

بهینه‌سازی بیولیچینگ مس از کنسانتره کالکوپیریتی با استفاده از کشت مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل

علی احمدی^{۱،۲}، مهین شفیعی^{۲،۳*}، زهرا منافی^۴، محمد رنجبر^{۲،۵}

۱. دانشجوی دکتری مهندسی معدن و عضو انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان
۲. پژوهشکده صنایع معدنی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
۳. استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان (m.Schaffie@mail.uk.ac.ir)*
۴. کارشناس ارشد بیوهیدرو متالورژی، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی مس ایران
۵. استاد مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی مس سرچشمه با استفاده از کشت مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل اکسید کننده آهن و سولفور است. آزمایشات با استفاده از یک طرح آزمایشی فاکتوریل کامل با لحاظ نمودن تأثیر پارامترهای دما، pH اولیه محیط، نوع محیط کشت و یون نقره بر بازیابی‌های مس و آهن و همچنین تعداد باکتریها طراحی شدند. در این راستا از دو انکوباتور شیکردار در دور همزدن ۱۵۰ rpm استفاده و آزمایشات با دانسیته پالپ ۱۰ درصد (وزنی به حجمی) برای مدت ۳۰ روز انجام شدند. با استفاده از روش آنالیز واریانس با نرم افزار Design Expert، مدلهایی بین پارامترهای مورد بررسی و متغیرهای پاسخ توصیف گردید و برای پیش‌بینی شرایط بهینه به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان بازیابی مس تحت شرایط بهینه (دمای ۵۰°C، pH اولیه ۱/۸، محیط کشت Norris و حضور کاتالیزور نقره به میزان ۳۰ mg/L حاصل می‌شود.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

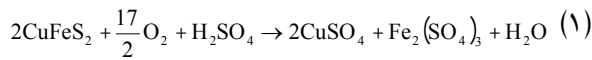
دریافت ۱۰ خرداد ۱۳۸۸
دریافت پس از اصلاحات ۴ اسفند ۱۳۸۸
پذیرش نهایی ۱۵ اردیبهشت ۱۳۸۹

کلمات کلیدی:

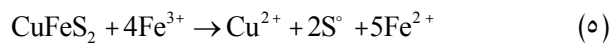
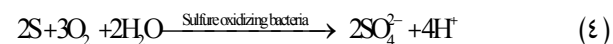
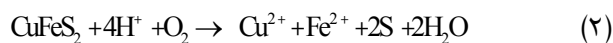
بیولیچینگ
ترموفیل معتدل
کنسانتره کالکوپیریتی
بهینه‌سازی

۱- مقدمه

ابتدا تماس بین باکتری و سطح کالکوپیریت با مکانیسمهای خاصی برقرار می‌شود، سپس با استفاده از آنزیمهای ترشح شده از جدار باکتریها، کالکوپیریت به سولفات مس اکسایش می‌یابد [۱۷-۱۳].



مکانیسم غیرمستقیم بیولیچینگ سولفیدهای فلزی از دو مسیر تیوسولفات و پلی‌سولفید انجام می‌شود [۱۸]. بیولیچینگ غیر مستقیم بعضی از کانیها مانند کالکوپیریت، گالن و اسفالریت از طریق مسیر پلی‌سولفید یعنی با استفاده از عمل اکسایشی آهن فریک و حمله پروتون صورت می‌گیرد و به گونه‌ای است که آهن فرو آزاد شده از لیچینگ شیمیایی، توسط باکتریها به آهن فریک که یک عامل اکسند قوی برای کانیهای سولفیدی است تبدیل می‌گردد (واکنش‌های ۲ تا ۵) [۱۳-۱۵، ۱۸].

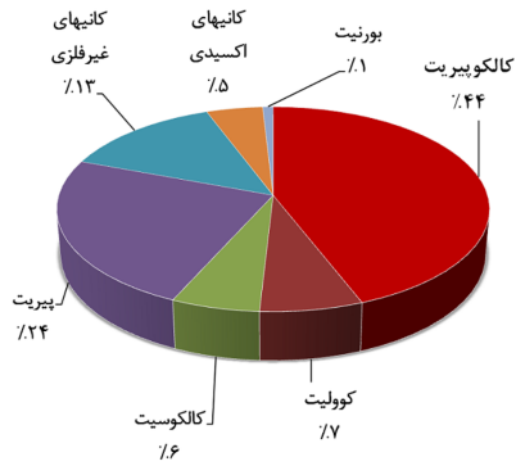


فرآیند بیولیچینگ توانایی خود را در مقیاس تجاری برای اکسیداسیون پیریت‌های طلا دار و سولفیدهای ثانویه مس، در دماهای محیط و متوسط تا 50°C نشان داده است. اما علیرغم تلاشهای فراوان، این روش هنوز برای کنسانتره‌های کالکوپیریتی به مرحله صنعتی نرسیده است [۳۷]. مهمترین مسأله در دستیابی به این هدف، سرعت پائین انحلال مس بدلیل رسوب محصول واکنش جامد روی سطح کانی، اعلام شده است. این لایه به عنوان یک سد برای دیفوزن یونها و الکترون عمل می‌کند و از تماس محلول لیچینگ با کالکوپیریت واکنش نداده جلوگیری می‌نماید [۲۰-۲۲]. هر چند که به منظور شناسایی طبیعت این لایه بازدارنده و شرایط تشکیل آن، مطالعات زیادی انجام شده است، اما در حال حاضر این پدیده، مهمترین موضوع در مطالعات لیچینگ کالکوپیریت

به دلیل خصوصیات ساختاری، کالکوپیریت در بین کانیهای مس‌دار، سرسخت‌ترین کانی در فرآیندهای لیچینگ شیمیایی و باکتریایی است [۱-۳]. در حال حاضر برای بازیابی مس از منابع سولفیدی کالکوپیریت‌دار، از روش شناور سازی برای تهیه کنسانتره مربوطه و سپس ذوب و پالایش برای تولید مس فلزی، استفاده می‌شود. بدلیل مشکلات زیست محیطی، اقتصادی و فنی روشهای پیرومتالورژیکی در چند دهه اخیر، تلاش قابل توجهی برای استفاده از روشهای هیدرومتالورژیکی برای استخراج فلزات غیر آهنی بویژه مس شروع شده است. با توجه به سرعت پائین انحلال مس از کنسانتره های کالکوپیریتی، تحقیقات متعددی برای درک فرآیند و افزایش سرعت انحلال این نوع کنسانتره‌ها انجام شده است. در این راستا استفاده از انواع مختلف میکروارگانیسیمهای اسیدوفیل اکسید کننده آهن و سولفور در شرایط مختلف، بیشترین بخش تحقیقات اخیر را به خود اختصاص داده است.

