

افزایش بازیابی مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی با کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل پالپ در حالت پیوسته

مجید لطفعلیان^{*۱}، محمد رنجبر^۱، محمدحسن فضائلی پور^۲، مهین شفیعی^۲، زهرا منافی^۳

۱- گروه مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳- امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، کرمان، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۵ تیر ۹۳ دریافت پس از اصلاح: ۱۲ دی ۹۳ پذیرش نهایی: ۱۲ بهمن ۹۳	یکی از محدودیت‌ها و دلایل سرعت پایین انحلال کالکوپیریت در واسطه‌های اسیدی سولفات فریک، غیرفعال شدن سطح ذرات در پتانسیل‌های بالاتر از حد بحرانی است. در راستای بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی بیولیچینگ کالکوپیریت در این تحقیق نقش کنترل پتانسیل ردوکس بر بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریتی ارزیابی شد. کنسانتره فلوتاسیون مورد استفاده عمدتاً حاوی کالکوپیریت (۴۵/۷٪)، پیریت (۲۳/۴٪) و سولفیدهای ثانویه مس (۱۰/۸٪) بود. آزمایش‌های بیولیچینگ و الکتروبیولیچینگ با استفاده از باکتری‌های ترموفیل معتدل در یک سیستم پیوسته شامل تانک آماده‌سازی و سه بیورآکتور هم‌زمان انجام شد. بررسی‌های اولیه نشان دادند که تحت شرایط بررسی شده در این تحقیق بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریتی در فرآیند لیچینگ باکتریایی ناچیز بود. نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده در محدوده‌های متفاوت پتانسیل اکسایش-کاهش نشان دادند که با کنترل پتانسیل پالپ به صورت الکتروشیمیایی در محدوده بهینه (۴۲۰-۴۴۰ mV, Ag/AgCl)، بازیابی مس در مقایسه با فرآیند بیولیچینگ معمولی در شرایط مشابه بیش از ۷۵٪ افزایش یافت. در بهترین شرایط بررسی شده در این تحقیق (زمان ماند هفت روز، پتانسیل mV, ۴۲۰-۴۴۰ Ag/AgCl، غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر و اندازه ذرات ۳۰ میکرون) بازیابی مس به حدود ۹۴٪ رسید.
کلمات کلیدی: بیولیچینگ پیوسته باکتری ترموفیل معتدل کنسانتره کالکوپیریتی پتانسیل اکسایش-کاهش	

۱- مقدمه

از تشکیل لایه غیرفعال کننده مانند جاروسیت در نتیجه پتانسیل اکسایش-کاهش پایین محلول لیچینگ، افزایش دانسیته سلول‌های باکتریایی و احیاء الکتریکی کالکوپیریت به کانی‌های ساده‌تر برای لیچینگ، از جمله دلایلی بودند که توسط این محققین برای افزایش سرعت انحلال و بازیابی مس از کالکوپیریت در فرآیند بیولیچینگ الکتروشیمیایی ارائه شدند [۵، ۶].

طی چند سال اخیر پیشرفت در زمینه شناخت شرایط لازم برای بیولیچینگ موفق کنسانتره‌های کالکوپیریت موجب شده تا فعالیت‌های تحقیقاتی با استفاده از واحدهای آزمایشگاهی پیوسته برای بیولیچینگ کالکوپیریت صورت گیرد تا نشان دهند دستیابی به بازیابی‌های بالا در مدت زمان کوتاه امکان‌پذیر است [۸]. با توجه به پتانسیل‌های اثبات شده کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل اکسایش-کاهش پالپ در افزایش بازیابی مس از کانه‌های کالکوپیریتی، هدف این تحقیق کاربرد این تکنولوژی در مقیاس پیوسته قرار داده شده است تا بتوان زمینه را برای ایجاد یک تکنولوژی بومی جهت استحصال مس از منابع پرعیار کالکوپیریتی فراهم کرد.

۲- مواد، تجهیزات و روش‌ها

۲-۱- کنسانتره کالکوپیریتی

کنسانتره مورد استفاده در این تحقیق طی دو ماه از کارخانه تغلیظ مجتمع مس سرچشمه نمونه برداری شد. در نهایت نمونه‌های تهیه شده با هم مخلوط و پس از همگن‌سازی، با استفاده از روش چهار قسمتی و تقسیم کننده شانه‌ای نمونه معرف از کنسانتره تهیه شد. ترکیب شیمیایی کنسانتره با استفاده از آنالیز XRF و مشخصات مینرالوژی آن با استفاده از میکروسکوپ با نور پلاریزه تعیین شد که نتایج آنها در جدول ۱ ارائه شده است. آنالیز دانه‌بندی کنسانتره مورد نظر نشان داد که ۸۰٪ ذرات کوچکتر از ۴۵ میکرون بودند.

