



دانشکده فنی و مهندسی
بخش مهندسی معدن

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن
گرایش فرآوری مواد معدنی

بهینه سازی پارامترهای عملیاتی بیولیچینگ مس از کانسنگ
هیپ ۳ مجتمع مس سرچشمه

استادان راهنما:

دکتر محمد رنجبر

دکتر مهین شفیعی

مشاور صنعتی:

مهندس زهرا منافی

مؤلف:

مهدی یعقوبی مقدم

دی ۱۳۸۸

چکیده

استحصال مس از کانسنگ کم عیار هیپ ۳ مجتمع سرچشمه بدلیل ترکیب سولفیدی و اکسیدی آن محدود است. به نظر می رسد تبدیل این هیپ به بیوهیپ بتواند به استحصال بیشتر مس کمک کند. لذا هدف اصلی این تحقیق، تعیین محدوده بهینه پارامترهای عملیاتی بیولیچینگ این کانسنگ برای تبدیل این هیپ به بیوهیپ به عنوان راهکاری برای افزایش استحصال مس می باشد. بررسی ها از دو بخش آزمایش های ظروف لرزان و ستونی برای ارزیابی های عوامل عملیاتی در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی تشکیل شده است. از طرح های آزمایشی فاکتوریلی و مرکب مرکزی برای آزمایش های ظروف لرزان و از طرح آزمایشی تاگوچی برای آزمایش های ستونی استفاده شد که به کمک نرم افزار Design-Expert[®] آنالیز شد. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه بیشترین درصد استخراج مس در ظروف لرزان به کمک باکتری های مزوفیل، ترموفیل معتدل و مطلق، ۹۶ تا ۹۸ درصد است. نتایج آزمایش های ستونی حاکی از استخراج بیش از ۸۱ درصد مس تحت شرایط بهینه است که با استفاده از باکتری های ترموفیل معتدل بدست آمد. این میزان استخراج به ترتیب حدود ۲۵ و ۱۰ درصد بیشتر از نتایج لیچینگ شیمیایی و لیچینگ باکتریایی به کمک باکتری های مزوفیل است.

کلمات کلیدی: لیچینگ باکتریایی، باکتری های مزوفیل و ترموفیل، کانسنگ کم عیار

اکسیدی و سولفیدی، طراحی آزمایش، هیپ بیولیچینگ.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
فصل دوم: کلیات و مبانی نظری	۴
۱-۲- تاریخچه بیوتکنولوژی	۵
۲-۲- فروشویی شیمیایی و زیستی کانی‌های سولفیدی مس و آهن	۶
۲-۲-۱- بیولیچینگ کالکوپیریت (CuFeS_2)	۶
۲-۲-۲- بیولیچینگ کالکوسیت (Cu_2S)	۷
۲-۲-۳- بیولیچینگ کولیت (CuS)	۸
۳-۲- عوامل موثر بر فرآیند فروشویی زیستی	۸
۴-۲- بهینه سازی فرآیندها با استفاده از روش آماری طراحی آزمایش	۹
فصل سوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۱۰
۱-۳- فروشویی زیستی در صنایع معدنی و متالورژی	۱۱
۲-۳- کانسنگ کم عیار مس سرچشمه	۱۲
فصل چهارم: مواد، روش و مراحل تحقیق	۱۶
۱-۴- مقدمه	۱۷
۲-۴- تهیه نمونه	۱۷
۳-۴- آنالیز شیمیایی و کانی شناسی	۱۷
۴-۴- آنالیز دانه بندی	۱۹
۵-۴- انتخاب و تهیه باکتری‌ها برای فروشویی زیستی کانسنگ کم عیار	۲۰
۶-۴- آزمایشهای ظروف لرزان	۲۰

