهای فریک به صورت جاروسیت تحت این شرایط ارزیابی شده است [۲]:



رسوب سولفات آهن بصورت جاروسیت مانع اصلی انحلال کامل کالکوپیریت در عملیات بیولیچینگ است [۴]. با توجه به شرایط ویژه بیولیچینگ کالکوپیریت و لزوم کنترل دقیق شرایط الکتروشیمیایی، اکثر تحقیقات لیچینگ و بیولیچینگ بر روی کنسانتره‌های کالکوپیریتی در راکتورهای قابل کنترل انجام شده است. برخی

جدول (۲): ترکیب شیمیایی و کانی شناسی کانسنگ کالکوپیریتی

Component	Content (wt %)	Mineral	Content (wt %)
Cu	0.34	CuFeS ₂	0.78
Fe	1.82	FeS ₂	2.75
S	0.79	ZnS	0.02
SiO ₂	67.53	Fe ₃ O ₄	0.27
Al ₂ O ₃	16.14		

آزمایش‌های اولیه با استفاده از ارلن مایرهای ۵۰۰ میلی لیتر انجام شد که هر ارلن حاوی ۱۸۰ میلی لیتر محیط کشت K ۲۰.۹ میلی لیتر تلقیح باکتریایی (۱۰٪ حجمی) و ۲۲/۲۲ گرم خاک کم عیار بود که pH پالپ با استفاده از اسید سولفوریک روی مقدار مورد نظر تنظیم شد. ارلن‌ها داخل دستگاه انکوباتور شیکر دار که با سرعت ثابت (۱۳۰ rpm) دوران می‌کرد قرار داده شدند. برای ایجاد غلظت آهن مورد نظر نیز از سولفات آهن دو یا سه ظرفیتی استفاده شد.

به منظور بررسی روند پیشرفت فرآیند بیولیچینگ، pH و پتانسیل اکسایش - کاهش پالپ اندازه‌گیری می‌گردید. تنظیم pH پالپ با اضافه کردن اسید سولفوریک رقیق و جبران آب تبخیر شده توسط آب مقطر صورت می‌گرفت.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

آزمایش‌های ظروف لرزان بر اساس طرح کامل فاکتوری انجام شدند. در این آزمایش‌ها تاثیر چهار پارامتر مورد نظر در دو سطح مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اهداف تحقیق، چهار پارامتر مستقل دما، pH، غلظت آهن فرو و غلظت آهن فریک و پارامتر وابسته میزان استخراج مس در انتهای آزمایش‌ها انتخاب شدند. سطوح در نظر گرفته برای چهار پارامتر مورد بررسی در جدول (۳) ارائه شده است.

طرح جامع بیولیچینگ منابع کالکوپیریتی شرکت ملی مس ایران که شامل امکان سنجی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی بیولیچینگ مخزنی منابع غنی و کنسانترهای کارخانه های فرآوری و بیهیپ لیچینگ کانسنگ های کالکوپیریتی کم عیار و باطله های معدنی می باشد، هدف از این تحقیق مقایسه کارائی باکتریهای ترموفیل مطلق و باکتریهای ترموفیل معتدل بومی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی فرآیند برای دستیابی به بازیابی بالاتر مس از منابع کم عیار کالکوپیریتی شرکت ملی مس ایران و فراهم نمودن شرایط برای ورود به مرحله صنعتی تعیین شده است.

۲- مواد، روش و مراحل تحقیق

در این تحقیق از دو گونه باکتری ترموفیل مطلق و ترموفیل معتدل استفاده شد. باکتری‌های ترموفیل مطلق از خانواده اسیدیانوس بریرلی بودند که در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و در حضور گوگرد عنصری (۱۰ g/l) کشت داده شدند. باکتری‌های ترموفیل معتدل مخلوطی از گونه‌های بومی بودند که از خاک‌های معدن مس سرچشمه جداسازی شده اند و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و در حضور گوگرد عنصری (۵ g/l) و سولفات آهن دو ظرفیتی (۷۵ g/l) کشت داده شدند. محیط کشت مورد استفاده، محیط پایه K ۹ بود که pH آن با کمک اسید سولفوریک روی ۱/۸ تنظیم گردید. نمک‌های مورد استفاده در تهیه محیط کشت و غلظت آنها در جدول (۱) نمایش داده شده است. در این تحقیق از یک نمونه خاک کم عیار کالکوپیریتی مجتمع مس سرچشمه استفاده شد که شاخص منابع کم عیار کالکوپیریتی منطقه می باشد. نتایج آنالیز مینرالوژی و شیمیایی نمونه در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۱): ترکیب پایه محیط کشت باکتریها