جدول (۱) آنالیز شیمیایی و کانی شناسی کنسانتره کالکوپیریتی

عنصر	درصد وزنی	کانی	درصد وزنی
Cu	۲۴/۳	کالکوپیریت	۴۵/۷
Fe	۲۸/۰۸	پیریت	۲۳/۴
S	۳۳/۲۹	کالکوسیت	۵/۵
SiO ₂	۸/۰۹	کاولیت	۵/۳
Al ₂ O ₃	۲/۱۱	مس اکسیدی	۰/۶

کالکوپیریت (CuFeS₂) فراوان‌ترین کانی مس در طبیعت است که بیش از ۷۰٪ از ذخایر مس دنیا را تشکیل می‌دهد و حدود ۸۰٪ مس تولیدشده در جهان از این کانی استخراج می‌شود [۱]. مس موجود در این کانی پس از پرعیارسازی از طریق آسیا کنی و فلوتاسیون به روش پیرومتالورژی تبدیل به آند مس شده و سپس از طریق پالایش الکتریکی، کاتد مس با خلوص بالا تولید می‌شود. فرآیندهای ذوب و تصفیه سال‌های زیادی است که به دلیل مسائل زیست‌محیطی موردانتقاد قرار گرفته‌اند [۱]. هیدرومتالورژی به‌عنوان جایگزینی برای پیرومتالورژی دارای مزایایی چون امکان فرآوری کانه‌های کم‌عیارتر (که در مورد مس روزبه‌روز در حال افزایش هستند)، کنترل ساده‌تر پسماند و مزایای زیست‌محیطی دیگر است [۲]. مهم‌ترین جنبه صنایع مس که موردتوجه زیادی قرار گرفته است فرآوری سرسخت‌ترین سولفید مس یعنی کالکوپیریت است. کالکوپیریت به دلیل تغییرات سطحی، که منجر به تشکیل محصولاتی مقاوم تحت شرایط اکسیدکننده می‌شود، یکی از سرسخت‌ترین کانی‌ها در عملیات هیدرومتالورژی است. سرعت انحلال پایین کالکوپیریت ناشی از تشکیل محصولات واکنش که حاوی سولفور و آهن هستند بر روی سطح آن است. انتظار می‌رود تکنیک‌های بیوهیدرومتالورژی که تاکنون با موفقیت در مورد سولفیدهای ثانویه مس به کار برده شده است گزینه مناسبی برای غلبه بر سرعت انحلال پایین کالکوپیریت باشد، مانع اصلی بر سر راه کاربرد تجاری بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت سرعت انحلال پایین آن است [۳].

بر اساس نتایج آزمایش‌های لیچینگ مشخص شده است که سرعت لیچینگ کالکوپیریت به پتانسیل اکسایش-کاهش وابسته است. حتی در محلول‌های با اسیدیته بالا غیرفعال شدن سطح کالکوپیریت در پتانسیل‌های بالاتر از حد بحرانی مشکل اصلی لیچینگ کالکوپیریت است [۴]. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که با انجام لیچینگ در پتانسیل‌های اکسایش-کاهش کنترل شده می‌توان بر انحلال ناقص مس از کالکوپیریت غلبه کرد [۵-۷]. در تحقیقی که توسط Ahmadi و همکاران (۲۰۱۰) انجام گرفت فرآیند بیولیچینگ با کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل پالپ برای بازیابی مس از کنسانتره فلوتاسیون کالکوپیریت ارزیابی گردید [۵]. نتایج این تحقیق و بررسی‌های بعدی نشان دادند که با کنترل پتانسیل پالپ به‌صورت الکتروشیمیایی می‌توان بازیابی مس طی فرآیند بیولیچینگ را به میزان قابل توجهی افزایش داد [۶]. جلوگیری

۲-۲- سیستم پیوسته بیولیچینگ

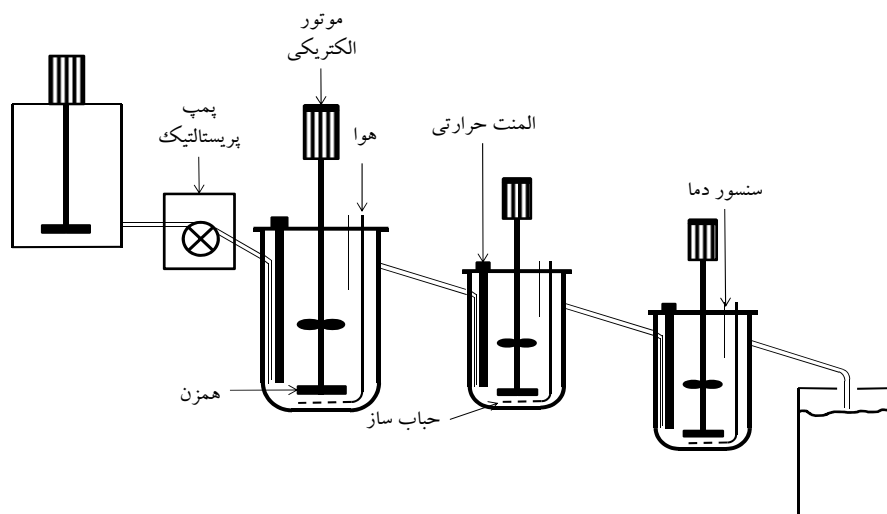
در این تحقیق از یک سیستم آزمایشگاهی پیوسته متشکل از تانک آماده‌سازی خوراک، یک راکتور همزن‌دار با ظرفیت ۱۲ لیتر، دو راکتور همزن‌دار ۵ لیتری (از جنس فولاد ضدزنگ 316L) به صورت سری و یک جمع‌کننده محصول در انتهای مدار استفاده شد (شکل ۱). هوای مورد نیاز فعالیت باکتریایی توسط ۱۰ درصد گاز CO₂ غنی و و با دبی ۱۷vvm (لیتر بر دقیقه بر حجم راکتور) داخل راکتورها تزریق شد. قسمت بالای هر راکتور به طور کامل ایزوله و به یک سیستم کندانسور متصل شد تا تبخیر به حداقل برسد. همزدن پالپ توسط همزن مکانیکی و با سرعت ۴۵۰rpm انجام شد. تنظیم دمای داخل راکتورها از طریق یک کنترل کننده دما و با استفاده از المنت‌های برقی صورت گرفت.

