مجله دنیای میکروب‌ها
سال دوازدهم شماره چهارم (پیاپی ۴۱) زمستان ۱۳۹۸
صفحات ۳۴۲-۳۲۸

Original Article

عملیات فروشویی زیستی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی در شرایط کلریدی با استفاده از سازگاری میکروارگانیسم های بومی

علی بهراد وکیل آباد*[۱]، پیمان محمدزاده جهانی [۲]، زهرا منافی [۳]

[۱] استادیار، گروه سرامیک، پژوهشکده مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان،ایران؛ [۲] استادیار گروه علوم پایه، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم،ایران؛ [۳]کارشناس ارشد، واحد تحقیقات هیدرومتالورژی، مرکز تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران.

چکیده

سابقه و هدف: انحلال کالکوپیریت از مهمترین چالش های هیدرومتالورژی است. زیرا به دلیل غیرفعال شدن سطح با رسوبات انفعالی انجام لیچینگ بسیار دشوار است. این پژوهش با هدف استفاده از ترکیب مزایای فروشویی زیستی و فروشویی کلریدی برای افزایش شاخص در بازیابی مس از منابع کم عیار کالکوپیریتی انجام گردید.

مواد و روش ها: در این پژوهش، سویه های مختلف میکروارگانیسم های بومی مزوفیل، ترموفیل معتدل و مطلق از معدن سرچشمه جداسازی و به مدت ٤ ماه با محیط کشت کلریدی سازگار گردید. سپس، عملیات بیولیچینگ به صورت سیستماتیک در ستون های حاوی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی (کمتر از ۰/۳ درصد مس) به منظور بررسی تاثیر کلر در فرایند بیولیچینگ اجرا شد. همچنین برای بررسی دقیق مکانیسم و فرایند تولید آنالیزهای دستگاهی جامدهای باقیمانده از لیچینگ و خوراک انجام شد.

یافته ها: بر اساس آنالیزهای انجام شده (SEM، EDS، XRD) بر روی جامدات باقیمانده فروشویی زیستی، غلبه بر مشکلات ناشی از رسوبات ناخواسته طی فرایند بیولیچینگ کلریدی (۲ گرم بر لیتر کلر) یکی از دلایل اصلی این نتایج تشخیص داده شد. به طوری که افزایش ۲۳ درصدی در بازیابی با استفاده از محیط کلریدی (۸۱ درصد با کلر و ۵۸ درصد بدون کلر) مشاهده گردید.

نتیجه گیری: کنترل رسوبات ناخواسته (غنی از آهن و گوگرد) در فرایند فروشویی زیستی کانسنگ کالکوپیریتی کم عیار، مهمترین دلیل بهبود بازیابی مس (بیش از ۸۱ درصد مس در طول ۱۲۰ روز) بود. این راندمان با تنظیم فرایند رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها از مزوفیل ها تا ترموفیل های مطلق همراه با افزودن نمک کلرید سدیم به دست آمد.

واژگان کلیدی: میکروارگانیسم های بومی، فروشویی زیستی، سازگاری کلریدی میکروب ها، کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی.

دریافت مقاله: شهریور ماه ۹۸ پذیرش برای چاپ: مهر ماه ۹۸

مقدمه

در آینده نزدیک تنها منبع اصلی مس جهان کانسنگ های کالکوپیریتی کم عیار خواهد بود که فراوری مرسوم آن با روش های تغلیظ (خردایش و فلوتاسیون) هزینه های بسیار زیادی دارد. روش فرایندی جایگزین برای فراوری این نوع از کانسنگ ها می تواند بیولیچینگ یعنی فروشویی کانی های مس با استفاده از میکروارگانیسم ها در بیوهیپ ها در نظر گرفته شود که عیب اصلی این فرایند نیز بازیابی و نرخ پائین فرایند است. از مهمترین روش های افزایش بازیابی مس از این منابع

*) آدرس برای مکاتبه: کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، گروه سرامیک
تلفن: ۰۳۴۳۱۶۲۳۱۰۰ پست الکترونیک: a.behrad@kgut.ac.ir

حقوق نویسندگان محفوظ است. این مقاله با دسترسی آزاد و تحت مجوز مالکیت خلاقانه (http://creativecommons.org/licenses/bync/4.0/) در فصلنامه دنیای میکروب‌ها منتشر شده است. هرگونه استفاده غیرتجاری فقط با استناد و ارجاع به اثر اصلی مجاز است.

می تواند استفاده از افزودنی هایی مانند کلر در فرایند بیوهیپ لیچینگ باشد. از طرفی، به دلیل بحران کم آبی در کشورهایی مانند ایران (۱) استفاده از آب دریا در مجتمع های معدنی مس مانند سرچشمه اجتناب ناپذیر است (۲). بنابراین، ضرورت برنامه ریزی به منظور پیش بینی شرایط حاصل از استفاده از آب دریا به جای آب تازه وجود دارد.

مطالعات دیگری در ارتباط با فروشویی زیستی کلریدی در غلظت های پائین انجام شده است (۵-۳). این مطالعات حاکی از بی اثر بودن حضور کلر در دماهای عملیاتی پائین (۲۵ درجه سلسیوس) است و این نکته عملیاتی بسیار مهمی در این فرایند است. با این حال، با تنظیم پارامترهای عملیاتی روند اعمال کلر در فرایند لیچینگ کلریدی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی می تواند تاثیر قابل توجهی در افزایش بازیابی داشته باشد (۵). این افزایش می تواند حتی تا ٤٠ درصد نیز برسد که مقدار بهبود بازیابی شاخصی است.

مکانیسم های بسیار زیادی برای افزایش بازیابی از طریق تراکنش کلر در محیط فروشویی زیستی مطرح شده است که از جمله آنها می توان به تشکیل زوج پتانسیلی اکسیداسیون-احیای ثانویه ای از یون های کلریدی مس ($Cu(I)$) که سنتیک حلالیت بالایی را در محیط های لیچینگ بدست می دهد (٦). با این حال، دره زرشکی و همکاران ایده مهم و چالش برانگیزی در مورد مکانیسم انحلال در حضور کلر به صورت نمک NaCl و اسید سولفوریک H_2SO_4 مطرح کرده اند. در این کار پژوهشی، تاثیر سدیم در فعال سازی یون های هیدرونیوم موجود در اسید سولفوریک عامل اصلی بهبود لیچینگ گزارش شده است که در نسبت خاصی از سولفات به سدیم (۰/٤) بیشترین فعالیت یون هیدرونیوم اسید سولفوریک بدست آورده شده است (۷).

امروزه تلاش های زیادی برای افزایش انحلال کانسنگ کالکوپیریتی ($CuFeS_2$) مس در جریان است تا با کمترین هزینه و اثرات جانبی همانند خوردگی بیشترین بازیابی را در مدت زمان کمتر بدست دهد. استفاده از محیط های کلریدی یا نیتراته در لیچینگ کانسنگ کالکوپیریتی بازیابی مس را به طور شاخصی افزایش داده است (۸).

تاثیر مثبت کلر در افزایش انحلال مس به طور گسترده ای گزارش شده است (۹). تحقیقات جدید در مورد تاثیر کلر بر انحلال کالکوپیریت با استفاده از آنالیزهای دقیق تر سطحی انجام شده است. تحقیقات جدید نشان داده است که اصلی ترین راه افزایش انحلال،حذف یا کاهش شاخص سطوح انفعالی تشکیل شده بر روی سطح کالکوپیریت می باشد (۱۰).

در سال های اخیر جستجوی میکروارگانیسم های اسیددوست زمینه تحقیقات و توسعه بسیار جذابی برای توسعه فرایند چند تخصصی بیوهیپ لیچینگ کالکوپیریت شده است. در این راستا میکروارگانیسم های جدید همانند *اسیدی هالوباکتر* (*Acidihalobacter*) و گونه های *اسیدی تیو باسیلوس* (*Acidithiobacillus* spp.) (۱۱) با قابلیت های یاد شده جداسازی و مورد استفاده قرار گرفته اند.