۲۳.....	۷-۴- آزمایش بطری غلتان
۲۴.....	۸-۴- آگلو مراسیون.....
۲۴.....	۹-۴- آزمایش نفوذپذیری
۲۴.....	۱۰-۴- آزمایشهای ستونی.....
۲۷.....	فصل پنجم: ارائه یافته‌ها و تحلیل نتایج.....
۲۸.....	۱-۵- آزمایشهای ظروف لرزان
۲۸.....	الف: آزمایشهای مرحله اول (آزمایشهای به کمک طرح فاکتوریلی):
۲۹.....	۱-۵-۲- شناسایی اثرات معنی دار به کمک آنالیز واریانس و مدلسازی اثرات معنی دار.....
۳۱.....	۱-۵-۳- تاثیر pH
۳۵.....	۱-۵-۴- تاثیر نسبت غلظت اولیه فریک به فرو
۴۰.....	۱-۵-۵- تاثیر یون نقره
۴۱.....	۱-۵-۶- تاثیر نوع نسبت تلقیح باکتریایی
۴۲.....	۱-۵-۷- تاثیر دما
۴۳.....	۱-۵-۸- تاثیر متقابل عوامل.....
۴۶.....	ب: آزمایشهای مرحله دوم (آزمایشهای به کمک طرح مرکب مرکزی).....
	۱-۵-۹- تحلیل آماری نتایج با در نظر گرفتن استخراج مس بعنوان پاسخ حاصل از انجام
۴۷.....	آزمایشها
۴۸.....	۱-۵-۹-۱- آنالیز واریانس (ANOVA).....
۴۹.....	۱-۵-۹-۲- تخمین ضرایب مدل درجه دو:
۵۰.....	۱-۵-۹-۳- تحلیل تاثیر متغیرها
۵۰.....	۱-۵-۹-۳-۱- تاثیر pH
۵۲.....	۱-۵-۹-۳-۲- تاثیر درصد جامد
۵۵.....	۱-۵-۹-۳-۳- تاثیر غلظت اولیه یون فرو
۵۶.....	۱-۵-۹-۳-۴- تاثیر متقابل متغیرها
۶۰.....	۱-۵-۱۰- بهینه سازی فرآیند برای دستیابی به حداکثر استخراج مس و انجام آزمایش کنترل

۶۱.....	۲-۵- آزمایش بطری غلتان
۶۲.....	۳-۵- آزمایشهای آگلومراسیون
۶۲.....	۵-۵- آزمایش نفوذ پذیری
۶۳.....	۶-۵- فروشویی ستونی
۶۳.....	۱-۶-۵- تعیین نوع و مقدار سطوح بر اساس طراحی آزمایش به روش تاگوچی
۶۴.....	۲-۶-۵- آزمایشهای ستونی
۶۶.....	۳-۶-۵- ارائه نتایج و تحلیل
۶۶.....	۱-۳-۶-۵- استخراج مس در ستون ها
۶۷.....	۲-۳-۶-۵- بازیابی آهن در ستون ها
۶۹.....	۴-۶-۵- نتایج کلی حاصل از آزمایش های ستونی
۶۹.....	۱-۴-۶-۵- تاثیر pH در ستون ها
۷۱.....	۲-۴-۶-۵- تاثیر دما در ستون ها
۷۲.....	۳-۴-۶-۵- تاثیر دبی پاشش در ستون ها
۷۴.....	فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۷۵.....	۱-۵- نتیجه گیری
۷۷.....	۲-۵- پیشنهادات
۷۸.....	منابع و مأخذ

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۹.....	شکل ۴-۱- توزیع ابعادی کانسنگ کم عیار
۲۰.....	شکل ۴-۲- توزیع ابعادی کانسنگ کم عیار پلورایز شده
۳۲.....	شکل ۵-۱- تاثیر pH بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان در دمای °C ۳۲ بر حسب زمان
۳۲.....	شکل ۵-۲- تاثیر pH بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان در دمای °C ۵۰ بر حسب زمان
۳۳.....	شکل ۵-۳- تاثیر pH بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان در دمای °C ۷۰ بر حسب زمان
۳۴.....	شکل ۵-۴- تغییرات pH در طول انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل بر حسب زمان (شکل A و B).....
۳۵.....	شکل ۵-۵- تغییرات pH در طول انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل بر حسب زمان
۳۵.....	شکل ۵-۶- تغییرات pH در طول انجام آزمایش با استفاده از باکتری ترموفیل مطلق بر حسب زمان
۳۶.....	شکل ۵-۷- تاثیر نسبت غلظت اولیه فریک به فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان بر حسب زمان در دمای °C ۳۲
۳۷.....	شکل ۵-۸- تاثیر نسبت غلظت اولیه فریک به فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان بر حسب زمان در دمای °C ۵۰
۳۷.....	شکل ۵-۹- تاثیر نسبت غلظت اولیه فریک به فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان بر حسب زمان در دمای °C ۷۰
۳۸.....	شکل ۵-۱۰- تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش در طول انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل بر حسب زمان