باکتری‌های استفاده شده گونه‌های ترموفیل معتدل بومی بود که از زهاب و خاک‌های مجتمع مس سرچشمه جداسازی شده و عمدتاً شامل *Leptosprillum ferriphilum*، *Acidithiobacillus caldus* و *Sulfobacillus acidophilus* بودند. این باکتری‌ها در حضور کنسانتره با دانسیته پالپ ۱۵٪ سازگار شده و در طول آزمایش‌های بیولیچینگ مورد استفاده قرار گرفتند. مواد مغذی مورد نیاز باکتری‌ها شامل $0.3\text{g/L}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، $0.05\text{g/L}:\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، $0.1\text{g/L}:\text{KCl}$ ، $0.063\text{g/L}:\text{K}_2\text{HPO}_4$ ، $0.1\text{g/L}:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $0.14\text{g/L}:\text{Yeast Extract}$ به تانک خوراک‌دهی اضافه شد. خوراک توسط پمپ پرستالتیک و با شدت جریان مشخص از تانک آماده‌سازی به راکتور اول انتقال می‌یافت و انتقال پالپ بین راکتورهای بعدی به صورت ثقلی صورت می‌گرفت.

۲-۳- روش تحقیق

در کلیه آزمایش‌های انجام‌شده درصد جامد ۱۵٪، دما ۴۵°C، غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر و زمان ماند ۷ روز بود. آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی پتانسیل اکسایش-کاهش با استفاده از کنسانتره معمولی انجام شدند و آزمایش‌های بیولیچینگ و الکتروبیولیچینگ به منظور تعیین بازیابی با استفاده از کنسانتره خرد شده تا ابعاد زیر ۳۰ میکرون صورت گرفتند. pH و پتانسیل اکسایش-کاهش مستقیماً از پالپ داخل راکتورها اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت مس و آهن حل شده از دستگاه جذب اتمی استفاده شد. زمانی که فعالیت باکتری‌ها و غلظت فلزات حل شده به حالت پایدار رسید از پالپ خروجی هر راکتور و همچنین پالپ خوراک نمونه برداری و پس از جداسازی فاز مایع از جامد، هر کدام به صورت جداگانه آنالیز و میزان بازیابی تعیین گردید.

در این تحقیق از روش دو الکترودی برای کنترل پتانسیل پالپ استفاده شد. در این روش بسته به پتانسیل محلول لیچینگ، از جریان مستقیم برای کنترل پتانسیل استفاده شد. با شروع آزمایش، فعالیت باکتری‌ها پتانسیل را افزایش داده تا به نقطه کنترل بالایی برسد در این نقطه جریان برق در محیط برقرار شده تا پتانسیل کاهش یابد و به نقطه کنترل پایینی برسد سپس در این نقطه جریان مجدداً قطع می‌شد و این سیکل تکرار شده تا پتانسیل در محدوده مورد نظر باقی بماند. با توجه به دقت روش به کار رفته، پتانسیل در محدوده‌های ۲۰mV کنترل شد. پتانسیل اعمالی به محلول به منظور احیاء یون‌های فریک به فرو ۳۷ بود. شکل ۲ تصویر شماتیک از راکتور طراحی شده به این منظور را نشان می‌دهد.

