Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 6, No. 2, pp. 31 to 44

نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره ششم، شماره ۲، سال ۱۳۹۳، صفحه ۳۱ تا ٤٤

بررسی بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی کانه مس مزرعه با استفاده از باکتری گرمادوست اسیدیانوس بریرلی در ظروف لرزان

محمد رضا صمد زاده یزدی[۱]، محمود عبداللهی[۱،*]، سید محمد موسوی[۳] و احمد خدادادی[۱]

۱. گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۱ دی ۹۲
دریافت پس از اصلاح: ۷ خرداد ۹۳
پذیرش نهایی: ۱۴ تیر ۹۳

کلمات کلیدی:
بیولیچینگ
کنسانتره کالکوپیریت
اسیدیانوس بریرلی

چکیده

در این تحقیق به بررسی بازیابی مس از کنسانتره کالکوپیریتی کانه مس مزرعه به وسیله بیولیچینگ با باکتری گرمادوست مطلق اسیدیانوس بریرلی پرداخته شد. سازگار سازی باکتری‌ها با کنسانتره کالکوپیریتی انجام شد. تأثیر pH اولیه بیولیچینگ بر بازیابی مس از کنسانتره مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای غلظت باکتری، غلظت مس، غلظت آهن، pH و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، اندازه گیری و بررسی شد و جامدهای باقی‌مانده از آزمایش‌ها مورد شناسایی با روش XRD قرار گرفت، که گوگرد عنصری و جاروسیت پتاسیم به عنوان محصول‌های اصلی بیولیچینگ شناسایی شدند. مشخص گردید که pH اولیه آزمایش تأثیر زیادی بر بازیابی مس دارد، به طوری که pH اولیه کم (۰/۹) باعث تأخیر در رشد باکتری‌ها و pH زیاد (۱/۵) باعث رسوب شدید جاروسیت شد. در نتیجه با انتخاب بهینه pH اولیه می‌توان توأم با فراهم آوردن شرایط لازم برای رشد باکتری‌ها، رسوب جاروسیت را به تأخیر انداخت. بررسی تأثیر درصد جامد نشان داد که افزایش آن تا ۷٪ ممانعتی برای رشد و فعالیت اکسایشی باکتری‌ها به وجود نمی‌آورد و محلولی با غلظت مس ۸ گرم بر لیتر بعد از ۶ روز حاصل گردید. در ادامه به بررسی مکانیزم‌های ارائه شده در تحقیق‌های گذشته برای بیولیچینگ با باکتری‌های دمای متوسط و دمای بالا پرداخته و با نتایج تحقیق حاضر مقایسه شد.

* عهده دار مکاتبات
minmabd@modares.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

فراوانی کالکوپیریت به عنوان منبع اصلی مس باعث شده است که استحصال مس از این کانی از اهمیت زیادی برخوردار باشد. روش معمول پیرو متالورژی برای استحصال مس از کنسانتره کالکوپیریت دارای هزینه زیاد و همچنین مشکلات زیست محیطی فراوان است. از طرفی لیچینگ کالکوپیریت در مقایسه با دیگر کانی‌های سولفیدی سخت‌تر است. اگر چه در ابتدای لیچینگ سرعت انحلال بالا می‌باشد ولی در ادامه سرعت بازیابی مس به شدت کاهش می‌یابد. این اتفاق به خاطر پدیده غیر فعال شدن[1] سطح کالکوپیریت است که در اثر پوشش سطح با یک لایه غیر قابل نفوذ رخ می‌دهد [۱].

تحقیقات زیادی برای شناسایی این لایه سطحی انجام شده است. در این تحقیقات جنس این لایه شامل گوگرد [۲]، ترکیبات پلی سولفید [۱] و یا جاروسیت [۳] ذکر شده است.

بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت در سال‌های گذشته توجه زیادی را در بین محققین به خود جلب کرده است تا شاید با این روش بتوان بر مشکلات لیچینگ این کانی غلبه کرد. مکانیزم‌های بیولیچینگ کالکوپیریت شامل انحلال مستقیم کالکوپیریت توسط باکتری‌های چسبیده روی سطح این کانی و یا انحلال غیر مستقیم توسط یون فریک تولید شده توسط باکتری‌ها می‌باشد. واکنش‌های حاکم در بیولیچینگ کالکوپیریت در منابع متعدد، به صورت زیر گزارش شده‌اند[۱،۳]:

$$CuFeS_2 + 4H^+ + O_2 \rightarrow Cu^{+2} + Fe^{+2} + 2S + 2H_2O \quad (۱)$$

$$CuFeS_2 + 4Fe^{+3} \rightarrow Cu^{+2} + 2S + 5Fe^{+2} \quad (۲)$$

$$4Fe^{+2} + 4H^+ + O_2 \xrightarrow{Bacteria} 4Fe^{+3} + 2H_2O \quad (۳)$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{Bacteria} 2SO_4^{-2} + 4H^+ \quad (۴)$$

$$3Fe^{+3} + 2SO_4^{-2} + 6H_2O + M^+ \rightarrow MFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \quad (۵)$$

$$(M^+ = K^+, H^+, NH_4^+)$$

بازیابی شیمیایی مس از واکنش ۱ بسیار کند است. بخشی از آهن حل شده از کنسانتره طی رابطه ۳ با اکسیداسیون توسط باکتری‌ها به یون فریک تبدیل می‌شود. یون فریک عامل اُکسنده اصلی در لیچینگ غیر مستقیم کالکوپیریت بر طبق رابطه ۲ است. گوگرد حاصل از لیچینگ کالکوپیریت نیز، می‌تواند توسط باکتری‌ها به سولفات اکسید شود (رابطه ۴). رابطه ۵ نحوه رسوب جاروسیت را نشان می‌دهد. در بیولیچینگ دما بالای کالکوپیریت رسوب جاروسیت از اهمیت زیادی برخوردار است. زیرا غلظت یون فریک و یون سولفات تحت فعالیت اکسایشی باکتری‌ها در محلول افزایش می‌یابد و کاتیون یک ظرفیتی مورد نیاز هم به مقدار کافی در ترکیب محیط کشت موجود است. همچنین دمای بالا رسوب جاروسیت را تسریع می‌بخشد.

اگر چه باکتری‌های دمای معتدل[2] چون *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*[3] به صورت گسترده در بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما تحقیقات نشان می‌دهد که این باکتری‌ها برای بیولیچینگ کالکوپیریت از سرعت انحلال کمی برخوردارند [۴]. در مقابل استفاده از باکتری‌هایی که توانایی فعالیت در دمای بالا را دارند برای بیولیچینگ کالکوپیریت مناسب‌تر هستند. *اسیدیانوس بریرلی*[4] یکی از باکتری‌های گرمادوست است که برای اولین بار در سال ۱۹۷۳ میلادی از چشمه‌های آب گرم پارک ملی یِلواستون[5] امریکا جداسازی شد [۵]. سرعت انحلال کالکوپیریت با این باکتری سریع‌تر از *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* است. مقایسه بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت با تیوباسیلوس فرواکسیدانس و اسیدیانوس بریرلی نشان داده است که بازیابی مس با *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* بعد از ۳۰ روز برابر ۲۰ درصد و با *اسیدیانوس بریرلی* بعد از ۱۰ روز برابر ۹۰ درصد بدست آمده است [۶]. در تحقیق دیگر انجام شده که ۱۱ نوع باکتری اسیددوست را برای لیچینگ کالکوپیریت مقایسه کرده است، باکتری بریرلی بهترین نتایج را نشان داده است [۷].

از نظر صنعتی نیز می‌توان به فرآیند BioCOP اشاره نمود. در این فرآیند برای تولید مس از کنسانتره کالکوپیریت، از بیولیچینگ با باکتری‌های گرمادوست استفاده می‌شود. کارخانه‌ای صنعتی که از این روش استفاده می‌کند از سال ۲۰۰۳ فعالیت خود را در شیلی برای تولید سالیانه ۲۰۰۰۰ تن مس، آغاز نموده است [۸]. بر طبق گزارش‌های موجود فرآیند BioCOP با مشکلاتی چون تأثیرهای منفی رسوب نمک‌های فریک بر بیولیچینگ مواجه می‌باشد [۹]. به طور کلی در مورد باکتری‌های گرمادوست هرچند دمای بالاتر مورد استفاده ممکن است به دمای بهینه رشد و فعالیت این باکتری‌ها نزدیکتر باشد و یا باعث افزایش نرخ واکنش‌های شیمیایی

[1] Passivation

[2] Mesophiles

[3] *Acidithiobacillus ferrooxidans*

[4] *Acidianus brierleyi*

[5] Yellowstone National Park

گردد، اما تسریع رسوب جاروسیت با افزایش دما (با توجه به محدودیت کاهش pH محلول برای رشد باکتری‌ها) تأثیر منفی بر بیولیچینگ کالکوپیریت خواهد داشت [۱۰]. بنابراین می‌توان گفت که بیولیچینگ کالکوپیریت با استفاده از باکتری‌های گرمادوست به چهار عامل اصلی وابسته است [۱۰]:

- نسبت غلظت یون فریک به یون فرو (ORP[1])
- pH محلول
- دما
- ظرفیت و تمایل باکتری‌های گرمادوست به اکسیداسیون گوگرد به جای یون فرو

این عوامل تأثیر متقابل زیادی را بر یکدیگر دارند. از دید صنعتی، در بیولیچینگ دما بالای کنسانتره کالکوپیریت دو پارامتر pH و درصد جامد از اهمیت خاصی برخوردارند.

pH محلول عامل تأثیر گذار و کنترل کننده در بیولیچینگ کالکوپیریت است. بیشتر باکتری‌های گرمادوست توانایی تحمل pH کمتر از ۱/۰ را ندارند. به خاطر دمای بالاتر مورد استفاده در این سیستم رسوب جاروسیت تسریع می‌شود. گزارش شده است که جلوگیری کامل از رسوب جاروسیت در بیولیچینگ کالکوپیریت با استفاده از این باکتری‌ها تقریباً غیر ممکن می‌باشد [۱۰].