- شکل ۵-۱۱- تغییرات پتانسیل اکسایش- کاهش در طول انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل بر حسب زمان ۳۹
- شکل ۵-۱۲- تغییرات پتانسیل اکسایش- کاهش در طول انجام آزمایش با استفاده از باکتری ترموفیل مطلق بر حسب زمان ۳۹
- ۵-۱-۵- تاثیر یون نقره ۴۰
- شکل ۵-۱۳- تاثیر حضور یونهای نقره بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان با استفاده از باکتری های مزوفیل بر حسب زمان ۴۰
- شکل ۵-۱۴- تاثیر حضور یونهای نقره بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان با استفاده از باکتری های ترموفیل معتدل بر حسب زمان ۴۱
- شکل ۵-۱۵- تاثیر حضور یونهای نقره بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان با استفاده از باکتری های ترموفیل مطلق بر حسب زمان ۴۱
- شکل ۵-۱۶- تاثیر نوع نسبت تلقیح باکتریایی بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان با استفاده از باکتری های مزوفیل بر حسب زمان ۴۲
- شکل ۵-۱۷- تاثیر دما بر استخراج مس از کانسنگ به کمک باکتری های ترموفیل بر حسب زمان ۴۳
- شکل ۵-۱۸- تاثیر متقابل نسبت اولیه غلظت یون فریک به فرو و نقره بر استخراج مس از کانسنگ به کمک باکتری های مزوفیل ۴۴
- شکل ۵-۱۹- تاثیر متقابل یون نقره و نسبت تلقیح باکتریایی بر استخراج مس از کانسنگ به کمک باکتری های مزوفیل ۴۴
- شکل ۵-۲۰- تاثیر متقابل pH و یون نقره بر استخراج مس از کانسنگ به کمک باکتری های ترموفیل معتدل ۴۵
- شکل ۵-۲۱- تاثیر متقابل نسبت غلظت اولیه فریک به فرو و یون نقره بر استخراج مس از کانسنگ به کمک باکتری های ترموفیل معتدل ۴۵
- جدول ۵-۷- نتایج آزمایشهای انجام شده در طرح مرکب مرکزی ۴۶
- شکل ۵-۲۲- روند استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان در طول ۲۲ روز فروشویی باکتریایی ۴۷

- شکل ۵-۲۳- تاثیر pH بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۱
- شکل ۵-۲۴- تغییرات pH در طول انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل (شکلهای A و B) ۵۲
- شکل ۵-۲۵- تاثیر درصد جامد بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۳
- شکل ۵-۲۶- تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش در طول ۲۲ روز انجام آزمایش با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل (شکلهای A و B) ۵۴
- شکل ۵-۲۷- تاثیر غلظت اولیه یون فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۵
- شکل ۵-۲۸- تاثیر متقابل درصد جامد و غلظت اولیه یون فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۶
- شکل ۵-۲۹- تاثیر متقابل pH و درصد جامد بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۷
- شکل ۵-۳۰- تاثیر متقابل pH و غلظت اولیه یون فرو بر روی استخراج مس در آزمایشهای ظروف لرزان ۵۸
- شکل ۵-۳۱- نمودار خطوط تراز و سطح پاسخ برای استخراج مس بر حسب متغیرهای pH و غلظت اولیه یون فرو در درصد جامد ۱۰٪ ۵۹
- شکل ۵-۳۲- نمودار خطوط تراز و سطح پاسخ مس استخراج شده بر حسب متغیرهای pH و درصد جامد در غلظت اولیه یون فرو ۳/۱۴ گرم در لیتر ۵۹
- شکل ۵-۳۳- تغییرات pH بر حسب زمان در آزمایشهای بطری غلتان ۶۱
- شکل ۵-۳۴- تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش بر حسب زمان در آزمایشهای بطری غلتان .. ۶۱
- شکل ۵-۳۵- روند افزایش دبی محلول پاششی در آزمایش نفوذپذیری ۶۳
- شکل ۵-۳۶- تغییرات pH محلول خروجی از ستونها ۶۴
- شکل ۵-۳۷- تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش محلول خروجی از ستونها بر حسب زمان ... ۶۵
- شکل ۵-۳۸- تغییرات غلظت مس بر حسب گرم در لیتر در PLS خروجی از زیر ستون ها در طی دوره ۹۰ روزه ۶۶
- شکل ۵-۳۹- میزان مس استخراج شده در ستونهای لیچینگ شیمیایی و باکتریایی بر حسب زمان ۶۷