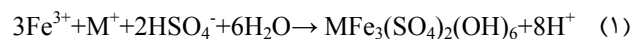


شکل (۱) تصویر شماتیک مدار پیوسته بیولیچینگ

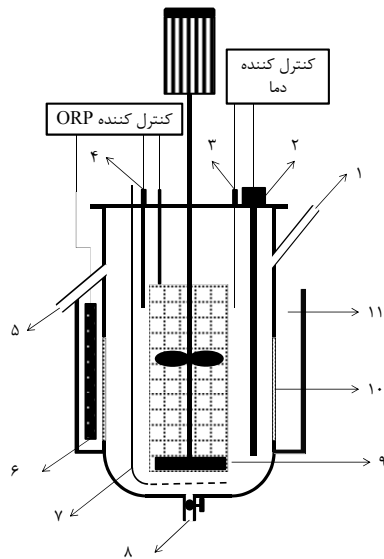
۳- نتایج و بحث

۳-۱- لیچینگ باکتریایی

نتایج به دست آمده از آزمایش‌های بیولیچینگ معمولی در حالت پایدار در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در هر سه رآکتور پتانسیل اکسایش-کاهش بالایی در حدود 550 mV , Ag/AgCl ثبت شده است که نشان دهنده فعالیت باکتری‌ها در محیط است. pH خیلی پایین اندازه گیری شده در تانک آخر که در حدود ۱/۲ بود حاکی از آن است که طی فرآیند انحلال باکتریایی کنسانتره، مقداری اسید تولید می‌شود که یکی از منابع تولید اسید در فرآیندهای لیچینگ و بیولیچینگ انحلال پیریت است. یکی از منابع دیگر تولید کننده اسید در فرآیندهای باکتریایی رسوب سولفات فریک آبدار یا جاروسیت (واکنش ۱) است. یکی از دلایل بازیابی پایین آهن طی فرآیند بیولیچینگ نیز رسوب آهن به صورت جاروسیت می‌باشد. فعالیت باکتری‌ها در محیط بیولیچینگ تولید یون فریک نموده و پتانسیل اکسایش-کاهش محلول را افزایش می‌دهند. تحت این شرایط و در حضور غلظت بالای یون سولفات و کاتیون‌های قلیایی تک ظرفیتی رسوبات سولفات آهن معروف به جاروسیت تشکیل می‌شود که سطح کالکوپیریت را غیرفعال می‌کند [۳].



نتایج حاصل شده نشان داد که بازیابی مس در طول فرآیند بیولیچینگ پایین بوده و نهایتاً به حدود ۵۳٪ رسید. لیچینگ شیمیایی و باکتریایی کالکوپیریت در محلول‌های سولفات فریک اسیدی دارای سینتیک پیچیده و بازیابی پایینی است. این رفتار به دلیل تشکیل یک لایه ضخیم از محصولات واکنش بر روی سطح ذرات کالکوپیریت است که از واکنش‌های بعدی بین جامد و محلول لیچینگ جلوگیری می‌کند. طبیعت این لایه سطحی که در حین فرآیند لیچینگ شکل می‌گیرد همچنان مورد بحث و بررسی قرار دارد [۳، ۹، ۱۰]. این رسوبات توسط تکنیک‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و حضور چهار ترکیب حاوی سولفور بر روی سطوح لیچ شده کالکوپیریت شناسایی شده است: فاز سولفیدی (کالکوپیریت واکنش نداده)، گوگرد عنصری، نمک‌های سولفات فریک معروف به جاروسیت و فاز دی سولفید [۱۱]. آنالیز XRD (شکل ۳) پسماند این آزمایش رسوب جاروسیت را تایید کرد و حضور این چند فاز را در پسماند نشان داد: گوگرد عنصری، کالکوپیریت (ذرات واکنش نداده)، پیریت و جاروسیت پتاسیم. محققین متعددی رسوب جاروسیت را عامل اصلی کاهش انحلال کالکوپیریت در



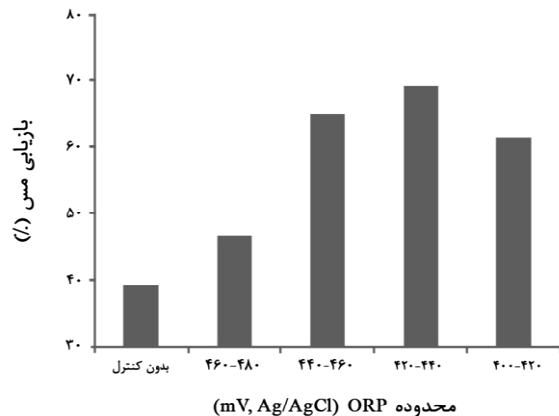
شکل (۲) تصویر شماتیک رآکتور مورد استفاده برای بیولیچینگ الکتروشیمیایی: (۱) ورودی خوراک، (۲) المنت حرارتی، (۳) سنسور دما، (۴) الکترود ORP، (۵) سرریز محصول، (۶) الکترود آند، (۷) لوله هوادهی، (۸) شیر تخلیه، (۹) الکترود کاتد، (۱۰) غشاء تبادل یون، (۱۱) محفظه آندی

جدول (۲) نتایج به دست آمده در آزمایش بیولیچینگ پیوسته (درصد جامد ۱۵٪، دمای 45°C ، اندازه ذرات ۳۰ میکرون، زمان هفت روز و غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر)

پارامتر	رآکتور اول	رآکتور دوم	رآکتور سوم
pH نهایی	۱/۴۹	۱/۲۸	۱/۱۹
پتانسیل اکسایش-کاهش (mV, Ag/AgCl)	۵۱۰	۵۴۰	۵۴۸
غلظت مس محلول (g/L)	۱۲/۱۴	۱۵/۲۱	۱۹/۴۹
بازیابی مس (%)	۳۳/۳۱	۴۱/۷۳	۵۳/۳۲
بازیابی آهن (%)	۱۳/۸۹	۲۱/۵۱	۳۰/۲۵

محیط‌های سولفات فریک اسیدی معرفی می‌کنند. بر اساس گزارش Li و همکاران (۲۰۱۳) جاروسیت پتاسیم که زودتر از جاروسیت آمونیم تشکیل می‌شود عامل اصلی سرعت آهسته لیچینگ کالکوپیریت است [۱۰]. Cordoba و همکاران (۲۰۰۸) نیز با استفاده از داده‌های حاصل از آنالیزهای SEM و XRD نشان دادند که در pHهای بین ۱/۵ تا ۲ و دمای 68°C جاروسیت حاصل از هیدرولیز سولفات آهن سه ظرفیتی در مقایسه با گوگرد عنصری نقش بیشتری در غیر فعال شدن کالکوپیریت دارد [۱۲]. در تحقیقی که توسط Kinnunen و همکاران (۲۰۰۶) صورت گرفت، مشخص شد که