ویلکائز و همکاران (۲۰۰۸) [۹] تأثیر pH را بر بیولیچینگ کالکوپیریت با استفاده از باکتری‌های گرمادوست بررسی کرده‌اند. در آزمایش‌های با pH اولیه ۱/۵ و ۲ رسوب شدید آهن اتفاق افتاد. سرعت بازیابی مس بدست آمده در pH اولیه ۱/۵ کمی بیش از آزمایش با pH اولیه ۲ بوده و به بازیابی کامل در ۱۲ روز رسید[۹].

یکی از مشکلات در بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی زمان زیاد مورد نیاز برای رسیدن به محلول حاوی مقادیر کافی مس برای مراحل بعدی چون فرایند الکترولیز می‌باشد. وقتی بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت در بیوراکتور مدنظر باشد، نرخ کند بازیابی مس، باعث افزایش حجم بیوراکتور مورد نیاز می‌شود. با افزایش درصد جامد در بیولیچینگ می‌توان با حجم کمتر بیوراکتور و در زمان کمتر، به محلولی با غلظت مناسب مس رسید [۱۱].

افزایش درصد جامد می‌تواند باعث افزایش تجمع یون‌ها در محلول شده که می‌تواند در رشد و فعالیت باکتری‌ها ممانعت ایجاد کند. گزارش‌هایی حاکی از تحمل بالاتر باکتری‌های گرمادوست در مقابل غلظت مس در محلول (تا ۳۵ گرم بر لیتر)، در مقایسه با باکتری‌های دمای معتدل (تا ۲۵ گرم بر لیتر) می‌باشد [۸].

همچنین افزایش درصد جامد باعث افزایش تنش وارده بر دیواره سلول‌ها شده و می‌تواند به مرگ آن‌ها منجر شود. این امر به خصوص در مورد باکتری‌های گرمادوست که از حساسیت بیشتری نسبت به باکتری‌های دمای معتدل برخوردارند، حائز اهمیت بیشتر است [۱۱]. باکتری‌های گرمادوست به دلیل نداشتن دیواره سلولی[2] (تنها غشای سلولی[3] دارند) تحمل کمتری در مقابل تنش‌های وارده دارند [۸].

با توجه به موارد ذکر شده می‌توان گفت که بدست آوردن شرایط بهینه‌ای از اسیدیته محلول و درصد جامد که بتواند باعث افزایش بازیابی مس و کاهش رسوب جاروسیت گردد می‌تواند در جهت استفاده صنعتی از این روش بسیار مفید باشد. از نگاه علمی نیز هرچند در تحقیقات ذکر شده به بررسی مکانیزم بیولیچینگ کالکوپیریت پرداخته شده است، اما بیشتر این تحقیقات در مورد باکتری‌های مزوفیل است که از نظر توانایی اکسیداسیون آهن و گوگرد با باکتری بریرلی تفاوت زیادی دارند و تنها در محدود منابعی فرضیاتی برای مکانیزم بیولیچینگ با اسیدیانوس بریرلی ارائه شده است. در این تحقیق سعی شده است تا علاوه بر بدست آوردن pH بهینه فرآیند بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت کانه مس مزرعه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش درصد جامد برای رسیدن به محلول‌های غنی از مس در زمان کوتاه‌تر، بررسی شود. همچنین با ارائه مکانیزم‌های ارائه شده برای بیولیچینگ با باکتری‌های دمای متوسط و دمای بالا و مقایسه آن‌ها با نتایج تحقیق حاضر، این موضوع مورد بحث بیشتر قرار گیرد.

۲- مواد، تجهیزات و روش انجام آزمایش‌ها

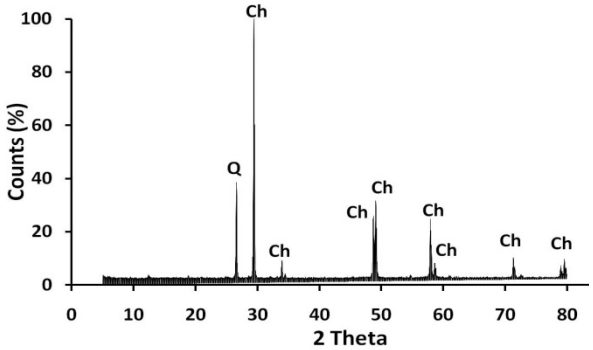
کانه سولفیدی مس از معدن مس مزرعه تهیه شد. این کانه در آزمایشگاه تحت جدایش مغناطیسی قرار گرفت تا مگنتیت موجود در نمونه حذف شود. در ادامه با روش فلوتاسیون کانی‌های گانگ همراه که عمدتاً به صورت کوارتز و پیریت بودند حذف شدند و کنسانتره کالکوپیریتی بدست آمد.

[1] Oxidation Reduction Potential

[2] Cellular wall

[3] Cellular membrane

از اتیل گزنتات به عنوان کلکتور و از سیلیکات سدیم و سیانید سدیم به ترتیب برای بازداشت کوارتز و پیریت استفاده گردید. شکل ۱ نتایج آنالیز XRD نمونه کنسانتره کالکوپیریت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود طیف XRD نشان دهنده حضور کالکوپیریت به عنوان کانی اصلی کنسانتره می‌باشد و کوارتز به عنوان تنها کانی فرعی شناسایی شده است.



شکل ۱: آنالیز XRD کنسانتره مورد استفاده برای آزمایش‌های بیولیچینگ

جدول ۱ نتایج آنالیز XRF کنسانتره را نشان می‌دهد. برای بدست آوردن مقدار دقیق مس در کنسانتره، هضم شیمیایی و آنالیز با اسپکتروفتومتری جذب اتمی (AAS) انجام شد و محتوای مس کنسانتره برابر ۳۰ درصد بدست آمد. کنسانتره بدست آمده تا صد در صد ریز تر از ۷۵ میکرون آسیا شد (آسیاکنی در زمان‌های کوتاه و دفعات زیاد انجام شد تا از تولید ذرات خیلی ریز جلوگیری شود). برای حذف مواد شیمیایی استفاده شده در مرحله فلوتاسیون، کنسانتره با اسید نیتریک (یک مولار)، آب مقطر و استون چندین مرتبه شسته شد.

جدول ۱ .آنالیز XRF کنسانتره کالکوپیریت

نوع ماده	مقدار (٪)	نوع ماده	مقدار (٪)
MgO	۰.۲۵	SO_3	۴۹.۷۶
Al_2O_3	۰.۸۵	Fe_2O_3	۲۷.۰۹
SiO_2	۰.۹۴	Cu	۲۱.۰۶

اسیدیانوس بریرلی (DSM 1651) از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تهیه شد. ترکیب محیط کشت مورد استفاده به صورت زیر بود: $(NH_4)_2SO_4$ ۳ g/L، ۰/۵ g/L $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ۰/۵ g/L، KCl ۰/۱ g/L، $Ca(NO_3)_2$ ۰/۰۱ g/L و ۰/۲ g/L عصاره مخمر (Yeast extract). برای سازگار سازی باکتری با کنسانتره، از روش کشت متوالی استفاده شد.

تمامی آزمایش‌ها در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول و ۱ گرم کنسانتره ($10 kg/m^3$) انجام شد. آزمایش‌ها در شیکر انکوباتور[1] و در دمای ۶۰ و سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه انجام شد. درب ظروف با درپوش متخلخل بسته شد تا ضمن جلوگیری از تبخیر زیاد آب، هوای کافی به محلول برای استفاده باکتری‌ها برسد و از دمش هوا یا اکسیژن اضافی استفاده نشد. نسبت تلقیح محلول حاوی باکتری به میزان محیط کشت اولیه در هر آزمایش ۱۰ درصد حجمی (v/v) بود. تعداد اولیه باکتری در هر میلی لیتر محلول حدود ۳×۱۰^{۷} بود. آب تبخیر شده از ارلن‌ها با افزودن آب مقطر جبران شد. به جز آزمایش‌های بررسی تأثیر pH، بقیه آزمایش‌ها در pH ثابت ۱/۵ انجام شد. pH محلول‌ها با استفاده از محلول اسید سولفوریک (۲۰٪ حجمی اسید در آب) تنظیم شدند.