Component	Concentration(g/l)
(NH ₄)SO ₄	3.000
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.500
K ₂ HPO ₄	0.630
KCl	0.100
Ca(NO ₃) ₂ .H ₂ O	0.014

جدول (۳): پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌های

ظروف لرزان

Factors	Levels	
A: Temperature	50	70
B: pH of leaching solution	1.6	2.2
C: Ferric ion concentration	0	1.5
D: Ferrous ion concentration	0	1.5

(۱)

$$\text{Recovery} = 82.22625 + 0.51363 \times \text{temperature} \\ - 27.36250 \times \text{pH} + 12.35667 \times [\text{Fe}^{2+}] \\ + 7.86500 \times [\text{Fe}^{3+}] - 8.22667 \times [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{Fe}^{3+}]$$

شکل (۱) تغییرات غلظت مس در بهترین شرایط بیولیچینگ با استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق و ترموفیل معتدل را نشان می‌دهد ($\text{pH} = 1.6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.5 \text{ gr/l}$). در مجموع تفاوت قابل توجه غلظت مس در محلول حاصل از فرآیند بیولیچینگ با استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق نسبت به مورد مشابه با باکتری‌های ترموفیل معتدل، نشان دهنده کارایی بهتر باکتری‌های مطلق می‌باشد. بررسی دقیق تر نتایج نشان می‌دهد که در مراحل ابتدائی فرآیند در زمانهای کمتر از حدود ۶ روز غلظت مس در محلول حاصل از بیولیچینگ توسط باکتریهای ترموفیل معتدل بیش از از نمونه‌های مربوط به بیولیچینگ با باکتریهای ترموفیل مطلق می‌باشد. هر چند این تفاوت جزئی است اما می‌تواند با طولانی تر بودن مرحله سازگاری باکتریهای ترموفیل مطلق ارتباط داشته باشد.

شکل (۲) تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش در حین فرآیند بیولیچینگ با استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق و ترموفیل معتدل در بهترین شرایط نشان می‌دهد. ($\text{pH} = 1.6$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.5 \text{ gr/l}$) کاهش نشان می‌دهد که استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق در مراحل اصلی فرآیند پتانسیل اکسایش-کاهش کمتری در محیط ایجاد می‌کند که این خود عاملی موثر در انحلال مس از کالکوپیریت می‌باشد. پائین تر بودن میزان پتانسیل در سیستم مربوط به باکتریهای ترموفیل معتدل در فاز های ابتدائی فرآیند و مقایسه روند تغییرات زمانی پتانسیل (شکل ۲) با تغییرات زمانی غلظت مس در محلول حاصل از بیولیچینگ (شکل ۱) فرضیه ارتباط مستقیم بین عملکرد باکتری ها و پتانسیل سیستم را تقویت می نماید. به نظر می رسد هر چند در مجموع باکتریهای ترموفیل مطلق از کارایی بهتری برخوردار می باشند اما فاز سازگاری باکتریهای ترموفیل معتدل تحت شرایط این تحقیق کوتاه تر از باکتریهای ترموفیل مطلق می باشد.

این نتیجه می‌تواند با بومی بودن گونه های باکتریهای ترموفیل معتدل ارتباط بسیار نزدیک داشته باشد.