در فرآیند بیولیچینگ، از میکروارگانیسیمهای اکسید کننده آهن و سولفور، برای استخراج فلزات از مواد معدنی سولفیدی، استفاده می‌شود. این میکروارگانیسیمها که کمولیتواتوتروف هستند قادرند با تثبیت دی اکسید کربن از اتمسفر در یک محدوده حرارتی خاص به طور اتوتروف رشد نمایند و توانایی خوبی برای سازگاری با محیط دارند. دامنه دمای کاربردی باکتریهای مزوفیل 40°C - 55°C ، باکتریهای ترموفیل معتدل 50°C - 60°C و ترموفیل مطلق 85°C - 100°C است [۴، ۵]. تحقیقات نشان داده است که استفاده از ترکیب باکتریها موجب افزایش کارایی بیولیچینگ نسبت به محیطهای با یک نوع باکتری می‌شود [۶-۱۰]. از باکتریهای ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق برای انحلال کانیهای سولفیدی مقاوم مانند کالکوپیریت استفاده می‌شود [۱۱، ۱۲].

انحلال کالکوپیریت توسط میکروارگانیسیمها با دو مکانیسم مستقیم و غیر مستقیم انجام می‌شود. در مکانیسم مستقیم که با واکنش ۱ نشان داده شده است،



شکل (۱): آنالیز مینرالوژی نمونه کنسانتره مس.

برای انجام آزمایشات، ابتدا باکتریها تا دانسیته پالپ ۱۰ درصد (w/v) با کنسانتره مس در انکوباتور شیکر سازگار گردیدند. سپس آزمایشهای بهینه‌سازی در دانسیته پالپ ۱۰ درصد (w/v) با میزان تلقیح ۲۰ درصد (v/v) و سطوح آزمایشی مورد نظر به مدت ۳۰ روز در دو انکوباتور شیکردار و در دور هم‌زدن ۱۵۰ rpm انجام شدند. روزانه ORP بر حسب الکتروود Ag/AgCl و pH ارلنها ثبت و در صورت نیاز pH با استفاده از اسید سولفوریک (درجه آزمایشگاهی) تنظیم و همچنین میزان تبخیر نمونه‌ها با افزایش آب مقطر جبران گردید.

جدول (۲): ترکیب محیط‌های کشت (بر حسب گرم برلیتر)

Composition Medium	Ca(NO ₃) ₂ .H ₂ O	KCL	K ₂ HPO ₄	MgSO ₄ .7H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄
9K	0.014	0.1	0.63	0.5	3
Norris	-	-	0.4	0.5	0.4

ترکیب محیط‌های کشت در جدول (۲) ارائه شده است. از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی (مدل Varian 220) برای اندازه‌گیری غلظت‌های مس و آهن کلی در محلولها و از میکروسکوپ نوری (مدل Zeiss، آلمان) برای شمارش باکتریها استفاده گردید.

در این تحقیق از یک طرح فاکتوریل کامل دو سطحی (۲^۴) که شامل ۱۶ آزمایش بود استفاده گردید. با بررسی نتایج تحقیقات مختلف، فاکتورهای مهم و محدوده معمول

می‌باشد. نظریه‌های مختلف، غیر فعال شدن کالکوپیریت را ناشی از تشکیل لایه سولفوری [۲۳]، سولفید ناقص فلزی شبیه کالکوپیریت [۲۶-۲۴]، پلی سولفید شبیه Cu_xS_y [۲۷]، سطح مشترک جامد-الکترولیت [۳]، یا رسوب ترکیبات آهن‌دار مانند جاروسیت [۲۵، ۲۸-۳۰] دانسته‌اند.

در این تحقیق با هدف بهینه‌سازی بیولیچینگ مس از کنسانتره‌های کالکوپیریتی با استفاده از مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل و طراحی آزمایشات به کمک نرم افزار Design Expert، نقش پارامترهای مهمی مانند دما، pH، محیط کشت و کاتالیزور نقره بر بازیابی مس، آهن و رشد باکتریها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روشها

در این تحقیق از کنسانتره کارخانه تغلیظ مس سرچشمه به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. آنالیزهای XRF و مینرالوژی نمونه شاخص در جدول (۱) و شکل (۱) ارائه شده است. آنالیز دانه‌بندی با سرند و سیکلوسایزر نشان داد که d₈₀ (۸۰ درصد عبوری) نمونه در حدود ۷۵ میکرون است.

جدول (۱): آنالیز XRF کنسانتره مس

Composition	Pb	Zn	S	Fe	Cu
Grade(%)	0.26	0.96	15.5	24.59	27.73
Composition	L.O.I	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mo
Grade(%)	17.44	0.37	3.29	5.61	0.82

از باکتریهای ترموفیل معتدل که شامل مخلوطی از باکتریهای لپتوسپریلیوم فروکسیدانس، باسیلوسها و سولفولوبوسها هستند و توسط شرکت Mintek آفریقای جنوبی جداسازی شده‌اند استفاده گردید.

جدول (۳): فاکتورهای اصلی و سطوح مورد بررسی

Parameter	A	B	C	D
	Tem(°C)	PH	Medium	Ag(mg/L)
Low (-)	44	1.2	Norris	0
High (+)	50	1.8	9 K	30

آنها در بیولیچینگ کنسانتره مس با باکتریهای ترموفیل معتدل شناسایی شدند. سطوح انتخابی پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: دما، ۴۴ و ۵۰°C؛ pH، ۱/۲ و ۱/۸؛ محیط کشت، Norris و ۹K؛ غلظت نقره ۰ و ۳۰ mg/L. از روش آنالیز واریانس (ANOVA) برای بررسی میزان تأثیر فاکتورهای اصلی و تأثیرات متقابل، بر متغیرهای پاسخ (بازیابی مس، بازیابی آهن و تعداد باکتریها) استفاده گردید (جدول ۳ و ۴).