در حین آزمایش‌ها نمونه‌هایی از محلول‌ها برای آنالیز مس و آهن و شمارش تعداد باکتری‌ها برداشته شد. غلظت مس و آهن محلول‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه جذب اتمی و دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد و تعداد باکتری‌ها در محلول با استفاده از لام توما[2] و شمارش زیر میکروسکوپ بدست آمد. پس از انجام آزمایش‌های بیولیچینگ جامد هر آزمایش توسط فیلتر کاغذی جدا شد و بعد از خشک کردن در دمای محیط مورد آنالیز کانی‌شناسی توسط روش XRD قرار گرفت.

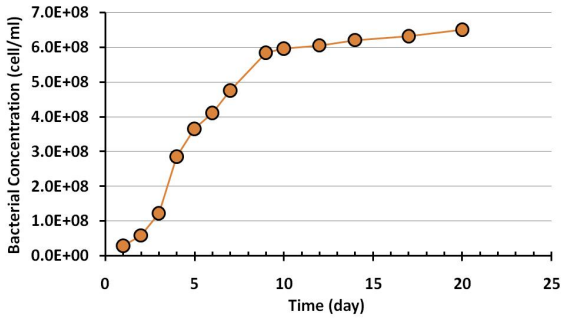
۳- نتایج و بحث

۳-۱- رشد و سازگار سازی باکتری

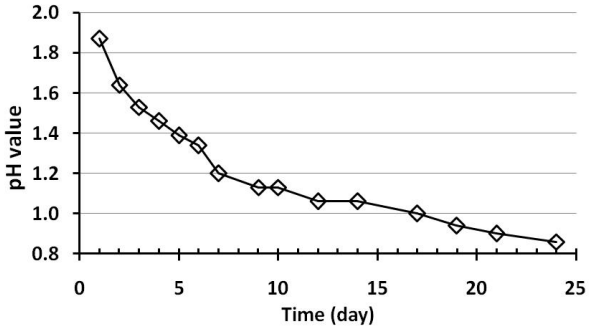
از آنجا که رشد و فعالیت اکسایشی باکتری‌ها یک عامل تعیین کننده در سرعت بازیابی مس از کالکوپیریت است، لازم بود تا قبل از انجام آزمایش‌های بیولیچینگ میزان سازگاری باکتری‌ها با کنسانتره مس بررسی شود.

باکتری‌ها پس از تحویل از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران ابتدا با استفاده از گوگرد به عنوان تنها منبع تغذیه (۱۰ گرم بر لیتر) کشت داده شدند تا محلول شامل باکتری‌های اولیه به دست آید. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نمودار رشد باکتری و تغییرات pH محلول را در این آزمایش نشان می‌دهند.

1 Shaker Incubator
2 Thoma cell counting chamber



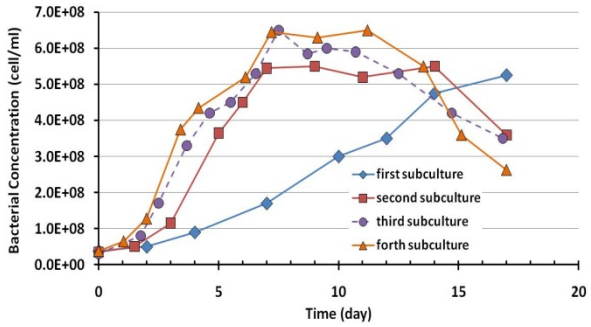
شکل ۲: نمودار رشد باکتری *اسیدیانوس بریرلی* در حضور ۱۰ گرم بر لیتر گوگرد



شکل ۳: تغییرات pH محلول رشد باکتری *اسیدیانوس بریرلی* در حضور ۱۰ گرم بر لیتر گوگرد

از شکل ۲ مشاهده می‌شود که تعداد باکتری‌ها بعد از ۱۰ روز به حدود ۶×۱۰^{۸} سلول بر میلی لیتر می‌رسد. زمان دو برابر شدن تعداد باکتری‌ها[1] (T_d) و ثابت نرخ رشد[2] (μ) آن‌ها با توجه به بخش لگاریتمی نمودار رشد به ترتیب برابر ۲۱/۶ ساعت و ۰/۰۳۲ 1/h بدست آمد. همان‌گونه که از شکل ۳ مشخص است با رشد و فعالیت باکتری‌ها در محلول با گذشت زمان pH محلول کاهش می‌یابد. بر اساس واکنش ۴ اکسیداسیون گوگرد توسط باکتری‌ها باعث تولید اسید در محلول و در نتیجه کاهش pH شده است.

قبل از بررسی بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت، نیاز به بررسی رشد و سازگاری باکتری‌ها با کنسانتره کالکوپیریت بود. بنابراین با استفاده از روش کشت متوالی[3] نحوه رشد باکتری در کشت‌های متوالی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمایش‌ها با یک درصد وزنی به حجمی کالکوپیریت (w/v) و در pH ثابت ۱/۵ انجام شد. شکل ۴ نمودار رشد باکتری‌ها را در چهار کشت متوالی نشان می‌دهد.



شکل ۴: مقایسه رشد باکتری‌ها در کشت‌های متوالی با یک درصد (w/v) کالکوپیریت

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که روند رشد باکتری‌ها در کشت‌های متوالی بهبود می‌یابد و به تدریج از طول بخش اولیه تأخیر رشد کاسته شده است. نمودارهای رشد کشت‌های سوم و چهارم بسیار به هم نزدیک می‌باشد و به غلظت باکتری مشابه (۶×۱۰^{۸} سلول بر میلی لیتر) با آزمایشی که از گوگرد به عنوان تنها عامل تغذیه استفاده شده است (شکل ۲) رسیده‌اند.

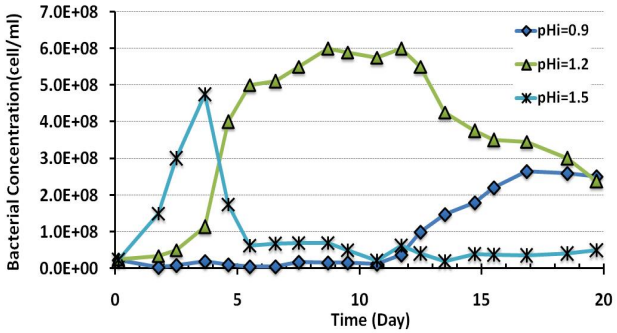
برای مقایسه کمی رشد باکتری‌ها در این کشت‌های متوالی، ثابت نرخ رشد (μ(1/h)) برای بخش لگاریتمی منحنی رشد آن‌ها محاسبه شد که به ترتیب برای کشت اول تا چهارم برابر ۰/۰۰۹، ۰/۰۲۴، ۰/۰۲۷ و ۰/۰۲۸ بدست آمد. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که باکتری‌های رشد یافته در حضور گوگرد بعد از سه یا چهار کشت متوالی با یک درصد (وزنی به حجمی) کالکوپیریت به خوبی سازگار می‌شوند.

۳-۲- تأثیر pH اولیه محلول

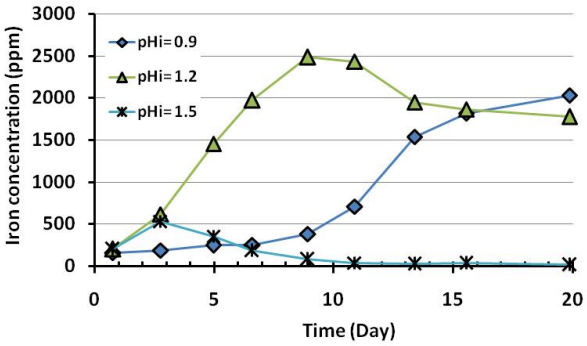
در بیولیچینگ pH محلول از جمله مهم‌ترین عوامل تأثیر گذار بر فرآیند انحلال کانی‌های سولفیدی می‌باشد. تأثیر pH بر بیولیچینگ کالکوپیریت از دو نظر اهمیت دارد. اول آنکه باکتری‌ها در محدوده pH خاصی دارای بیشترین رشد و فعالیت هستند. دوم اینکه pH محلول بر تشکیل گونه‌های مختلف از یون‌های موجود در محلول تأثیر دارد و افزایش pH می‌تواند باعث تشکیل رسوب‌هایی چون جاروسیت شود.

از آنجا که دمای بیولیچینگ کالکوپیریت با *اسیدیانوس بریرلی* بیش از دمای بیولیچینگ کالکوپیریت با باکتری‌های دمای معتدل می‌باشد، احتمال تشکیل رسوب جاروسیت بر طبق واکنش ۵، نیز بیشتر شده و در نتیجه تشکیل این رسوب می‌تواند در مقدار pH به نسبت کمتری رخ دهد.

---
[1] Doubling time
[2] Constant growth rate
[3] Serial sub-culturing



شکل ۵: منحنی رشد باکتری اسیدیانوس بریرلی در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت در آزمایش با pH های اولیه (pH_i) متفاوت



شکل ۶: تغییرات غلظت آهن در محلول‌های بیولیچینگ در آزمایش با pH های اولیه (pHi) متفاوت

بیشتر باکتری‌هایی که در بیولیچینگ کانی‌ها استفاده می‌شوند از نوع اسید دوست هستند. *اسیدیانوس بریرلی* نیز از این دسته باکتری‌ها می‌باشد که pH بهینه در محدوده ۱/۵ تا ۲ برای آن گزارش شده است [۷،۱۲]. شکل ۵ منحنی رشد باکتری‌ها را در آزمایش‌هایی با pHهای اولیه (pH_i) مختلف را نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که وقتی بیولیچینگ با pH اولیه ۰/۹ آغاز می‌شود، مرحله تأخیر در رشد باکتری‌ها تا حدود ۱۱ روز ادامه می‌یابد و بعد از این زمان، رشد باکتری در فاز لگاریتمی آغاز می‌شود.