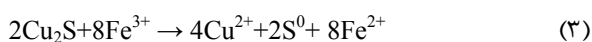
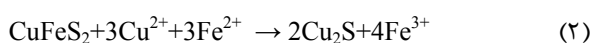
افزایش بازیابی مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی با کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل پالپ در حالت پیوسته



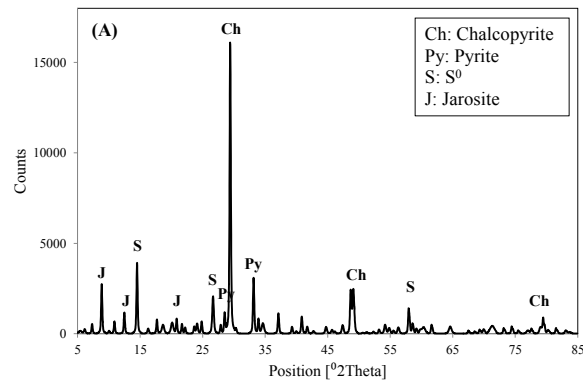
شکل (۴) تاثیر کنترل پتانسیل اکسایش-کاهش بر بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریتی در سیستم پیوسته

بالا به محدوده پتانسیل بهینه، میزان انحلال مس افزایش قابل ملاحظه‌ای یافت و بازیابی مس از ۳۹٪ در شرایط بیولیچینگ معمولی به بیش از ۶۹٪ در محدوده پتانسیل ۴۲۰-۴۴۰ mV رسید.

دلیل اینکه چرا برای بازیابی بیشینه مس یک محدوده پتانسیل بهینه وجود دارد به مکانیزم دو مرحله‌ای لیچینگ کالکوپیریت که توسط محققانی چون Hiroyoshi (۲۰۰۸) [۱۴] و Cordoba (۲۰۰۸) [۱۵] ارائه شده بر می‌گردد که در این مکانیزم ابتدا کالکوپیریت در حضور یون‌های فرو و کوپرو به سولفیدهای ثانویه مس که آسان‌تر حل می‌شود احیا می‌گردد (واکنش ۲) و سپس فاز جامد شکل گرفته توسط آهن فریک اکسید می‌شود (واکنش ۳). با توجه به این مکانیزم پتانسیل اکسایش-کاهش باید به حد کافی پایین باشد تا شرایط برای احیاء کالکوپیریت فراهم گردد و از طرفی به اندازه کافی بالا باشد تا فازهای ثانویه شکل گرفته حل شوند و این به معنای وجود یک محدوده پتانسیل بهینه برای انحلال کالکوپیریت است. این نتایج با یافته‌های سایر محققین تطابق دارد که پیشنهاد می‌دهند یک محدوده پتانسیل بهینه از ۴۰۰ mV تا ۴۸۰ mV وجود دارد که در آن بازیابی بالای مس به دست می‌آید [۴-۶، ۱۴-۱۶]. اختلافی که بین مقادیر بهینه به دست آمده مشاهده می‌شود به دلیل تفاوت در ساختار کریستالی و یا میزان ناخالصی‌ها است [۱۰].



علاوه بر این در طول فرآیند الکتروبیولیچینگ یک تماس الکتریکی دوره‌ای بین کانی‌های سولفیدی فلزی نیمه رسانا



شکل (۳) طیف XRD پسماند حاصل از بیولیچینگ پیوسته (درصد جامد ۱۵٪، دمای ۴۵°C، اندازه ذرات ۳۰ میکرون، زمان هفت روز و غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر)

تشکیل لایه بازدارنده حاوی جاروسیت و گوگرد عنصری عامل اصلی کاهش سرعت لیچینگ کالکوپیریت است [۱۳].

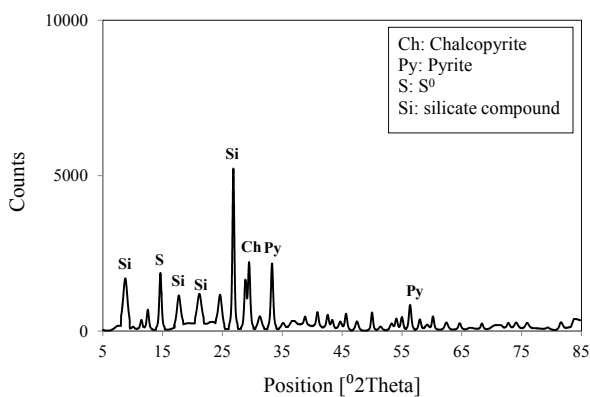
گوگرد عنصری نیز که در حین واکنش بر روی سطح کالکوپیریت تشکیل می‌شود یکی از دلایل انحلال ناقص کالکوپیریت است. فعالیت‌های باکتریایی در محیط بیولیچینگ گوگرد عنصری را اکسید کرده و به سولفات تبدیل می‌کنند [۹]. علاوه بر این برخی محققین تشکیل فاز ناقص فلزی بر روی سطح طی مکانیزم انحلال کالکوپیریت را عامل محدود کننده انحلال کالکوپیریت می‌دانند [۱۴].