- شکل ۵-۴۰- تغییرات غلظت مس بر حسب گرم در لیتر در PLS خروجی از زیر ستون ها
در طی دوره ۹۰ روزه ۶۸
- شکل ۵-۴۱- میزان آهن استخراج شده در ستونهای لیچینگ شیمیایی و باکتریایی بر حسب
زمان ۶۸
- شکل ۵-۴۲- تاثیر pH در آزمایشهای ستونی بر استخراج مس ۷۰
- شکل ۵-۴۳- تاثیر pH در آزمایشهای ستونی بر استخراج آهن ۷۰
- شکل ۵-۴۴- تاثیر دما بر روی استخراج مس در آزمایشهای ستونی ۷۱
- شکل ۵-۴۵- تاثیر دما بر روی استخراج آهن در آزمایشهای ستونی ۷۲
- شکل ۵-۴۶- تاثیر دبی پاشش بر روی استخراج مس در آزمایشهای ستونی ۷۳
- شکل ۵-۴۷- تاثیر دبی پاشش بر روی استخراج آهن در آزمایشهای ستونی ۷۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- عوامل مؤثر در اکسایش زیستی جهت استخراج فلزات.....	۸
جدول ۱-۳- لیست فرآیندهای صنعتی فروشویی زیستی توده‌ای مس در نقاط مختلف دنیا ..	۱۱
جدول ۱-۴- نتایج حاصل از طبقه بندی ابعادی نمونه کم عیار.....	۱۷
جدول ۲-۴- تجزیه شیمیایی کانسنگ اکسیدی/سولفیدی کالکوپیریتی کم عیار.....	۱۸
جدول ۳-۴- تجزیه کانی شناسی مینرالوژی کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی.....	۱۸
جدول ۴-۴- توزیع مس در دامنه‌های ابعادی مختلف.....	۱۸
جدول ۵-۴- شرایط انجام آزمایشهای ظروف لرزان و استخراج مس برای دماهای ۳۲، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل و ترموفیل.....	۲۱
جدول ۶-۴- متغیرهای مورد بررسی و سطوح آنها.....	۲۲
جدول ۷-۴- شرایط آزمایشهای انجام شده در طرح مرکب مرکزی.....	۲۳
جدول ۸-۴- شرایط آزمایشهای ستونی.....	۲۵
جدول ۹-۴- D80 مربوط به نمونه خورد شده برای خوراک ورودی آزمایش‌های ستونی.....	۲۶
جدول ۱-۵- پارامترهای در نظر گرفته شده برای انجام آزمایشهای ظروف لرزان در دمای ۳۲ درجه سانتیگراد.....	۲۸
جدول ۲-۵- پارامترهای در نظر گرفته شده برای انجام آزمایشهای ظروف لرزان در دماهای ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد.....	۲۸
جدول ۳-۵- نتایج آزمایشهای ظروف لرزان و استخراج مس برای دمای ۳۲، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل و ترموفیل.....	۲۹
جدول ۴-۵- نتایج آنالیز واریانس طرح فاکتوریلی با استفاده از مخلوط باکتریهای مزوفیل در دمای ۳۲ °C.....	۳۰
جدول ۵-۵- نتایج آنالیز واریانس طرح فاکتوریلی با استفاده از مخلوط باکتریهای ترموفیل معتدل در دمای ۵۰ °C.....	۳۰

جدول ۵-۶- نتایج آنالیز واریانس طرح فاکتوریلی با استفاده از باکتری ترموفیل مطلق در دمای °C ۷۰.....	۳۰
جدول ۵-۷- نتایج آزمایشهای انجام شده در طرح مرکب مرکزی	۴۶
جدول ۵-۸- نتایج حاصل از آنالیز واریانس طرح مرکب مرکزی	۴۸
جدول ۵-۹- مشخصات آماری مدل ارائه شده توسط نرم افزار	۴۸
جدول ۵-۱۰- تخمین ضرایب مدل و بازه اطمینان ۹۵٪.....	۴۹
جدول ۵-۱۱- نتایج کلی حاصل از آزمایشهای ستونی.....	۶۹

امروزه انحلال میکروبی فلزات یک فناوری نویدبخش جهت استفاده از سنگ معدن‌های کم عیار و باطله‌های صنایع با حداقل انرژی شناخته شده است؛ ضمن این که، از نظر زیست محیطی نیز پاکیزه‌ترین فناوری محسوب می‌گردد. وضعیت کنونی این فناوری در مقایسه با ۳۰ سال پیش، زمانی که اولین کنفرانس بین‌المللی بیوهیدرومتالورژی^۱ در نیومکزیکو برگزار گردید [۱]، پیشرفت قابل توجهی داشته است. از این رو، با افزایش حجم تقاضا برای محصولات صنعتی، متخصصین را به استفاده بهینه از منابع و ثروت‌های خدادادی به چنین تکنولوژی‌هایی ترغیب نموده است. بررسی زمینه‌های بهره‌وری صحیح از منابع معدنی نشان می‌دهد که امروزه استفاده از منابع با عیار پایین و منابعی که از نظر تکنولوژیکی امکان بهره برداری از آنها مشکل‌تر می‌باشد، در دستور کار متخصصین قرار گرفته است. هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی به عنوان روشی کارآ و مطلوب، بازیابی کانه‌های کم عیار را میسر نموده است.

