

بیولیچینگ کنسانتره مس با استفاده از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل

سجاد ریاحی مدوار، کریم زارع*

گروه شیمی، دانشکده علوم و فناوری های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده: بیولیچینگ کنسانتره مس حاوی کانی کالکوپیریت در سال‌های گذشته توجه زیادی را در بین محققین به خود جلب کرده است تا شاید بتوان با این روش بر مشکلات لیچینگ این کانی غلبه کرد. در این تحقیق از روش بیولیچینگ در ظروف لرزان با استفاده از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل برای انحلال مس از کنسانتره مس حاوی کانی کالکوپیریت در محیط کشت 9K استفاده شد. برای بهینه سازی پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند بیولیچینگ یعنی ابعاد ذرات، pH، درصد وزنی جامد پالپ و غلظت آهن دو ظرفیتی از طراحی آزمایش توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت استفاده شد. بیشترین بازیابی مس در حدود ۵۸/۵۵ درصد در شرایط ابعاد ذرات ۱۰ میکرون، pH برابر ۱/۴۷، درصد وزنی جامد پالپ ۹/۳۸ و غلظت آهن دو ظرفیتی برابر ۱/۷۷ گرم بر لیتر بدست آمد. سایر پارامترها یعنی درصد تلقیح باکتری‌ها، دما، دور همزنی و زمان ماند ثابت و به ترتیب برابر ۱۵ درصد، ۵۰ درجه سلسیوس، ۱۴۴ دور بر دقیقه و ۱۰ روز در نظر گرفته شدند. همچنین برای افزایش بیشتر بازیابی مس از کلرید سدیم و پلی اتیلن گلیکول نیز در حضور باکتری‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد حضور افزودنی‌های مذکور اثر مثبت بر انحلال مس دارد.

واژه‌های کلیدی: کنسانتره مس، کالکوپیریت، بیولیچینگ، مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل، دیزاین اکسپرت

KEYWORDS: Copper concentrate, Chalcopyrite, Leaching, Mixture of moderate thermophilic bacteria, Design expert

مقدمه

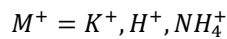
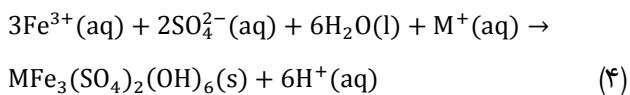
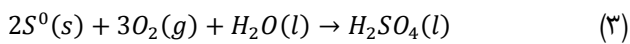
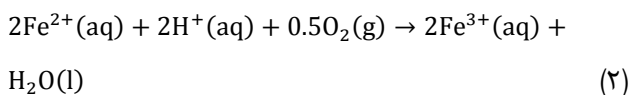
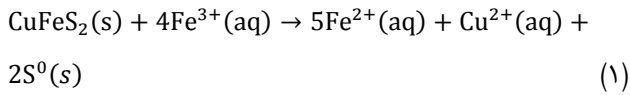
به دلیل تشکیل گاز دی اکسید گوگرد سبب شده است که به دنبال روش‌های جایگزین باشند. یکی دیگر از مشکلات موجود در استفاده از روش پیرومتالورژی افزایش برداشت و استخراج کانی‌های معدنی موجود مس می‌باشد که سبب شده است عیار سنگ‌های معدنی موجود مس کاهش یابد که در بسیاری از موارد استخراج مس را از کانی با عیار پایین به شدت غیر اقتصادی می‌کند [۳، ۴]. روش هیدرومتالورژی برای سنگ‌های معدنی با عیار پایین مناسب است اما لیچینگ کانی‌های سولفیدی مس و بویژه کالکوپیریت، به دلیل سینتیک پایین انحلال و ترسیب آهن موجود در این کانه‌ها اقبال قابل توجهی پیدا نکرده است [۴، ۵]. بیوهیدرومتالورژی ترکیبی از

مس در طبیعت به صورت کانی‌های سولفیدی، اکسیدی و یا مس طبیعی (عنصری) یافت می‌شود. شناسایی دقیق کانی‌های حاوی مس، به انتخاب فرآیند مناسب جهت استحصال این فلز کمک شایانی می‌کند. همچنین اطلاع کامل از مشخصات کانی‌ها در میزان مصرف اسید و زمان مورد نیاز جهت انحلال مس در انجام فرآیند لیچینگ بسیار مؤثر است. عمده‌ترین کانی سولفیدی مس، کالکوپیریت می‌باشد [۱، ۲]. از دهه ۱۸۰۰ میلادی تاکنون، روش اصلی برای فرآوری کانی‌های مس روش ذوب و تصفیه الکتریکی بوده است. ذوب کنسانتره مس یک روش مناسب اما پرهزینه است. از طرفی وجود ملاحظات زیست محیطی و آلاینده‌گی بالای این فرآیند

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: k.zareh2000@gmail.com

به سولفات اکسید می‌شوند و مطابق واکنش ۳ اسید تولید می‌کنند [۱۳-۱۶]. باکتری‌هایی که در دماهای بالا رشد می‌کنند یعنی باکتری‌های ترموفیل مطلق، پتانسیل بالایی جهت انحلال کالکوپیریت دارند. اما تشکیل جاروسیت مطابق واکنش ۴ در محیط باکتریایی دما بالا اتفاق می‌افتد و دور ذرات کالکوپیریت را احاطه کرده و از انجام واکنش و در نتیجه انحلال بیشتر کالکوپیریت جلوگیری می‌کند [۱۷].



نتایج مطالعات ویلچائز^۱ و همکاران نشان داد که استفاده از باکتری‌های اکسید کننده گوگرد عنصری در افزایش انحلال کالکوپیریت موثر می‌باشد [۱۸]. عبداللهی و همکاران از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل تهیه شده از شرکت مینتک^۲ شامل اسیدی تیوباسیلوس کالدوس، لپتوسپیریلیم فری فیلوم، سولفوباسیلوس و فروپلاسما در دمای ۴۵ درجه سلسیوس برای انحلال مس از کنسانتره مولیدین در ظروف لرزان استفاده کردند. نتایج نشان داد بیشترین بازیابی مس بعد از ۳۰ روز حداکثر ۶۰ درصد می‌باشد [۱۹]. کانچو^۵ و همکاران از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل جدا شده از زهاب اسیدی معدن ریوتینتو در دمای ۴۵ درجه سلسیوس و به صورت پیوسته در بیوراکتورها برای انحلال کنسانتره کالکوپیریتی مس استفاده کرده‌اند و به بازیابی مس ۴۴ درصد در مدت زمان ۱۰ روز دست یافته‌اند [۲۰]. تلاش‌ها برای افزایش انحلال کالکوپیریت در محیط بیولیچینگ ادامه دارد. استفاده از باکتری‌های ترموفیل مطلق، مخلوط باکتری‌ها، کنترل پارامترهای عملیاتی، خردایش زیاد و استفاده از افزودنی‌ها از جمله راهکارهایی هستند که باعث افزایش انحلال باکتریایی کالکوپیریت می‌شود [۱۰، ۲۱، ۲۲]. از افزودنی‌هایی مانند یون کلر، پلی اتیلن گلیکول در حضور و عدم حضور باکتری استفاده شده است. ژانگ^۶ و همکاران اثر کاتالیستی پلی اتیلن گلیکول را بر روی فروشویی