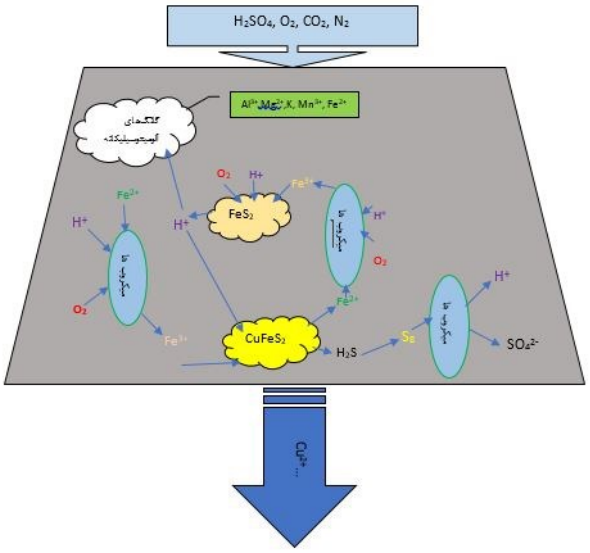
گزارش های جدیدی در مورد معرفی میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق همانند *سولفولوبوس اسیدوکالدریوس* (*Sulfolobus acidocaldarius*) در دمای ٦٧/٥ درجه سلسیوس و در حضور غلظت بالای نمک کلریدی (۱ مولار) برای فروشویی زیستی کلریدی کنسانتره کالکوپیریتی منتشر شده است (۱۱ و ۱۲). بازیابی بالای مس در حضور این میکروارگانیسم نشان دهنده قدرت بالای آن در استخراج مس از کالکوپیریت است. همچنین، لیچینگ کلریدی کنسانتره در غلظت های پائین (۱۱) امکان استفاده از میکروارگانیسم های مرسوم در معادن مس را فراهم می کند.

استفاده از میکروارگانیسم های بومی و سازگاری آنها می تواند به طور قابل توجهی بازیابی مس از کانسنگ های کم عیار و سرسخت کالکوپیریتی را بهبود ببخشد. مطابق با یافته های بهراد و همکاران (۱۳) فروشویی زیستی مرحله ای ایده بسیار کارآمدی برای افزایش استخراج و انحلال میکروبی مس از کانسنگ های مذکور توسط بهراد و همکاران ارائه گردید. در این روش ارائه شده، ابتدا فروشویی زیستی مس با استفاده از سویه های دما پائین یعنی مزوفیل ها شروع می شود و پس از افزایش مواد مغذی و نیز افزایش دمای محیط به دلیل

واکنش های بیوشیمیایی در حضور کانی های سولفوری میکروارگانیسم های ترموفیل معتدل شروع به فعالیت می کنند. به همین ترتیب با افزایش بیشتر دمای محیط فروشویی زیستی تا بیش از ٦٠ درجه سلسیوس، میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق فعالیت خود را شروع می کنند. این روش فروشویی زیستی مرحله به مرحله موجب افزایش قابل توجهی در بازیابی مس می گردد (۱۳). تحقیقات جدید نیز تاثیر قابل توجه کلر در بازیابی مس از منابع کالکوپیریتی سرسخت را در حضور میکروارگانیسم هایی همانند *سولفولوبوس اسیدوکالدریوس* ثابت کرده است (۱۲).

از نقطه نظر فنی و اقتصادی، توسعه فرایند بیولیچینگ برای کانسنگ های کم عیار کالکوپیریتی با مشکلات جدی مانند: حفظ دمای بالا (٤، ١٤ و ١٥)، تولید محصولات جانبی نامطلوب مانند جاروسیت (١٦ و ١٧) و میزان لیچینگ پائین روبرو بوده است (۱۸). نقش های اصلی میکروارگانیسم ها به طور مفصل در شکل ۱ نشان داد شده است. در این شکل جزئیات تمامی زیرفرایندهای اصلی فروشویی زیستی در بیوهیپ لیچینگ آورده شده است.

لیچینگ کلریدی دورنمای امیدوارکننده ای برای فراوری کانی های سرسختی مانند کالکوپیریت فراهم کرده است. از این رو ترکیب این تکنولوژی با تکنولوژی بیولیچینگ می تواند



شکل ۱. فرایند فروشویی زیستی توده ای کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی.

شرایط مطلوبی برای بازیابی مس از کالکوپیریت کم عیار فراهم کند. هدف مهم دیگر این پژوهش استفاده از ترکیب میکروارگانیسم های بومی جداسازی شده شامل مزوفیل ها، ترموفیل های معتدل و ترموفیل مطلق از معدن مس سرچشمه و استفاده از آنها در عملیات فروشویی زیستی ستونی پس از سازگاری آنها با شرایط کلریدی بود.

مواد و روش ها

الف) نمونه کانسنگ مورد مطالعه: در این تحقیق پس از تهیه یک تن نمونه از کانسنگ کم عیار سولفیدی و خردایش آن توسط سنگ شکن فکی و مخروطی تا ابعاد ۱۰، ۱۲/۵ و ۲۵/٤ میلی متر توسط سرندهای سری تیلور به فراکسیون های مختلف تقسیم شد. نمونه هایی به منظور تعیین وزن مخصوص، رطوبت، آنالیز شیمیایی گرفته شد.

ب) میکروارگانیسم، محیط کشت و سازگاری: کشت مخلوطی از میکروارگانیسم های مزوفیلیک (بر اساس شواهد آزمایش های تشخیصی) شامل: اسیدی *تیوباسیلوس فرواکسیدانس* (*Acidithiobacillus ferrooxidans*)، *اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس* (*Acidithiobacillus thiooxidans*) و لپتوسپریلیوم فرواکسیدانس (*Leptospirillum ferrooxidans*) بودند (٤ و ١٩).

میکروارگانیسم های گرمادوست معتدل استفاده شده در این کار ترکیبی از سویه های *سولفوباسیلوس ترموتولرانس* (*Sulfobacillus thermotolerans*)، *سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس* (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*)، *اسیدیتیوباسیلوس کالدوس* (*Acidithiobacillus caldus*) و *لپتوسپریلیوم فری فیلوم* (*Leptospirillum ferriphilum*) بود (٤ و ٢٠). میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق حاوی ترکیبی از گونه های *سولفولوبوس* (*Sulfolobus*) و *اسیدیانوس بریلی* (*Acidianus brierleyi*) بود (٤ و ٢١).

این میکروارگانیسم ها از معدن مس سرچشمه جداسازی و سازگار شده اند و در طول سال های اخیر در واحد تحقیق و توسعه در پروژه های بزرگ مورد استفاده قرار گرفته اند (۲۱ تا

۲۳). سویه ها در بیوراکتورهای ۵۰ لیتری با شرایط هوادهی شده و با کنترل دما به ویژه برای سویه های ویژه میکروارگانیسم ها کشت داده شدند، یعنی ۳۵ درجه سلسیوس برای کشت مخلوط سویه های مزوفیلیک، ٤٥ درجه سلسیوس برای میکروارگانیسم های ترموفیل معتدل و ۷۰ درجه سلسیوس برای میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق در نظر گرفته شد. معیارهای رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها پایش پیوسته محیط کشت با استفاده از ثبت داده های پتانسیل اکسیداسیون–احیای محیط (ORP- Mettler Toledo, MP120 model, Metrohm Company, Switzerland) و pH محیط (pH-meter Meterohm model, MP120 model, ۸۲٦ Mettler Toledo Company, Switzerland) و نیز آنالیزهای استخراج مس و آهن با روش تیتراسیون و اسپکتوفوتومتر جذب اتمی (AAS, Varian 220) و نیز شمارش و مشاهدات میکروسکوپی میکروارگانیسم های فعال در شرایط مختص آنها به صورت پیوسته پایش گردید.

به منظور جداسازی و خالص سازی میکروارگانیسم های بومی مؤثر در فرآیند استخراج بیولوژیکی سولفیدهای کم عیار مس، ۳۰ نمونه آب، خاک و لجن از نقاط مختلف معدن مس سرچشمه کرمان جمع آوری و کشت داده شدند. رشد باکتری در ۷ نمونه مشاهده شد که باکتری ها پس از جداسازی و خالص سازی بر اساس آزمایش های شمارش میکروبی، پایش پتانسیل اکسیداسیون–احیا (ORP)، pH، آزمون های افتراقی و مورفولوژیکی شناسایی شدند.