بررسی عملکرد واحدهای صنعتی فعال در زمینه فرآوری زیستی حاکی از آن است که تعداد قابل توجهی از آنها در کشورهای در حال توسعه وجود دارند. دلیل عمده این امر این است که در بسیاری از این ممالک منابع معدنی قابل ملاحظه‌ای قرار دارد که منبع درآمد بالقوه برای آنها محسوب می‌شوند. بعلاوه فرآیند انحلال میکروبی به دلیل سادگی و نیاز به سرمایه‌گذاری اندک به عنوان فناوری مطلوبی برای کشورهای در حال توسعه قابل استفاده است [۲].

استخراج کاتیون‌های فلزی از کانه‌های نامحلول با استفاده از اکسیداسیون بیولوژیکی و فرآیندهای کمپلکس‌سازی عموماً در مورد فلزاتی چون مس، کبالت، نیکل، نقره و اورانیوم به کار برده می‌شود [۳]. هیپ لیچینگ باکتریایی سولفیدهای کم عیار مس یک تکنولوژی جدید برای استخراج مس از کانی‌های سولفیدی ثانویه مانند کالکوسیت با موفقیت به کار برده شده است [۴]. اما بیوهیپ لیچینگ سولفیدهای اولیه مس (کالکوپیریت) هنوز در مقیاس صنعتی اجرا نشده است [۵]. کالکوسیت (Cu_2S) مهمترین کانی سولفیدی مس است که در عملیات بیولیچینگ به کار برده شده است. برخی هیپ‌های کالکوسیتی ابتدا با عملیات لیچینگ شیمیایی (اکسیدها) شروع به کار کرده و پس از تمام شدن کانی‌های اکسیدی با هوادهی و یا تلقیح باکتری تبدیل به عملیات بیولیچینگ شده‌اند [۶].

1) Biohydrometallurgy

با توجه به ماهیت ترکیبی کانسنگ کم عیار مجتمع مس سرچشمه در عملیات بهره برداری از هیپ شماره ۳ مجتمع مس سرچشمه تنها بخشی از مس که عمدتاً مربوط به بخش اکسیدی است، استحصال می‌گردد. به نظر می‌رسد که یکی از راه‌کارهای افزایش استخراج مس در این هیپ تبدیل آن به یک بیوهیپ است. در این راستا هدف اصلی این تحقیق، تعیین محدوده بهینه پارامترهای عملیاتی فرآیند بیولپینگ کانسنگ کم عیار به کار رفته در هیپ شماره ۳ مجتمع مس سرچشمه می‌باشد.

۲-۱- تاریخچه بیوتکنولوژی

کاربرد صنعتی و مدرن بیوهیدرومتالورژی از فروشویی مس از کانسنگ‌های کم عیار و بدون خردایش در شرکت مس کن کات و در سال ۱۹۵۰ آغاز گردید. پس از کن کات در نقاط مختلفی از جهان از این روش استفاده کردند. امروزه فروشویی میکروبی به صورت دامپ روش کم هزینه برای استحصال مس از کانسنگ‌هایی است که به طور اقتصادی قابل فرآوری با روش‌های دیگر نیستند [۵]. باکتری تیوباسیلوس تیواکسیدانس توسط واکسمن و جاف در سال ۱۹۲۲ جداسازی گردید. باکتری تیوباسیلوس فرواکسیدانس نیز نخستین بار توسط کالمر و هینکل از آب‌های اسیدی معدن زغالسنگ در سال ۱۹۴۷ و لپتوسپیریوم فرواکسیدانس توسط مارکوزین از آب‌های خروجی از معادن ارمنستان جداسازی گردید [۷، ۸، ۹].

توسعه روش بیوهیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات دیگر از سال ۱۹۸۰ آغاز شد. اولین طرح صنعتی این فرآیند برای پیش فرآوری کنسانتره‌های مقاوم حاوی طلا در فیرویو^۱ در آفریقای جنوبی انجام شد [۲، ۱۰]. هریسون و همکارانش در سال ۱۹۶۶ نقش باکتری اکسید کننده آهن، تیوباسیلوس فرواکسیدانس را در فروشویی اورانیوم بیان نمودند. جهت فراهم نمودن شرایط مساعدتر برای رشد و فعالیت باکتری‌ها، از هیپ بجای دامپ استفاده شد. معدن Lo Aguirre در شیلی در طول سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۶ با این روش روزانه حدود ۱۶۰۰۰ تن کانسنگ را تحت فرآیند قرار می‌داد [۱۰].