نمودار رشد برای آزمایش با pH اولیه ۱/۲، یک نمودار عادی منحنی رشد باکتری‌ها را نشان می‌دهد و شامل مراحل تأخیر[1]، لگاریتمی[2]، سکون[3] و مرگ[4] است.

در آزمایش با pH اولیه ۱/۵، رشد اولیه بسیار مناسب است و در حدود ۴ روز تعداد باکتری‌ها بیش از ۱۰ برابر افزایش دارد. اما از این زمان به بعد منحنی رشد طبیعی باکتری‌ها با یک کاهش سریع در غلظت باکتری‌ها مختل می‌شود. با مقایسه منحنی‌های رشد باکتری‌ها در شکل ۵ مشاهده می‌شود که در آزمایش با pH اولیه ۱/۲ رشد باکتری‌ها در حدود ۳ روز اول کند است ولی برای آزمایش با pH اولیه ۱/۵ رشد سریع از همان آغاز آزمایش اتفاق می‌افتد. به نظر می‌رسد که pH کمتر از مقدار بهینه (۲-۱/۵ [۷،۱۲]) باعث تأخیر در رشد باکتری‌ها در آزمایش با pH اولیه ۱/۲ می‌شود. این فاز تأخیری در آزمایش با pH اولیه ۰/۹به مراتب طولانی‌تر است.

۳-۲-۱- تغییرات غلظت آهن

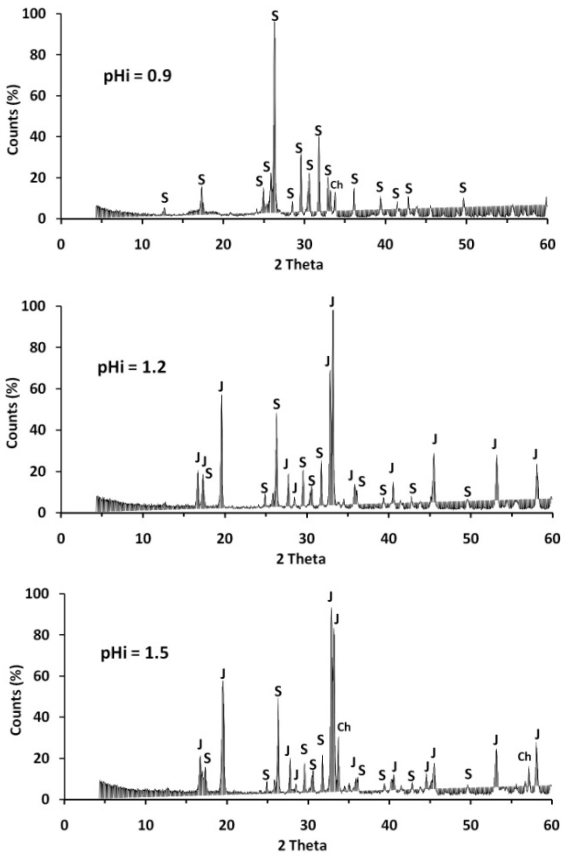
شکل ۶ تغییرات غلظت آهن را در محلول‌های بیولیچینگ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که حدوداً از روز سوم به بعد برای آزمایش با pH اولیه ۱/۵، غلظت آهن کاهش می‌یابد. این مطلب نشان دهنده این واقعیت است که نه تنها مقداری از آهن محلول رسوب می‌کند، بلکه کاهش غلظت آهن همزمان با کاهش شدید تعداد باکتری‌ها اتفاق می‌افتد.

در مورد آزمایش با pH اولیه ۰/۹ روند بازیابی آهن شبیه به روند بازیابی مس از روز دهم به بعد تسریع می‌شود. در آزمایش با pH اولیه ۱/۲ کاهش غلظت آهن بعد از ۱۰ روز با کاهش سرعت بازیابی مس از کنسانتره و کاهش تعداد باکتری‌ها اتفاق می‌افتد.

در طول بیولیچینگ کالکوپیریت غلظت آهن در محلول با انحلال آن از کانی افزایش می‌یابد. آهن فرو توسط باکتری‌ها طی واکنش (۳) به فریک اکسید می‌شود. با افزایش pH محلول رسوب آهن اتفاق می‌افتد. در بیولیچینگ به خاطر حضور مقادیر زیاد یون‌های سولفات و کاتیون‌های تک ظرفیتی مثل پتاسیم، ترسیب یون فریک به صورت رسوب جاروسیت بر طبق رابطه (۵) انجام می‌شود. تشکیل این رسوب وابسته به pH محلول و همچنین دما می‌باشد. از آنجا که آزمایش‌های بیولیچینگ انجام شده با *اسیدیانوس بریرلی* در دمای ۶۰ درجه است تشکیل این رسوب تسهیل می‌شود.

شکل ۷: مقایسه طیف‌های XRD رسوب‌های آزمایش‌های با pHاولیه متفاوت طیف‌های XRD مربوط به جامد باقی‌مانده از آزمایش‌ها و جدول ۲ وزن جامد باقی‌مانده و نوع ترکیبات را به ترتیب مقدار تقریبی که از شدت پیک‌ها بدست آمده را نشان می‌دهند.

---
[1] Lag phase
[2] Logarithmic phase
[3] Stationary phase
[4] Death phase

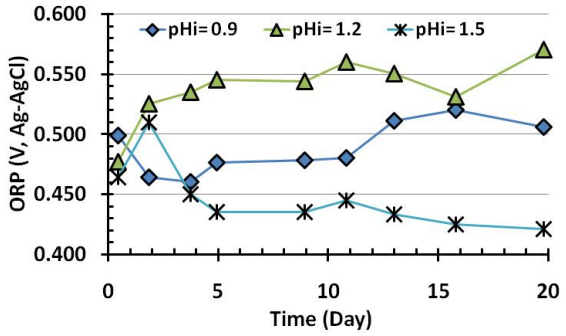


شکل ۷: مقایسه طیف‌های XRD رسوب‌های آزمایش‌های با pH اولیه متفاوت

جدول ۲: وزن جامد باقی‌مانده از آزمایش‌های بیولیچینگ و نوع ترکیبات موجود در این جامدها بر اساس آنالیز XRD

pH اولیه آزمایش (pH_i)	وزن جامد باقی‌مانده (گرم)	نوع ماده تشخیصی در آنالیز XRD به ترتیب مقدار
۰/۹	۰/۳۴	۱- گوگرد (۹۶٪) ۲- کالکوپیریت (۴٪)
۱/۲	۰/۵۲	۱- گوگرد (۵۵٪) ۲-جاروسیت پتاسیم (۴۵٪)
۱/۵	۱/۱۲	۱- جاروسیت پتاسیم (۵۲٪) ۲- گوگرد (۴۴٪) ۳- کالکوپیریت (۴٪)

با توجه به نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود که گوگرد عنصری به عنوان محصول اصلی اکسایش سولفید توسط باکتری‌ها در تمامی شرایط می‌باشد. در جامد باقی‌مانده آزمایش‌های با pH اولیه ۰/۹ و ۱/۵ مقداری کالکوپیریت نیز شناسایی شده است. رسوب جاروسیت در آزمایش با pH اولیه ۱/۵ و حتی ۱/۲ اتفاق افتاده است، که با کاهش غلظت آهن در این آزمایش‌ها (شکل ۶) متناسب است. با توجه به وزن



شکل ۸: تغییرات پتانسیل اکسایش کاهش محلول بیولیچینگ در آزمایش با pH های اولیه (pHi) متفاوت

جامد باقی‌مانده مشخص است که رسوب جاروسیت در آزمایش با pH اولیه ۱/۵ به مراتب بیش از آزمایش با pH اولیه ۱/۲ است.

۳-۲-۲- تغییرات پتانسیل محلول

شکل ۸ تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش محلول‌های بیولیچینگ را نشان می‌دهد. افزایش نسبت یون فریک به فرو در محیط باعث افزایش پتانسیل محلول بیولیچینگ می‌شود. این افزایش پتانسیل تحت تأثیر تجمع یون فریک تولید شده توسط باکتری‌ها اتفاق می‌افتد.

با مقایسه شکل ۸ و شکل ۵ می‌توان دریافت که هرچه رشد و فعالیت باکتری‌ها بیشتر باشد، پتانسیل محلول افزایش می‌یابد.