این میکروارگانیسم ها باسیل های گرم منفی بودند که توانایی اکسیداسیون پیریت، گوگرد عنصری، تیوسولفات، سولفید مس و آهن فرو را داشتند. به طور مشخص، این اکسیداسیون ها و واکنش های بیوشیمیایی در محیط کشت و فعالیت میکروارگانیسم ها منجر به تغییرات pH، ORP و رنگ محیط کشت ها می شود. باکتری های تخلیص شده هم از لحاظ مورفولوژیک و آزمایش افتراقی ویژگی های باکتری تیوباسیلوس فرواکسیدانس را داشتند. در کشت های متوالی، سازش این باکتری علاوه بر کانسنگ مورد مطالعه به غلظت های بالای مس نیز با استفاده از نمونه کنسانتره با عیار بالا انجام شد. میکروارگانیسم های سازگار شده گونه ای از باکتری اسیدی *تیوباسیلوس فرواکسیدانس* بومی تشخیص داده شد که در محیط مناسب طی ٢٤تا ٤٨ ساعت کاملاً رشد داشت و قادر به تحمل مس محلول تا حد ۲۲ گرم در لیتر بود. تشخیص و شناسایی دقیق میکروارگانیسم های با استفاده از روش های مولکولی مانند PCR انجام شد. از آنجا که در این پروژه هدف از فروشویی زیستی کانسنگ مس با توجه نقشه راه مجتمع صنعتی مس سرچشمه استفاده از روش های تشخیصی سریع و مهندسی برای تشخیص رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها با هدف استخراج مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی بود، این روش های تشخیصی به شرح جزئیات جدول ۱ توسعه داده شدند.

پس از جداسازی و کشت میکروارگانیسم و تائید رشد آنها در شرایط فروشویی زیستی با مواد معدنی همانند پیریت و

جدول ۱. آزمون های تشخیصی برای پایش رشد و فعالیت مخلوط میکروارگانیسم های مزوفیل.

	پایش میکروسکوپی و شمارش	pH کشت	pH نهایی	ORP (کشت) (mV, Ag/AgCl)	ORP (نهایی) (mV, Ag/AgCl)	آهن فریک (Fe^{3+}) (گرم بر لیتر)	رنگ
پیریت	٤×10^{٨}	۳/۵	۱/٤	۲۹۰	۷۰۹	۵/۳	قرمز
کنسانتره کالکوپیریتی	$۲/۷\times10^{۷}$	۳	۱/۸	۳۱۰	٦۵۰	٤/۷	سبز مغز پسته ای
گوگرد	۳×10^{۷}	۳/۵	۱/۱	۳۰۵	۵٤۰	–	زرد کم رنگ
آهن فرو (Fe^{2+})	$۸/۷\times10^{۷}$	۳	۱/٦	۳۱٤	۷٦٤	۷/٦	قرمز
تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$)	۸×10^{٦}	٤/۱	۱/۵	۳۰٦	۵۹۸	–	زرد کم رنگ

کانسنگ معدنی (آسیاب شده)، این میکروارگانیسم ها در مراحل سازگاری به مدت ٤ ماه قرار داده شدند. اگر چه میکروارگانیسم ها قابلیت سازگاری بیشتری نیز می توانند با غلظت های بالای کلر (به صورت کلرید سدیم) داشته باشند. در این تحقیق حداکثر مقدار کلر ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد و در همه آزمون¬های فروشویی زیستی مورد استفاده قرار گرفت. میزان نمک با استفاده از ۰/۱۵ گرم بر لیتر شروع شد. پس از رسیدن به رشد مناسب میکروارگانیسم ها (حدود ۱ هفته)، مقدار ۱۰ درصد از محلول حاوی میکروارگانیسم¬های سازگار شده وارد محیط کشت و سازگاری بعدی با میزان نمک ۰/۳۰ گرم بر لیتر شد. به این ترتیب، میکروارگانیسم ها تا رسیدن به مقدار نمک نهایی ۲ گرم بر لیتر به این ترتیب سازگار شدند.

شرایط بیولیچنگ ترکیبی سولفاته-کلریدی در حضور میکروارگانیسم های سازگار شده به همراه بازیابی نهایی آنها در جدول ۲ آورده شده است. در این جدول منظور از اختصارات ET یعنی تمام طول مدت فروشویی زیستی ستونی از میکروارگانیسم های سازگارشده ترموفیل مطلق به صورت مخلوط آنها استفاده شده است. منظور از اختصار M.MT.ET این است که دوره فروشویی زیستی ستونی (۱۲۰ روزه) به سه مرحله عملیاتی ٤۰ روزه تقسیم گردید. در ٤۰ روز اول مخلوط میکروارگانیسم های مزوفیل (دمای ۳۵ درجه سلسیوس)، در ٤۰ روز دوم مخلوط میکروارگانیسم های ترموفیل معتدل (دمای ٤۵ درجه سلسیوس) و در ٤۰ روز آخر از مخلوط ترموفیل های مطلق (دمای ۷۰ درجه سلسیوس) استفاده شد.

ج) آزمون بطری غلتان: این آزمون به منظور مشخص شدن میزان مصرف اسید توسط کانسنگ انجام می شود. برای این کار، ۱۵۰گرم نمونه معرف کانسنگ با استفاده از پولورایزر پودر گردید. سپس به درون محلول اسیدی با pH ۱/۵ به حجم ۱ لیتر اضافه شد. پس از تهیه پالپ یاد شده، بلافاصله pH آن را اندازه گیری کرده و با افزودن اسید سولفوریک به پالپ، pH آن را روی ۱/۵ تنظیم و ثابت شد. روزانه pH و میزان مصرف اسید توسط کانسنگ اندازه گیری و ثبت شد. شایان یادآوری است که به دلیل واکنش اسید با خاک پودر شده، pH در حال بالا رفتن است به همین دلیل بایستی روزانه با افزودن میزان مشخصی اسید، pH را روی ۱/۵ ثابت نگه داشت. به منظور تعیین میزان مس و آهن، نمونه ای محلول به آزمایشگاه ارسال گردید (٤).

د) آزمون آگلومراسیون: با توجه به میزان کانسنگ مورد نظر برای آگلومراسیون و به منظور فراهم آوردن رطوبت ۹٪ برای خاک، از دستگاه آگلومراتور دیسکی و مرطوب سازی به کمک آب پاش که حاوی اسید همراه با باکتری بود انجام گردید. پس از وزن کردن، ۱۰ کیلوگرم از نمونه ها داخل آگلومراتور ریخته و همزمان مخلوطی از اسید و باکتری به وسیله آب پاش به آنها

جدول ۲: شرایط عملیاتی و بازیابی نهایی از کانسنگ کالکوپیریتی

کد تست فروشویی زیستی پارامترها	اندازه کانسنگ (mm)	توالی میکروبی	NaCl (g/l)	بازیابی مس (درصد)
ستون عملیاتی ۱ (T1)	۲۵/٤	ET	۰	۵۸/۹
ستون عملیاتی ۲ (T2)	۲۵/٤	M.MT.ET	۱	٦٤/۸
ستون عملیاتی ۳ (T3)	۲۵/٤	MT.ET	۲	٦۷/۱
ستون عملیاتی ٤ (T4)	۱۲/۷	ET	۱	٦۰/۸
ستون عملیاتی ۵ (T5)	۱۲/۷	M.MT.ET	۲	۷٦/۵
ستون عملیاتی ٦ (T6)	۱۲/۷	MT.ET	۰	۵۸/۷
ستون عملیاتی ۷ (T7)	۱۰	ET	۲	۷۹/۸
ستون عملیاتی ۸ (T8)	۱۰	M.MT.ET	۰	۷۰/۱
ستون عملیاتی ۹ (T9)	۱۰	MT.ET	۱	۸۱/۹

جدول ۳: ترکیب مینرالوژی و شیمیایی باطله کالکوپیریتی نمونه کامپوزیت.

کانی های غیر فلزی	کانی های فلزی	هماتیت	اسفالریت	مولیبدنیت	پیریت	کالکوپیریت	ترکیب مینرالوژی
٦١٠/٨٩	٣٣٧/١٠	٠٢١/١	٠١١/٠	٠٥/٠	٧٤٣/٧	٩٥٣/٠	درصد وزنی(٪)

اسپری نموده که با چرخش و شیب ثابت دستگاه باعث تولید ذرات کروی درشت می شود (٤).