از سال ۱۹۸۰ تا ۲۰۰۱، یازده طرح فروشویی میکروبی توده‌ای و یک طرح فروشویی درجا بصورت صنعتی در حال فعالیت بوده‌اند. در معدن کوآبرادا بلانکا از فرآیند فروشویی باکتریایی توده‌ای استفاده می‌شود. این توده در ارتفاع ۴۴۰۰ متری از سطح دریا واقع شده است. میزان خاکریزی، حدود ۱۷۳۰۰ تن در روز و تولید سالانه کاتد مس ۷۵۰۰۰ تن می‌باشد. انجام فرآیند فروشویی باکتریایی در این توده، نظر محققین را که باور داشتند باکتری‌های عامل فروشویی در دما و فشار اکسیژن پایین نمی‌توانند فعالیت کنند، رد کرد [۵]. امروزه تولید مس به روش فروشویی میکروبی حدود ۲۵ درصد از تولید جهانی را به خود اختصاص داده است [۸].

۲-۲- فروشویی شیمیایی و زیستی کانی‌های سولفیدی مس و آهن

مس در طبیعت به دو صورت عمده یعنی کانی‌های سولفیدی، اکسیدی و گاه‌ها به صورت آزاد یافت می‌شود. مینرالوژی کانی‌های سولفیدی مس، به خصوص کانی‌های سولفیدی ثانویه که

¹ Fairview

مناسب برای عملیات فروشویی توده‌ای می‌باشند، بسیار پیچیده است. کالکوسیت و کوولیت به کانی‌های سولفیدی ثانویه و کالکوپیریت و بورنیت و انارژیت به کانی‌های سولفیدی اولیه معروفند. کانی‌های سولفیدی ثانویه در حضور یک اکسید کننده مانند یون آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) و در محیط اسیدی حل می‌شوند. ولی کانی‌های سولفیدی اولیه حتی با شرایط مذکور هم به سختی حل می‌شوند.

در این بخش واکنش‌های فروشویی زیستی سولفیدهای مهم مس از قبیل کالکوپیریت، کالکوسیت و کوولیت به اختصار بیان می‌گردد.

۲-۲-۱- بیولیچینگ کالکوپیریت ($CuFeS_2$)

کالکوپیریت مهمترین کانی مس دار است و در مقابل انحلال بیولوژیکی در دمای پایین مقاومت نشان می‌دهد و با تشکیل رسوب روی سطوح این کانی انحلال آن متوقف می‌شود. واکنشهای مستقیم و غیر مستقیم بیولیچینگ کالکوپیریت به شرح زیر می‌باشد [۱۱]:



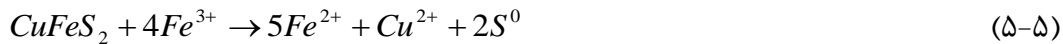
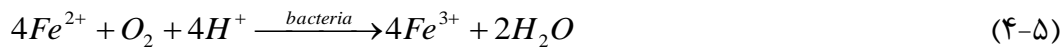
سولفات آهن دو ظرفیتی در حضور اکسیژن، اسید سولفوریک و باکتری مجدداً به سولفات فریک تبدیل می‌گردد. در حضور باکتری اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس گوگرد عنصری طبق واکنش زیر به اسید سولفوریک اکسیده می‌شود.



اکسایش گوگرد عنصری و سولفات فرو باید همزمان صورت گیرد در غیر اینصورت گوگرد عنصری تشکیل شده، سطح کالکوپیریت را پوشانده و مانع از ادامه انحلال می‌شود [۱۱]. سینتیک انحلال کم این کانی به دلیل تشکیل لایه انفعالی بر روی سطح کانی می‌باشد. این لایه باعث ایجاد محدودیت در دسترسی باکتری‌ها به مواد مغذی و اکسید کننده‌ها به سطح کانه شده و قسمت اعظم استخراج مس را به تعویق می‌اندازد. ماهیت این لایه منفعل ساز هنوز مورد بحث است. بر اساس تئوری این لایه غالباً از جنس جاروسیت، سولفات هیدروکسیدهای آهن سه ظرفیتی، پلی سولفید یا گوگرد می‌باشد. گوگرد هادی ضعیفی است و از انتقال الکترون به سطح کانی جلوگیری نموده و از دسترسی باکتری و آهن سه ظرفیتی به سطح کانی ممانعت می‌کند. جهت حذف گوگرد می‌توان از باکتری اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس استفاده نمود [۲].

یون‌های آهن سه ظرفیتی در محیط‌هایی که خاصیت اسیدی کمتری دارند، هیدرولیز شده و انواع ترکیبات پیچیده و نامحلول تولید می‌کنند. این ترکیبات نامحلول به طور عمده شامل هیدروکسیدهای آهن سه ظرفیتی، انواع سولفات‌های بازیک مانند جاروسیت با فرمول کلی $X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ می‌باشد که X ممکن است K^+ ، Na^+ ، NH_4^+ و H_3O^+ باشد [۲، ۱۲، ۱۳].