علوم مختلف است که بر اساس برهم کنش بین فلزات و میکروارگانیسم‌ها طبقه‌بندی شده‌است. فناوری‌های زیستی فرآیندی شامل تصفیه زیستی، جذب زیستی، تجمع زیستی و بیولیچینگ (فروشویی زیستی) می‌باشند [۷، ۶]. بیولیچینگ یک فناوری نوین از تلفیق بیوتکنولوژی و هیدرومتالورژی است. کاربرد اصلی این شاخه در رابطه با استحصال و بازیافت انواع فلزات از مواد معدنی و پسماندهای صنعتی است. بیولیچینگ فرآیندی است که در آن از میکروارگانیسم‌ها که شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها و پلانکتون‌ها می‌باشد، برای انحلال کانی‌های سولفیدی استفاده می‌شود. این تکنولوژی ساده بوده و نیاز به هزینه‌های سرمایه گذاری پایین تری نسبت به روش بیرومتالورژی دارد. همچنین قابلیت استفاده برای کانی‌های سولفیدی با عیار پایین را نیز دارا می‌باشد [۵، ۸]. علیرغم داشتن مزایای زیاد، این روش دارای معایبی نیز می‌باشد که سبب می‌شود در بسیاری از نقاط علیرغم ملاحظات زیست محیطی هنوز از روش بیرومتالورژی استفاده شود. این روش از سرعت کمی برخوردار بوده، بازگشت سرمایه در این روش نسبت به روش‌های دیگر کندتر می‌باشد. در این فرآیند ممکن است اسید سولفوریک تولید شود که سبب آلودگی محیط زیست می‌شود [۹].

ابتدایی ترین شکل موجودات زنده، میکروارگانیسم‌ها می‌باشند. عمدتاً میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در صنایع معدنی باکتری‌ها هستند. باکتری‌های مورد استفاده در بیولیچینگ باکتری‌های اکسید کننده گوگرد عنصری و یون فرو هستند [۱۰]. باکتری‌های اکسید کننده آهن قادر به انحلال کانی‌های سولفیدی نیز می‌باشند [۱۱]. باکتری‌های مورد استفاده در بیولیچینگ را می‌توان بر اساس جنبه‌های مختلف تقسیم‌بندی نمود. دما، نوع جداره، شکل باکتری، محیط کشت باکتری و خودکفایی غذایی باکتری فاکتورهایی هستند که سبب تفاوت و تقسیم بندی باکتری‌ها به انواع مختلف می‌گردد. متداول ترین روش دسته‌بندی باکتری‌ها تقسیم‌بندی از نظر دمای محیط رشد است. باکتری‌ها را با توجه به آستانه تحمل دمایی می‌توان به چهار دسته ساکروفیل^۱، مزوفیل^۲، ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق تقسیم بندی نمود [۱۲]. کانی‌های سولفیدی مس مانند کالکوپیریت در محیط سولفات با اکسید کننده یون فریک مطابق واکنش ۱ به یون‌های مس، یون آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) یعنی یون فرو و گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. در صورت افزودن باکتری به محیط انحلال، یون‌های فرو توسط باکتری‌ها به یون آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) یعنی یون فریک تبدیل شده (واکنش ۲) و مجدداً یون‌های فریک باعث اکسیداسیون کالکوپیریت شده و این چرخه مجدداً تکرار می‌شود. گوگرد عنصری هم در حضور باکتری‌ها

(۱) Psychrophile
(۳) Vilcaez
(۵) Cancho

(۲) Mesophile
(۴) Mintek
(۶) Zhang

جدول ۱- آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره

عنصر/ترکیب	Cu	Fe	Al ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	PbO
مقدار(%)	۲۶/۸۰	۲۹/۱۵	۱/۱۸	۰/۲۶	۰/۲۳	۴۲/۳۸	۱/۳۵	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۲۶

جدول ۲- آنالیز کانی شناسی ترکیبات موجود در نمونه کنسانتره

کانی	هماتیت	اسفالریت	بورنیت	کالکوپیریت	کولیت	کالکوسیت	پیریت	سایر
فرمول شیمیایی	Fe ₂ O ₃	ZnS	Cu ₅ FeS ₄	CuFeS ₂	CuS	Cu ₂ S	FeS ₂	
مقدار(%)	۰/۴۳	۰/۲۴	۰/۴۶	۵۴/۴۱	۱۰/۱۵	۱/۱۶	۲۷/۴۲	۵/۷۳

و میکروسکوپ نوری پلاریزان در جدول ۲ آورده شده است. مطابق جدول عمده کانی‌های مس موجود در کنسانتره کالکوپیریت و کولیت می باشد. سایر کانیهای مس از جمله بورنیت و کالکوسیت نیز به مقدار کم در کنسانتره وجود دارد. کانی پیریت هم به مقدار زیاد به عنوان کانی باطله در کنسانتره وجود دارد. مجموع سایر کانی‌ها هم حدوداً ۵/۷۳ درصد می باشد که بیشتر کانی‌های سیلیکاتی می باشند. ابعاد کنسانتره دریافتی (d₈₀) با استفاده از دستگاه سیکلوسایزر ۴۷ میکرون تعیین شد. برای بررسی اثر ابعاد ذرات در میزان انحلال مس، کنسانتره دریافتی بوسیله آسیای گلوله‌ای مورد نمایش قرار گرفت و تا ابعاد (d₈₀) ۳۰ و ۱۰ میکرون نمایش شد. ابعاد ذرات کنسانتره نمایش شده با استفاده دستگاه اندازه‌گیری ابعاد ذرات با استفاده از خواص نوری لیزر^۵ انجام شد.