ه) *آزمون عملیاتی ستونی:* آزمون ستونی به عنوان مدلی برای بیوهیپ لیچینگ انجام شد. ستون های مورد استفاده از جنس پلی اتیلن دارای طول ۲۰۰ سانتی متر و قطر ۲۰ سانتی متر به کار گرفته شد. همچنین بر روی بدنه همه ستون ها المنت هایی به منظور تنظیم حرارت نصب گردید. جهت جلوگیری از اتلاف حرارت ایجاد شده، پشم سنگ بر روی المنت همه ستون ها پیچیده شد. ستون ها با کانسنگ آگلومره شده با ابعاد مختلف به میزان ٦٠ کیلوگرم پر شدند (٤). همچنین نمونه های خوراک ستون ها و نیز جامد باقیمانده بعد از عملیات بیولیچینگ با استفاده از آنالیزهای نقشه برداری سطح برای بررسی توزیع عناصر مطالعه شدند. نقشه برداری عنصری با استفاده از سیستم آنالیز EDS نصب شده بر روی دستگاه SEM انجام می شود که در آن عناصر موجود زیر میکروسکوپ SEM (مدل Cam-Scan MV 2300) با استفاده از فیلترهای موجود به بررسی توزیع عنصر مشخص مثلا مس، آهن، گوگرد و غیره در سطح ذرات جامد پرداخته می شود.

یافته‌ها

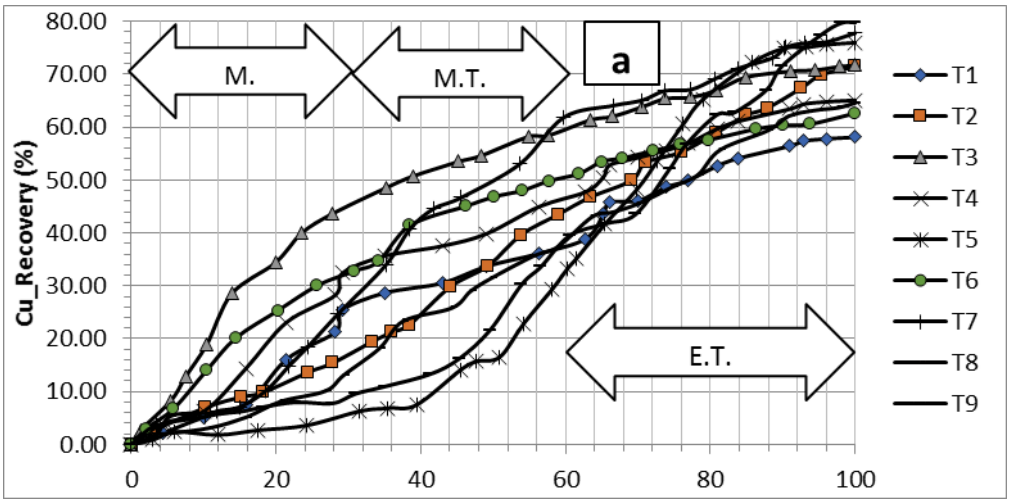
در جدول ۳ نتایج آنالیز کانی شناختی کانسنگ مورد استفاده نشان داده شده است.

همچنین در شکل ۲ مراحل بازیابی مس به صورت تابعی از زمان در شرایط تعریف شده برای هر ستون عملیاتی نشان داده شده است.

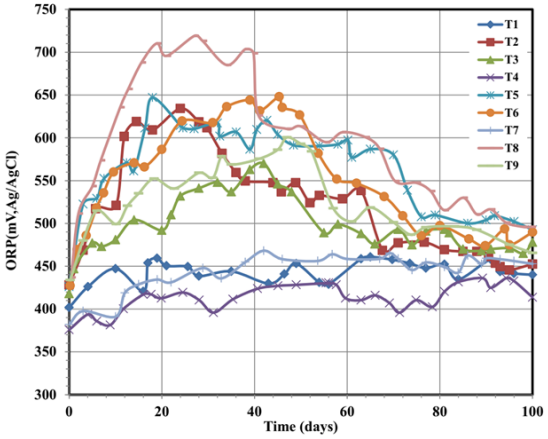
شکل ۳ پایش پتانسیل اکسیداسیون-احیای محیط فروشویی زیستی را نشان می دهد. تغییرات ORP شاخصی از میزان فعالیت میکروارگانیسم ها می تواند در نظر گرفته شود.

شکل ٤ نقشه عنصری جامد باقیمانده فروشویی زیستی ستونی شماره (۹) را نشان می دهد که بهینه ترین بازیابی را داشت.

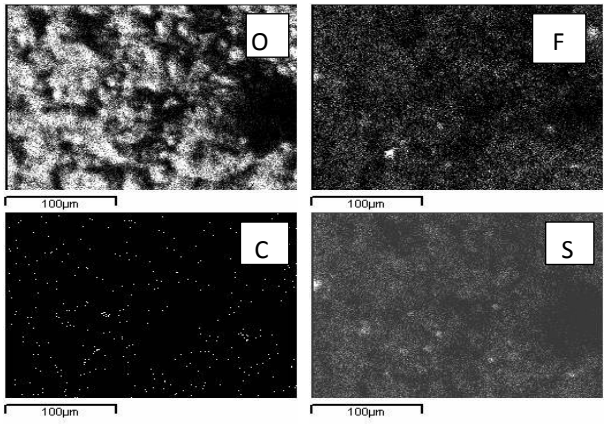
اما شکل ٥ تصویر نقشه های عنصری از باقیمانده جامد ستون شماره ٦ را نشان می دهد که کمترین بازیابی را در این سری از آزمون ها داشته است.



شکل ۲: بازیابی مس از ستون های ۱ متری در شرایط مختلف عملیاتی.



شکل ۳: نمودار ثبت داده های پایش پتاسیل اکسیداسیون-احیای محیط (ORP (mV, Ag/AgCl)).



شکل ٤: نقشه عنصری از جامد باقیمانده ستون عملیاتی ۹ با استفاده از شرایط بیولیچنگ کلریدی.

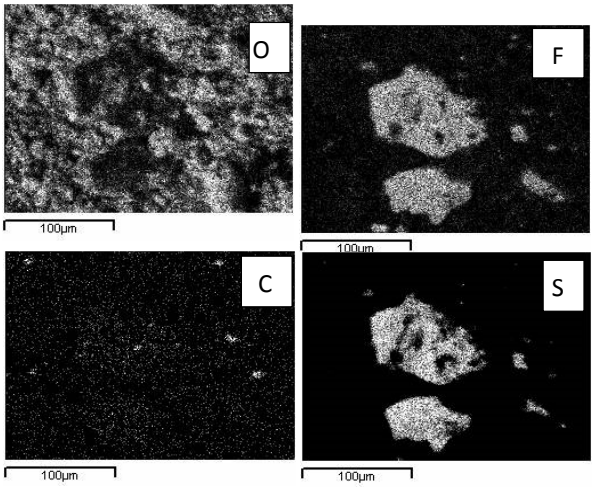
جدول ۱ خلاصه ای از آزمون های تشخیصی را برای پایش رشد و فعالیت مخلوط میکروارگانیسم های مزوفیل در دمای ۳۵ درجه سلسیوس را نشان می دهد. مشابه همین پایش برای مخلوط میکروارگانیسم¬های ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق انجام شد (به منظور رعایت اختصار نتایج یاد شده آورده نشده است).

بحث

شکل ۲ و جدول ۲ به طور مشخص نشان می دهد که بازیابی مس از کانسنگ کالکوپیریتی مورد سوال زمانی به بیشترین مقدار خود رسیده است که از توالی میکروبی از مزوفیل، ترموفیل معتدل و در نهایت ترموفیل مطلق به ترتیب در سه دوره ٤٠ روزه زمانی از عملیات ستونی وجود داشته باشد. همچنین بیشترین بازیابی ها متعلق به خردایش های تا اندازه ۱۰ میلی متر است و این به مفهوم آن است که هر اندازه خردایش کوچک باشد میزان سولفید در معرض قرار گرفته بیشتر می شود و به همین ترتیب بازیابی بیشتری بدست آورده می شود. در نهایت به طور مشخص استفاده از منبع کلریدی پس از سازگاری باکتری ها می تواند تاثیر شاخصی در بازیابی مس از منابع کالکوپیریت کم عیار داشته باشد. همچنین، براساس نتایج بهینه سازی میزان کلر ۲ گرم بر لیتر در ترکیب و برهم کنش با پارامترهای دیگر بیشترین بازیابی مس را بدست داد. شایان یادآوری است که میکروارگانیسم های جداسازی شده از معدن سرچشمه پس از خالص سازی به روش های مرسوم برای مدت ٤ ماه با شرایط کلریدی سازگار شدند.