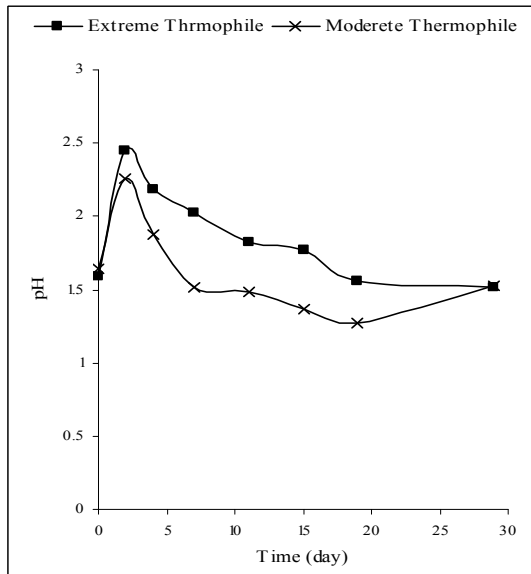
نتایج حاصل از آنالیز واریانس طرح فاکتوریلی و تاثیر پارامترهای در نظر گرفته شده و همچنین تاثیر متقابل آنها بر روی انحلال مس در جدول (۴) آورده شده است. با در نظر گرفتن اینکه مقادیر $\text{prob} > F$ کمتر از ۰/۰۵ شاخص معنی دار بودن نقش پارامترهای مورد نظر و مقادیر بزرگتر از ۰/۱ نشان دهنده معنی دار نبودن پارامترها می باشد، بر این اساس پارامترهای دما، pH و غلظت آهن فرو و همچنین تاثیر متقابل بین غلظت آهن فرو و غلظت آهن فریک پارامترهای معنی دار مدل هستند.

جدول (۴): نتایج حاصل از آنالیز واریانس طرح فاکتوریلی

Source	Sum of Squares	DF	F Value	Prob > F
A	422.10	1	10.62	0.0225
B	1078.14	1	27.13	0.0034
C	344.47	1	8.67	0.0321
D	25.86	1	0.65	0.4565
AB	20.93	1	0.53	0.5005
AC	20.70	1	0.52	0.5027
AD	2.21	1	0.05	0.8231
BC	60.37	1	1.52	0.2725
BD	3.22	1	0.08	0.7872
CD	342.62	1	8.62	0.0324
Residual	198.67	5		
Cor Total	2519.29	15		

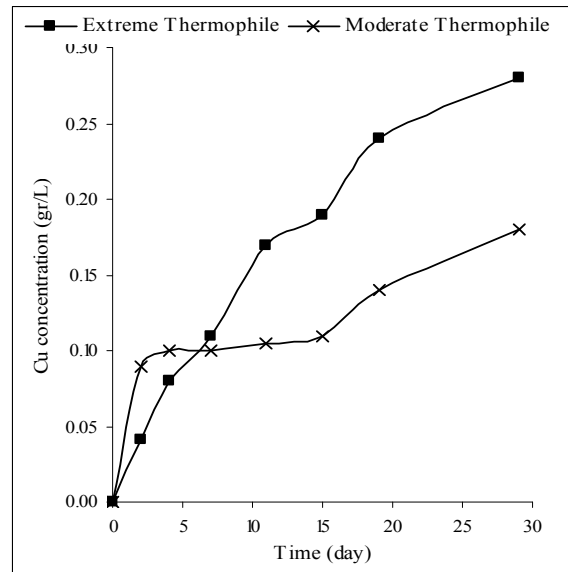
تاثیر پارامترها و تاثیر متقابل آنها بر روی میزان انحلال مس را می‌توان با استفاده از معادله ۱ مشخص نمود. ضریب منفی pH نشان می‌دهد که استفاده از مقادیر پایین تر pH تاثیر بیشتری بر روی انحلال مس دارد، علاوه بر این ضریب مثبت دما و غلظت آهن فرو نشان دهنده بهبود بازیابی مس در اثر افزایش مقادیر این پارامترها می‌باشد. همان گونه که از معادله ۱ مشخص است از بین پارامترهای موثر بر انحلال مس، pH بیشترین تاثیر را بر روی بازیابی دارد.

تولید اسید توسط فرآیند های باکتریایی و همچنین کاهش واکنش های مصرف کننده اسید مرتبط می باشد.