روش انجام آزمایش‌ها

در این تحقیق از مخلوط باکتری‌های ترموفیل سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس^۶، اسیدی تیوباسیلوس کالدوس^۷ و فروپلاسما اسیدی آرمانوس^۸ استفاده شد. محیط کشت مورد استفاده ۹ K و ترکیبات آن در جدول ۳ آورده شده است. مخلوط باکتری‌ها به همراه سولفات آهن (II) (۷ گرم بر لیتر) و گوگرد عنصری (۵ گرم بر لیتر) و مقداری مخمر در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در داخل انکوباتور کشت داده شدند. برای جبران نرخ تبخیر روزانه، هر روز از محیط کشت به مخلوط باکتری‌ها افزوده شد. روزانه pH و پتانسیل اکسایش-کاهش^۹ اندازه‌گیری می شد و شمارش باکتری‌ها نیز انجام می گرفت. زمانی که تعداد باکتری‌ها به ۱۰^۸×۱/۶ سلول بر میلی لیتر رسید، میکروارگانیسم‌ها از انکوباتور خارج شده و سپس خالص‌سازی شدند. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در فرآیند فروشویی زیستی در هنگام مواجه شدن با برخی مواد اصطلاحاً مسموم شده و از بین می‌روند. برای جلوگیری از این امر، باید میکروارگانیسم‌ها بتوانند خود را با محیط

زیستی کالکوپیریت بررسی کرده‌اند و مشاهده کردند که باعث افزایش لیچینگ مس می‌شود [۲۳، ۲۴]. ژونگ^۱ و لی^۲ در سال ۲۰۱۹ اثر افزودن کلرید سدیم را بر انحلال مس از کالکوپیریت را مطالعه کرده‌اند و مشاهده شد که حضور کلرید سدیم در محیط سولفات با عث افزایش انحلال مس از کالکوپیریت می‌شود [۲۵].

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل جهت بیولیچینگ کنسانتره مس و بویژه در حضور افزودنی‌ها کمتر استفاده شده است. لذا در تحقیق حاضر از مخلوط باکتری‌های ترموفیل معتدل و در حضور افزودنی‌هایی همچون پلی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم برای لیچینگ کنسانتره مس استفاده شد. اثر پارامترهای تاثیرگذار در بیولیچینگ مانند ابعاد ذرات، pH، درصد وزنی جامد پالپ و غلظت آهن بررسی شدند. همچنین برای افزایش بیشتر بازیابی مس از افزودنی‌های کلرید سدیم و پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. برای بهینه سازی اثر پارامترها بر بیولیچینگ مس و همچنین بررسی اثر متقابل پارامترها از روش طراحی آزمایش استفاده شد. این نحوه انجام آزمایش برای شناسایی پارامترهای مؤثر، تخمین اولیه تاثیر پارامترها بر نتیجه آزمایش، تعیین بر همکنش بین پارامترها، مدل سازی پارامترها و بر همکنش‌ها و پاسخ مورد نظر، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم برای رسیدن به نقطه بهینه، افزایش اطلاعات آماری و به دست آوردن شرایط بهینه با استفاده از ساختن مدل ریاضی مناسب، استفاده می‌گردد.

مواد و روش آزمایش‌ها

مواد

کنسانتره مس از مجتمع مس میدوک واقع در شهر بابک استان کرمان تهیه شد. نتایج آنالیزهای شیمیایی با فلوتورسانس اشعه ایکس^۳ در جدول ۱ و آنالیز کانی‌شناسی نمونه بروش پراش اشعه ایکس^۴

(۱) Zhong
(۳) X-Ray Fluorescence(XRF)
(۵) Laser Particle Size Analyzer,LPSA
(۷) Acidithiobacillus Caldus
(۹) Oxidation Reduction Potential(ORP)

(۲) Li
(۴) X-Ray Diffraction(XRD)
(۶) Sulfofobacillus Thermosulfidooxidans
(۸) Ferroplasma Acidarmanus

نتایج و بحث

اثر پارامترهای تأثیرگذار بر بازیابی مس

در جدول ۴ مقادیر بازیابی مس حاصل از بیولیچینگ کنسانتره مس در شرایط مختلف از پارامترهای ابعاد ذرات، pH، درصد وزنی جامد پالپ و غلظت آهن دو ظرفیتی آورده شده است. جدول ۵ نتایج آنالیز واریانس میزان بیولیچینگ مس را در محدوده شرایط آزمایشی نشان می‌دهد. جدول آنالیز واریانس با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪ به دست آمده است. با توجه به مقدار کوچک P (کوچکتر از ۰/۰۵) و مقدار مناسب F می‌توان گفت که مدل به طور معناداری می‌تواند برای مدل کردن نتایج حاصل از استخراج زیستی مس به کار رود و دارای اعتبار می‌باشد. علاوه بر این، P-value پایین نشان می‌دهد که مدل تخمین خوبی از داده‌های مورد بررسی است و تطابق خوبی بین داده‌های برازش شده و آزمایش وجود دارد که در جدول ۶ مقادیر انطباق پیش بینی شده و بدست آمده قابل مشاهده است که ۰/۶۰ و ۰/۷۰ می‌باشد.

شکل ۱ همبستگی بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی که در واقع اعتبار مدل را مشخص می‌کند را نشان می‌دهد. این نمودار برای بررسی توانایی مدل در پیش‌بینی مقادیر واقعی پاسخ بازیابی مس به کار می‌رود. مشاهده می‌شود که همبستگی نسبتاً خوبی بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده بر اساس مدل پیشنهادی وجود دارد و مدل غیرخطی می‌تواند به خوبی برای برازش و پیش‌بینی بازده استحصال مس طی فرآیند بیولیچینگ در محیط کشت K ۹ بکار رود.

در شکل ۲ نرمال بودن داده‌ها با استفاده از نمودار باکس-کاکس^۳ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان می‌دهد که نیاز به تبدیل نداشته و شرایط نرمالی دارد.

بررسی اثر متقابل پارامترهای تأثیرگذار بر بازیابی مس

نمودارهای سه بعدی و دو بعدی مربوط به برهم کنش بین پارامترهای بررسی شده برای بیولیچینگ مس در ادامه نشان داده شده است. شکل ۳ نشان دهنده نمای سه بعدی و دو بعدی تأثیر متقابل بین درصد وزنی جامد پالپ و غلظت آهن دو ظرفیتی (یون فرو) می‌باشد که بر طبق این نتایج در غلظت‌های پایین آهن دو ظرفیتی و درصد وزنی جامد پالپ بالاتر حداکثر بازیابی مس بدست می‌آید. در سیستم‌های شیمیایی هر چه قدر درصد وزنی جامد پالپ بیشتر شود بازیابی به علت کاهش دسترسی مواد شیمیایی به کانی مورد نظر کاهش می‌یابد. در محیط بیولیچینگ علاوه بر مورد اشاره شده

جدول ۳ - مقادیر نمک‌های مختلف استفاده شده برای تهیه محیط کشت K ۹

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	مقدار (g/L)
سولفات آمونیوم	(NH ₄) ₂ SO ₄	۳
سولفات منیزیم هفت آبه	MgSO ₄ .7H ₂ O	۰/۵
فسفات دی پتاسیم	K ₂ HPO ₄	۰/۵
کلرید کلسیم	KCl	۰/۱
نترات کلسیم دو آبه	Ca(NO ₃).2H ₂ O	۰/۰۱