دراین پژوهش میکروارگانیسم های بومی با شرایط کلریدی ملایم (حداکثر تا ۲ گرم بر لیتر یون کلر) سازگار گردیدند، اما گزارش هایی منتشر شده که استفاده از شرایط فروشویی غیر مستقیم با استفاده از یون آهن فریک تولید شده توسط میکروارگانیسم ها در شرایط کلریدی با غلظت بالاست (تا ۲۰ گرم بر لیتر یون کلر) را نشان می دهد (۲۲).

پتانسیل اکسیداسیون-احیای محیط در محلول باردار مس خروجی از ستون های عملیاتی در شکل ۳ نشان داده شده



شکل ۵: تصویری از باقیمانده جامد آزمون ستونی ٦ بدون استفاده از کلر.

است. نکته بسیار مهمی در شکل ۲ از نظر فعالیت میکروارگانیسم ها قابل دریافت است. میکروارگانیسم های مزوفیل در دمای پائین می توانند پتانسیل اکسیداسیون-احیای محیط را تا بالای ۷۰۰ میلی ولت (نسبت به الکترود جیوه/کلرید جیوه) افزایش دهند که در نتیجه مستقیم رشد و فعالیت مناسب این میکروارگانیسم ها در محیط و تولید آهن فریک به عنوان اکسنده کلیدی در فروشویی کانی های سولفیدی است. با این حال، اگر چه روش های شناسایی میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق با استفاده از آزمون های تشخیصی مانند شمارش میکروسکوپی، آنالیزهای استخراج مس و آهن و pH رشد و فعالیت مناسب این میکروارگانیسم ها نشان داد، اما میزان اکسیداسیون-احیای (ORP) محیط به طور قابل توجهی کاهش داشت. این موضوع می تواند با توجه به ماهیت میکروارگانیسم های فعال در محیط مانند *سولفولوبوس* و *اسیدیانوس بریلی* توجیه نمود. چون میکروب های یاد شده به طور عمده اکسیدکننده گوگرد هستند و فعالیت و قدرت زیادی در اکسایش آهن های فرو موجود در محیط ندارند. بنابراین، پتانسیل ORP محیط به طور مداوم در طی دوره رشد و فعالیت میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق کاهش پیدا می کند. البته با توجه به فعالیت میکروارگانیسم های مزوفیل (*اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*، *اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس* و *لپتوسپریلیوم فرواکسیدانس*) و ترموفیل معتدل (ترکیبی از سویه های *سولفوباسیلوس ترموتولرانس*، *سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس*، *اسیدی تیوباسیلوس کالدوس* و *لپتوسپریلیوم فری فیلوم*) در ۲ دوره ۴۰ روزه قبلی، مقدار کافی از آهن فریک در محیط فروشویی زیستی تولید شده است که برای اکسید کردن کانی های سولفید سرسخت کالکوپیریتی کافی است (به شرطی که سطح شان در اثر تشکیل رسوبات غنی از آهن و گوگرد منفعل نشده باشد). آنالیزهای جاروسیت (جزئیات این آنالیز در اینجا آورده نشده است) نشان داد که استفاده از محیط کلریدی در دمای بالا به طور شاخصی باعث کاهش جاروسیت در محیط فروشویی زیستی گردیده است. از این رو، فعالیت هم زمان میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق با قدرت اکسیدکنندگی سولفورهای محیط و نیز فعالیت بالای یون های کلر در حذف جاروسیت ها به طور قابل توجه و شاخصی بازیابی مس را بالا برد. ستون عملیاتی شماره ۹ (شکل ٤) به بازیابی نهایی بالای ۸۱ درصد رسید که در مقایسه با شرایط مشابه یعنی ستون عملیاتی شماره ٦ (شکل ۵) بیش از ۲۰ درصد افزایش بازیابی را تنها به دلیل استفاده از محیط کلریدی نشان می دهد (جدول ۲).

نکته حائز اهمیت این کار تحقیقاتی نسبت به کارهای مشابه استفاده از طیف کامل میکروارگانیسم های معدنی از دما پائین تا دماهای بالا در حضور میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق است. دیویس بلمر(Davis-Belmar) و همکاران (۲۰۱٤) تنها از میکروارگانیسم های مقاوم به کلر در دماهای پائین استفاده کردند (۲). یکی از عوامل بسیار تاثیرگذار در نرخ انحلال و استخراج نهایی مس دمای عملیاتی است که به ویژه در مورد کالکوپیریت تاثیر مستقیمی بر بهبود شرایط استخراج از این کانی دارد. مارتینز (Martins) و همکاران (۲۰۱۹) سویه جدیدی از میکروارگانیسم *سولفولوبوس اسیدوکالداریوس* (*Sulfolobus acidocaldarius*) را معرفی کردند که تحمل محیط کلری تا ۱ مولار (٤۰ گرم بر لیتر) را داشت. استفاده از این میکروارگانیسم در حضور ۱ مولار نمک NaCl برای فروشویی زیستی کنسانتره کالکوپیریتی در دمای بالا (۶۷/۵ درجه سلسیوس) منجر به انحلال ۱۰۰ درصد کالکوپیریت شد (۱۲).

در مطالعه ای که توسط دیویس بلمر (Davis-Belmar) و همکاران در سال ۲۰۱٤ منتشر شده است به فروشویی زیستی مستقیم کانسنگ مس حاوی سولفیدهای ثانویه کالکوسیت (Cu_2S) و مقادیر کمی کوولیت (CuS) با استفاده از میکروارگانیسم های سازگارشده با محیط کلریدی (تا ٦ گرم بر لیتر) پرداخته شد. میزان بازیابی‌های بالای مس (بالای ۸۰ درصد) نشان دهنده تاثیر قابل توجه کلر در استخراج مس از این منابع است (۲)، اگر چه ماهیت این نوع کانسنگ ها بازیابی های مس قابل توجهی را حتی بدون حضور نمک در مدت زمان های فروشویی نسبتا کم (کمتر از ٦ ماه) نشان

می دهد (۲۳-۲۷). با این حال، بوبادیلا- فازینی (Bobadilla-Fazzini) و همکاران (۲۰۱۷) به طور مقایسه ای تاثیر کلر و فروشویی زیستی را به صورت جداگانه مورد بررسی قرار دادند (۲۸).

به طور کلی افزودن کلر به محیط فروشویی زیستی منجر به کاهش ORP محیط می شود. یک دلیل احتمالی می تواند کاهش رشد میکروارگانیسم ها در محیط باشد. دیویس بلمر (Davis-Belmar) و همکاران (۲۰۱٤) نیز گزارش کرده اند که افزودن کلر تا ۱۰ گرم بر لیتر حتی در حضور میکروارگانیسم های با قابلیت تحمل محیط کلریدی باعث کاهش بیش از ۲۰۰ میلی ولت در پتانسیل ORP محیط شده است (۲).

با این حال، بازیابی ستون های عملیاتی با افزودنی کلر بیشترین بازیابی ها را به خود اختصاص داده است. یکی از دلایل ممکن برای این موضوع در کنار فعالیت میکروبی برای تامین اکسنده های فعال (آهن فریک) کاهش میزان رسوبات انفعالی (انواع رسوبات آهن و جاروسیت ها) در اثر استفاده از محیط کلریدی است که تاثیر قابل توجه و شاخصی از نظر تحلیل های آماری بدست داد.