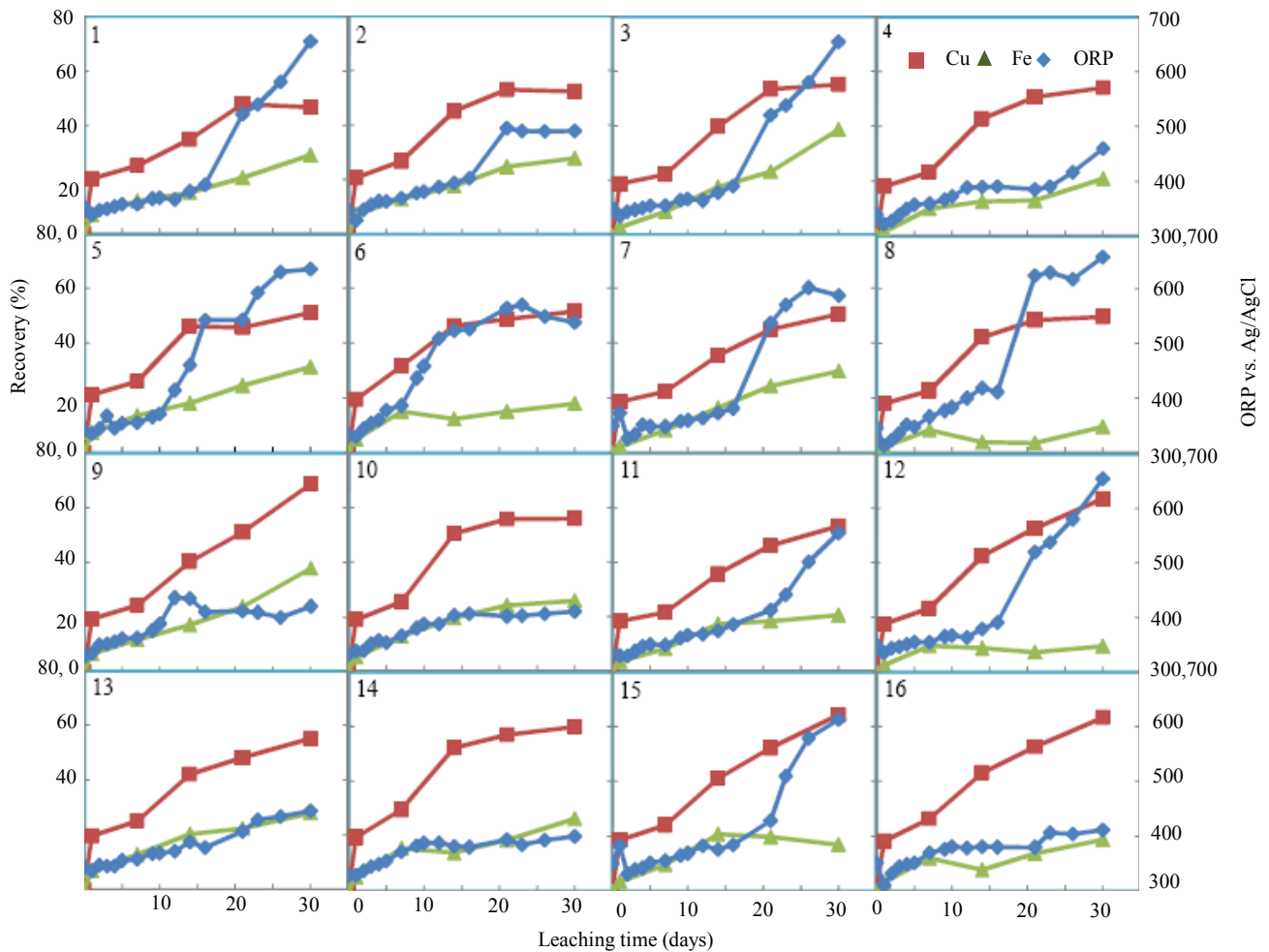
جدول (۴): طرح آزمایش ۲^۴ و پاسخها در آزمایشات بیولیچینگ.

Run No.	A Temperature (°C)	B pH	C Nutrient medium	D Silver ion (mg/L)	Response variables		
					Copper recovery %	Iron recovery %	Cells number (×10 ⁷)
1	-	-	-	-	46.57	29.01	32
2	+	-	-	-	52.28	27.91	25
3	-	+	-	-	55.23	38.82	29
4	+	+	-	-	43.8	20.97	48
5	-	-	+	-	51.16	31.29	20
6	+	-	+	-	51.64	17.97	8
7	-	+	+	-	50.67	29.77	56
8	+	+	+	-	53.77	9.50	32
9	-	-	-	+	68.71	37.89	32
10	+	-	-	+	56.01	25.88	2.8
11	-	+	-	+	53.36	20.76	32
12	+	+	-	+	63.48	9.51	1.2
13	-	-	+	+	55.12	27.99	52
14	+	-	+	+	59.97	26.43	2.4
15	-	+	+	+	64.27	16.91	56
16	+	+	+	+	63.37	18.86	28

نشان می‌دهد که بالاترین بازیابی مس در آزمایش ۹ در دمای ۴۴°C، pH ۱/۲، محیط کشت Norris و حضور ۳۰ mg/L نقره حاصل می‌شود. دانستن اهمیتی که یک فاکتور بر متغیر پاسخ دارد موضوع مهمی در بهینه‌سازی و کنترل هزینه است. فاکتورهای بارز باید در مقدار بهینه و فاکتورهای غیر بارز باید در مقداری که کمترین هزینه را بر سیستم تحمیل می‌نمایند تنظیم شوند. در این بخش، معناداری هر فاکتور و تأثیرات متقابل بین فاکتورهای مختلف که با استفاده از طراحی آماری آزمایشها با یک طرح آزمایشی ۲^۴ ارزیابی شده‌اند، بررسی می‌گردد.

۳- ارائه و تحلیل نتایج

برای شرایط آزمایشی مندرج در جدول (۴)، تغییرات بازیابی مس، آهن و پتانسیل اکسیداسیون احیاء محیط در طول دوره ۳۰ روزه آزمایشات بیولیچینگ در شکل (۲) آمده است. با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert مدل‌های رگرسیون چند جمله‌ای مرتبه ۱، برای پیش‌بینی مقادیر مس، آهن و تعداد باکتریها بدست آمدند (روابط ۶ تا ۱۰). مشخصات آماری مجموع مربعات، درجه آزادی، مربع حسابی و مقادیر F و P برای مدل‌های ارائه شده بازیابی مس و آهن و همچنین تعداد باکتریها در پالپ در جدول (۴) آمده است. شکل (۳)



شکل (۲): بازیابی مس، آهن و پتانسیل اکسیداسیون-احیای محیط نسبت به زمان در حین بیولیچینگ در شرایط آزمایشی جدول ۴

جدول (۵): مدل‌های بدست آمده و مشخصات آماری آنها (A: دما (°C); B: pH اولیه; C: نوع محیط کشت; D: غلظت یون نقره (mg/L))

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	Prob > F (P Value)
$Cu \text{ Recovery } (\%)(14 \text{ days}) = 41.93 + 2.45 \times A - 1.56 \times B + 0.48 \times C + 0.29 \times D - 1.33 \times A \times C$	(۶)	167.92	5	33.58	3.56	0.0415
$Fe \text{ Recovery } (\%)(14 \text{ days}) = 15.03 - 2.89 \times A - 1.84 \times B - 0.81 \times C + 0.74 \times D - 2.03 \times A \times B - 1.81 \times A \times C$	(۷)	325.01	6	54.17	19.02	0.0001
$Cu \text{ Recovery } (\%)(30 \text{ days}) = 55.99 - 0.35 \times A + 0.80 \times B + 0.24 \times C + 4.55 \times D$	(۸)	344.52	4	86.13	4.02	0.0300
$Fe \text{ Recovery } (\%)(30 \text{ days}) = 24.34 - 4.71 \times A - 3.70 \times B - 2 \times C - 1.31 \times D - 1.21 \times A \times B + 1.85 \times A \times D - 2.81 \times B \times D + 1.52 \times C \times D$	(۹)	908.81	8	113.60	3.85	0.0462
$Number \text{ of } Cells \text{ (Cell/mL)}(30 \text{ days}) = 29.70 - 8.93 \times A + 7.93 \times B + 2.10 \times C - 1.55 \times D + 3.30 \times A \times B - 5.28 \times A \times C - 5.92 \times A \times D + 3.27 \times B \times C - 2.08 \times B \times D + 4.35 \times C \times D$	(۱۰)	4112.78	10	411.28	7.41	0.0196