تشکیل رسوب جاروسیت در خلال انحلال کالکوپیریت مطابق واکنش‌های زیر است [۱۲]:

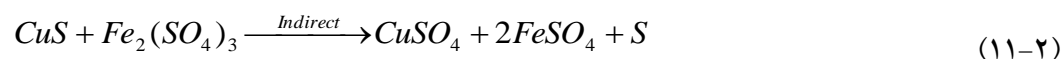
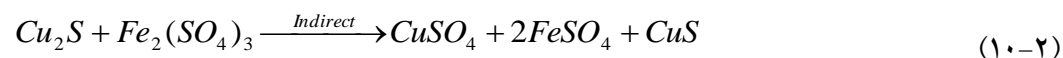
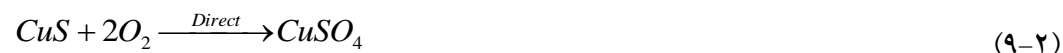
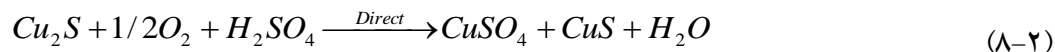


در pH بالاتر رسوب نمک آهن سه ظرفیتی یا جاروسیت افزایش می‌یابد. لذا غلظت یون آهن سه ظرفیتی باید به گونه‌ای تنظیم گردد که در شرایط فعالیت باکتری رسوب نکند. جاروسیت علاوه بر رسوب روی سطح کانی و ایجاد سدی در مقابل نفوذ حلال به سطح کانی، با جذب یون‌های پتاسیم، سدیم و آمونیوم باعث می‌شود که محیط از این یون‌ها که برای رشد باکتری بسیار ضروری است فقیر شده و فعالیت باکتری کاهش یابد [۱۳، ۱۴].

از طرفی یون آهن سه ظرفیتی که به عنوان یک اکسید کننده قوی در واکنش غیر مستقیم باکتریایی اهمیت دارد، به دلیل تشکیل رسوب جاروسیت، رسوب کرده و تاثیر خود را از دست می‌دهد [۱۲].

۲-۲-۲- بیولیچینگ کالکوسیت (Cu_2S)

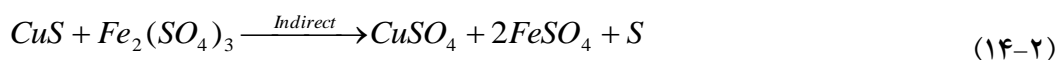
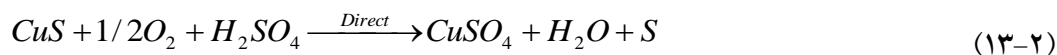
هر چند استخراج بیولوژیکی مس از کالکوسیت از روند رو به توسعه‌ای برخوردار بوده است، اما تحقیقات انجام شده در زمینه کالکوسیت در مقایسه با کالکوپیریت بسیار اندک بوده است، علت این امر شاید بدلیل فراوانی کالکوپیریت در مقایسه با کالکوسیت باشد. واکنش‌های بیولیچینگ مستقیم و غیر مستقیم کالکوسیت به شرح زیر است [۱۱]:



واکنشهای اکسیداسیون کالکوسیت مصرف کننده اسید بوده و باعث افزایش pH محیط می شوند.

۳-۲-۲- بیولیچینگ کولیت (CuS)

انحلال بیولوژیکی کولیت مشابه سایر سولفیدهای مس است. واکنشهای بیولیچینگ مستقیم و غیر مستقیم کولیت به شرح زیر است [۱۱]:



طبق گزارشات موجود تقدم در انحلال زیستی کانی‌های سولفیدی عمده مس توسط باکتری‌های معتدل دوست به این ترتیب می‌باشد:

کالکوپیریت > کارولیت > کولیت > بورنیت > کالکوسیت

۳-۲-۳ عوامل موثر بر فرآیند فروشویی زیستی

مؤثر بودن فروشویی زیستی تا حد زیادی به کارآیی میکروارگانیزم‌ها و ترکیب شیمیایی و کانی شناسی کانسنگ بستگی دارد [۱۵] و بیشترین کارآیی زمانی حاصل می‌شود که شرایط فروشویی با شرایط بهینه رشد باکتری مطابقت داشته باشد. عوامل مؤثر در اکسایش زیستی جهت استخراج فلزات در جدول ۱-۲ آورده شده است. فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی همانند فاکتورهای زیستی بر نرخ و راندمان فروشویی مؤثر هستند.

