نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره سوم، شماره اول، سال۱۳۹۰، صفحه ۱ تا ۷

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 3 , No. 1 , pp. 1-7

انحلال باکتریایی پیریت به منظور تولید یون فریک

علی زرین پور [۱]، اسماعیل دره‌زرشکی [۲،*]، محمد نوع پرست [۳]، سید ضیاءالدین شفائی تنکابنی [۳]، زهرا منافی [۴]

۱. کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی دانشگاه تهران
۲. مربی پژوهشکده انرژی و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان(Darezereshki@uk.ac.ir)
۳. استاد دانشکده مهندسی معدن، دانشکده فنی دانشگاه تهران
۴. کارشناس ارشد بیوهیدرومتالورژی، امور تحقیق و توسعه مس سرچشمه

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت ۱۵ شهریور ۱۳۸۹
دریافت پس از اصلاح ۱۱ اسفند ۱۳۸۹
پذیرش نهایی ۲۸ اردیبهشت ۱۳۹۰

کلمات کلیدی:
انحلال باکتریایی
یون فریک
یون فرو
بازیابی
پیریت

چکیده

یون فریک به‌عنوان یک عامل اکسنده در انحلال کانی‌های سولفیدی مس و به‌ویژه کالکوپیریت عمل می کند. با افزودن یون فریک با غلظت معین می توان انحلال کالکوپیریت را سرعت بخشید. استفاده از یون فریک نیازمند هزینه های زیاد می‌باشد. بنابراین، در این تحقیق امکان تولید یون فریک از پیریت توسط باکتری‌های مزوفیل مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا با استفاده از باکتری های مزوفیل، انحلال باکتریایی یک نمونه شاخص پیریت معدن مس سرچشمه ارزیابی و تاثیر pH، محیط کشت های متفاوت(K ۹، Norris و K ۰/۹)، و درصد جامد بررسی گردید. نتایج تحقیق نشان داد حداکثر بازیابی آهن در pH برابر ۱/۶، محیط کشت k ۹ و درصد جامد ۵ درصد ۶۲/۶ درصد با بیشترین تولید یون فریک(Fe^{3+}) بدست آمد.

* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

بررسی عملکرد واحدهای صنعتی فعال در زمینه بیولیچینگ حاکی از آن است که تعداد قابل توجهی از آنها در کشورهای در حال توسعه قرار دارند. دلیل عمده این امر وجود منابع معدنی قابل ملاحظه‌ای است که منبع درآمد بالقوه برای آنها محسوب می‌شود. به علاوه فرآیند انحلال میکروبی به‌دلیل سادگی و نیاز به سرمایه‌گذاری اندک به‌عنوان فناوری مطلوبی برای کشورهای در حال توسعه، قابل استفاده است[۱]. در حال حاضر از بیولیچینگ در مقیاس صنعتی به‌منظور عمل‌آوری مس از ذخایر کم‌عیار با فرآیند بیوهیپ لیچینگ و عمل‌آوری کنسانتره‌های مقاوم طلا با فرآیند اکسیداسیون باکتریایی در حد وسیعی استفاده می‌شود [۲].

اکثر بررسی های انجام گرفته روی انحلال کالکوپیریت این مطلب را بیان کرده اند که انحلال کالکوپیریت به صورت غالب توسط مکانیزم غیر مستقیم و شیمیایی یعنی در اثر عامل اکسنده یون فریک، می باشد (واکنش ۱) [۳].

$$CuFeS_2 + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + 2S_0 \quad (۱)$$

بر اساس مکانیزم انحلال کالکوپیریت به علت تبدیل یون فریک به یون فرو در طول فرایند انحلال کالکوپیریت، می توان با افزودن غلظت مناسبی از یون فریک به محیط باعث تداوم انحلال کالکوپیریت گردید.