۳-۲- بهینه سازی پتانسیل اکسایش-کاهش

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که حتی در محیط‌های اسیدی قوی غیرفعال شدن سطح کالکوپیریت در پتانسیل‌های بالاتر از یک حد معین عامل اصلی سرعت انحلال پایین آن است. برای حل این مساله باید از تشکیل لایه بازدارنده بر روی سطح کالکوپیریت جلوگیری کرد. یکی از راه حل‌های این مشکل کنترل پتانسیل اکسایش-کاهش پالپ در طول بیولیچینگ است [۵]. گزارش‌های متعدد نشان داده‌اند که در پتانسیل‌های پایین (SCE, 500 mV) سرعت انحلال کالکوپیریت خیلی سریع است [۴، ۵، ۷]. به این منظور و برای تعیین محدوده پتانسیل بهینه انحلال کالکوپیریت یک سری آزمایش‌های بیولیچینگ تحت پتانسیل کنترل شده در محدوده‌های مختلف پتانسیل اکسایش-کاهش و با شرایط مشابه آزمایش بیولیچینگ ولی با استفاده از کنسانتره خرد نشده انجام شدند. تغییرات بازیابی مس در محدوده‌های مختلف پتانسیل اکسایش-کاهش در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با کاهش پتانسیل اکسایش-کاهش از مقادیر

جدول (۳) نتایج به دست آمده در آزمایش الکتروبیولجینگ بیوسسته (درص جامد ۱۵٪، دمای ۴۵°C، اندازه ذرات ۳۰ میکرون، زمان هفت روز، غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر و پتانسیل (۴۲۰-۴۴۰mV, Ag/AgCl)

راکتور سوم	راکتور دوم	راکتور اول	
۱/۴۳	۱/۵۴	۱/۷۳	pH نهایی
۴۳۵	۴۳۱	۴۳۱	پتانسیل اکسایش- کاهش (mV, Ag/AgCl)
۳۱/۶۰	۲۵/۸۲	۲۱/۰۸	غلظت مس محلول (g/L)
۹۳/۹۷	۷۵/۱۴	۶۰/۷۲	بازیابی مس (%)
۷۱/۹۷	۵۳/۱۷	۳۱/۲۴	بازیابی آهن (%)



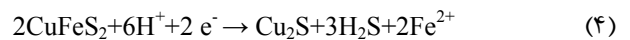
شکل (۵) آنالیز XRD پسماند حاصل از بیولجینگ کنسانتره در پتانسیل (۴۲۰-۴۴۰mV, Ag/AgCl) (اندازه ذرات ۳۰ میکرون، زمان هفت روز و غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر)

پایین و رسوب کمتر یون‌های فریک به صورت جاروسیت باشد. استفاده از کنترل پتانسیل برای بالا بردن انحلال کالکوپیریت به اندازه‌ای مهم بوده است که اختراجهایی برای کاربرد آن در تانک‌های همزن‌دار و هیپ لیچینگ به ثبت برسد [۱۹، ۲۰].

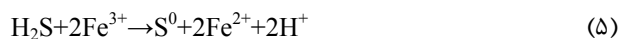
طیف XRD به دست آمده از پسماند عملیات الکتروبیولجینگ صورت گرفته در محدوده پتانسیل بهینه در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که عمده کانی‌های تشکیل دهنده پسماند کالکوپیریت واکنش نداده، پیریت، گوگرد عنصری و سیلیس هستند.

نتایج آنالیز XRD همچنین نشان دادند که تشکیل رسوبات جاروسیت در آزمایش بیولجینگ الکتروشیمیایی در مقایسه با بیولجینگ معمولی کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است. در بیولجینگ الکتروشیمیایی کنسانتره کالکوپیریت در حضور باکتری‌های ترموفیل معتدل با کنترل پتانسیل و عبور

مانند کالکوپیریت و الکتروود کاری وجود دارد که منجر به افزایش شارژ این ذرات و میزان انحلال بیشتر می‌شود. Biegler و همکاران (۱۹۸۵) نشان دادند که کالکوپیریت می‌تواند به صورت الکتروشیمیایی به سولفید مس فاقد آهن احیا شود که ترکیب آن بین $Cu_{1.8}S$ تا Cu_2S قرار می‌گیرد (واکنش ۴). در دانسیته جریان کمتر از $10 mA/cm^2$ کالکوسیت تشکیل می‌شود در حالی که در دانسیته جریان بالاتر محصول جامدی حاوی مس فلزی تشکیل می‌شود [۱۷].



سولفید هیدروژن (H_2S) تولیدشده در واکنش بالا در حضور یون فریک اکسید می‌شود (واکنش ۵) و یا در حضور (Cu^{2+}) به صورت کولیت رسوب می‌کند (واکنش ۶).