جدید کشت سازگار نمایند. بنابراین، در این مرحله میکروارگانیسم‌ها خود را با شرایط تحمیلی از جمله حضور برخی ترکیبات سمی و همچنین شرایط دمایی و pH سازگار می‌نمایند. به این منظور، در ارلن اول باکتری‌ها با سدیم کلرید تا ۲۰ گرم سازگار شدند. در حالی که در ارلن دوم که به عنوان سیستم شاهد استفاده شد، باکتری‌ها فقط با افزودن سولفات آهن، گوگرد و کنسانتره و تنظیم pH و ORP سازگار شدند. هنگامی که تعداد باکتری‌های موجود در ارلن‌ها به $10^8 \times 1/6$ سلول بر میلی لیتر رسید، مرحله سازگار کردن میکروارگانیسم‌ها با محیط جدید فرا رسیده است و می‌توان جهت انجام آزمایش‌های بیولیچینگ اقدام نمود. شمارش تعداد میکروارگانیسم‌ها بوسیله میکروسکوپ بیولوژی CX33 و لام نتوبار انجام شد.

برای افزایش انحلال مس از کنسانتره کالکوپیریتی مس، فروشویی زیستی در غیاب کاتالیست و در حضور کاتالیست در شرایط بهینه بررسی شد. برای این منظور کاتالیست‌های سدیم کلرید و پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های بیولیچینگ از روش طراحی آزمایش استفاده شد که این کار با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۱ انجام شد. برای این منظور، پارامترهای اندازه ذرات (A)، pH (B)، دانسیته پالپ (C)، غلظت آهن دو ظرفیتی (D) در سه سطح تغییر داده شدند (جدول ۳). از مقدار بازیابی مس به عنوان پاسخ در محاسبات مربوط به طراحی آزمایش استفاده شد. با استفاده از میزان بازیابی مس و با استفاده از روش‌های آماری آنالیز واریانس^۲ میزان اثرگذاری پارامترهای مختلف تعیین گردید. آنالیز واریانس برای هر سطح پاسخ با در نظر گرفتن سطوح معنی دار، انجام شد. چنانچه مقدار P-value (احتمال معنی دار بودن P) برای یک مدل مرتبه دوم کمتر از ۰/۰۵ باشد، با سطح اطمینان ۹۵٪ می‌توان گفت که مدل پیشنهادی معنی دار است و می‌تواند برای برازش داده‌های تجربی مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت از مدل پیشنهادی برای پیش‌بینی بازیابی مس استفاده شد و توانمندی مدل در پیش‌گویی با تحلیل ضریب همبستگی بین نتایج مدل و نتایج پیش‌گویی شده بررسی شد.

(۱) Design Expert
(۳) BOX-COX

(۲) Analysis of Variance (ANOVA)

جدول ۴ - بازیابی مس حاصل از بیولیچینگ کنسانتره مس پس از زمان ماند ۱۰ روز

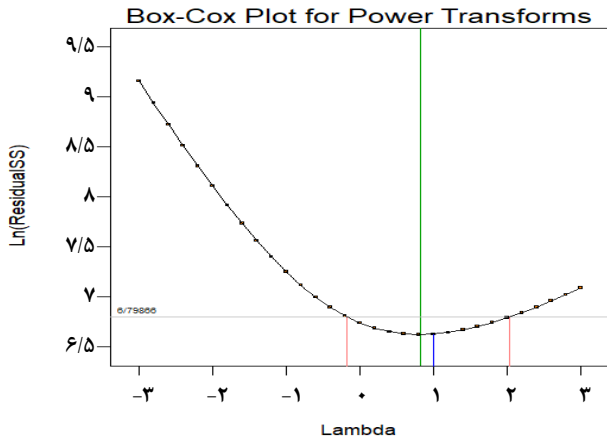
شماره آزمایش	ابعاد ذرات (میکرون)	pH	درصد وزنی جامد پالپ پالپ (%)	Fe ²⁺ (g/L)	بازیابی مس (%)
۱	۱۰	۲	۵	۱۰	۵۳/۰۶
۲	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۴/۹۴
۳	۱۰	۲	۵	۱	۳۷/۳۴
۴	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۳/۴۰
۵	۴۷	۲	۱۰	۱	۳۸/۱۳
۶	۴۷	۱	۵	۱۰	۱۷/۲۵
۷	۴۷	۲	۵	۱	۲۴/۰۲
۸	۴۷	۱	۵	۱	۱۸/۵۶
۹	۴۷	۲	۱۰	۱۰	۳۷/۹۱
۱۰	۱۰	۱	۵	۱۰	۳۲/۷۳
۱۱	۴۷	۱	۱۰	۱	۳۴/۸۹
۱۲	۴۷	۱	۱۰	۱۰	۲۰/۸۶
۱۳	۴۷	۲	۵	۱۰	۳۲/۹۰
۱۴	۱۰	۲	۱۰	۱۰	۵۰/۵۱
۱۵	۱۰	۱	۱۰	۱۰	۴۷/۹۸
۱۶	۱۰	۱	۵	۱	۳۱/۴۴
۱۷	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۵۱/۵۲
۱۸	۱۰	۱	۱۰	۱	۵۶/۱۳
۱۹	۱۰	۲	۱۰	۱	۴۸/۳۹
۲۰	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۹/۹۰
۲۱	۴۷	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۴/۶۳
۲۲	۳۰	۱/۵	۷/۵	۱	۵۴/۳۱
۲۳	۳۰	۱/۵	۷/۵	۱۰	۲۸/۰۹
۲۴	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۳/۹۵
۲۵	۱۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۶/۱۲
۲۶	۳۰	۱/۵	۷/۵	۵/۵	۴۴/۲۵
۲۷	۳۰	۲	۷/۵	۵/۵	۴۶/۹۹
۲۸	۳۰	۱/۵	۵	۵/۵	۳۹/۴۰
۲۹	۳۰	۱/۵	۱۰	۵/۵	۴۶/۹۴
۳۰	۳۰	۱	۷/۵	۵/۵	۲۹/۶۷