انحلال پیریت به کمک باکتری شامل دو مرحله است. مرحله اول اکسیداسیون شیمیایی پیریت توسط یون آهن فریک به سولفات و یون های فرو، و در مرحله دوم اکسیداسیون یون فرو به یون فریک توسط باکتری. در حقیقت مکانیسم انحلال بیولوژیکی پیریت ترکیبی از دو مکانیسم مستقیم و غیرمستقیم می باشد که در واکنش ۲ مکانیسم مستقیم و در واکنش ۳ و ۴ مکانیسم غیرمستقیم نشان داده شده است [۴].

قبیل کالکوپیریت می باشد که انحلال آنها فقط با استفاده از اسید دشوار و گاها غیر ممکن است. این کانی ها که در هیپ های لیچینگ شیمیایی اکسیدی مس بعد از فرایند لیچینگ باقی می مانند را می توان به کمک بیولیچینگ حل نمود. ولی برای انحلال بیولوژیکی احتیاج به هوادهی در هیپ می باشد که در صورت عدم بکارگیری لوله های هوا در آن این امکان وجود ندارد. به منظور استفاده از کانسنگ عمدتاً سولفیدی باقیمانده از هیپ با توجه به امکانات موجود و عدم امکان جابجایی کانسنگ بایستی به دنبال روشی برای کمک به لیچینگ مواد در همان هیپ بود. با این هدف، امکان افزایش بازیابی لیچینگ در صورت افزودن یون فریک به محلول پاششی بر روی هیپ

$$FeS_2 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (۱)$$

$$2Fe^{2+} + 0.5O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \quad (۲)$$

$$FeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 17Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (۳)$$

در زمینه انحلال پیریت به منظور تولید یون فریک مطالعات معدودی در دنیا انجام گرفته است. در آزمایش‌هایی که توسط Zhang Lin و همکارانش انجام شد، سرعت اکسیداسیون پیریت تحت شرایط مختلف از جمله غلظت پالپ، میزان تلقیح، افزودن یون Fe^{3+} اضافی و مقدار pH اولیه بررسی گردید. آزمایش‌ها در دمای بین ۳۰ تا ۴۰ درجه با شرایط متغیر ذکر شده و محیط کشت ۹K انجام گرفته است. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش غلظت پالپ و افزودن یون فریک(Fe^{3+}) با سرعت لیچینگ پیریت نسبت عکس و افزایش میزان تلقیح حالت بهتری برای انحلال پیریت داشت. باعث کاهش در سرعت لیچینگ آهن می‌گردد. افزودن Fe^{3+} با سرعت لیچینگ پیریت نسبت عکس دارد. همچنین افزایش میزان تلقیح حالت بهتری برای انحلال پیریت می‌باشد [۵]. Rodrıguez و همکارانش مکانیزم انحلال پیریت با خلوص ۹۰ درصد را مورد بررسی قرار دادند. در آزمایش هایی که با استفاده از باکتری های ترموفیل و مزوفیل انجام دادند نتایج نشان دهنده این بود که با استفاده از باکتری های مزوفیل حدود ۷۰ درصد و با استفاده از باکتری های ترموفیل حدود ۸۰ درصد از آهن وارد محلول شده که تقریبا تمام آن به یون فریک تبدیل شده است. همچنین مکانیزم انحلال پیریت را یک مکانیزم غیر مستقیم می داند که در طی آن با انحلال سطح پیریت توسط یون فریک آهن حل شده و وارد محلول می شود [۶].

هدف از تولید عامل فریک کمک به انحلال کانی‌ها توسط آزمایش های ظروف لرزان در معدن مس سرچشمه و بر روی کانسنگ هیپ شماره ۱بررسی گردید. در این تحقیق تاثیر پارامتر های موثر از جمله : pH، نسبت تلقیح و درصد جامد در افزایش بازیابی آهن فریک از نمونه پیریتی معدن مس سرچشمه در حضور مخلوط باکتری های مزوفیل با آزمایش ظروف لرزان به کمک طرح آزمایشی تاگوچی مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی درباره این موضوع برای اولین بار در ایران انجام گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- میکروارگانیزم ها و محیط کشت