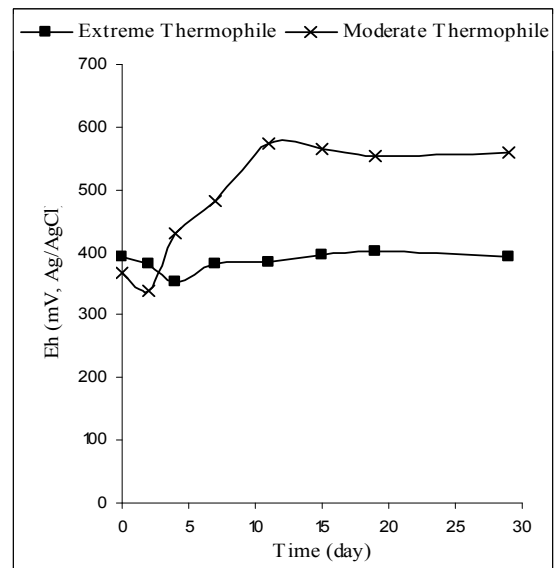


شکل (۳): تغییرات pH طی فرآیند بیولیچینگ

شکل (۴) تاثیر دما بر روی بازیابی مس را نشان می دهد با افزایش دما از ۵۰ درجه سانتیگراد به ۷۰ درجه میزان بازیابی مس از حدود ۶۷ درصد به نزدیک ۷۸ درصد می رسد. یکی از دلایل اصلی این تاثیر گذاری را می تواند افزایش اکسیداسیون گوگرد عنصری تشکیل شده در حین فرآیند انحلال به سولفات با افزایش دما باشد. عامل دیگر کاهش اکسیداسیون فاز دی سولفید است که در دما های پائین به سرعت بر روی سطوح تازه کالکوپریت تشکیل می شود. در اثر اکسیداسیون فاز دی سولفید مستقیماً تیوسولفات تولید می شود که نهایتاً در اثر اکسیداسیون به سولفات تبدیل و تولید سولفات فریک می نماید. که پایه ای برای تشکیل جاروسیت است. این لایه های بازدارنده تشکیل شده بر روی سطح کالکوپریت در دماهای پائین، نسبت به آنهایی که در دمای بالاتر تشکیل می شوند پایدارترند. لایه سولفوری تشکیل شده در دماهای پائین آمورف و کریستوکریستالین بوده در حالیکه لایه تشکیل شده در دماهای بالا کریستالین و متخلخل می باشد. لذا با افزایش دما فرآیند های بازدارنده انحلال سطحی کالکوپریت، کاهش کیفی و کمی دارند و بدین ترتیب افزایش نسبی انحلال کالکوپریت مشاهده می شود.



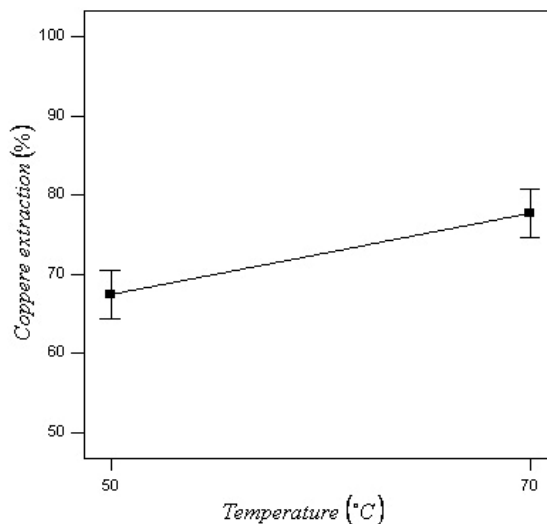
شکل (۱): مقایسه تغییرات غلظت مس در فرآیند بیولیچینگ



شکل (۲): مقایسه تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش فرآیند بیولیچینگ