جدول ۵ - نتایج آنالیز واریانس برای بازیابی مس

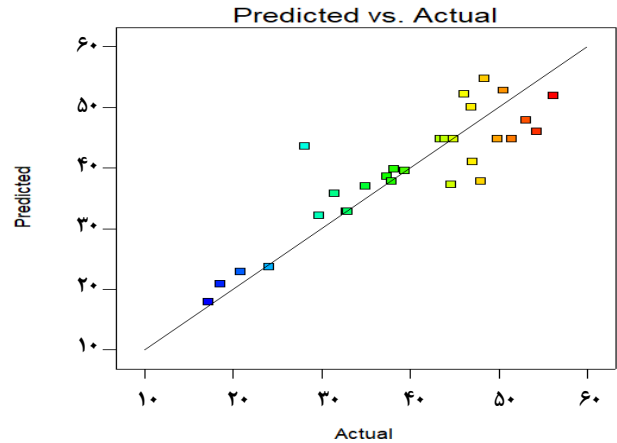
Model	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	P مقدار
Significant	۲۶۴۴/۴۴	۷	۳۷۷/۷۸	۱۰/۹۸	۰/۰۰۰۱
A-Size	۱۰۰۵/۷۶	۱	۱۰۰۵/۷۶	۲۹/۲۴	۰/۰۰۰۱
B-pH	۳۵۳/۲۵	۱	۳۵۳/۲۵	۱۰/۲۷	۰/۰۰۴۱
C-Pulp Density	۵۰۱/۸۱	۱	۵۰۱/۸۱	۱۴/۵۹	۰/۰۰۰۹
D-Fe ²⁺	۲۶/۶۹	۱	۲۶/۶۹	۰/۷۸	۰/۳۸۷۹
BD	۱۴۸/۲۳	۱	۱۴۸/۲۳	۴/۳۱	۰/۰۴۹۸
CD	۱۲۵/۷۸	۱	۱۲۵/۷۸	۳/۶۶	۰/۰۶۹۰
B ²	۴۸۲/۹۲	۱	۴۸۲/۹۲	۱۴/۰۴	۰/۰۰۱۱
Residual	۷۵۶/۸۴	۲۲	۳۴/۴۰		
Not significant	۶۹۶/۶۵	۱۷	۴۰/۹۸	۳/۴۰	۰/۰۹۰۲
Lack of Fit					

جدول ۶ - نتایج محاسبات پارامترهای آماری مدل

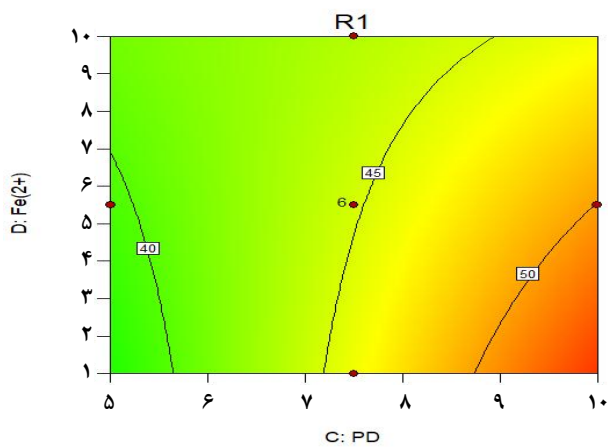
Std. Dev.	۵/۸۷	R-Squared	۰/۷۷۷۵
Mean	۳۹/۸۷	Adj R-Squared	۰/۷۰۶۷
C.V. %	۱۴/۷۱	Pred R-Squared	۰/۶۰۵۶
PRESS	۱۳۴۱/۵۲	Adeq Precision	۱۲/۱۵۲



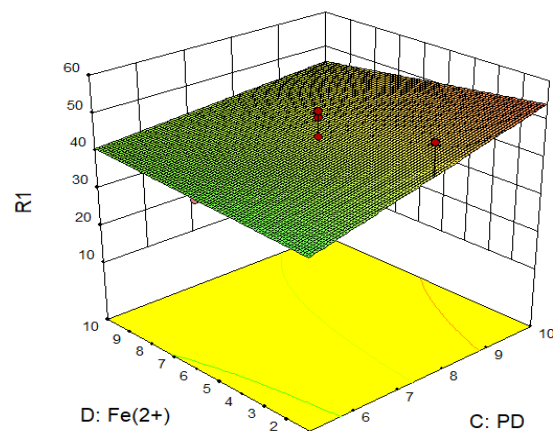
شکل ۲ - نمودار باکس-کاکس



شکل ۱ - منحنی مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده



شکل ۳ - نمای سه بعدی و دو بعدی تاثیر متقابل درصد وزنی جامد پالپ و غلظت Fe^{2+} (ابعاد ذرات ۳۰ میکرون و pH برابر ۱/۵)



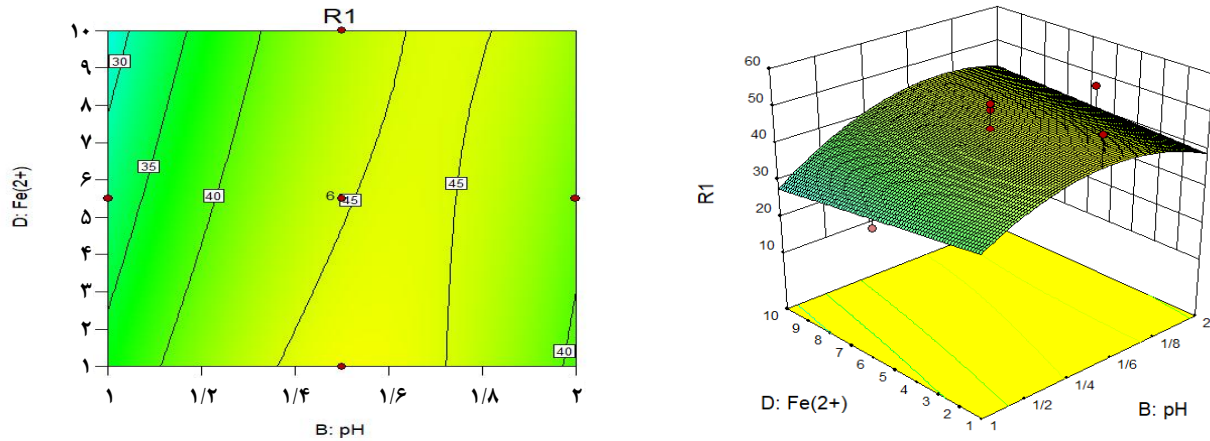
نشان می‌دهد که پارامتر با بیشترین تاثیر بر بازیابی مس pH با ضریب رگرسیون ۹۹/۶۹ می‌باشد. مقدار مثبت این ضریب نشان می‌دهد که با افزایش pH بازیابی مس افزایش می‌یابد. پس از تغییرات pH، بیشتر تاثیر پارامترها بر بازیابی مس مربوط به مجذور pH، درصد وزنی جامد پالپ و غلظت Fe^{2+} می‌باشد. مطابق معادله نوع اثرگذاری پارامترهای اندازه ذرات و غلظت Fe^{2+} تاثیر منفی، درصد وزنی جامد پالپ و pH تاثیر مثبت بر روی پاسخ دارند.