۳-۱- تغییرات پتانسیل اکسیداسیون - احیای

محیط

پتانسیل اکسیداسیون - احیا (ORP)، معیار تمایل محلول برای گرفتن و دادن الکترون است. رابطه ترمودینامیکی پتانسیل، با ترکیب محلول، برای نیم واکنش $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ توسط معادله نرنست بیان می‌شود [۳۱، ۳۲]:

$$E_H = E_H^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \right) = E_H^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \quad (11)$$

که a_i فعالیت گونه شیمیایی i ، $[i]$ مولاریته گونه شیمیایی i ، R ثابت گازها، T دمای مطلق، F ثابت فاراده، E_H° و E_H' به ترتیب پتانسیل ردوکس استاندارد و پتانسیل جفت ردوکس Fe^{3+}/Fe^{2+} است. مقدار E_H° ، 0.771 ولت و مقدار E_H' در $0.8 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ، دمای 298 K و 1 atm در حدود 0.7 ولت بر حسب الکترواستاندارد هیدروژن (SHE) است.

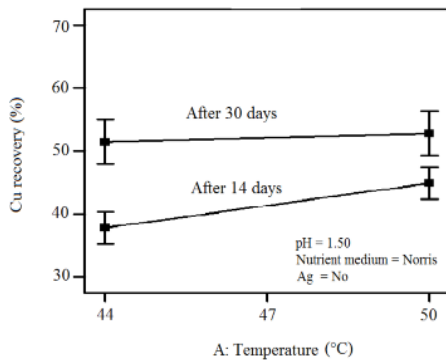
شکل (۲) نشان می‌دهد که پتانسیل اکسیداسیون - احیای محیط از حدود 300 میلی ولت تا بعضاً حدود 700 میلی ولت (بر حسب الکترواستاندارد Ag/AgCl) افزایش می‌یابد. این افزایش، ناشی از اکسایش یونهای فرو به فریک توسط باکتریها است. در بعضی از موارد مخصوصاً آزمایشهایی که از کاتالیزور نقره استفاده شده است، پتانسیل محیط به کندی افزایش می‌یابد که ناشی از تأثیر منفی نقره بر توانایی اکسایش یونهای فرو بوسیله باکتریها است. مطالعات مختلف نشان داده است که غلظت بالاتر از 0.1 تا 0.05 مولار یونهای فریک در سیستمهای سولفات، موجب غیر فعال شدن سطح کالکوپیریت می‌شود [۳۳-۳۵]. علاوه بر آن، افزایش غلظت یونهای فریک موجب کاهش فعالیت باکتریهای بیولیچینگ نیز می‌گردد [۳۶]. Hiroyoshi و همکارانش [۳۷] نشان دادند که در دامنه محدودی از پتانسیل (حدود 400 mV بر حسب Ag/AgCl)، نرخ انحلال مس از کالکوپیریت بیشتر است.

۳-۲- تأثیر دما

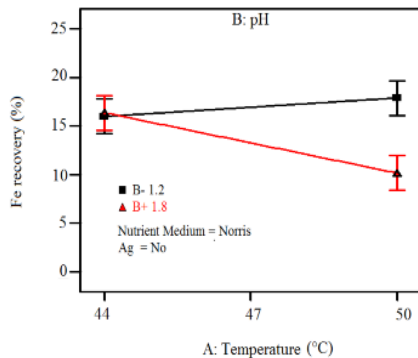
تأثیر دما بر بازیابی مس و آهن در سطوح مختلف pH و محیط کشت در شکلهای (۳ تا ۵) آمده است. شکل (۳) نشان می‌دهد که در دوره چهارده روزه، با افزایش دما از 44 به 50 درجه، بازیابی مس به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، اما با افزایش زمان لیچینگ به 30 روز، تغییر دما، تأثیر بارزی بر بازیابی مس ندارد. علاوه بر آن در شکلهای (۴) و (۵)، تأثیر دما بر بازیابی آهن در سطوح مختلف pH و محیط کشت آمده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش دما به 50°C و pH به $1/8$ ، بازیابی آهن به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد این در حالی است که افزایش دما در pH پایین تأثیر کمتری بر بازیابی آهن دارد. قابل ذکر است که کاهش بازیابی آهن به دلیل رسوب بخشی از آهن محلول است و بیانگر تشکیل جاروسیت است. یافته‌های Crundwell [۳۸] نشان داد که مرحله اول در حلالیت کالکوپیریت شکستن پیوند Fe-S و مرحله دوم شکستن پیوند Cu-S است.

شکل (۵) نشان می‌دهد که افزایش دما و pH در محیط کشت 9 K منجر به بیشترین کاهش بازیابی آهن می‌گردد. این موضوع نشان می‌دهد که افزایش میزان نمکهای معدنی، دما و pH منجر به افزایش رسوبات آهنی می‌گردد. علاوه بر آن، در زمان زیاد لیچینگ، بالا بودن پتانسیل اکسیداسیون - احیای محیط (غلظت بالای یونهای فریک) و دما دو عامل مساعد در تشکیل جاروسیت هستند. این توجیه با کاهش چشمگیر بازیابی آهن در زمان زیاد و دمای بالا تأیید می‌گردد. تأثیر افزایش دما در pH بالا، قابل مشاهده‌تر است به طوری که در دمای بالا، با افزایش pH، بازیابی آهن کاهش می‌یابد (شکل ۶) که حاکی از افزایش نرخ تشکیل رسوبات جاروسیت است.

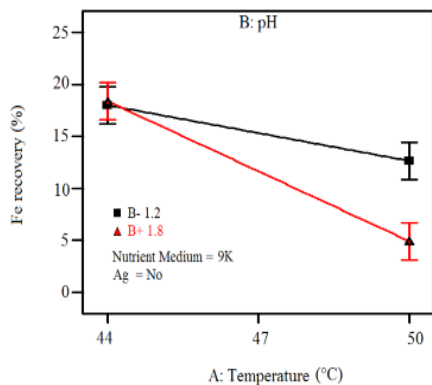
دما نقش مهمی بر فعالیت و رشد باکتریها دارد و آنها در یک محدوده معینی از دما، قادر به رشد و اکسایش سولفیدها هستند [۳۹]. دمای بهینه برای اکسیداسیون آهن فرو و سولفید برای ترموفیل‌های معتدل حدود $40-55^\circ\text{C}$ است. در دماهای پایین‌تر از دمای بهینه،