میکروارگانیسم های بکار رفته در این تحقیق، باکتری های مزوفیل شامل گونه های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلیم فرو اکسیدانس بودند که از سه ترکیب متفاوت این گونه ها در آزمایش ها استفاده گردید. همه این گونه ها از آبهای اسیدی معدن مس سرچشمه جداسازی و شناسایی شده بودند. پس از بررسی سازگاری این باکتری ها در محیط پالپ با درصد پیریت بالا، به صورت مستقیم باکتری ها به محیط لیچینگ اضافه شدند. از سه محیط کشت ۹ K، Norris و ۰/۹ K در آزمایش ها استفاده شد که ترکیب نمک های آنها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول (۱) : ترکیب نمک ها برای محیط کشت های ۹k [۷] و Norris [۸]

محیط کشت	ترکیب (گرم در لیتر)				
	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4.7H_2O$	K_2HPO_4	KCl	$Ca(NO_3)_2.H_2O$
۹K	۳	۰/۵	۰/۶۳	۰/۱	۰/۰۱۴
Norris	۰/۲	۰/۴	۰/۱	-	-
۰/۹ K	۰/۳	۰/۰۵	۰/۰۶۳	۰/۰۱	۰/۰۰۱۴

۲-۲- کانسنگ مورد استفاده

آزمایش های باکتریایی با استفاده از نمونه پیریتی که از معدن مس سرچشمه تهیه شده بود، انجام شد. نمونه معرف با روش چهار قسمتی تهیه و تا ابعاد زیر ۱۵۰میکرون خرد شد.

آنالیز کانی شناسی نشان داد که عمده کانی سولفیدی، پیریت (FeS_2) با درصد ۹۰ می باشد. ترکیب شیمیایی و مینرالوژی نمونه پیریتی در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول (۲) آنالیز شیمیایی نمونه پیریتی مورد آزمایش

عنصر	مقدار (درصد وزنی)	کانی	مقدار
Fe	۰/۱۴۱	FeS_2	۶/۱۹۸
Cu	۰/۰۵۲		

۲-۳- آزمایش های ظروف لرزان

در این تحقیق آزمایش های بیولیچینگ در ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر انجام شد. در هر ارلن ۲۵ گرم نمونه پیریت ریخته شد و با در نظر گرفتن درصد جامد هر آزمایش، میزان محیط کشت و باکتری لازم محاسبه و به ظرف اضافه گردید. آزمایش ها در انکوباتور شیکر دار با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ روز انجام گرفت. آزمایش ها ۳ بار انجام گردید که میانگین بازیابی آنها ملاک بررسی قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص، pH و پتانسیل اکسیداسیون و احیا (ORP) محلول ثبت و نمونه ای از محلول تهیه گردید (تغییرات برای یک سری از تمام آزمایش ها رسم گردیده است). نمونه ها در زمان حداکثر ۱ ساعت پس از نمونه گیری به آزمایشگاه ارسال و میزان آهن کل و یون Fe^{2+} اندازه گیری شد. برای انجام آزمایش ها از روش تاگوچی برای طراحی استفاده شد. نرم افزارهای DX7.0 و Minitab14.0 و دیگر نرم افزار های مورد نیاز برای تحلیل نتایج مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- طراحی آزمایش ها

برای انجام آزمایش ها از روش تاگوچی با طراحی L9 استفاده شد. بر این اساس چهار عامل pH، محیط کشت، نسبت ترکیب باکتری ها و درصد جامد در سه سطح در نظر گرفته شد. این سطح ها برای هر عامل در جدول ۳ نشان داده شده است. بر این اساس ۹ آزمایش طراحی گردید. جدول ۴ سطوح مختلف برای هر عامل، ترتیب انجام آزمایش ها و همچنین نتایج هر آزمایش که میزان بازیابی نهایی آهن است را نشان می دهد. این طراحی آزمایش به منظور دستیابی به شرایط بهینه برای بیشترین بازیابی آهن استفاده شده است.