Fuentes-Aceituno و همکاران (۲۰۰۸) نیز احیاء الکتروشیمیایی کالکوپیریت در واسطه اسیدی را بررسی کردند و نشان دادند که یک گونه هیدروژن تک اتمی فعال حاصل از الکترولیز محلول اسیدی به عنوان عامل احیا کننده عمل کرده و کالکوپیریت را به کالکوسیت که راحت تر حل می‌شود تبدیل می‌کند [۱۸].

۳-۳- بیولجینگ الکتروشیمیایی

نتایج آزمایش در محدوده پتانسیل بهینه در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با خردایش کنسانتره تا ابعاد کوچکتر از ۳۰ میکرون می‌توان به بازیابی حدود ۹۴٪ دست یافت. همچنین کنترل پتانسیل پالپ در محدوده بهینه، موجب افزایش ۶۰ درصدی بازیابی مس در مقایسه با شرایط کنترل نشده می‌گردد. در این شرایط محلول لیچینگ با غلظت مس بیش از ۳۱ گرم بر لیتر به دست آمد. یکی از نکات قابل توجه در نتایج حاصل از بیولجینگ با کنترل پتانسیل، انحلال ناچیز پیریت (بازیابی پایین آهن) در پتانسیل‌های پایین طی فرآیند بیولجینگ است. لذا هزینه‌های حذف آهن برای جلوگیری از تاثیرات منفی آن بر زیرفرآیندها کاهش یابد.

تغییرات pH ثبت شده نشان می‌دهد که در آزمایش‌های انجام شده تحت پتانسیل کنترل شده، pH در مقایسه با آزمایش‌های کنترل نشده افزایش یافته است. این افزایش pH می‌تواند در نتیجه احیاء پروتون‌ها توسط جریان عبوری از محلول، انحلال پایین پیریت در پتانسیل‌های اکسایش-کاهش

منابع:

- [1] M. Lotfalian, M. Schaffie, E. Darezereshki, Z. Manafi, and M. Ranjbar, (2012) "Column Bioleaching of Low-Grade Chalcopyritic Ore Using Moderate Thermophilic Bacteria", *Geomicrobiology Journal*, 29, 697-703.
- [2] CL. Brierley, (2010) "Biohydrometallurgical prospects", *Hydrometallurgy*, 104, 324-328.
- [3] HR. Watling, (2006) "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review", *Hydrometallurgy*, 84, 81-108.
- [4] A. Sandstrom, A. Shchukarev, and J. Paul, (2005) "XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bioleached at high and low redox potential", 18, 505-515.
- [5] A. Ahmadi, M. Schaffie, Z. Manafi, and M. Ranjbar, (2010) "Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor", *Hydrometallurgy*, 104, 99-105.
- [6] A. Ahmadi, M. Schaffie, J. Petersen, A. Schippers, and M. Ranjbar, (2011) "Conventional and electrochemical bioleaching of chalcopyrite concentrates by moderately thermophilic bacteria at high pulp density", *Hydrometallurgy*, 106, 84-92.
- [7] M. Gericke, Y. Govender, and A. Pinches, (2010) "Tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates using redox control", *Hydrometallurgy*, 104, 414-419.
- [8] M. Gericke, HH. Muller, PJ. van Staden, and A. Pinches, (2008) "Development of a tank bioleaching process for the treatment of complex Cu-polymetallic concentrates", *Hydrometallurgy*, 94, 23-28.
- [9] N. Pradhan, KC. Nathsarma, K. Srinivasa Rao, LB. Sukla, and BK. Mishra, (2008) "Heap bioleaching of chalcopyrite: A review", *Minerals Engineering*, 21, 355-365.
- [10] Y. Li, N. Kawashima, J. Li, AP. Chandra, and AR. Gerson, (2013) "A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite", *Advances in Colloid and Interface Science*, 197-198, 1-32.
- [11] A. Ballester, Y. Rodriguez, ML. Blazquez, F. Gonzalez, and JA. Munoz, (2003) "New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature", *Hydrometallurgy*, 71, 47-56.
- [12] EM. Córdoba, JA. Muñoz, ML. Blázquez, F. González, and A. Ballester, (2008) "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects", *Hydrometallurgy*, 93, 81-87.
- [13] PHM. Kinnunen, S. Heimala, ML. Riekkola-Vanhanen, and JA. Puhakka, (2006) "Chalcopyrite concentrate leaching with biologically produced ferric sulphate", *Bioresource Technology*, 97, 1727-1734.

جریان برق از محلول بخشی از یون‌های فریک به یون‌های فرو احیاء می‌شوند و با کاهش پتانسیل اکسایش-کاهش محلول، تشکیل رسوبات آهن نیز به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. کاهش تشکیل رسوبات جاروسیت عاملی تاثیر گذار بر افزایش بازیابی مس طی فرآیند بیولیچینگ الکتروشیمیایی است.

علاوه بر این، استفاده از کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی منجر به احیاء یون فریک به یون فرو شده و در طول فرآیند منجر به افزایش غلظت یون فرو در محلول می‌گردد. این یون به‌عنوان ماده مغذی برای باکتری‌های اکسیدکننده آهن عمل کرده و در نتیجه تاثیر مثبتی بر رشد و فعالیت آنها دارد، به طوری که دانسیته باکتری‌ها از $1/7 \times 10^8$ cell/ml در شرایط معمول به $8/3 \times 10^8$ cell/ml در محدوده بهینه پتانسیل رسید. این پدیده در دانسیته پالپ‌های بالا تاثیر بیشتری دارد، زیرا کم بودن نسبت باکتری به جامد یکی از مهم‌ترین دلایل کاهش کارایی بیولیچینگ در دانسیته پالپ بالا است [۵].