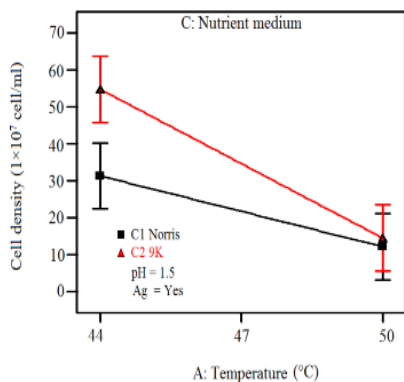
شکل (۳): تأثیر دما بر بازیابی مس در دوره‌های ۱۴ و ۳۰ روزه



شکل (۴): تأثیر متقابل دما و pH بر بازیابی آهن در دوره ۱۴ روزه و محیط کشت Norris



شکل (۵): تأثیر متقابل دما و pH بر بازیابی آهن در دوره ۱۴ روزه و محیط کشت 9K

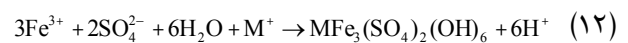


شکل (۶): تأثیر دما بر تعداد باکتریها در محیط کشت‌های مختلف و حضور یون نقره (دوره ۳۰ روزه).

میکروارگانیسما غیر فعال می‌گردند ولی در دماهای بالاتر از آن محدوده، از بین می‌روند [۵،۴۰].

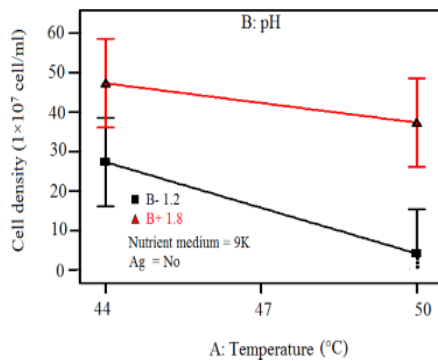
شکل (۶) نشان می‌دهد که افزایش دما در محیط کشت ۹K، منجر به کاهش تعداد باکتریها می‌گردد در حالی‌که در حضور نقره، افزایش دما در هر دو نوع محیط کشت موجب کاهش تعداد باکتریها می‌گردد. کاهش تعداد باکتریها در این شرایط به دلیل تشکیل رسوب جاروسیت و رسوب عناصر ضروری برای رشد باکتریها است.

تحت شرایط pH بالا و غلظت بالای یونهای فریک ترکیبات هیدروکسیدی آهن که عمومی‌ترین آنها جاروسیت است طبق رابطه زیر، رسوب می‌کند [۴۱،۴۲].



که در آن M می‌تواند K⁺، Na⁺ یا NH₄⁺ باشد. پی آمد آنی این رسوب، کاهش یونهای فریک برای اکسیداسیون کالکوپریت است. نتایج مطالعات اخیر انحلال کالکوپریت، نشان داده، در حالی‌که تشکیل سریع سولفید ناقص مس یا دی سولفید، نقش کلیدی در مکانیسم لیچینگ دارد، واکنشهای حد واسط تیوسولفات و یون فریک در مجاورت سطح کالکوپریت منجر به تشکیل یک فاز سولفات فریک می‌گردد. تصور می‌شود که این فاز، قبل از ته نشست جاروسیت روی سطح سولفید تشکیل می‌گردد و قویاً به سطح کالکوپریت می‌چسبد به طوری که حذف کامل آن با احیای بیولوژیکی غیر ممکن می‌گردد و در نتیجه آن، سد فیزیکی قوی بوجود می‌آید که از تماس میکروبوها به سطح جلوگیری و دیفوژن یونهای فریک به سطح سولفید و محصولات واکنش از سطح کانی را متوقف می‌کند [۴۲]. Cordoba و همکارانش [۴۳] در تحقیقی بیان کردند که با وجود تأثیر مثبت باکتریها در تولید Fe³⁺، افزایش غلظت این یون موجب ناپایداری شیمیایی در سیستم می‌شود که منجر به تشکیل رسوب یونهای فریک به صورت جاروسیت می‌گردد. آنها پیشنهاد دادند که برای جلوگیری از هسته زایی و رشد جاروسیت روی سطح ذرات کالکوپریت، غلظت آهن نباید از حدی بیشتر باشد.

۳-۳- تأثیر pH



شکل (۸): تأثیر متقابل pH و دما بر تعداد باکتریها در دوره ۳۰ روزه

۳-۴- تأثیر نوع محیط کشت

میکروارگانیس‌های مورد استفاده در استخراج فلزات نیازمند مواد غذایی برای متابولیسم و بیوسنتزشان هستند. ترکیبات آمونیوم، فسفات، سولفات و عنصر منیزیم جهت رشد و فعالیت باکتریها مورد نیاز است [۲۲، ۴۰، ۴۴]. نتایج نشان داد که تغییر محیط کشت از Norris به ۹K در دامنه دمایی ۴۴ تا ۵۰°C تأثیر بارزی بر بازیابی مس ندارد. از طرفی، شکل‌های (۴) و (۵) نشان می‌دهند که افزایش دما در محیط کشت ۹K، بازیابی آهن را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد اما این افزایش، در محیط کشت Norris تأثیر بارزی بر بازیابی آهن ندارد، دلیل این کاهش، مناسب‌تر بودن شرایط تشکیل رسوبات جاروسیتی و حذف آهن از محلول در نتیجه افزایش میزان نمک‌های معدنی و دما است. با در نظر گرفتن هزینه بسیار کمتر محیط کشت Norris نسبت به ۹K و بارز نبودن تأثیر آن بر متغیر هدف (بازیابی مس)، استفاده از محیط کشت Norris در بیولیچینگ کنسانتره مس با باکتریهای ترموفیل معتدل به مراتب مناسب‌تر است.

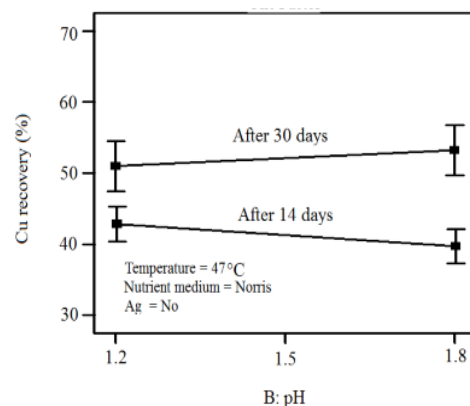
۳-۵- تأثیر نقره

یکی از راهکارهای افزایش حلالیت کالکوپیریت، استفاده از نقش کاتالیزوری بعضی از یونهای فلزی مانند نقره است.