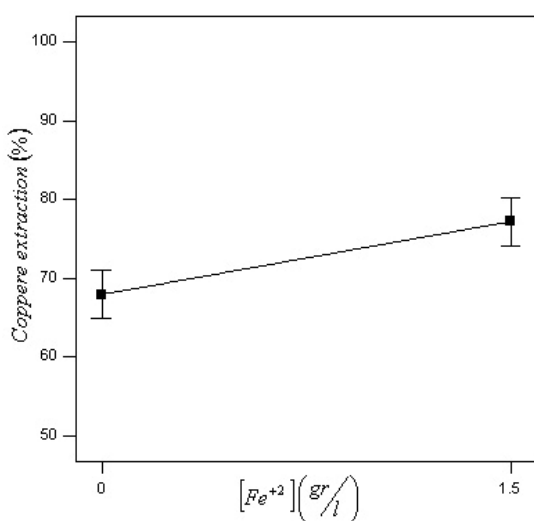
تغییرات pH در مراحل مختلف زمانی فرآیند هنگام استفاده از باکتری های ترموفیل مطلق و باکتری های ترموفیل معتدل در شکل (۳) مقایسه شده است. این نتایج حاکی از افزایش نسبی pH در مراحل ابتدائی فرآیند و فاز سازگاری باکتریها می باشد. با پیشرفت فرآیند pH سیستم تا حدود یک واحد کاهش می یابد که با افزایش

بر فرآیند انحلال مس از کانسنگ کالکوپیریتی می‌باشد. اضافه کردن یون‌های فرو به محلول لیچینگ باعث افزایش بازیابی مس شد به طوری که بازیابی مس تحت شرایط مشخص از حدود ۶۸ درصد به بیش از ۷۷ درصد افزایش می‌یابد. یون‌های آهن فرو نقش منبع انرژی را برای سلول‌های باکتری ایفا می‌کنند، علاوه بر این حضور یون‌های فرو بر پتانسیل محلول لیچینگ تاثیر گذار است به طوری که باعث افزایش استخراج مس از کالکوپیریت می‌گردد. تشکیل حد واسط سولفیدی مانند کالکوسیت که در پتانسیل کمتر از پتانسیل بحرانی رخ می‌دهد نیز باید به عنوان یک عامل تاثیر گذار مد نظر قرار گیرد.



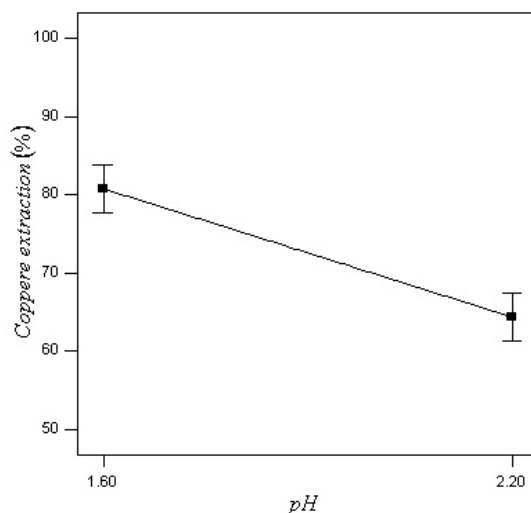
شکل (۴): تاثیر دما بر بازیابی مس در عملیات بیولیچینگ

همه باکتری‌هایی که در فروشویی میکروبی به کار می‌روند در محدوده pH اسیدی (۳/۵-۱/۲) فعالیت دارند. به دو دلیل pH در فرآیندهای بیولیچینگ نقش مهمی را ایفا می‌کند: تاثیر روی واکنش‌های شیمیایی و ایجاد محدوده‌هایی از pH که باکتری‌های مختلفی غالب هستند. ارزیابی حاصل از تاثیر pH بر روی میزان انحلال مس از کانسنگ کالکوپیریتی که در شکل (۵) نشان داده شده است حاکی از آن است که با کاهش pH میزان بازیابی به طور متوسط ۱۷٪ افزایش یافت و از حدود ۶۴ درصد به بیش از ۸۱ درصد رسید.