۳- ارائه یافته ها و تحلیل نتایج

شکل ۱ نمودار تغییرات pH محلول‌ها را در طول ۴۵ روز آزمایش نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها pH محلول از همان ابتدا کاهش می‌یابد. دلیل این امر، فعالیت مناسب باکتری‌ها با توجه به وجود مواد مغذی برای رشد باکتری‌ها نظیر آهن و گوگرد در پیریت (FeS_2) می‌باشد.

جدول (۳) : عوامل، نماد ها و سطوح مربوط به هر یک در طراحی آزمایش

پارامتر	نماد	سطح پایین	سطح متوسط	سطح بالا
pH	A	۱/۶	۱/۸	۲
نسبت تلقیح باکتری	B	a *	b **	c ***
محیط کشت	C	**۹K**	Norris	**۰/۹ K**
دانسیته پالپ (٪)	D	۵	۱۰	۱۵

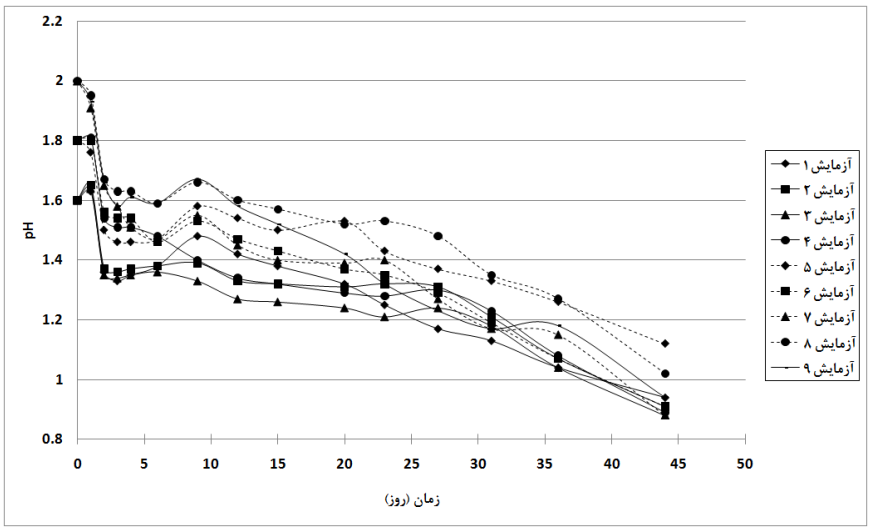
* نسبت a شامل ۴۰ درصد تیوباسیلوس فرواکسیدانس، ۴۰ درصد تیوباسیلوس تیواکسیدانس و ۲۰ درصد لپتوسپریلم فرواکسیدانس

** نسبت b شامل ۴۰ درصد تیوباسیلوس فرواکسیدانس، ۳۰ درصد تیوباسیلوس تیواکسیدانس و ۳۰ درصد لپتوسپریلم فرواکسیدانس

*** نسبت c شامل ۴۰ درصد تیوباسیلوس فرواکسیدانس، ۲۰ درصد تیوباسیلوس تیواکسیدانس و ۴۰ درصد لپتوسپریلم فرواکسیدانس

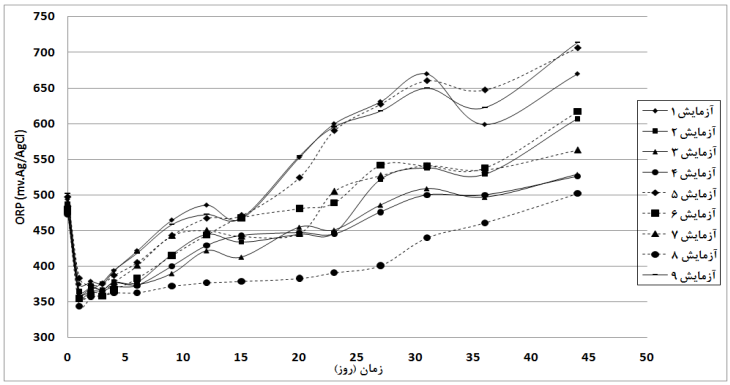
جدول (۴) : ترکیب و ترتیب آزمایش ها و بازیابی نهایی آهن