شکل (۹) نشان می‌دهد که در زمان کمتر (روز ۱۴)،

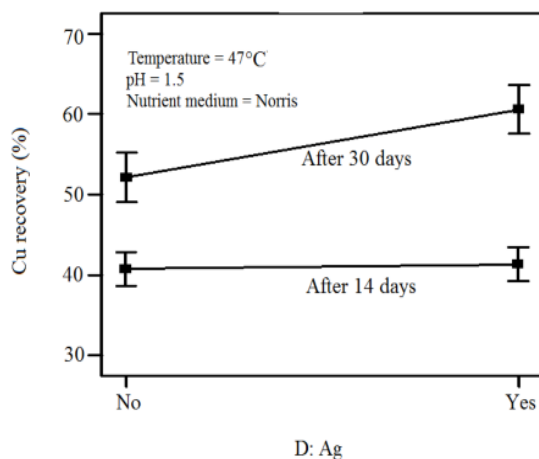
تنظیم pH مناسب، شرط لازم برای رشد خوب باکتریها و حلالیت فلزات در فرآیند بیولیچینگ است. همه میکروارگانیس‌های مهم در بیولیچینگ اسید دوست هستند و pH بهینه آنها در دامنه ۱ تا ۲/۵ است [۱۹]. کنترل pH برای جلوگیری از هیدرولیز و رسوب نمک‌های فریک که منجر به تشکیل جاروسیت می‌شوند یک فاکتور بحرانی است و تحقیقات نشان داده است که در pH بالاتر از ۲/۵ رسوبات جاروسیتی از انحلال کالکوپیریت جلوگیری می‌نمایند.

تأثیر pH اولیه بر بازیابی مس در شکل (۷) آمده است. مشاهده می‌شود که در هر دو دوره ۱۴ و ۳۰ روزه افزایش pH محیط تأثیر بارزی بر بازیابی مس ندارد. لازم به ذکر است که در روزهای اول pH محیط به تدریج افزایش می‌یابد اما با گذشت زمان و شروع فعالیت باکتریهای اکسید کننده سولفور و اتمام واکنش‌های مصرف کننده اسید، بتدریج مقدار آن کاهش می‌یابد. کاهش pH محیط ممکن است به حدی برسد که برای خود باکتریها هم مضر باشد و تأثیر سوئی بر پروتئین‌های زنجیره انتقال الکترون گذارد [۴۰، ۱۹]. تأثیر منفی pH پایین، بر فعالیت باکتریها و و تأثیر مثبت آن بر افزایش حلالیت شیمیایی کانیها ممکن است همدیگر را خنثی کنند. این موضوع در شکل (۸) تأیید می‌شود به طوری که مشاهده می‌شود افزایش pH در محیط کشت ۹K موجب افزایش تعداد باکتریها می‌گردد.

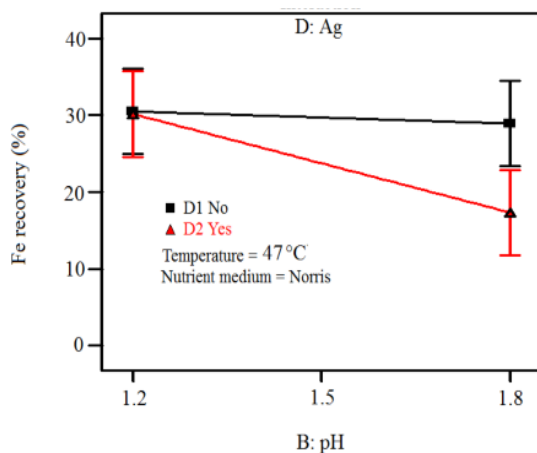


شکل (۷): تأثیر pH بر بازیابی مس در دوره‌های ۱۴ و ۳۰ روزه

کالکوپیریت، به طرز قابل توجهی افزایش یابد. این محققان بیان کردند که افزایش نقره در غیاب باکتریها تأثیر کمی بر افزایش حلالیت کالکوپیریت دارد. Juarez و همکارانش [۴۸] نشان دادند که یونهای نقره در سیستم های بیولیچینگ (مزوفیل) باعث افزایش جریانهای آندی و کاتدی می شوند و حضور این یونها موجب می شود که غیر فعال شدن کالکوپیریت به تعویق بیفتد. مشکل عمده نقره هزینه بر بودن آن می باشد و بازیابی آن نیز فرآیند را پیچیده تر می کند. Yuehua و همکارانش [۴۰] نشان دادند که می توان از کنسانتره های حاوی نقره به عنوان یک کاتالیزور ارزان و مؤثر در بیولیچینگ نمونه های کالکوپیریتی استفاده نمود.



شکل (۹): تأثیر نقره بر بازیابی مس در دوره های ۱۴ و ۳۰ روزه



شکل (۱۰): تأثیر متقابل افزایش نقره و pH بر بازیابی آهن در دوره ۳۰ روزه

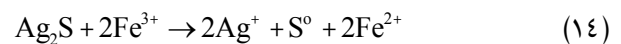
افزایش یون نقره تأثیر قابل توجهی بر افزایش بازیابی مس ندارد، اما در طولانی مدت (دوره ۳۰ روزه)، نقره بیشترین تأثیر را بر بازیابی مس دارد. نقش بارز یون نقره در ضریب بالای متغیر D در معادله (۳) نیز مشخص می گردد.

دلیل تأثیر کم افزایش نقره در روزهای اول، کاهش فعالیت باکتریها به دلیل سمیت ناشی از یونهای نقره است، با گذشت زمان، باکتریها با یونهای نقره سازگار می شوند و به دلیل نقش کاتالیزوری آن در حضور باکتریها، انحلال مس افزایش می یابد. با وجود این، همانطوری که در شکل (۱۱) مشاهده می گردد، افزایش یون نقره حتی در مدت زمان طولانی موجب کاهش تعداد باکتریها می گردد. از طرفی، شکل (۱۰) نشان می دهد که افزودن یون نقره در pH بالاتر موجب کاهش بازیابی آهن شده است این کاهش، به همسویی یونهای نقره و آهن و تشکیل جاروسیت نقره نسبت داده می شود.

بر طبق نظریه Miller و Portillo [۴۵] تشکیل لایه سولفید نقره (Ag_2S) روی سطح کالکوپیریت به عنوان کانالی برای انتقال الکترون تولید شده در جریان آندی عمل می کند و واکنش کاتدی را تسریع می بخشد و از غیر فعال شدن کانی جلوگیری می نماید. مکانیزم عملکرد کاتالیزوری نقره در حلالیت کالکوپیریت، مطابق با واکنشهای زیر است:



یونهای فریک Ag_2S را اکسید و مجدداً یونهای Ag^+ تولید می گردند:



نقش باکتریها تولید یونهای فریک و تسریع واکنش ۱۴ و همچنین حذف لایه بازدارنده سولفور است.

Hiroyoshi و همکارانش [۴۶] بیان کردند که Ag^+ موجب افزایش پتانسیل بحرانی و گسترده کردن دامنه پتانسیلی که در آن، استخراج مس افزایش می یابد، می شود. Ahonen و Tuovinen [۴۷] نشان دادند که در حضور باکتریها، افزایش نقره به صورت نمکهای نیترا ته یا سولفات ه موجب می شود که حلالیت مس از

استفاده از محیط کشت Norris در بیولیچینگ کنسانتره مس با باکتریهای ترموفیل معتدل به مراتب مناسبتر است.