شکل ٤ نقشه برداری های عنصری از باقیمانده های جامد مربوط به عملیات ستونی شماره ۹ است که بیشترین بازیابی را در حضور کلر داده است. طبق آنالیزهای نقشه برداری های عنصری از باقیمانده های جامد، مزیت اصلی استفاده از کلر در بیولیچنگ کالکوپیریت غلبه بر لایه های انفعالی است که عامل اصلی بازیابی پائین مس از منابع کالکوپیریت به شمار می رود. لو (Lu) و همکاران (۲۰۰۰) کاهش رسوبات و موانع سطحی فروشویی در حضور یون های کلراید به صورت نمک کلرید سدیم را نشان دادند (۲۹ و ۳۰).

همانطور که در شکل ۵ دیده می شود، در این ستون (عملیات ستونی شماره ٦) از کلر استفاده نشده است. آنالیزهای تصویری و نقشه برداری های عنصری حضور ترکیبات غنی از آهن و مس (جاروسیت) را تائید می کند. آنالیزهای EDS به صورت نقطه ای نیز ثابت کرد که در ستون فروشویی زیستی بدون استفاده از شرایط افزودنی کلر میزان رسوبات غنی از آهن و مس (رسوبات بازدارنده واکنش بیوشیمیایی سطحی) به طور قابل توجهی بالا بود. دتریزاک (۱۹۹۰) مکانیسم مهمی برای افزایش بازیابی از کالکوپیریت در حضور یون کلر بیان کرده است که بر طبق آن گوگرد بلوری شده و متخلخل مانعی برای نفوذ عوامل شیمیایی بر روی سطح کالکوپیریت ایجاد نمی کند (۳۱). این رسوبات به عنوان سد مانع برای پیشروی فرایند فروشویی طی ۵ مرحله مشخص واکنش شیمیایی سطحی می گردد. در این ۵ مرحله مشخص واکنش شیمیایی مرحله اول نفوذ عوامل شیمیایی به سطح ذره است. مرحله دوم عبور این عوامل شیمیایی از توده محلول از طریق لایه نرنست سطح ذره و جذب آنها در سطح ذره است. مرحله سوم واکنش شیمیایی بین عوامل شیمیایی و سطح ذره است. مرحله چهارم نفوذ محصولات واکنش از سطح به لایه نرنست و مرحله پنجم ورود محصولات واکنش از طریق این لایه نفوذی نرنست به توده محلول فروشویی است. تمام این مراحل واکنش شیمیایی در حضور این رسوبات ناخواسته با اختلالات جدی مواجه می شود که توسط آنالیزهای مشخصه یابی ثابت گردید. همچنین، دو مکانیسم اصلی فروشویی میکروبی یعنی فروشویی زیستی مستقیم (چسبیدن میکروارگانیسم ها به سطح ذره) و فروشویی زیستی غیرمستقیم (تولید عوامل اکسنده اصلی آهن فریک و نفوذ آنها به سطح ذرات) در فرایند فروشویی زیستی کانسنگ کالکوپیرتی موثر است که در اثر عوامل رسوبات ناخواسته به طور قابل توجهی کاهش می یابد. از این رو، براساس این آنالیزها، فروشویی زیستی کانسنگ کالکوپیریتی در حضور میکروارگانیسم های سازگارشده با محیط کلریدی به طور موثری بازیابی مس را افزایش داد. به طور مقایسه ای، بازیابی مس از ستون عملیاتی ٦ (بدون استفاده از محیط کلریدی) به حداکثر میزان بازیابی ۵۸/۷ درصد مس (براساس آنالیزهای تیتراسیون و XRF جامد پسماند باقیمانده) رسید. در مقابل، ستون عملیاتی ۹ با شرایط بهینه عملیاتی و نیز استفاده از محیط کلریدی به میزان حداکثر بازیابی مس ۸۱/۹ درصد رسید.

مارتینز (Martins) و همکاران (۲۰۱۹) اگرچه حضور گوگرد و جاروسیت را در جامد باقیمانده حاصل از فروشویی زیستی کلریدی با استفاده از تصاویر SEM و آنالیزهای سطحی ثابت کردند، این رسوبات هیچ گونه مانعی در استخراج بالای مس در حضور کلرید ایجاد نکرد (۱۲). اگر چه میکروارگانیسم ها قابلیت سازگاری بیشتری نیز می توانند با غلظت های بالای کلر (به صورت کلرید سدیم) داشته باشند، در این تحقیق حداکثر مقدار کلر ۲ گرم در لیتر در نظر گرفته شد و پس از سازگاری میکروارگانیسم ها در همه آزمون های فروشویی زیستی مورد استفاده قرار گرفت.

همان طور که در جدول ۱ مشخص شده است رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها در محیط فروشویی زیستی به طور مشخصی میزان آهن فریک محیط را افزایش می دهد که نتیجه آن افزایش شدید در پتانسیل اکسیداسیون-احیای محیط است. واکنش های زیر نقش کلیدی یون آهن فریک تولید شده توسط میکروارگانیسم ها را در فروشویی زیستی کانی های سولفیدی نشان می دهد:

کالکوسیت :

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + CuS + 2FeSO_4 \quad (1)$$

$$4FeSO4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2\ Fe2(SO4)3 + 2H2O \quad (2)$$

$$Cu_2S + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + CuS + H_2O \quad (3)$$

کوولیت :

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2FeSO_4 + S \quad (4)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2\ Fe_2(SO_4)_3 + 2H2O \quad (5)$$

$$Cu_2S + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H2O \quad (6)$$

کالکوپیریت :

$$2CuFeS_2 + 4Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Cu^{2+} + 2SO_4^{2-} + 10FeSO_4 + 4S \quad (7)$$

پیریت :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{++} + 2SO_4^{2-} + 2H_2SO_4 \quad (8)$$

$$FeS_2 + 14\ Fe_2(SO_4)_3 + 21\ SO_4^{2-} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{++} + 15\ SO_4^{2-} + 8\ H_2SO_4 \quad (9)$$

همانطور که معادلات ۱ تا ۷ نشان می دهد، عامل اکسنده اصلی در واکنش انحلال سولفیدهای مس یون آهن فریک است. اگرچه حضور مقدار زیاد یون آهن فریک خطرات جانبی از جمله تولید رسوبات انفعالی از جمله جاروسیت را به همراه دارد، این یون عامل شیمیایی اصلی برای اکسیداسیون کانی سرسخت کالکوپیریت (واکنش ۷) به شمار می رود که توسط میکروارگانیسم ها به مقدار کافی در فرایند فروشویی زیستی تولید می شود. واکنش ۷ در حقیقت واکنش اصلی فروشویی زیستی کالکوپیریت در این تحقیق بود.

تائو و دونگئوای (Tao & Dongwei) با جزئیات کامل از نظر مکانیسمی به واکنش های اصلی کالکوپیریت و پیریت اشاره کردند (۳۲). با این حال، اگرچه مکانیسم های مختلفی برای فروشویی و فروشویی زیستی کالکوپیریت به ویژه در حضور کلر می توان تصور کرد. اما آن چیزی که در این تحقیق اهمیت داشت نتایج خروجی فرایند یعنی بررسی و پایش استخراج مس بود که نشان دهنده موفقیت استخراج مس در حضور میکروارگانیسم های سازگارشده با محیط کلریدی بود.

نقش مهم دیگر میکروارگانیسم ها اکسیداسیون گوگرد و تولید اسید است همان طور که در جدول ۱ نیز با استفاده از روش های تشخیصی افتراقی نشان داده شده است. گوگرد به صورت ترکیبات مختلف در فرایند فروشویی کانی های سولفوری به خصوص کالکوپیریت به مقدار قابل توجهی تولید می شود. نقش اساسی میکروارگانیسم ها از دو جنبه بسیار حائز اهمیت است. از یک طرف این میکروارگانیسم ها مخصوصا میکروب های ترموفیل مطلق (*سولفولوبوس*) با انحلال محلی بر روی ذره کالکوپیریت اسید کافی برای فروشویی را در اختیار واکنش قرار می دهد. از طرف دیگر، با حل کردن رسوب گوگردی که بر روی ذرات کالکوپیریت تشکیل می شود، در واقع سطح کالکوپیریت را برای واکنش انحلال فعال نگه می دارد. آکجیل (Akcil) و همکاران (۲۰۰۷) به نقش میکروارگانیسم ها یه صورت خالص و مخلوط در تولید اسید در محیط فروشویی زیستی پرداختند (۳۳) و نشان دادند که مخلوط میکروارگانیسم ها کارایی بهتری نسبت به بکارگیری

خالص آنها دارد. همچنین، جزئیات مکانیسمی تبدیل سولفور تولید شده در واکنش اصلی فروشویی کالکوپیریت (واکنش ۷) به سولفات (اسید سولفوریک) در حضور میکروارگانیسم ها توسط تائو و دونگئوای گزارش شده است (۳٤).