کامتانی و همکاران (۱۹۸۵) [۱۳] بیان کرده‌اند که افزایش پتانسیل محلول از حدود ۳۰۰ تا حدود ۴۳۰ میلی ولت (SCE) باعث افزایش سرعت انحلال شیمیایی مس از کالکوپیریت می‌شود و افزایش پتانسیل بیش از این کاهش سرعت بازیابی مس را به همراه دارد [۱۳]. همچنین تحقیق دیگر انجام شده بر روی لیچینگ و بیولیچینگ کالکوپیریت (با استفاده از *سولفولبوس متالیکس*[1] در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد) در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد که پتانسیل محلول پایین (۴۲۰ میلی ولت Ag/AgCl) باعث بهبود بازیابی مس به خصوص در لیچینگ شیمیایی می‌شود. در این شرایط محصول اصلی گوگرد عنصری گزارش شده است که در مورد بیولیچینگ بخشی از آن به سولفات اکسید می‌شود. استفاده از پتانسیل بالا (۶۰۰ میلی ولت Ag/AgCl) باعث رسوب جاروسیت و غیر فعال شدن سطح کالکوپیریت شد[۱۴].

[1] *Sulfolobus metallicus*

پتانسیل پایین محلول بیولیچینگ وقتی قابل دست‌یابی هست که یا میکروارگانیزم مورد استفاده توانایی اکسیداسیون آهن کمی داشته باشد و یا اینکه محتوی فریک محلول به صورت جاروسیت رسوب کند [۱۰].

در تحقیقی دیگر رسوب جاروسیت در آزمایش بیولیچینگ با بریرلی در pH اولیه ۲ باعث کاهش پتانسیل محلول از حدود ۵۷۰ به ۴۶۰ شد. این در حالی است که در بیولیچینگ با باکتری‌های متالیکس و سدولا[1] کاهش پتانسیل ناشی از رسوب جاروسیت بسیار ضعیف‌تر بود. این محققین نتیجه گرفتند که این دو باکتری توانایی بیشتری را در اکسیداسیون فرو به فریک در مقایسه با بریرلی دارند [۹].

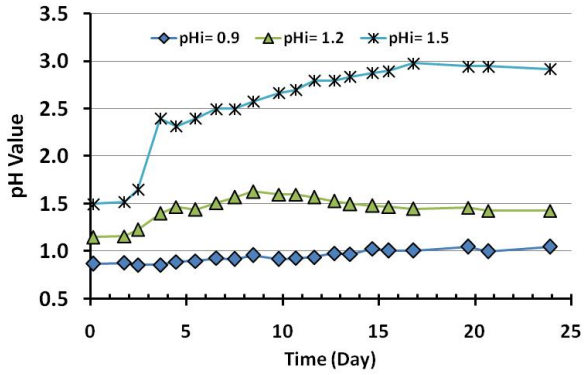
بر اساس نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر همان‌گونه که در شکل ۸ قابل مشاهده است پتانسیل محلول بیولیچینگ به شدت وابسته به pH اولیه محلول است. با مقایسه این شکل با شکل ۵ مشخص می‌شود که هرگاه باکتری‌ها از رشد و فعالیت کافی برخوردار باشند پتانسیل محلول افزایش می‌یابد. در مورد آزمایش با pH اولیه ۰/۹ فاز تأخیر در رشد باکتری‌ها در اول آزمایش باعث شده است که حتی پتانسیل در روزهای اول کاهش داشته باشد و افزایش پتانسیل از حدود روز دهم متناسب با شروع رشد باکتری‌ها اتفاق افتاده است. در آزمایش با pH اولیه ۱/۵ رسوب جاروسیت باعث کاهش شدید پتانسیل محلول به کمتر از ۴۵۰ میلی ولت شده است. اما کاهش پتانسیل با توجه به شکل ۱۰ نه تنها باعث بهبود بازیابی مس نشده است بلکه سرعت بازیابی مس به شدت کاهش یافته است. با مقایسه این دو شکل با شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر رشد و فعالیت باکتری‌ها بر سرعت بازیابی مس از کالکوپیریت در مقایسه با پتانسیل از اهمیت بیشتری برخوردار است و کم یا زیاد بودن پتانسیل به تنهایی در این سیستم عامل تعیین کننده‌ای نیست.

در pH های پایین که رسوب جاروسیت کم می‌شود تأثیر بالا بودن پتانسیل محلول ناچیز است. این به این معنی هست که در صورت کنترل رسوب جاروسیت، پتانسیل بالای محلول ممانعت زیادی را در برابر بیولیچینگ کالکوپیریت ایجاد نمی‌کند [۱۰]. در pH بالاتر تأثیر منفی پتانسیل بالای محلول بر بیولیچینگ کالکوپیریت بیشتر است [۹]. بنابراین هرچند در گزارش‌ها تأثیر منفی پتانسیل بالا بر لیچینگ شیمیایی کالکوپیریت ذکر شده است اما به نظر می‌رسد که تأثیر منفی پتانسیل بالا بیشتر به خاطر رسوب جاروسیت باشد.

[1] *Metallosphaera sedula*

۳-۲-۳- تغییرات pH

همان‌گونه که گفته شد pH محلول بیولیچینگ با گذشت زمان در اثر مصرف اسید برای انحلال کالکوپیریت و اکسایش یون فرو (روابط (۱) و (۳)) افزایش می‌یابد. شکل ۹ تغییرات pH محلول‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که وقتی آزمایش با pH ۱/۵ آغاز شود pH محلول به سرعت تا بیش از ۲/۴ افزایش یافته و در ادامه هرچند سرعت افزایش pH کاهش می‌یابد، اما pH محلول تا حدود ۳ می‌رسد. اما در مورد آزمایش با pH اولیه ۱/۲، pH محلول تا ۱/۶ افزایش می‌یابد و سپس کاهش پیدا می‌کند. روند افزایش pH در محلول آزمایش با pH اولیه ۰/۹ بسیار کندتر بوده و به حدود ۱/۰۵ بعد از ۲۴ روز می‌رسد.



شکل ۹: تغییرات pH محلول بیولیچینگ در طول آزمایش‌ها در آزمایش با pH های اولیه (pH_i) متفاوت

گزارش شده است که جلوگیری کامل از رسوب جاروسیت در بیولیچینگ کالکوپیریت با استفاده از باکتری‌های گرمادوست تقریباً غیر ممکن می‌باشد [۱۰]. در تحقیق حاضر وقتی از pH اولیه ۰/۹ استفاده شد، هیچ گونه رسوب جاروسیت (جدول ۲ و شکل ۷: مقایسه طیف‌های XRD رسوب‌های آزمایش‌های با pH اولیه متفاوت **Error! Reference source not found.**) شناسایی نگردید. هرچند سرعت بازیابی مس در این آزمایش در ده روز اول کم است اما به نظر می‌رسد که در صورت امکان سازگاری بیشتر باکتری‌ها با حدود این pH بتوان این نقص را جبران نمود.

ویلکائز و همکاران (۲۰۰۸) [۹] بیان کردند که در شروع آزمایش‌ها احتمالاً واکنش اکسیداسیون گوگرد (تولید کننده اسید) فعال‌تر از واکنش‌های لیچینگ کالکوپیریت (مصرف کننده اسید) می‌باشد که با یک فاز تأخیر اولیه در افزایش pH محلول و همچنین بازیابی مس و آهن منطبق است [۹]. فاز

تأخیر مشابه در افزایش pH محلول در آزمایش‌های تحقیق حاضر در حدود دو روز اول مشاهده شد (شکل ۹).

با توجه به شکل ۹ وقتی از pH اولیه ۰/۹ استفاده شد افزایش pH در زمان آزمایش ناچیز بود و حتی با وجود سرعت زیاد بیولیچینگ که بعد از ده روز مشاهده گردید، pH افزایش چندانی نداشت. به نظر می‌رسد که محتوی اسید موجود در محلول خیلی بیشتر از میزان مصرف اسید توسط بیولیچینگ بوده است.

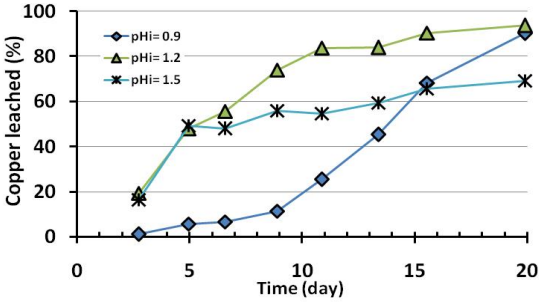
در آزمایش با pH اولیه ۱/۲ افزایش pH تا حدود روز ۱۰ اتفاق افتاده است و بعد از آن pH محلول به تدریج تثبیت و بعد کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۱۰ در ده روز اول بیش از ۸۰ درصد مس در این آزمایش بازیابی شده است و بنابراین کاهش مصرف اسید قابل پیش بینی است. از طرفی با توجه به شکل ۶ غلظت آهن روند کاهشی را بعد از روز دهم دارد که به خاطر رسوب جاروسیت است (**Error! Reference source not found.**). رسوب جاروسیت بر طبق واکنش ۵ باعث تولید اسید شده و pH محلول را کاهش می‌دهد. اسید تولیدی از اکسیداسیون گوگرد بر طبق واکنش ۴ نیز می‌تواند نقش آفرین باشد.

در آزمایش با pH اولیه ۱.۵ افزایش شدید pH تا ۲/۴ در سه روز اول متناسب با رشد سریع باکتری‌ها و بازیابی سریع مس است. با رسوب شدید جاروسیت در حدود روز سوم نرخ افزایش pH، کاهش می‌یابد. اما با وجود رسوب شدید جاروسیت کاهش pH محلول اتفاق نمی‌افتد.

بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده رسوب شدید جاروسیت در روزهای اولیه در آزمایش‌های با pH اولیه بالا می‌تواند باعث مختل شدن بیولیچینگ گردد. مشخص گردید که با کاهش pH اولیه می‌توان رسوب جاروسیت را به تأخیر انداخت. اما با توجه به بهبود رشد باکتری‌ها در pH های بیشتر (شکل ۵) کاهش زیاد pH هم می‌تواند باعث کاهش فعالیت باکتری‌ها و در نتیجه سرعت بازیابی مس گردد. بنابراین استفاده از pH اولیه بهینه‌ای که هر دو این اهداف را برآورده سازد مفید خواهد بود.

۳-۲-۴- تغییرات بازیابی مس

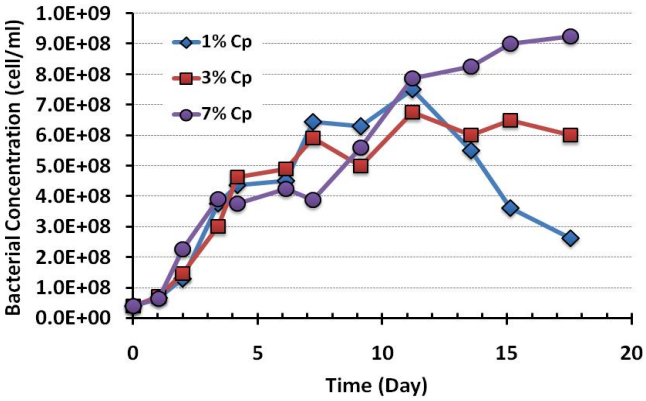
شکل ۱۰ درصد استخراج مس را در آزمایش‌های بیولیچینگ نشان می‌دهد. در آزمایش با pH اولیه ۰/۹ سرعت بازیابی مس در ۱۰ روز اول کم است و بعد از آن افزایش می‌یابد. این روند با روند نمودار رشد باکتری‌ها در شکل ۵ مطابقت دارد. این اتفاق بیانگر این حقیقت است که بازیابی مس در سیستم بیولیچینگ کالکوپیریت با باکتری بریرلی وابسته به رشد و فعالیت باکتری‌ها می‌باشد، به نحوی که بازیابی مس در روزهای اولیه در pH ۰/۹ ناچیز است. در مورد آزمایش با pH اولیه ۱/۵ نیز چنین وابستگی مشاهده می‌شود. روند انحلال مس از کالکوپیریت تا روز پنجم سریع است اما از این زمان به بعد بسیار کند می‌شود، که مطابق با کاهش شدید تعداد باکتری‌ها (شکل ۵) می‌باشد. درصد انحلال مس در آزمایش با pH اولیه ۱/۲ با گذشت زمان افزایش می‌یابد. به نحوی که حدود ۸۰ درصد مس محتوای کنسانتره طی ۱۰ روز بازیابی می‌شود و بازیابی مس از این به بعد با سرعت کمتری ادامه می‌یابد.



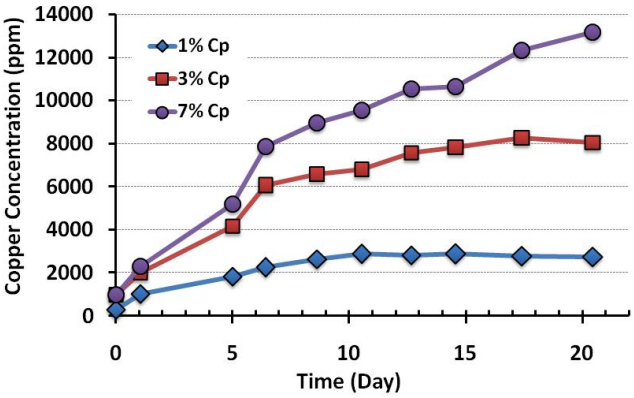
شکل ۱۰: درصد استخراج مس از کالکوپیریت در آزمایش با pH های اولیه (pHi) متفاوت

منحنی بازیابی مس از کالکوپیریت توسط باکتری‌های گرمادوست در حالت ناپیوسته معمولاً شبیه به حرف انگلیسی S می‌باشد. سرعت بازیابی مس در ابتدا و انتهای فرآیند به ترتیب به خاطر کمبود باکتری‌های فعال و کمبود کانی سولفیدی کم است و در وسط این نمودار به علت وجود کافی باکتری‌های فعال و کانی سولفیدی حاوی مس سرعت بازیابی مس بیشتر است [۸].

نتایج بدست آمده تحقیق حاضر نشان داد (شکل ۱۰: درصد استخراج مس از کالکوپیریت در آزمایش با pH های اولیه (pHi) متفاوت) که با افزایش pH اولیه می‌توان بر سرعت بازیابی مس در روزهای اولیه افزود. البته pH اولیه را تا حدی باید بالا در نظر گرفت که رسوب شدید جاروسیت قبل از بازیابی عمده مس محتوی کنسانتره رخ ندهد. در تحقیق‌های زیادی به تأثیر منفی رسوب جاروسیت بر بیولیچینگ کالکوپیریت اشاره شده است. تشکیل این رسوب علاوه بر خارج کردن یون فریک (که یک عامل اکسید کننده قوی بر طبق رابطه (۲) است) از محلول، باعث پوشیده شدن سطح ذرات شده و انتقال جرم را در سطح مختل می‌کند [۳].



شکل ۱۱: منحنی رشد باکتری *اسیدیانوس بریرلی* در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت در آزمایش با درصد جامدهای متفاوت



شکل ۱۲: غلظت مس در بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت با باکتری *اسیدیانوس بریرلی* در آزمایش‌های با درصد جامدهای متفاوت

در مقابل pH اولیه پایین‌تر باعث سرعت بیشتر بازیابی مس در انتهای فرآیند شد. در صورتی که بتوان با سازگاری باکتری زمان تأخیر زیاد در بازیابی مس را کاهش داد، استفاده از pH اولیه پایین مثل pH ۰/۹ مناسب خواهد بود چون می‌تواند از رسوب جاروسیت در حین آزمایش جلوگیری نماید. در غیر این صورت استفاده از pH اولیه بهینه‌ای (pH ۱/۲) که بتواند هم رسوب جاروسیت را به تأخیر انداخته و هم رشد سریع اولیه باکتری‌ها را فراهم کند، ترجیح دارد. نتایج نشان داد که وقتی با استفاده از pH اولیه ۱/۲ رسوب جاروسیت به روزهای پایانی فرآیند منتقل شد، تأثیر منفی آن بر بازیابی مس ناچیز بود.

۳-۳- تأثیر درصد جامد

برای بررسی تأثیر درصد جامد، آزمایش‌هایی با درصد جامدهای ۱، ۳ و ۷ (%w/v) انجام شد. در این آزمایش‌ها از باکتری‌های سازگار شده با درصد جامد مورد نظر استفاده شد. شکل ۱۱ نمودار رشد باکتری‌ها را نسبت به زمان در این آزمایش‌ها نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش درصد جامد تا ۷ درصد تأثیر منفی محسوسی بر رشد باکتری‌ها نداشته است و حتی با توجه به شکل می‌توان گفت که باعث به تأخیر افتادن شروع فاز مرگ آن‌ها شده است. شکل ۱۲ تغییرات غلظت مس را در این آزمایش‌ها نسبت به زمان مقایسه می‌کند.

بر اساس نتایج (شکل ۱۱) افزایش درصد جامد از ۱ تا ۷ درصد باعث تغییر محسوسی در رشد باکتری‌ها نشده است. روند غلظت باکتری‌ها در محلول‌ها تنها در روزهای پایانی تفاوت دارد. در روزهای ۱۱ تا ۱۸ در حالی که نمودار رشد باکتری‌ها در آزمایش با ۱ درصد جامد وارد مرحله مرگ شده است اما برای آزمایش با درصد جامد ۳ مرحله ایستا و برای آزمایش با درصد جامد ۷ رشد ادامه داشته و تعداد باکتری‌ها به ۹×۱۰^{۸} می‌رسد. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که رشد باکتری‌ها وابستگی شدیدی به میزان کالکوپیریت حل نشده دارد، به نحوی که وقتی بازیابی مس تقریباً کامل می‌شود رشد باکتری‌ها متوقف می‌گردد.