شکل (۶): تاثیر حضور یون‌های فرو بر بازیابی مس

شکل (۷) تاثیر حضور یون‌های آهن فریک را بر میزان انحلال مس را نشان می‌دهد. به عنوان مثال با اضافه کردن یون‌های آهن فریک میزان بازیابی مس در حالت مورد نظر تغییر بارزی ندارد و در حدود ۷۴ درصد ثابت است که نشان دهنده عدم تاثیرگذاری قابل توجه حضور یون‌های فریک بر میزان بازیابی مس می‌باشد. افزایش غلظت یون‌های فریک احتمال رسوب نمک‌های سولفات فریک بر روی سطح کالکوپیریت را افزایش می‌دهند. علاوه بر این امکان هیدرولیز یون‌های آهن فریک در محیط‌های اسیدی و تشکیل انواع ترکیبات پیچیده و نامحلول وجود دارد که به عنوان یکی از عامل‌های اصلی بازدارنده فرآیند انحلال سطحی کالکوپیریت شناسائی شده اند. افزایش غلظت یون‌های فریک در محلول لیچینگ از فعالیت



شکل (۵): تاثیر pH بر بازیابی مس در عملیات بیولیچینگ

شکل (۶) نشان دهنده تاثیر حضور یون‌های آهن فرو

ترتیب تحت شرایط بهینه عملیاتی می توان به بازیابی حدود ۸۵ درصد دست یافت.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با هماهنگی صمیمانه و مشارکت واحد تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه انجام شده است. نویسندگان مقاله از مدیریت محترم مجتمع مس سرچشمه، مدیریت محترم امور تحقیق و توسعه مس سرچشمه، سرپرست محترم واحد تحقیقات هیدرومتالورژی و کارشناسان محترم این مجموعه صمیمانه تشکر می نمایند.

مراجع

[1] D.B. Dreisinger, J.A. Muñoz, W.C. Cooper, S.K. Young, "Silver-catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part II: Stirred tank tests", *Hydrometallurgy* 88 (2007) 19-34.

[2] H.R. Watling, "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review", *Hydrometallurgy* 84 (2006) 84-108.

[3] D.B. Dreisinger, J.A. Muñoz, W.C. Cooper, S.K. Young, "Silver-catalyzed bioleaching of low-grade copper ores. Part I: Shake flasks tests", *Hydrometallurgy* 88 (2007) 3-18.

[4] M. Boon, J.J. Heijnen, "Mechanism and rate limiting steps in bioleaching of sphalerite, chalcopyrite and pyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*", *Proceedings of Biohydrometallurgical technologies* (1993) 217-235.

[5] H.L. Ehrlich, "Past, present and future of biohydrometallurgy", *Hydrometallurgy* 59 (2001) 127-134.

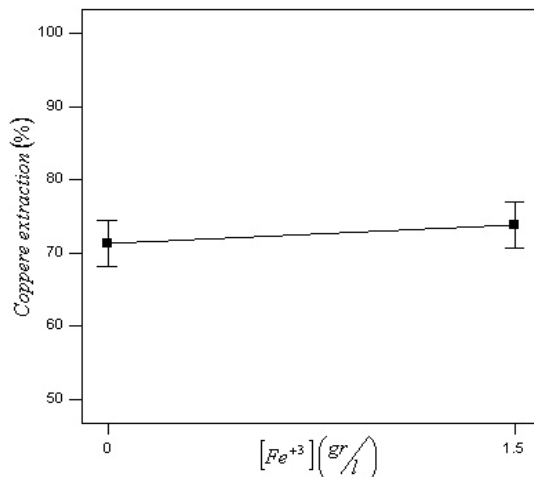
[6] F. Acevedo "Present and future of bioleaching in developing countries", *Electronic journal of biotechnology*, vol5 ,2 (2002) 196-199.

[7] A. Akcil, H. Ciftci, H. Deveci, "Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate", *Minerals Engineering* 20 (2007) 310-318.

[8] F. Torres, M.L. Blazquez, F. Gonzalez, A. Ballester, J.L. Mier, "The Bioleaching of Different Sulfide Concentrates Using Thermophilic Bacteria", *Metallurgical and Materials Transactions* 26B (1995) 455-465.

[9] G.J. Olson, J.A. Brierley, C.L. Brierley, "Bioleaching review part B: Progress in bioleaching:

باکتری‌ها جلوگیری می‌کند، زیرا سرعت اکسیداسیون یون های آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی طی واکنش تعادلی با افزایش یون فریک به سیستم کاهش می یابد که سبب ممانعت از اکسیداسیون یون‌های فرو به وسیله باکتری‌ها و کاهش فعالیت آنها می‌شوند.