$$R(Cu) = -44.46 - 0.37 \times A + 99.69 \times B + 3.48 \times C - 0.43 \times D + 1.35 \times B \times D - 0.25 \times C \times D - 32.76 \times B^2 \quad (5)$$

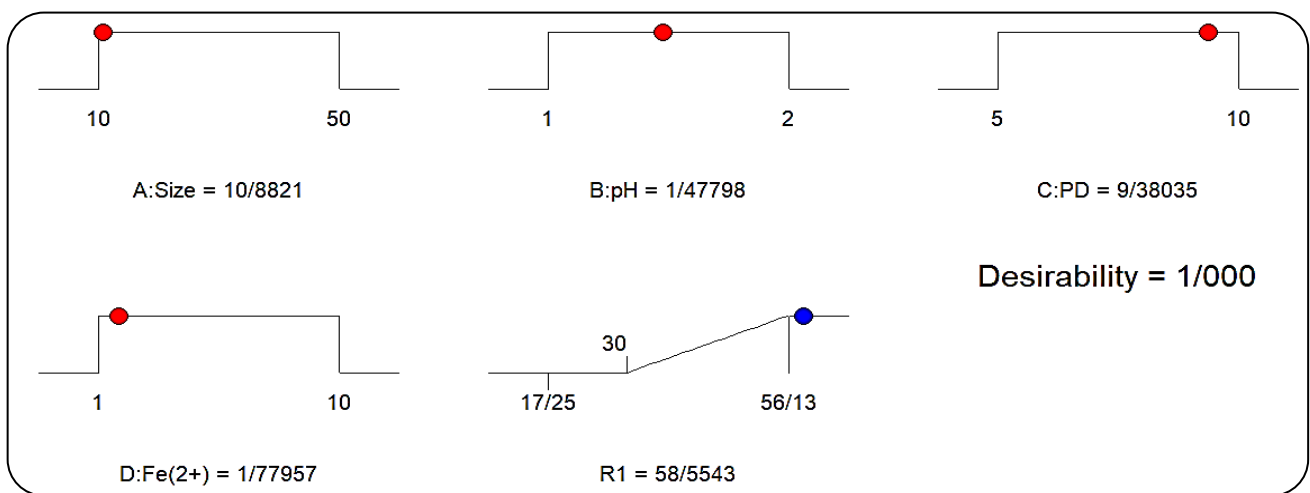
در مرحله بهینه‌سازی بازه تعریف شده برای بازیابی بین ۳۰ تا ۵۶/۱۳ درصد بوده و گزینه ماکزیمم انتخاب شده تا بالاترین بازیابی بدست آید. در شکل ۵ نقاط بهینه پیشنهادی ارائه شده‌اند که بر طبق آنها می‌توان به بازیابی ۵۸/۵۵ نیز دست یافت.

در محیط شیمیایی، با افزایش بیشتر درصد وزنی جامد، سلول باکتری‌ها هم در اثر برخورد بیشتر با ذرات جامد کانی‌ها آسیب می‌بینند و بازیابی فلز مورد نظر کاهش می‌یابد. تقریباً تا ۱۰ درصد وزنی جامد پالپ میزان کاهش بازیابی مس قابل توجه نیست. یون فرو به عنوان منبع تامین انرژی برای باکتری‌ها، در محیط بیولوژینگ توسط باکتری‌ها مطابق واکنش ۲ اکسید شده و به یون آهن سه ظرفیتی (یون فریک) تبدیل می‌شود و یون فریک حاصله مطابق واکنش ۱ باعث اکسداسیون و انحلال مس از کانی کالکوپیریت می‌شود. نسبت دو یون فریک و فرو پتانسیل اکسداسیون و احیای محیط را کنترل می‌کنند که آن هم نقش مهمی در انحلال مس دارد.

در شکل ۴ نمای سه بعدی و دو بعدی مربوط به تاثیرات متقابل pH و غلظت Fe^{2+} آورده شده که طبق نتایج، در محدوده‌های میانی از متغیرها حداکثر بازیابی مس مشاهده می‌شود. مدل بازیابی مس به صورت رابطه ۵ می‌باشد و مدل ارائه شده



شکل ۴ - نمای سه بعدی و دو بعدی تأثیر متقابل pH و غلظت Fe^{2+} (درصد وزنی جامد پالپ ۷/۵ گرم بر سانتی متر مکعب و ابعاد ذرات ۳۰ میکرون)