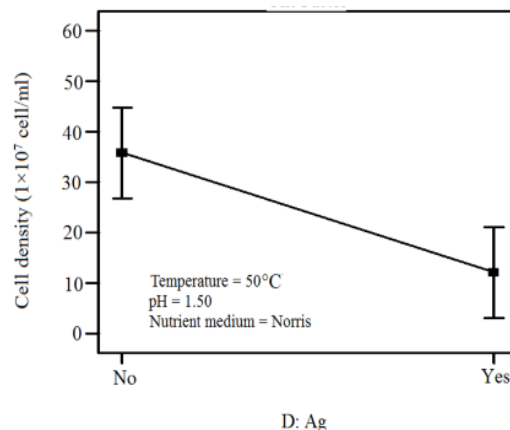
- در سطح پایین pH اولیه (۱/۲) و حضور یون نقره تعداد باکتریها به طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود فرض می‌دانند که از حمایت شرکت ملی صنایع مس ایران مخصوصاً بخش تحقیقات هیدرومتالورژی مجتمع مس سرچشمه، گروه فرآوری و بازیابی پژوهشکده صنایع معدنی و انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان تشکر نمایند.

مراجع

- [1] Habashi, F, (1978), "Chalcopyrite; its Chemistry and Metallurgy" *Mac-Graw Hill*.
- [2] Habashi, F, (2006), "Chalcopyrite: Bioleaching versus Pressure Hydrometallurgy" *International Conference of Metallurgy of the XXI Century, Almaty*.
- [3] Mc-Millan, R. S., Mackinnon, D. J. and DUTRIZAC, J. E, (1982), "Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite" *Journal of Applied Electrochemistry*, 12, 743-757.
- [4] Blazquez, M. L., Alvarez, A., Ballester, A., Gonzalez, F., Munoz, J.A, (1999), "Bioleaching Behaviour of Chalcopyrite in the Presence of Silver at 35⁰ and 68⁰C" *Biohydrometallurgy and environment, part A*, 127-137.
- [5] Pradhan, N., Nathsarma, K.C., Srinivasa Rao, K., Sukla, L.B., Mishra, B.K, (2008), "Heap bioleaching of chalcopyrite: A review" *Minerals Engineering*, 21, 355-365.
- [6] Qiu, M., Xiong, Sh., Zhang, W, Wang, G, (2005), "A Comparison of Bioleaching of Chalcopyrite using Pure Culture or a Mixed Culture" *Minerals Engineering*, 18, 987-990.
- [7] Fu, B., Zhou, H., Zhang, R., Qiu, G, (2008), "Bioleaching of chalcopyrite by pure



شکل (۱۱): تأثیر نقره بر تعداد باکتریها در دوره ۳۰ روزه

۴- جمع بندی

در این تحقیق نتایج حاصل از انجام آزمایشات فاکتوریل کامل ۴ عاملی، در راستای بهینه سازی بیولیچینگ مس از کنسانتره های کالکوپیریتی با استفاده از مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل با استفاده از روش آنالیز واریانس تحلیل و ارزیابی شد و یافته‌های زیر بدست آمد.

- نتایج و آنالیز داده‌ها نشان داد که شرایط بهینه برای دستیابی به بازیابی بالای مس دمای ۵۰°C، pH اولیه ۱/۸، محیط کشت Norris و حضور کاتالیزور نقره (۳۰ mg/L) است و در این شرایط بازیابی بدست آمده از مدل در حدود ۶۵٪ است. ضمن این‌که بیشترین بازیابی مس (۶۹٪) در آزمایش شماره ۹ در دمای ۴۴°C، pH ۱/۲، محیط کشت Norris و حضور mg/L نقره حاصل شد.

- مشاهده شد که در صورت سازگار نمودن باکتریها، افزودن کاتالیزور نقره، بیشترین تأثیر را بر بازیابی مس دارد.

- افزایش دما و pH در محیط کشت ۹K، منجر به کاهش شدید بازیابی آهن می‌گردد که حاکی از تشکیل رسوبات آهنی است.

- مشخص شد که تأثیر نوع محیط کشت در دامنه دمایی ۴۴ تا ۵۰°C بر بازیابی مس بارز نیست. با در نظر گرفتن هزینه بسیار کمتر محیط کشت Norris نسبت به ۹K و بارز نبودن تأثیر آن بر متغیر هدف (بازیابی مس)،

- Sulphide Minerals" *Hydrometallurgy*, 62, 67–70.
- [17] Ranjbar, M., Schaffie, M., Pazouki, M., Ghazi, R., Akbary, A., Zanddevakili, S., Seied Baghery, S.A., Manafi, Z., (2007), "Application Potential of Biohydrometallurgy in the Iranian Mining Industry" *Advanced Materials Research*, 20-21, 38-41.
- [18] Brierley, C.L., and Briggs, A.P., (2002), "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. 1540-1568.
- [19] Wang, Sh., (2005), "Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrates" *JOM*, 57-10 48-51.
- [20] Gomez, C., Figueroa, M., Munoz, j., Blfizquez, M.L., Ballester, A., (1996), "Electrochemistry of Chalcopyrite", *Hydrometallurgy*, 43, 331-344.
- [21] Rossi, G. (1990), "*Biohydrometallurgy*" McGraw-Hill, Hamburg, New York.
- [22] Dutrizac, J. E., (1989), "Elemental Sulfur Formation During the Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite" *Can. Metall. Q.*, 28, 337-344.
- [23] Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Peters, E., King, J.A., (1995), "Passivation of Chalcopyrite during Oxidative Leaching in Sulfate Media" *Hydrometallurgy*, 39, 25-48.
- [24] Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., (2000), "An Electrochemical Study of the Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions" *Hydrometallurgy*, 56, 145–155.
- [25] Price, D. W. and Warren, G. W., (1986), "The Influence of Silver Ion on the Electrochemical Response of Chalcopyrite and Other Mineral Sulfide Electrodes in Sulfuric Acid" *Hydrometallurgy*, 15, 303-324.
- [26] Parkera, A. J., Paul, R.L. and Power, G. P., (1981), "Electrochemistry of the Oxidative and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. and *Leptospirillum ferriphilum*" *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62, 109–115.
- [8] Qiu M., Xiong, Sh., Zhang, W, (2006), "Efficacy of Chalcopyrite Bioleaching using a Pure and a Mixed Bacterium" *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 13, 7-11.
- [9] Akcil, A, (2007) "Role and Contribution of Pure and Mixed Cultures of Mesophiles in Bioleaching of a Pyritic Chalcopyrite Concentrate" *Minerals Engineering*, 20, 310–318.
- [10] Hugues, P.D, (2002) "Continuous Bioleaching of Chalcopyrite using a Novel Extremely Thermophilic Mixed Culture" *Int. J. Miner. Process.*, 6, 107– 119.
- [11] Kinnunen, P. H.-M., Puhakka, J. A., (2004), "Characterization of Iron- and Sulphide Mineral-oxidizing Moderately Thermophilic Acidophilic Bacteria from an Indonesian Auto-heating Copper Mine Waste Heap and a Deep South African Gold Mine" *J Ind Microbiol Biotechnol*, 31, 409–414.
- [12] G. J. Olson · J. A. Brierley · C. L. Brierley, (2003), "Bioleaching review part B: Progress in Bioleaching: Applications of Microbial Processes by the Minerals Industries" *Appl Microbiol Biotechnol*, 63, 249–257.
- [13] Tributsch, H., (2001), "Direct Versus Indirect Bioleaching" *Hydrometallurgy*, 59, 177–185.
- [14] Suzuki, I., (2001), "Microbial leaching of metals from sulfide minerals" *Biotechnology Advances*, 19, 119-132.
- [15] Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., and Schippers, A., (2001), "Biochemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching", *Hydrometallurgy*, 59, 159-175.
- [16] Boon. M., (2001), "The Mechanism of 'Direct' and 'Indirect' Bacterial Oxidation of

Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, 209-217.

[36] Kawabe, Y., et al., (2003), "Inhibitory Effect of High Concentrations of Ferric Ions on the Activity of Acidithiobacillus ferrooxidans", *Bioscience and Bioengineering*, 96- 4, 375-379.

[37] Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., (2000), "A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching" *Hydrometallurgy*, 57, 31-38.

[38] Crunwell, F.K., (1988), "The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals" *Hydrometallurgy*, 21, 155-190.

[39] Acevedo, F., Gentina, J. C., (1989), "Process Engineering Aspects of the Bioleaching of Copper Ores", *Bioprocess Engineering*, 4, 223-229.

[40] Bosecker, K., (1997), "Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms" *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591-604.

[41] Daoud, J., Karamanov, D., (2006), "Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans" *Minerals Engineering*, 19, 960-967.

[42] Watling, H. R., (2006), "The Bioleaching of Sulphide Minerals with Emphasis on Copper Sulphides - A review" *Hydrometallurgy*, 84, 81-108.

[43] Cordoba, E. M., J.A. Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., (2007), "Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part IV: The Role of Redox Potential in the Presence of Mesophilic and Thermophilic Bacteria" *Hydrometallurgy*, Article in press.

[۴۴] وقار ر.، اولیازاده م.، وقار م.، (۱۳۷۹)، «فناوری میکروبی در متالورژی»، انتشارات دانشگاه صنایع و معادن، تهران.

[45] Ballester, A., Blázquez, L.M., Gonzalez, F., Muñoz, J.A., (2007), "*Catalytic Role of*

Leaching of Copper from Chalcopyrite" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 10, 305-316.

[27] Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F., (2000), "An Electrochemical Study of the Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions" *Hydrometallurgy*, 56, 145-155.

[28] Stott, M. B., (2000), "The Role of Iron-Hydroxy Precipitates in the Passivation of Chalcopyrite during Bioleaching" *Minerals Engineering*, 13 No. 10-1, 1117-1127.

[29] Sandstrom, A., Shchukarev, A., Paul, J., (2005), "XPS Characterisation of Chalcopyrite Chemically and Bio-leached at High and Low Redox Potential, Bioleaching of a Complex Sulphide Ore With Moderate Thermophilic and Extreme Thermophilic Microorganisms", *Mineral Engineering*, 18, 505-515.

[30] Elsherief, A. E., (2002), "The influence of cathodic reduction, Fe²⁺ and Cu²⁺ ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution" *Minerals Engineering*, 15, 215-223.

[31] Third, K.A., Cord-Ruwisch, R., Watling, H. R., (2002), "Control of the Redox Potential by Oxygen Limitation Improves Bacterial Leaching of Chalcopyrite" *Biotechnology and Bioengineering*, 78- 4, 433-441.

[32] Hiroyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., (2007), "Effects of Coexisting Metal Ions on the Redox Potential Dependence of Chalcopyrite Leaching in Sulfuric Acid Solutions" *Hydrometallurgy*, 87, 1-10.

[33] Dutrizac, J. E., (1982), "Ferric Ion Leaching of Chalcopyrites from Different Localities" *Metal. Trans. B*, 13, 303-309.

[34] Munoz, P. B. et al., (1979), "Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulfate Leaching of Chalcopyrite" *Metal. Trans. B*, 10B, 149-158.

[35] Howard, D. and Crundwell, F. K., (1999), "A Kinetic Study of the Leaching of Chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus*"

Microbiological Leaching of Finely Ground Chalcopyrite containing Ore Materials in Shake Flasks” *Hydrometallurgy*, 24, 219-236.

[48] López-Juárez, A., Gutiérrez-Arenas, N., Rivera-Santillán, R.E., (2006), “Electrochemical Behavior of Massive Chalcopyrite Bioleached Electrodes in Presence of Silver at 35 °C”, *Hydrometallurgy*, 83, 63–68.

Silver and Other Ions on the Mechanism of Chemical and Biological Leaching E.R. Donati and W. Sand (eds.), *Microbial Processing of Metal Sulfides*, 77–101, Springer.

[46] Hiroyoshi, N., Arai, M., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., (2002), “A New Reaction Model for the Catalytic Effect of Silver Ions on Chalcopyrite Leaching in Sulfuric Acid Solutions” *Hydrometallurgy*, 63, 257–267.

[47] Ahonen, L., Tuovinen, O. H., (1990), “Catalytic Effects of Silver in the

Optimization of Copper Concentrate Bioleaching by Mixed Moderate Thermophile Bacteria

Ali Ahmadi^{1,2}, Mahin Schaffie^{2,3}, Zahra Manafi⁴, Mohammad Ranjbar⁵

1. Ph.D student of Mining Engineering & Member of young researchers Society, Shahid Bahonar University of Kerman.

2. Mineral Industries Research Centre (MIRC), Shahid Bahonar University of Kerman

3. Assistant Professor of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

4. MSC, National Iranian Copper Industry Company, Sarcheshmeh.

5. Professor of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

ARTICLE INFO

Article history :

Received 31 May 2009

Received in revised form 23 Feb. 2010

Accepted 5 May 2010

Keywords:

Bioleaching
Moderate thermophile
Copper concentrate
Optimization

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the bioleaching of Sarcheshmeh chalcopyrite copper concentrate by mixed iron- and sulfur- oxidizing bacteria. Experiments were designed using a full factorial design program. The effects of temperature, pH, nutrient medium and silver ions on the iron and copper recovery from chalcopyrite concentrate as well as on the cell concentration were considered. The experiments were carried out at a pulp density of 10% (w/v) using shake flasks in incubator (150 rpm) for 30 days. Several models have been developed between the target variables and relevant parameters by means of variance analysis using the Design-Expert software. It was found that the maximum copper recovery can be achieved under the following optimum conditions: T= 50°C; initial pH= 1.8; nutrient medium= Norris; silver concentration, 30 mg/L.

All rights reserved.