شکل (۷): تاثیر حضور یون‌های فریک بر بازیابی مس

ع- نتیجه گیری

استحصال اقتصادی مس از منابع کم عیار کالکوپیریتی می تواند شرکت ملی مس ایران را در جایگاه مناسبی در رقابت های جهانی قرار دهد. در این تحقیق کارائی باکتریهای ترموفیل مطلق و گونه های بومی ترموفیل معتدل که از خاک‌های معدن مس سرچشمه جداسازی شدند، بصورت مقایسه ای بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌های بیولیچینگ بر روی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی به عنوان نمونه شاخص منابع کم عیار شرکت ملی مس ایران نشان می دهد با بهینه سازی پارامترهای عملیاتی می توان به نتایج قابل قبولی دست یافت. در این راستا دما، pH و نسبت غلظت یون فرو به فریک نقش بارز و تعیین کننده ای ایفا می کنند به نحوی که با کنترل pH در محدوده بهینه، میزان بازیابی مس تا حدود ۱۷٪ افزایش نشان می دهد. با تنظیم نسبت غلظت یونهای فرو به فریک و در صورت نیاز اضافه نمودن یون‌های آهن فرو به محلول لیچینگ نیز می توان میزان لیچینگ مس از منابع کم عیار کالکوپیریتی را تا حدود ۱۰ درصد افزایش داد. بدین

- Dew, M.A. Eamon, "Biotechnology in minerals processing: technological breakthroughs creative value", Hydrometallurgy 83 (2006) 1–4.
- [14] J.D. Batty, G.V. Rorke, "Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process", Hydrometallurgy 83 (2006) 83–89
- [15] M. Ranjbar, M. Schaffie, M. Pazouki, R. Ghazi; A. Akbary, S. Zanddevakili, S. A. Seiedbaghery, Z. Manafi, "Application potential of biohydrometallurgy in the Iranian mining industry", Advanced materials research, 20 (2007) 38 41.
- applications of microbial processes by the minerals industries", Appl Microbiol Biotechnol 63 (2003) 249–257.
- [10] A. Ballester, Y. Rodriguez, M.L. Blazquez, F. Gonzalez, J.A. Munoz, "New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature", Hydrometallurgy 71 (2003) 47 – 56.
- [11] P. d'Hugues, S. Foucher, P. Galle'-Cavalloni, D. Morin, "Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture", Int. J. Miner. Process 66 (2002) 107– 119.
- [12] F.J. Garcia Frutos, A. Rubio, "Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopyritic materials", Minerals Engineering 15 (2002) 689–694.
- [13] M.E. Clark, J.D. Batty, C.B. van buuren, D.W.

Bioleaching of low-grade chalcopyritic ore using thermophile bacteria

M. Lotfalian, M. Ranjbar, M. Schaffie, E. Darezereshki

Shahid Bahonar University of Kerman

S. A. Seyedbagheri, Z. Manafi

National Iranian Copper Company

A B S T R A C T

Article history :

Received 1 September 2008

Received in revised form 18 October 2008

Accepted 4 December 2008

Keywords:

Bioleaching
thermophile bacteria
low-grade copper ore
chalcopyrite

In recent years, bacterial leaching of copper from low grade chalcopyritic ores has been adverted very much. Different parameters such as the type of microorganisms, pH, temperature have a direct or indirect influence on the bioleaching efficiency of sulfide minerals. Therefore, the main objective of this study was to quantify the potential of thermophile microorganisms for copper recovery from low-grade chalcopyritic ores. Using a representative chalcopyritic low grade copper ore from National Iranian Copper Company with a total copper grade of about 0.344% ($\text{CuFeS}_2 = 0.78\%$), and two different thermophile bacteria, several bioleaching tests were conducted. The final results of lab tests show the potential of extremely thermophiles for bioleaching of copper from this type of low grade ores is higher than moderate thermophiles. At optimum temperature, pH and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, the average copper recovery from low grade ore with extremely thermophiles is up to 17% higher than that with moderate thermopiles.

All rights reserved.

A R T I C L E I N F O