شکل ۵ - نقاط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار

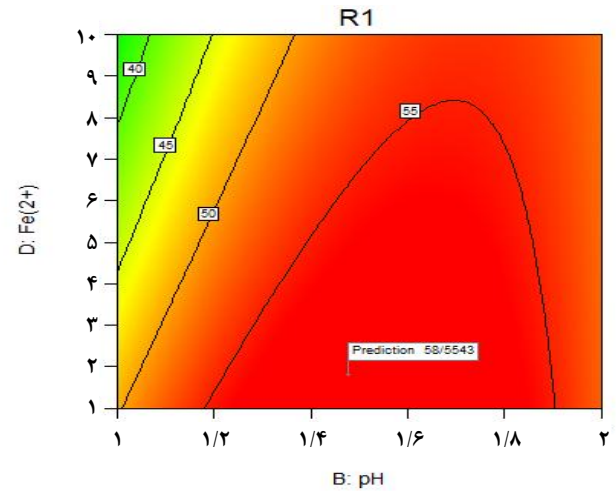
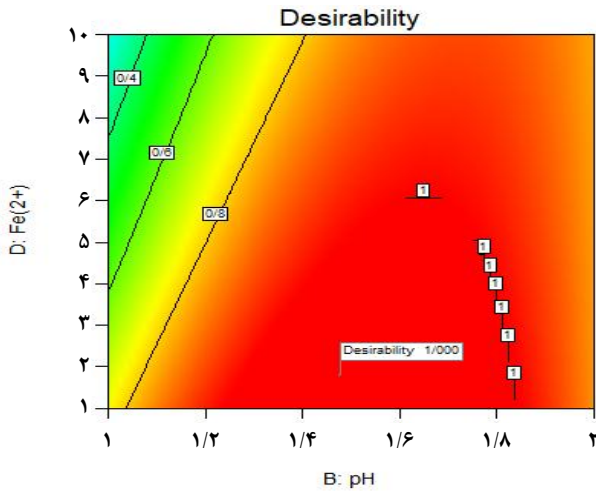
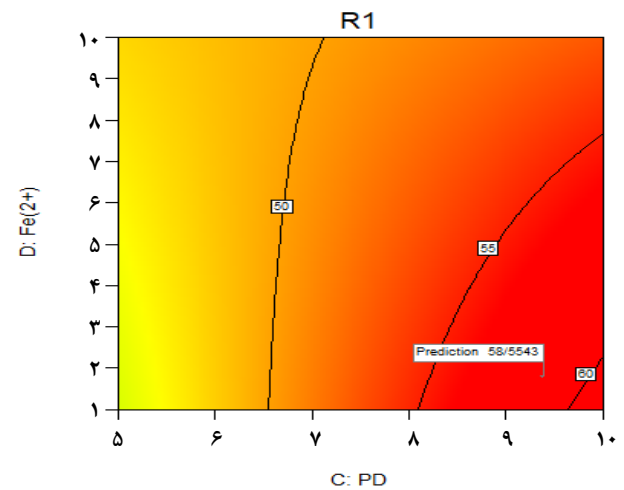
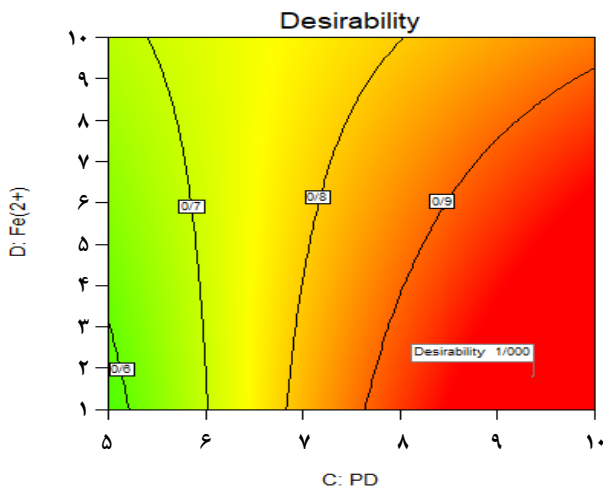
میکروارگانیسیم‌ها به طور همزمان در کنار تأثیر حضور افزودنی‌های مختلف بررسی شود. مشاهده شد که در حضور میکروارگانیسیم‌ها بازده انحلال مس نسبت به حالتی که میکروارگانیسیم‌ها موجود نباشد، افزایش می‌یابد. در حضور ۱ و ۴ گرم بر لیتر از کلرید سدیم بازیابی مس در عدم حضور میکروارگانیسیم به ترتیب ۸/۳۱ و ۱۱/۵۱ درصد می‌باشد درحالی‌که بازیابی مس برای همان مقدار از غلظت کلرید سدیم و در حضور میکروارگانیسیم‌ها به ترتیب به ۱۱/۴۲ و ۲۰/۵۴ درصد افزایش یافت. افزایش بازیابی احتمالاً مربوط به کاهش بیشتر سد انرژنی فعال‌سازی طی افزودن کلرید سدیم ارتباط داده می‌شود [۲۵].

در مورد پلی‌اتیلن گلیکول و در عدم حضور میکروارگانیسیم بازیابی مس برای غلظت‌های ۱ و ۴ گرم بر لیتر پلی‌اتیلن گلیکول به ترتیب ۳/۳۱ و ۶/۴۵ به دست آمد. ولی مشاهده شد که با افزودن پلی‌اتیلن گلیکول در حضور میکروارگانیسیم‌ها به همان میزان، بازیابی انحلال مس به ترتیب به ۱۰/۴۸ و ۲۱/۰۷ درصد افزایش می‌یابد.

در شکل ۶ نمودارهای دو بعدی و مطلوبیت برای اثر متقابل pH و غلظت Fe^{2+} آورده شده که قسمت‌های قرمز رنگ محدوده مناسب برای انجام آزمایش بوده و مقادیر مناسب جهت دستیابی به بازیابی حداکثر ۵۸/۵۵ نشان داده شده است. همچنین در شکل ۷ نمودارهای دو بعدی و مطلوبیت برای اثر متقابل، درصد وزنی جامد پالپ و غلظت Fe^{2+} آورده شده که قسمت‌های قرمز رنگ محدوده مناسب برای انجام آزمایش بوده و مقادیر مناسب جهت دستیابی به بازیابی حداکثر ۵۸/۵۵ نشان داده شده است.

اثر افزودنی‌ها بر بازیابی مس

در ادامه تأثیر حضور افزودنی‌های مختلف بر بازیابی بیولیچینگ مس از کنسانتره مس مورد بررسی قرار گرفت. برای نشان دادن عملکرد مؤثر میکروارگانیسیم‌های استفاده شده بر فرآیند بیولیچینگ آزمایشات در عدم حضور میکروارگانیسیم‌ها هم صورت پذیرفت تا اهمیت حضور

شکل ۶ - نمودار دو بعدی و نمودار مطلوبیت برای اثر متقابل pH و غلظت Fe^{2+} شکل ۷ - نمودار دو بعدی و نمودار مطلوبیت برای اثر متقابل درصد وزنی جامد پالپ و غلظت Fe^{2+}

برای بهینه سازی پارامترهای انتخاب شده از طراحی آزمایش توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت استفاده شد. بیشترین بازیابی مس در حدود ۵۸/۵۵ درصد در شرایط ابعاد ذرات ۱۰ میکرون، pH برابر ۱/۴۷، درصد وزنی جامد پالپ ۹/۳۸ درصد و غلظت آهن دو ظرفیتی برابر ۱/۷۷ گرم بر لیتر بدست آمد. همچنین برای افزایش بیشتر بازیابی مس از کلرید سدیم و پلی اتیلن گلیکول نیز در حضور باکتری‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد حضور افزودنی‌های مذکور اثر مثبت بر انحلال مس دارد.

دلیل این امر احتمالاً افزایش نرخ رشد میکروارگانیسم‌ها و در نتیجه افزایش محل‌های تماس میکروارگانیسم‌ها به سطح کانی می‌باشد. افزایش محل‌های تماس میکروارگانیسم‌ها به سطح کانی سبب افزایش احتمال لیچینگ مس می‌شود. از طرفی حضور پلی اتیلن گلیکول ممکن است بر روی اسیدیته و در نتیجه انحلال تأثیر بگذارد [۲۳، ۲۴].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای انحلال کنسانتره مس از مخلوط باکتری‌های ترموفیل در ظروف لرزان در محیط کشت ۹ K انجام شد. تأثیر پارامترهای اندازه ذرات، pH، دانسیته پالپ و غلظت آهن دو ظرفیتی بر میزان انحلال مس در شرایط ثابت سایر پارامترها یعنی درصد تلقیح باکتری‌ها، دما، دور همزنی و زمان ماند ثابت و به ترتیب برابر ۱۵ درصد، ۵۰ درجه سلسیوس، ۱۴۴ دور بر دقیقه و ۱۰ روز، بررسی شدند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۰۹