ردیف	شماره آزمایش	پارامتر های اصلی A	B	C	D	بازیابی آهن (٪)
۱	۷	-۱	-۱	-۱	-۱	۶۲/۶۰
۲	۱	-۱	۰	۰	۰	۳۳/۴۶
۳	۹	-۱	+۱	+۱	+۱	۲۰/۹۵
۴	۲	۰	-۱	۰	+۱	۱۹/۵۲
۵	۸	۰	۰	+۱	-۱	۴۸/۰۱
۶	۴	۰	+۱	-۱	۰	۳۲/۳۸
۷	۳	+۱	-۱	+۱	۰	۴۳/۲۳
۸	۶	+۱	۰	-۱	+۱	۱۲/۹۲
۹	۵	+۱	+۱	۰	-۱	۶۱/۱۶



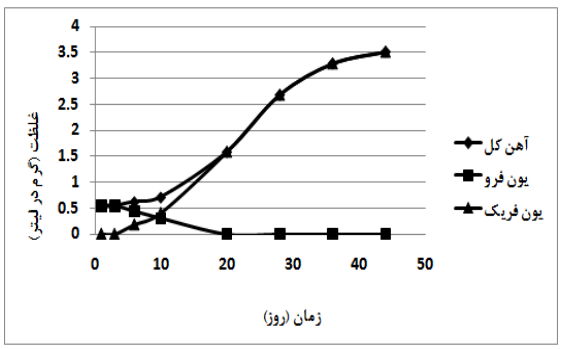
شکل (۱) : تغییرات pH بر حسب زمان در آزمایش‌های باکتریایی پیریت

شکل ۲ نمودار تغییرات ORP محلول ها در طی روز های مختلف را نشان می دهد. مشاهده می‌شود به غیر از کـاهش در روز اول، مقادیر ORP روند افزایشی داشته و در نمونـه‌هـای بـا درصد جامد ۵، تا حدود ۷۰۰ میلی ولت می‌رسند. این افزایش را می توان به سبب تولید یون Fe^{3+} توسط باکتری‌ها دانست.