نتایج نشان داد که با افزایش درصد جامد درصد بازیابی مس محتوی کنسانتره استفاده شده کاهش می‌یابد. بازیابی ۹۰ درصدی مس وقتی از درصد جامد ۱٪ استفاده شد در حدود ۱۰ روز حاصل گردید، در حالی که بازیابی مس برای درصد جامد ۳٪، ۸۰ درصد در ۱۷ روز و برای درصد جامد ۷٪، تنها ۶۰ درصد در ۲۰ روز بود. به نظر می‌رسد که کاهش نرخ انتقال جرم با افزایش درصد جامد در ارلن‌ها یکی از دلایل کاهش سرعت بازیابی مس باشد و شاید بتوان این نقیصه را با استفاده از بیوراکتور با اختلاط بهتر، کاهش داد. افزایش غلظت یون مس در محلول و تنش‌های مکانیکی وارده به سلول‌ها شاید در کاهش درصد بازیابی مس با افزایش درصد جامد تأثیرگذار بوده باشند، اما باعث توقف فعالیت باکتری‌ها نشده‌اند. با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که با ۷ درصد جامد محلولی با غلظت ۸ گرم بر لیتر فقط در ۶ روز بیولیچینگ بدست آمده است، که نتیجه بسیار مطلوبی در مقایسه با نتایج گزارش شده برای بیولیچینگ کالکوپیریت می‌باشد. بنابراین می‌توان با افزایش درصد جامد، زمان لازم برای رسیدن به محلولی با غلظت مس کافی برای مراحل استخراج با حلال و یا الکتروویننگ را کاهش داد.

۳-۴- مکانیزم بیولیچینگ

بر طبق نظر معمول دو مکانیزم عمده مستقیم و غیر مستقیم برای بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی ذکر می‌شود. منظور از مکانیزم مستقیم، اکسیداسیون کانی سولفیدی توسط اکسیژن محلول است که در لایه پلیمری[1] ایجاد شده توسط باکتری‌های چسبیده بر روی سطح کانی، انجام می‌شود. این اتفاق در مورد کالکوپیریت بر طبق واکنش (۱) انجام می‌شود که در غیاب باکتری‌ها نرخ آن ناچیز است [۱۵]. در حالی که در مکانیزم غیر مستقیم کانی سولفیدی توسط یون فریک اکسید می‌شود. در اینجا باکتری‌ها نقش تأمین یون فریک مورد نیاز (با اکسیداسیون فرو به فریک) و تجمع آن بر سطح کانی را بر عهده دارند [۱۵]. کراندول (۲۰۰۳) [۱۶] مکانیزم‌های محتمل بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی (به صورت خاص به وسیله *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*) را به صورت زیر بیان کرده‌اند:

- باکتری‌ها یون‌های فرو را در محلول به فریک اکسید کرده و یون‌های فریک کانی سولفیدی را اکسید می‌کنند (مکانیزم غیر مستقیم[2])
- باکتری‌های چسبیده روی سطح، یون‌های فرو را در لایه زیستی تشکیل شده در سطح کانی سولفیدی به فریک اکسید کرده و یون های فریک در این لایه کانی سولفیدی را اکسید می‌کنند (مکانیزم غیر مستقیم تماسی[3])
- باکتری‌های چسبیده روی سطح، با روش‌های زیستی و بدون نیاز به یون های فرو و فریک کانی سولفیدی را اکسید می‌کنند (مکانیزم مستقیم تماسی[4]) [۱۷،۱۶]

در مورد مکانیزم لیچینگ شیمیایی کالکوپیریت، چون پرانرژی‌ترین لایه الکترونی (لایه والانس) شامل اربیتال‌های اشتراکی فلز و گوگرد است، با جذب الکترون‌ها از این لایه توسط عامل اکسید کننده در ابتدای فرآیند اکسایش، پیوند فلز و گوگرد شکسته می‌شود. از آنجا که این کانی در اسید محلول است (البته به مقدار کم) ابتدا بر طبق واکنش (۶) حل شده و قبل از اینکه گوگرد اکسید شود پیوند فلز و گوگرد شکسته می‌شود و سولفید هیدروژن (H_2S) تولید شده که بعد از چند مرحله اکسیداسیون به پلی سولفید (H_2S_n) و بعد به گوگرد عنصری (S_8) تبدیل می‌شود [۱۵].

$$MS + 2H^+ \rightarrow M^{+2} + H_2S \qquad (۶)$$

با توجه به نتایج بدست آمده در آزمایش‌های انجام شده در تحقیق حاضر گوگرد به عنوان محصول اصلی تمامی آزمایش‌ها شناسایی شده است (شکل ۷ و جدول ۲). این امر می‌تواند تایید کننده مکانیزم پلی سولفید گزارش شده توسط سَند و همکاران (۲۰۰۱) [۱۵]، برای بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریت با *اسیدیانوس بریرلی* باشد.

بر اساس نظر ارائه شده در دو تحقیق ذکر شده در بالا [۱۵] و [۱۸]، بیولیچینگ با مکانیزم مستقیم از واکنش ۱ ناچیز فرض شده است و انتقال مستقیم الکترون از گوگرد کانی سولفیدی به داخل سلول باکتری ناچیز است. یون فریک موجود در لایه پلیمری سطح سلول‌ها عامل اصلی انتقال الکترون از گوگرد کانی سولفیدی به داخل سلول است و بیولیچینگ غیر مستقیم کالکوپیریت را رقم میزند. این نتایج به صورت عمده بر اساس آزمایش‌های بیولیچینگ با *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* گرفته شده است. اما با توجه به نتایج بدست آمده برای بیولیچینگ کالکوپیریت با *اسیدیانوس بریرلی* به نظر می‌رسد که تحلیل انجام شده به صورت کامل صادق نباشد. هرچند بر طبق تحلیل مذکور حضور زوج فریک به فرو برای بیولیچینگ با *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* حیاتی می‌باشد اما باید توجه داشت که توانایی اکسیداسیون این باکتری با بریرلی کاملاً متفاوت است. بر طبق شکل ۲ بریرلی توانایی رشد در حضور گوگرد و بدون نیاز به حضور آهن را دارد در حالی که *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* چنین توانایی را ندارد. بنابراین نمی‌توان در مورد بیولیچینگ کالکوپیریت با اسیدیانوس بریرلی مکانیزم مستقیم را نادیده گرفت. البته روشن است که در حضور آهن انتقال الکترون به خاطر فعال شدن زوج فرو و فریک تسریع می‌شود.

نتایج تحقیقات کُنیشی و همکاران (۲۰۰۱) [۶] نشان داد که افزایش یون فریک در ابتدای بیولیچینگ کالکوپیریت با اسیدیانوس بریرلی تأثیر ناچیزی را بر بازیابی مس دارد. بنابراین نتیجه گرفته شد که بازیابی مس در این سیستم مستقل از غلظت یون فریک می‌باشد و بنابراین بیولیچینگ غیر مستقیم بر طبق رابطه ۲ نمی‌تواند نقش زیادی را در بازیابی مس ایفا کند [۶]. در نتیجه این محققین بیان کردند که بیولیچینگ کالکوپیریت با *اسیدیانوس بریرلی* از مکانیزم مستقیم و از رابطه ۷ پیروی می‌کند:

---
[1] Extracellular polymeric layer
[2] Indirect mechanism
[3] Indirect contact mechanism
[4] Direct contact mechanism

$$4CuFeS_2 + 2H_2SO_4 + 17O_2 \rightarrow 4CuSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (۷)$$

واکنش ۷ در واقع مجموع واکنش‌های ۱، ۳ و ۴ در حضور اسید سولفوریک می‌باشد. در تحقیق انجام شده توسط این محققین غلظت مولار سولفات تولید شده در سیستم دو برابر غلظت کل فلزات حل شده اندازه گیری شده است، که با رابطه ۷ سازگار می‌باشد [۶]. البته این نکته قابل ذکر است که بررسی این محققین محدود به ۱۰ روز و با ۰/۵ درصد (w/v) بوده است.

نعمتی و هَریسون (۲۰۰۰) [۱۹] تأثیر حضور غلظت‌های مختلف یون فرو بر رشد *اسیدیانوس بریرلی* و *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* و توانایی آن‌ها در اکسیداسیون آهن را، بررسی کرده‌اند. نتایج نشان داد که در مقایسه با *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*، نرخ بیواکسیداسیون فرو به فریک به وسیله بریرلی، بسیار کندتر بود. این محققین با توجه به این نتایج و همچنین سرعت بیشتر بیولیچینگ کانی‌های سولفیدی توسط بریرلی در مقایسه با تیوباسیلوس فرواکسیدانس، به این نتیجه رسیدند که بیواکسیداسیون فرو به فریک نقش عمده‌ای را در بیولیچینگ توسط بریرلی نداشته و به عنوان یک واکنش کنترل کننده سرعت محسوب نمی‌شود [۱۹].

ویلکائز و همکاران (۲۰۰۸) [۹] تأثیر افزودن ۴/۵، ۷ و ۱۴ گرم بر لیتر یون فریک را بر بیولیچینگ کالکوپیریت با باکتری‌های گرمادوست را بررسی کرده‌اند. نتایج نشان داد که افزودن فریک باعث کاهش غلظت باکتری‌ها شد. همچنین هر چند افزودن فریک باعث افزایش سرعت اولیه بازیابی مس شد ولی سرعت در ادامه کاهش یافته و بازیابی نهایی کمتری در نهایت در مقایسه با حالتی که فریک اضافه نشده بود، بدست آمد. افزایش سرعت اولیه احتمالاً به خاطر فعال شدن مکانیزم غیر مستقیم بیولیچینگ با یون فریک اتفاق می‌افتد و در ادامه رسوب جاروسیت (و یا تأثیر منفی غلظت بالای فریک بر فعالیت باکتری‌ها) باعث کاهش این نرخ می‌شود [۹].