واکنش ۸ مهمترین واکنش بیوشیمیایی در محیط فروشویی زیستی است از این نظر که پیریت منبع اصلی تولید آهن فریک یعنی اکسنده اصلی نیز اسید در حضور میکروارگانیسم ها است. فروشویی باکتریایی پیریت در حضور مخلوط میکروارگانیسم های مزوفیل و نیز میکروارگانیسم های ترموفیل معتدل از مکانیسم مسیر تیوسولفات پیروی می کند. در این مسیر تبدیل سولفور موجود در پیریت از تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) (اولین فاز حل شده از پیریت) به سولفور (S_8) و نیز تتراتیونات ($S_4O_6^{2-}$) و از این فازها به اسید سولفوریک (SO_4^{2-}) حرارت قابل توجهی (حدود ۱۵۰۰ کیلوژول به ازای هر مول پیریت) را تولید می کند. براساس آنالیزهای جامد باقیمانده از فروشویی زیستی ستونی شماره ۹ (با بیشترین بازیابی) مقدار ٤۲ درصد از پیریت در طی دوره فروشویی زیستی ۱۲۰ روزه حل گردید. این حرارت پایه اصلی در فروشویی زیستی کانی سرسخت کالکوپیریت است. افزایش حرارت تدریجی در محیط فروشویی زیستی به تدریج جامعه میکروارگانیسم های غالب را از باکتری های ترموفیل به سمت میکروارگانیسم های ترموفیل مطلق هدایت می کند. حضور این میکروارگانیسم ها (*سولفولوبوس ها، اسیدیانوس ها*) در محیط فروشویی زیستی به همراه دمای بالا، حلالیت کالکوپیریت را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. رائولینگ (Rawlings) و همکاران (۱۹۹۹) نکته بسیار مهمی را در مورد فروشویی زیستی پیریت بررسی نمودند و نتیجه گرفتند که میکروارگانیسم هایی مانند *لپتوسپیریلیوم فرواکسیدانس* می توانند پیریت موجود در محیط را اکسید و به سولفات فریک تبدیل کنند (۳۵).

از این رو، استفاده از مخلوط میکروارگانیسم ها در فرایندهای فروشویی زیستی می تواند کارایی فرایند را به طور قابل توجهی افزایش دهد. شکل ۱ جزئیات مفصلی از مکانیسم اصلی فروشویی زیستی کانسنگ کالکوپیریتی براساس شواهد و آنالیزهای این تحقیق را نشان می دهد. در این شکل دو جنبه بسیار کلیدی نقش میکروارگانیسم ها به جزئیات آورده شده است: تولید اکسنده فعال از طریق انحلال پیریت و اکسیداسیون آهن فرو و (۲) تولید اسید سولفوریک از گوگرد عنصری. علاوه بر این دو نقش بسیار کلیدی تولید حرارت در محیط در اثر واکنش های بیوشیمیایی یکی از عوامل اصلی موفقیت فروشویی زیستی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی است. پترسن و دیکسون (Dixon & Petersen) در سال ۲۰۰۲، در مورد تولید حرارت در محیط فروشویی زیستی کنسانتره سولفیدی (کالکوپیریت و پیریت) گزارش کردند. بر این اساس، مطابق با برآوردهای ترمودینامیکی، حرارت قابل توجهی در اثر واکنش کانی های سولفیدی به ویژه پیریت (۱۵۰۵ کیلوژول بر مول) تولید می شود (۳٦). با توجه به این نکات ترمودینامیکی، یکی از دلایل موفقیت بیوهیپ لیچینگ کنترل پیریت بهینه در توده کانسنگ است. بهراد و همکاران (۲۰۱٦) سازگاری و کشت میکروارگانیسم ها را در محیط حاوی پیریت به جای استفاده از آهن و گوگرد گزارش کردند. محققین یاد شده نشان دادند با سازگاری در محیط پیریت امکان رشد و فعالیت قابل توجه میکروارگانیسم ها در محیط بیوهیپ لیچینگ به منظوراکسیداسیون پیریت فراهم می گردد (٤).

از آنجایی که بخشی از اسید تولید شده در محیط فروشویی زیستی صرف انحلال ترکیبات آلومینوسیلیکاته گانگ (باطله) می شود، بخشی از اسید همواره مصرف می شود و از افت pH در محیط جلوگیری می شود.

نتیجه گیری

در این تحقیق بیولیچینگ کالکوپیریت در شرایط کلریدی اجرا شد. میکروارگانیسم های مزوفیل، ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق از معدن سرچشمه جداسازی و با مقادیر مشخصی از کلر به صورت کلرید سدیم به مدت ۳ ماه سازگار گردید. معیارهای مهندسی و سریع برای بررسی رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها در شرایط مختلف فنی ارائه و پیشنهاد گردید. براساس نتایج حاصل از این تحقیق، استفاده از کلر در عملیات بیولیچنگ با

استفاده از باکتری های سازگار شده با کلر می تواند به طور مشخصی بازیابی مس (بیش از ١٤ درصد) در مقایسه با شرایط فروشویی زیستی مرسوم از منابع کالکوپیریتی را بالا ببرد. آنالیزهای مشخصه یابی پسماند لیچینگ در شرایط بهینه فروشویی زیستی کلریدی نشان داد که یکی از دلایل اصلی افزایش بازیابی می تواند کاهش رسوبات انفعالی (همانند رسوبات غنی از آهن و گوگرد (جاروسیت) باشد. با توجه به افزایش بازیابی قابل توجه از شرایط فروشویی زیستی کلریدی پیشنهاد می شود تحقیقات تکمیلی در این مورد به ویژه استفاده از تغییر ژنتیک میکروارگانیسم های فروشویی زیستی برای سازگاری با شرایط کلریدی بالا انجام شود. در حال حاضر، تیم تحقیقاتی این پروژه در دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان در حال اجرا و تکمیل این پژوهش هستند. با وجود نتایج موفق فروشویی زیستی ترکیبی در حضور کلر و سازگاری میکروارگانیسم ها برای فعالیت در شرایط کلریدی، یکی از مشکلات اصلی توسعه فرایندهای حاوی یون های کلرید در صنعت به ویژه فرایندهای پائین دستی بازیابی مس در کارخانه هیدرومتالورژی مس خوردگی ها و مشکلات عملیاتی مشابه در الکتروونینگ است که برای این مشکل نیز راهکارهایی همانند شستشو پیشنهاد می شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمامی نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت شرکت ملی صنایع مس ایران در محل مجتمع مس سرچشمه کرمان انجام شده است. نویسندگان از دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان برای همکاری و تکمیل تحقیقات کمال قدردانی را دارد. نویسندگان از بازبینی ها و راهنمایی های ارزنده جناب آقای دکتر محمد کارگر در بهبود کیفیت مقاله کمال امتنان را دارند.

تعارض در منافع

وجود ندارد.

References

1. Madani K. Water management in Iran: what is causing the looming crisis? J Environ Studies Sci. 2014; 4 (4): 315-328.
2. Davis-Belmar C, Cautivo D, Demergasso C, Rautenbach G. Bioleaching of copper secondary sulfide ore in the presence of chloride by means of inoculation with chloride-tolerant microbial culture. Hydrometallurgy. 2014; 150: 308-312.
3. Gao X, Yang Y, Pownceby MI, Zhong S, Chen M. A sulfur K-Edge XANES and raman study on the effect of chloride ion on bacterial and chemical leaching of chalcopyrite at 25° C. Mining, Metallurgy Explor. 2019; 36(2): 343-352.
4. Vakylabad AB, Schaffie M, Naseri A, Ranjbar M, Manafi Z. Optimization of staged bioleaching of low-grade chalcopyrite ore in the presence and absence of chloride in the irrigating lixiviant: ANFIS simulation. Bioprocess Biosystems Engin. 2016; 39(7): 1081-1104.
5. Velásquez-Yévenes L, Torres D, Toro N. Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods. Hydrometallurgy. 2018; 181: 215-220.
6. Zhao H, Zhang Y, Zhang X, Qian L, Sun M, Yang Y. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. Minerals Engin. 2019; 136: 140-154.