مراجع

- [1] Moravvej Z., Mohebbi A., Daneshpajouh S., [The Microwave Irradiation Effect on Copper Leaching from Sulfide/Oxide Ores](#). *Materials and Manufacturing Processes*, **33(1)**: 1-6 (2018).
- [2] Koleini S.M.J., Aghazadeh V., Sandstrom A., [Acidic Sulphate Leaching of Chalcopyrite Concentrates in Presence of Pyrite](#). *Minerals Engineering*, **24**: 381-386 (2011).
- [3] Abdollahi H., Noaparast M., Ziaedin Shafaei S., Manafi Z., Muñoz J.A., Tuovinen O.H., [Silver-Catalyzed Bioleaching of Copper, Molybdenum and Rhenium from a Chalcopyrite–Molybdenite Concentrate](#). *International Biodeterioration & Biodegradation*, **104**: 194-200 (2015).
- [4] Jeevaratnam E.G., [An Investigation Into the Ferric Leaching of Chalcopyrite: A Sub-Process in the Bioleaching of Chalcopyrite](#). (2001).
- [5] Panda S., Akcil A., Pradhan N., Devenci H., [Current Scenario of Chalcopyrite Bioleaching: A Review on the Recent Advances to Its Heap-Leach Technology](#). *Bioresource technology*, **196**: 694-706 (2015).
- [6] Mishra D., Kim D.-J., Ahn J.-G., Rhee Y.-H., [Bioleaching: A Microbial Process of Metal Recovery; A Review](#). *Metals and Materials International*, **11**: 249-256 (2005).
- [7] Hallett P.D., Lichner L.u., Cerdà A., [Biohydrology: Coupling Biology and Soil Hydrology from Pores to Landscapes](#). *Ecohydrology*, **3(4)**: 379-381 (2010).
- [8] Qin W., Yang C., Lai S., Wang J., Liu K., Zhang B., [Bioleaching of Chalcopyrite by Moderately Thermophilic Microorganisms](#). *Bioresource Technology*, **129**: 200-208 (2013).
- [9] Pradhan N., Nathsarma K.C., Srinivasa Rao K., Sukla L.B., Mishra B.K., [Heap Bioleaching of Chalcopyrite: A Review](#). *Minerals Engineering*, **21(5)**: 355-365 (2008).
- [10] Toledo A.G.R., Biancalana Costa R., Palladino Delforno T., Antonia Arena F., Bevilacqua D., [Exploring Chalcopyrite \(Bio\) Leaching Mechanisms Under Thermophilic Conditions](#). *Minerals Engineering*, **204**: 108417 (2023).
- [11] Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W., [Bioleaching Review Part A: Progress in Bioleaching: Fundamentals and Mechanisms of Bacterial Metal Sulfide Oxidation](#). *Applied microbiology and biotechnology*, **63**: 239-248 (2003).
- [12] Watling H.R., [Review of Biohydrometallurgical Metals Extraction from Polymetallic Mineral Resources](#). *Minerals*, **5(1)**: 1-60 (2014).
- [13] Watling H., [The Bioleaching of Sulphide Minerals with Emphasis on Copper Sulphides—A Review](#). *Hydrometallurgy*, **84(1-2)**: 81-108 (2006).
- [14] Mousavi S., Yaghmaei S., Vossoughi M., Jafari A., Hoseini S.A., [Comparison of Bioleaching Ability of Two Native Mesophilic and Thermophilic Bacteria on Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrate in an Airlift Bioreactor](#). *Hydrometallurgy*, **80(1-2)**: 139-144 (2005).

- [15] Yavari M., Ebrahimi S., Aghazadeh V., Ghashghaee M., [Intensified Bioleaching of Copper from Chalcopyrite: Decoupling and Optimization of the Chemical Stage](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **39(5)**: 343-352 (2020).
- [16] Tuvd B., Tholmonbaatar A., Radnaabazar C., Bayasaa T., Kashevskii A.V., Stom D.I, Wu X., Zeng W., Dolgor E., [Bioleaching of Copper Concentrate by Indigenous Isolates of Iron and Sulfur-Oxidizing Bacteria from Acid Mine Drainage](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **42(6)**: 2036-2046 (2023).
- [17] Samadzadeh Yazdi M.R., Abdollahi M., Mousavi S.M., Khodadadi Darban A., [Comparison of Copper Dissolution in Chalcopyrite Concentrate Bioleaching with *Acidianus Brierleyi* in Different Initial pH Values](#). *Journal of Mining and Environment*, **11(3)**: 753-764 (2020).
- [18] Vilcez J., Suto K., Inoue C., [Response of Thermophiles to the Simultaneous Addition of Sulfur and Ferric Ion to Enhance the Bioleaching of Chalcopyrite](#). *Minerals Engineering*, **21(15)**: 1063-1074 (2008).
- [19] Abdollahi H., Shafaei S.Z., Noaparast M., Manafi Z., [Mixed Moderate Thermophilic Bioleaching of Cu, Mo and Re from Molybdenite Concentrate: Effects of Silver Ion, Medium and Energy Sources](#). *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, **51(2)**: 151-159 (2017).
- [20] Cancho L., Blazquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A., [Bioleaching of a Chalcopyrite Concentrate with Moderate Thermophilic Microorganisms in a Continuous Reactor System](#). *Hydrometallurgy*, **87(3)**: 100-111 (2007).
- [21] Xia L., Yin C., Dai S., Qiu G., Chen X., Liu J., [Bioleaching of Chalcopyrite Concentrate Using *Leptospirillum Ferriphilum*, *Acidithiobacillus Ferrooxidans* and *Acidithiobacillus Thiooxidans* in a Continuous Bubble Column Reactor](#). *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **37(3)**: 289-295 (2010).
- [22] Zhang R., Sun C., Kou J. Zhao H., Wei D., Xing Y., [Enhancing the Leaching of Chalcopyrite Using *Acidithiobacillus Ferrooxidans* Under the Induction of Surfactant Triton X-100](#). *Minerals*, **9(1)**: 11 (2019).
- [23] Mahajan V.M.M., Zhong K., Fuerstenau M.C., [Enhanced Leaching of Copper from Chalcopyrite in Hydrogen Peroxide–Glycol System](#). *Minerals Engineering*, **20** (2007).
- [24] Zhang R., Wei D., Shen Y., Liu W., Lu T., Han C., [Catalytic Effect of Polyethylene Glycol on Sulfur Oxidation in Chalcopyrite Bioleaching by *Acidithiobacillus Ferrooxidans*](#). *Minerals Engineering*, **95**: 74-78 (2016).
- [25] Zhong S., Li Y., [An Improved Understanding of Chalcopyrite Leaching Kinetics and Mechanisms in the Presence of NaCl](#). *Journal of Materials Research and Technology*, **8(4)**: 3487-3494 (2019).