بنابراین با توجه به این نتایج می‌توان گفت که تأثیر مثبت یون فریک در بیولیچینگ کالکوپیریت با بریرلی کمتر از وقتی است که از تیوباسیلوس فرواکسیدانس استفاده می‌شود. بر طبق گزارش‌های موجود [۹،۱۷،۶]، هرچند بریرلی توانایی اکسیداسیون آهن و گوگرد را دارد ولی توانایی اکسیداسیون آهن آن در مقایسه با تیوباسیلوس فرواکسیدانس کمتر است. این در حالی است که بریرلی توانایی اکسیداسیون گوگرد را به تنهایی و بدون حضور آهن دارد (شکل ۲). این بدان معناست که انتقال مستقیم الکترون (بدون نیاز به حضور زوج فرو فریک) از گوگرد به داخل سلول از طریق لایه پلیمری سطحی، برخلاف آنچه مدل الکتروشیمیایی ارائه شده [۱۸] برای بیولیچینگ با تیوباسیلوس فرواکسیدانس بیان می‌کند، امکان پذیر است.

از طرف دیگر حضور مقادیر زیاد فریک در هنگام استفاده از بریرلی به خاطر مساعدتر بودن شرایط دمایی برای رسوب جاروسیت می‌تواند مضرتر از هنگام استفاده از تیوباسیلوس فرواکسیدانس باشد. به خاطر اهمیت رسوب جاروسیت در بیولیچینگ هم به خاطر پوشش سطح ذرات و در اصطلاح غیر فعال شدن سطح آن‌هاست و هم از طرف دیگر به خاطر تأثیر تشکیل این رسوب بر پتانسیل محلول است که خود عامل تأثیر گذار در لیچینگ کالکوپیریت به حساب می‌آید.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی بیولیچینگ کنسانتره کالکوپیریتی کانه مس مزرعه با استفاده از باکتری گرمادوست *اسیدیانوس بریرلی* پرداخته شد. باکتری‌ها ابتدا با گوگرد به عنوان تنها منبع تغذیه رشد داده شدند و سپس با کشت‌های متوالی با کنسانتره کالکوپیریت سازگار گشتند. مشاهده شد که بعد از سه کشت متوالی سازگاری مناسبی در یک درصد جامد کالکوپیریت رخ می‌دهد. نتایج بررسی رشد باکتری‌ها در آزمایش‌هایی با pH اولیه متفاوت نشان داد که وقتی pH اولیه خیلی پایین باشد (۰/۹) نمودار رشد باکتری‌ها با فاز تأخیر طولانی مواجه خواهد شد و وقتی pH اولیه زیاد (۱/۵) انتخاب شود سرعت رشد در روزهای اولیه افزایش دارد اما در ادامه مختل می‌شود. با بررسی تغییرت آهن و شناسایی فازهای موجود در جامد باقی‌مانده از آزمایش‌ها مشخص گردید که رسوب جاروسیت دلیل اصلی کاهش شدید تعداد باکتری‌ها و نرخ بازیابی مس می‌باشد. نتایج نشان داد که بهترین بازیابی مس وقتی قابل دست‌یابی است که pH اولیه تا حدی کاهش یابد که از رسوب جاروسیت جلوگیری شود. با تشخیص گوگرد به عنوان محصول اصلی آزمایش‌ها مکانیزم پلی سولفید برای بیولیچینگ کالکوپیریت در حضور اسیدیانوس بریرلی تایید شد. همچنین با بررسی پتانسیل محلول‌ها مشخص شد که تأثیر رشد و فعالیت باکتری‌ها بر سرعت بازیابی مس از کالکوپیریت در مقایسه با پتانسیل از اهمیت بیشتری برخوردار است و کم یا زیاد بودن پتانسیل به تنهایی در این سیستم

عامل تعیین کننده‌ای نیست. مشخص شد که با کاهش pH اولیه تا ۰/۹ می‌توان از تشکیل رسوب جاروسیت جلوگیری نمود هرچند این امر باعث تأثیر منفی بر رشد باکتری‌ها و در نتیجه بازیابی مس شد. افزایش درصد جامد از ۱ تا ۷ درصد باعث تغییر محسوسی در رشد باکتری‌ها نشد و نتایج نشان داد که می‌توان با افزایش درصد جامد، زمان لازم برای رسیدن به محلولی با غلظت مس کافی برای مراحل استخراج با حلال و یا الکتروینینگ را کاهش داد.

تقدیر و تشکر

به این وسیله از جناب آقای دکتر حسین عبدل طهرانی عضو هیئت علمی دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، به خاطر راهنمایی‌های ارزشمند در حین این تحقیق، سپاسگزاری می‌شود. همچنین از آقای دکتر بهزاد شهبازی مسئول آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس و سرکار خانم فاطمه تیموری مسئول آزمایشگاه بیوتکنولوژی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس که مساعدت فراوانی را برای انجام آزمایش‌ها نموده‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] RP. Hackl, DB. Dreisinger, E. Peters, and JA. King, (1995) "Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media", Hydrometallurgy, 39, 25–48.

[2] JE. Dutrizac, (1989) "Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite", Can Metall Q, 28, 337–344.

[3] MB. Stott, HR. Watling, PD. Franzmann, DC. Sutton, (2000) "The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching", Min Eng, 13, 1117–1127.

[4] DE. Rawlings, (1997) "Mesophilic, autotrophic bioleaching bacteria: description, physiology and role", In: DE. Rawlings, editor. Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes, Berlin, Springer. 229–275.

[5] CL. Brierley, and JA. Brierley, (1973) "A chemoautotrophic and thermophilic microorganism isolated from an acid hot spring", Can J Microbiol, 19, 183-188.

[6] Y. Konishi, M. Tokushige, S. Asai, and T. Suzuki, (2001) "Copper recovery from chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile Acidianus brierleyi in batch and continuous-flow stirred tank reactors", Hydrometallurgy, 59, 271–282.

[7] M.B. Stott, D.C. Sutton, H.R. Watling, and P.D. Franzmann, (2003) "Comparative leaching of chalcopyrite by selected acidophilic bacteria and archaea", Geomicrobiology Journal, 20, 215–230.

[8] J.D. Batty, and G.V. Rorke, (2006) ; "Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process", Hydrometallurgy, 83, 83–89.

[9] J. Vilcaez, K. Suto, and C. Inoue, (2008) "Response of thermophiles to the simultaneous addition of sulfur and ferric ion to enhance the bioleaching of chalcopyrite", Minerals Engineering, 21, 1063–1074.

[10] J. Vilcaez, K. Suto, C. Inoue, (2008) "Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: Temperature–pH–ORP dependence", Int. J. Mineral Processing, 88, 37–44.

[11] M. Nemati, and S. Harrison, (2000) "Effect of solid loading on thermophilic bioleaching of sulfide minerals", J. Chem. Technol. Biotechnol., 75, 526-532.

[12] Y. Konishi, M. Asai, S. Tokushige, and T. Suzuki, (1999) "Kinetics of the bioleaching of chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile Acidianus brierleyi", Biotechnol. Prog., 15, 681-688.

[13] H. Kametani, and A. Aoki, (1985) "Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulphuric acid solution", Metallurgical Transactions B, 16B, 695–705.

[14] A. Sandstrom, A. Shchukarev, and J. Paul, (2005) "XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential", Minerals Engineering, 18, 505-515.

[15] W. Sand, T. Gehrke, P. Jozsa, and A. Schippers, (2001) "(Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect Bioleaching", Hydrometallurgy, 59, 159-175.

[16] F.K. Crundwell, (2003) "How do bacteria interact with minerals?", Hydrometallurgy, 71, 75–81.

[17] H.R. Watling, (2006) "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review", Hydrometallurgy, 84, 81–108.

[18] G.S. Hansford, and T. Vargas, (2001) "Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes", Hydrometallurgy, 59, 135–145.

[19] M. Nemati, and S.T.L. Harrison, (2000) "A comparative study on thermophilic and mesophilic biooxidation of ferrous iron", Minerals Engineering, 13, 19-24.

Bioleaching of chalcopyrite concentrate of Mazraeh copper ore using thermophilic bacterium *Acidianus brierleyi*

M. R. Samadzadeh Yazdi[1], M. Abdollahy[1,*], S.M. Mousavi[2], A. khodadadi[1]

1. Department of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this study bioleaching of chalcopyrite concentrate of Mazraeh copper mine was investigated using a thermophilic bacterium, *Acidianus brierleyi.* The effect of initial pH, bacterial concentration, concentration of dissolved copper and Iron, pH and ORP during bioleaching time evaluated. Analysis of bioleaching residues showed that elemental sulfur and potassium jarosite were the main solid products. It was also found that initial pH has influences the copper dissolution rate. Therefore, selection an optimum initial pH would help to bacterial growth, leading to prevention or retarding jarosite precipitation. Solid percent up to 7% (w/v) have no negative effect on bacterial growth and activity. A solution with copper concentration of 8 g/l was gained after 6 days of bioleaching. Based on the results of tests, the mechanism of bioleaching is also discussed.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: December 22, 2013
Revised: May 28, 2014
Accepted: July 05, 2014

Key words:
Bioleaching
Chalcopyrite concentrate
Acidianus brierleyi

* Corresponding author
minmabd@modares.ac.ir