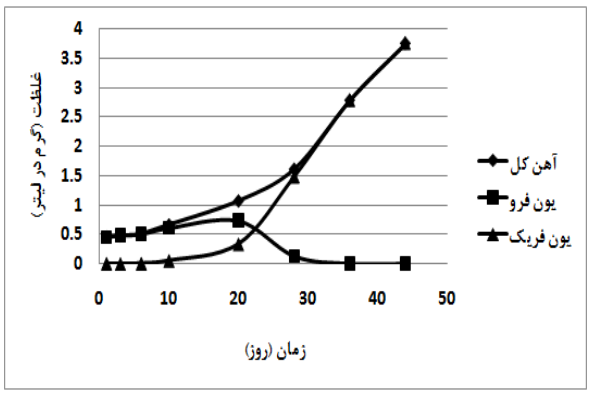


شکل (۲) : منحنی تغییرات Eh بر حسب زمان در آزمایش‌های باکتریایی پیریت

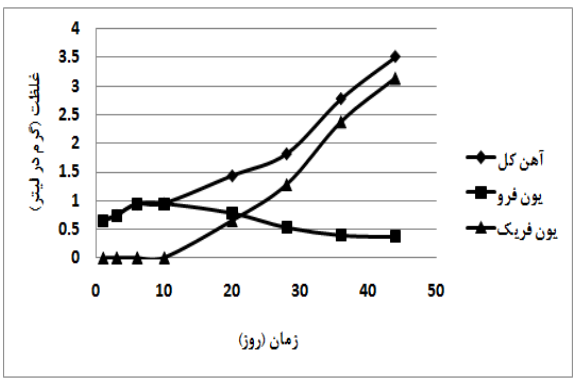
شکل ۳ نمودار مقایسه غلظت Fe کل و یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} در طول زمان در ۴ آزمایش نشان داده شده است. با توجه به نتایج آزمایش‌ها و آنالیزهای Fe، Fe^{2+} و Fe^{3+} در محلول که در روزهای مختلف در طول آزمایش بدست آمد، مشخص گردید که مکانیسم انحلال پیریت به این صورت می باشد که در روزهای اولیه باکتری و اسید سولفوریک سبب انحلال سطح پیریت و ورود یون Fe^{2+} به محلول می‌شوند و از طرفی گوگرد آزاد شده به اسید سولفوریک تبدیل می‌گردد. سپس یون‌های Fe^{2+} در محلول توسط باکتری به یون‌های Fe^{3+} تبدیل می‌گردند. یون Fe^{3+} تولید شده، خود به‌عنوان عامل اکسنده سبب انحلال بیشتر سطح پیریت می‌شود. به این ترتیب یون‌های Fe^{2+} بیشتری وارد محلول شده و به یون‌های Fe^{3+} تبدیل می‌گردند. این واکنش‌ها تا زمانی ادامه می‌یابد که غلظت یون Fe^{3+} در محلول به بیشترین حد و غلظت یون Fe^{2+} به صفر برسد. از این زمان به بعد تمام یون‌های Fe^{2+} حاصل از انحلال پیریت، به‌سرعت به یون Fe^{3+} تبدیل می‌شوند. همانگونه که در نمودار شکل۳ مشاهده می‌شود غلظت یون Fe^{2+} در روز بیستم به صفر می‌رسد ولی انحلال پیریت و تولید یون Fe^{3+} همچنان ادامه دارد و بازیابی آهن نیز در حال افزایش است.



شکل (۳) : نمودار غلظت آهن کل و یون های فرو و فریک در طول زمان برای آزمایش باکتریایی پیریت با درصد جامد ۵



شکل (۴) : نمودار غلظت آهن کل و یون های فرو و فریک در طول زمان برای آزمایش باکتریایی پیریت با درصد جامد ۱۰



شکل (۵) : نمودار غلظت آهن کل و یون های فرو و فریک در طول زمان برای آزمایش باکتریایی پیریت با درصد جامد ۱۵

شکل ۴ تغیرات غلظت آهن دردرصد جامد ۱۰ در طی فرایند را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد هر چه درصد جامد پالپ در آزمایش‌ها بیشتر شود سرعت تبدیل یون فرو به فریک کندتر شده و در درصد جامد ۱۵ تبدیل کامل یون فرو به فریک در مدت زمان آزمایش انجام نگرفته است(شکل ۵).

آنالیز واریانس مربوط به پارامترهای مؤثر در بیولیچینگ پیریت در جدول ۵ ارائه شده است. با پارامترهای انتخاب شده، مدل بدست‌آمده معنی‌دار می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود درصد جامد پالپ تأثیر بسیار زیادی در فرآیند دارد. پارامتر نسبت تلقیح نیز تا حدودی در انحلال پیریت مؤثر است.

جدول (۵) : نتایج آنالیز واریانس برای بازیای آهن.

	DOF	SS	MS	F Value	P Value	معناداری
مدل	۴	۲۴۶۹/۳۶۱	۶۱۷/۳۴	۳۵/۸۵۳	۰/۰۰۲۲	بله
B- نسبت تلقیح	۲	۹۸/۸۳۵	۴۹/۴۱۷	۲/۸۷	۰/۱۶۸۷	خیر
D- دانسیته پالپ	۲	۲۳۷۰/۵۲۶	۱۱۸۵/۲۶۳	۶۸/۸۳۶	۰/۰۰۰۸	بله
باقیمانده (خطا)	۴	۶۸/۸۷۴	۱۷/۲۱۸			
مجموع	۸	۲۵۳۸/۲۳۵				

با بررسی عوامل مؤثر در انجام آزمایش ها در نهایت شرایط بهینه توسط نرم افزار تعیین شد. برای رسیدن به حداکثر بازیابی pH برابر ۱/۶، نسبت ترکیب باکتری حالت a، محیط کشت K ۹و درصد جامد ۵ بایستی درنظر گرفته شود.