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان دادند که طی فرآیند بیولیچینگ معمولی و تحت شرایط مورد بررسی در این تحقیق (درصد جامد ۱۵٪، دمای 45°C ، اندازه ذرات ۳۰ میکرون، زمان هفت روز و غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر) دست یابی به بازیابی مس قابل قبول امکان پذیر نیست. از بین چهار محدوده پتانسیل بررسی شده در این تحقیق مشخص شد که با کنترل پتانسیل اکسایش-کاهش در محدوده $420-440\text{mV}$, Ag/AgCl بازیابی مس در مقایسه با شرایط کنترل نشده بیش از ۷۵٪ افزایش می‌یابد. آزمایش‌های تکمیلی نشان دادند که در بهترین شرایط بررسی شده در این تحقیق (اندازه ذرات ۳۰ میکرون، غلظت اسید ۸ گرم بر لیتر، پتانسیل $420-440\text{mV}$, Ag/AgCl و زمان ماند هفت روز) بیش از ۹۳٪ مس موجود در کنسانتره قابل بازیابی است. این نتایج به همراه دانسیته پالپ بالای به کار برده شده در این تحقیق (۱۵٪) تکنولوژی بیولیچینگ با کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل پالپ را از پتانسیل بالایی برای صنعتی شدن برخوردار می‌کند. نتایج این پژوهش نشان دادند که با کنترل الکتروشیمیایی پتانسیل پالپ در محیط بیولیچینگ می‌توان در دمای پایین و دانسیته پالپ بالا و با خردایش کم به بازیابی قابل قبول دست یافت. این شرایط از لحاظ صنعتی از جذابیت بالایی برخوردار می‌باشند و از این رو توسعه بیشتر این فرآیند برای اجرا در مقیاس‌های بالاتر باید مورد توجه قرار گیرد.

- [17] T. Biegler, and MD. Horne, (1985) "The Electrochemistry of Surface Oxidation of Chalcopyrite", *Journal of electrochemical society*, 132, 1363-1369.
- [18] JC. Fuentes-Aceituno, GT. Lapidus, and FM. Doyle, (2008) "A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite", *Hydrometallurgy*, 92, 26-33.
- [19] A. Pinches, M. Gericke, and JA. van Rooyen, (2001) "method of operating a bioleach process with control of redox potential", patent WO01/31072 A1.
- [20] DG. Dixon, and AF. Tshilombo, (2011) "Leaching process for copper concentrates", US Patents.
- [14] N. Hiroyoshi, H. Kitagawa, and M. Tsunekawa, (2008) "Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions", *Hydrometallurgy*, 91, 144-149.
- [15] EM. Córdoba, JA. Muñoz, ML. Blázquez, F. González, and A. Ballester, (2008) "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential", *Hydrometallurgy*, 93, 88-96.
- [16] N. Hiroyoshi, H. Miki, T. Hirajima, and M. Tsunekawa, (2001) "Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions", *Hydrometallurgy*, 60, 185-197.

Increasing the recovery of copper from a chalcopyrite concentrate in bioleaching by electrochemical controlling of the redox potential on a continuous scale

M. Lotfalian^{1,*}, M. Ranjbar¹, M. H. Fazelipour², M. Schaffie², Z. Manafi³

1. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran
3. Hydrometallurgy Research Unit, Research and Development Center, Sarcheshmeh Copper Complex, Rafsanjan, Iran

ABSTRACT

One of the main limitations and the reason for the slow dissolution kinetic of chalcopyrite in acidic ferric sulfate solutions is surface passivation at potentials higher than critical values. In order to optimize the operating parameters of chalcopyrite bioleaching, the effect of redox controlling on the recovery of copper from chalcopyrite concentrate was evaluated. The used flotation concentrate was mainly contained chalcopyrite (45.7%), pyrite (23.4%) and secondary copper sulfides (10.8%). Bioleaching and electrobioleaching experiments were performed in a continuous set-up containing a preparation tank and three bioreactors using moderate thermophile bacteria. Results of conventional bioleaching experiments indicated that the recovery of copper was low. To increase the copper recovery, the effect of redox potential on the leaching of chalcopyrite was investigated by electrochemically controlling of redox potential. The results of experiments conducted in different redox potential ranges showed that reducing the redox potential from high levels to optimum window (420-440mV Ag/AgCl) caused a 75% increase in copper recovery compared to conventional bioleaching. In the best conditions studied in this research (7-days residence time, 420-440 mV redox window, acidity of 55 Kg/ton and 30 μ m particle size) copper recovery was approximately 94%.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: July 6, 2014
Revised: Jan. 2, 2015
Accepted: Feb. 1, 2015

Key words:
Continuous bioleaching
Moderate thermophile bacteria
Chalcopyrite concentrate
Redox potential

All right reserved.

* Corresponding author
lotfalian@eng.uk.ac.ir