7. Darezereshki E, Darban AK, Abdollahy M, Jamshidi-Zanjani A, Vakylabad AB, Mohammadnejad S. The leachability study of iron-oxides from mine tailings in a hybrid of sulfate-chloride lixiviant. J Environ Chem Eng. 2018; 6(4): 5167-5176.

8. Hernández PC, Dupont J, Herreros OO, Jimenez YP, Torres CM. Accelerating copper leaching from sulfide ores in acid-nitrate-chloride media using agglomeration and curing as pretreatment. Minerals. 2019; 9(4): 250.

9. Castillo J, Sepúlveda R, Araya G, Guzmán D, Toro N, Pérez K. Leaching of white metal in a NaCl-H_2SO_4 system under environmental conditions. Minerals. 2019; 9(5): 319.

10. Hidalgo T, Kuhar L, Beinlich A, Putnis A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions. Hydrometallurgy. 2019.

11. Khaleque HN, Kaksonen AH, Boxall NJ, Watkin EL. Chloride ion tolerance and pyrite bioleaching capabilities of pure and mixed halotolerant, acidophilic iron-and sulfur-oxidizing cultures. Minerals Engineering. 2018; 120: 87-93.

12. Martins FL, Patto GB, Leão VA. Chalcopyrite bioleaching in the presence of high chloride concentrations. J Chem Technol Biotechnol. 2019.

13. Vakylabad AB, Schaffie M, Naseri A, Ranjbar M, Manafi Z. A procedure for processing of pregnant leach solution (PLS) produced from a chalcopyrite-ore bio-heap: CuO Nano-powder fabrication. Hydrometallurgy. 2016; 163: 24-32.

14. Robertson S, van Staden P, Seyedbagheri A. Advances in high-temperature heap leaching of refractory copper sulphide ores. J South Afr Institute Mining Metallurgy. 2012; 112(12): 1045-1050.

15. Watling H. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—a review. Hydrometallurgy. 2006; 84(1-2): 81-108.

16. Vilcáez J, Inoue C. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite. Minerals Eng. 2009; 22(11): 951-960.

17. Dopson M, Lövgren L, Boström D. Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: implications for heap bioleaching. Hydrometallurgy. 2009; 96(4): 288-293.

18. Senanayake G. A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. Hydrometallurgy. 2009; 98(1-2): 21-32.

19. Vakylabad AB, Schaffie M, Ranjbar M, Manafi Z, Darezereshki E. Bio-processing of copper from combined smelter dust and flotation concentrate: A comparative study on the stirred tank and airlift reactors. J Hazardous Materials. 2012; 241: 197-206.

20. Vakylabad AB, Ranjbar M, Manafi Z, Bakhtiari F. Tank bioleaching of copper from combined flotation concentrate and smelter dust. Int Biodeterior Biodegrad. 2011; 65(8): 1208-1214.

21. Vakylabad AB. A comparison of bioleaching ability of mesophilic and moderately thermophilic culture on copper bioleaching from flotation concentrate and smelter dust. Int J of Mineral Processing. 2011; 101(1-4): 94-99.

22. Pakostova E, Grail BM, Johnson DB, editors. Column bioleaching of a saline, calcareous copper sulfide ore. Solid State Phenomena; 2017.

23. Hawkes RB, Franzmann PD, O'hara G, Plumb JJ. *Ferroplasma cupricumulans* sp. nov., a novel moderately thermophilic, acidophilic archaeon isolated from an industrial-scale chalcocite bioleach heap. Extremophiles. 2006; 10(6): 525-530.

24. Leahy M, Davidson M, Schwarz M. A model for heap bioleaching of chalcocite with heat balance: mesophiles and moderate thermophiles. Hydrometallurgy. 2007; 85(1): 24-41.

25. Petersen J, Dixon DG. Principles, mechanisms and dynamics of chalcocite heap bioleaching. Microbial processing of metal sulfides: Springer; 2007. p. 193-218.

26. Xingyu L, Biao W, Bowei C, Jiankang W, Renman R, Guocheng Y. Bioleaching of chalcocite started at different pH: Response of the microbial community to environmental stress and leaching kinetics. Hydrometallurgy. 2010; 103(1-4): 1-6.

27. Hawkes RB, Franzmann PD, Plumb JJ. Moderate thermophiles including "*Ferroplasma cupricumulans*" sp. nov. dominate an industrial-scale chalcocite heap bioleaching operation. Hydrometallurgy. 2006; 83(1-4): 229-236.

28. Bobadilla-Fazzini RA, Pérez A, Gautier V, Jordan H, Parada P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. Hydrometallurgy. 2017; 168: 26-31.

29. Lu Z, Jeffrey M, Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy. 2000; 56(2): 189-202.

30. Lu Z, Jeffrey M, Lawson F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy. 2000; 56(2): 145-155.

31. Dutrizac J. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. Hydrometallurgy. 1990; 23(2-3): 153-176.

32. Tao H, Dongwei L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. Biotechnol Report. 2014; 4: 107-119.

33. Akcil A, Ciftci H, Deveci H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. Minerals Eng. 2007; 20(3): 310-318.

34. Tao H, Dongwei L. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy–a presentation. Biotechnol Report. 2014; 4: 107-119.

35. Rawlings D, Tributsch H, Hansford G. Reasons why'Leptospirillum'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. Microbiol Reading. 1999; 145(1): 5-14.

36. Petersen J, Dixon D. Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. Minerals Eng. 2002; 15(11): 777-785.

Journal of Microbial World
Volume 12, No. 3, January 2020

Original Article

Bioleaching operations of the Low-grade chalcopyrite ore in the chloride conditions using adapted Indigenous microorganisms

Ali Behrad Vakylabad [1], Peyman Mohammadzadeh Jahani [2], Zahra Manafi [3]

[1]Assistant Professor Ceramic Group, Department of Materials Science, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran. [2] Assistant professor, Department of Basic Sciences, School of medicine, Bam University of medical sciences, Bam, Iran. [3] M.Sc., Hydrometallurgy Research Unit, Research and Development Center, Sarcheshmeh Copper Complex, Rafsanjan, Iran

Abstract

Background & Objectives: Dissolution of chalcopyrite is one of the most important challenges of hydrometallurgy because it is difficult to leach due to its inactivation by passive precipitates like jarosites. The combination of the benefits of microbial leaching (native mesophiles, moderate thermophiles, and extreme thermophiles), and chloride leaching was the main purpose to enhance the copper recovery, especially from the low-grade chalcopyrite sources.

Materials & Methods: The native microorganisms were isolated from Sarcheshmeh mine, and adapted (4 months with chloride media). Then, the bioleaching operation was systematically performed using the columns containing low chalcopyrite ore (less than 0.3% Cu) to investigate the effect of the chlorine on the bioleaching process. Different analyzes of the leaching and feed residues were used to closely examine the process and mechanisms involved (A 23% increase in recovery (81% with chlorine and 58% with no chlorine)).

Results: Based on the analyses of the bio-leaching residues, overcoming the problems caused by the unwanted precipitates like jarosite during chlorinated bioprocess (2 g / l chloride) was one of the main reasons for these results which were identified using SEM, EDS analysis. And, the elemental mapping of the solid residues from microbial leaching operations proved this possible reason.

Conclusion: Controlling the undesirable precipitates in the process was the most important lever to improve copper recovery (more than 81% of copper over 120 days). This was achieved by regulating the growth process and activity of microorganisms from mesophiles to extreme thermophiles with sodium chloride salt additive.

Keywords: Indigenous microorganisms, Bioleaching, Chloride adaptation of microbes, Low-grade chalcopyrite ore.

Correspondence to: Ali Behrad Vakylabad

Tel: +983431623100

E-mail: a.behrad@kgut.ac.ir

Journal of Microbial World 2020, 12(4): 328-342.

Copyright © 2019, This article is published in Journal of Microbial World as an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License. Non-commercial, unrestricted use, distribution, and reproduction of this article is permitted in any medium, provided the original work is properly cited.