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایش های ظروف لرزان با استفاده از مخلوط باکتری های مزوفیل نشان داد:

- باکتری ها در طول فرایند باعث تولید اسید سولفوریک و کاهش pH محلول می شوند.
- باکتری ها در طول آزمایش باعث تبدیل یون فرو به فریک شده و یون فریک نیز به عنوان عامل اکسنده انحلال بیشتر پیریت را سبب می شود و این چرخه در طول انحلال پیریت ادامه می یابد.
- عامل مؤثر در انحلال پیریت، درصد جامد بوده و حداکثر بازیابی، در pH برابر ۱/۶، محیط کشت ۹K و درصد جامد ۵ اتفاق می‌افتد.

مراجع

[1] F. Acevedo (2002) "Present and Future of Bioleaching in Developing Countries", *Journal of Biotechnology*, 5, 196-199.

[2] J.A. Brierley, and C.L. Brierley (2001) "Present and Future Commercial Applications of Biohydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, 59, 233-239.

[3] E.M. C?rdoba, J.A. Mu?oz, M.L. Bl?zquez, F. Gonz?lez, and A. Ballester (2008) "Leaching of chalcopyrite with ferric ion; Part I: General aspects", *Hydrometallurgy*, 93, 81–87.

[4] M. Boon, H.J. Brasser, G.S. Hansford, and J.J. Heijnen (1999) "Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of Thiobacillus ferrooxidans or Leptospirillum ferrooxidans" *Hydrometallurgy*, 53, 57–72.

[5] Z.Lin, Q. Guan-zhou, H. Yue-hua, S. Xiao-jun, L. Jian-hua, and G. Guo-hua (2008) "Bioleaching of pyrite by A. ferrooxidans and L. ferriphilum", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 1415-1420.

[6] Y. Rodriguez, A. Ballester, M.L. Blazquez, F. Gonzalez, and J.A. Munoz (2003) "New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature" *Hydrometallurgy*, 71, 37–46.

[7] E. Darezereshki, M. Schaffei, Z. Manafi,and M. Lotfalian, (2009) "Optimization of copper recovery from Sarcheshmeh low grade ores by bacterial leaching", *Journal of Separation Science and Engineering*, Vol. 1, No. 2, 15-31.

[8] C. Gomez, M.L. Blazquez, and A., Ballester, (1999) "Bioleaching of a Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate", *Minerals Engineering*, Vol. 12, No. 1, 93-106.

Bioleaching of Pyrite for Producing of Fe^{3+}

A. Zarrinpour [1], E. Darezereshki [2], M. Noaparast [3], Z. Shafaei [3], Z. Manafi [4]

1. M. Sc. of Mineral Processing, Mining Engineering Faculty, University of Tehran.
2. Instructor of Energy and Environmental Engineering Research Center, Shahid Bahonar University of Kerman.
3. Professor of Mining Engineering Faculty, University of Tehran.
4. M. Sc. of Biohydrometallurgy, Research & Development Division, Sarcheshmeh Copper Complex.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 September 2010
Received in revised form 2 March 2011
Accepted 18 May 2011

Key words:

Pyrite
Bioleaching
Ferric Ion
Ferrous Ion
Iron Recovery

ABSTRACT

Ferric iron works as an oxidizing agent of copper sulfide particularly for chalcopyrite and by adding ferric iron with certain concentration, leaching rates of chalcopyrite could be increased. Using ferric iron is costly. In this study, the possibility of production of ferric iron from pyrite by mesophile bacteria are investigated. In this regard, using mesophile bacteria, bioleaching of an index sample of pyrite of Sarcheshmeh copper mine was evaluated and impact of pH, various media (9K, 0.9K and Norris) and the pulp density was investigated. The result showed that maximum recovery of iron was obtained at, pH=1.6, medium 9k and pulp density 5, was 62.6 percent with the highest production of ferric ions (Fe^{3+}).

All right reserved.

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.