جدول ۱-۲ عوامل مؤثر در اکسایش زیستی جهت استخراج فلزات [۱۵]

عوامل مؤثر در فروشویی زیستی	پارامترها
عوامل فیزیکی و شیمیایی محیط فروشویی	دما، اسیدیته، پتانسیل اکسایش- کاهش، دی‌اکسید کربن، انتقال جرم، مواد مغذی، فشار، کشش سطحی، غلظت یون فرو، مواد ممانعت کننده
عوامل زیستی محیط فروشویی	نوع باکتری، جمعیت و توزیع میکروارگانیزم‌ها، فعالیت باکتری، قابلیت سازگاری میکروارگانیزم‌ها با محیط، مقاومت در برابر فلزات

خصوصیات کانه برای فروشویی
نوع کانه، ترکیب شیمیایی کانه، اندازه ذرات، سطح کانه،
تخلخل، درجه آزادی، واکنش‌های گالوانیکی، ساختار
کانه، آب‌گریزی کانه، تشکیل کانه ثانویه

نوع فرآیند فروشویی
روش فروشویی (درجا، توده‌ای، کپه‌ای، مخزنی)، دانسیته
پالپ، نرخ همزدن (در مورد مخازن همزن‌دار)، مشخصات
ژئومتری توده (در مورد فروشویی کپه‌ای)

۲-۴- بهینه سازی فرآیندها با استفاده از روش آماری طراحی آزمایش

روش‌های معمول طراحی آزمایش برای آنالیز فرآیندها و مدلسازی آن‌ها، طرح‌های فاکتوریلی کامل، فاکتوریلی بخشی و مرکب مرکزی می‌باشد. کاربرد طرح فاکتوریلی کامل دو سطحی، در مراحل اولیه پروژه‌های تحقیقاتی که تاثیر تعداد زیادی بر پاسخ یک فرآیند مورد بررسی قرار می‌گیرد، مفید است. طرح فاکتوریلی کامل برای تخمین ضرایب جملات غیر خطی (درجه دو و بیشتر) در مدل پاسخ، نیازمند سه سطح برای هر متغیر است. در صورتی که بتوان از اثرات متقابل چندتایی بین متغیرها در یک فرآیند چشم پوشی کرد، از طرح‌های فاکتوریلی بخشی برای طراحی و انجام آزمایش‌ها استفاده می‌شود. با وجود این، در طرح‌های فاکتوریلی بخشی، تاثیر متقابل بین پارامترها را نمی‌توان به دست آورد [۱۶].

یک جایگزین مناسب برای طرح‌های فاکتوریلی، طرح مرکب مرکزی است. این طرح تقریباً اطلاعات یکسانی را نسبت به طرح سه سطحی فاکتوریلی کامل ارائه می‌دهد، لیکن نیازمند تعداد آزمایش‌های کمتری نسبت به آن می‌باشد [۱۶]. نقاط آزمایش مرکزی، اطلاعاتی را در مورد وجود انحنا در سیستم فراهم می‌سازد و همچنین این نقاط برای تخمین خطای خالص سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرند که در این صورت بیش از ۴ یا ۵ نقطه مرکزی مورد نیاز خواهد بود [۱۷، ۱۸، ۱۹].

۱-۳- فروشویی زیستی در صنایع معدنی و متالورژی

زیست فروشویی مرطوب مدرن با فروشویی زیستی مس از ذخایر کم عیار شروع شد. اولین کاربرد صنعتی زیست فروشویی مرطوب، فروشویی انباشته‌های کم عیار (باطله) مس بود [۵]. در اوایل دهه ۱۹۶۰ فروشویی باکتریایی مس و اورانیوم در مقیاس صنعتی استفاده شد [۱۴]. در حال حاضر از زیست فروشویی مرطوب در مقیاس صنعتی به منظور عمل آوری مس از ذخایر کم عیار با فرآیند فروشویی زیستی توده‌ای^۱ در حد وسیعی استفاده می‌شود. جدول ۱-۳ لیست کاملی از فرآیندهای صنعتی فروشویی زیستی توده‌ای مس در نقاط مختلف دنیا نشان می‌دهند [۲۰].

جدول ۱-۳- لیست فرآیندهای صنعتی فروشویی زیستی توده‌ای مس در نقاط مختلف دنیا [۵]

کارخانه	کشور	ظرفیت (تن در روز)	سال تاسیس
Lo Aguirre	شیلی	۱۶۰۰۰	۱۹۸۰
Gundpowder's Mammoth Mine	استرالیا	In-situ	۱۹۹۱
Mt. Leyshon	استرالیا	۱۳۷۰	۱۹۹۲
Cerro Colorado	شیلی	۱۶۰۰۰	۱۹۹۳
Girilambone	استرالیا	۲۰۰۰	۱۹۹۳
Ivan-Zar	شیلی	۱۵۰۰	۱۹۹۴
Quebrada Blanca	شیلی	۱۷۳۰۰	۱۹۹۴
Andacollo	شیلی	۱۰۰۰۰	۱۹۹۶
Dos Amigos	شیلی	۳۰۰۰	۱۹۹۶
Cerro Verde	پرو	۱۵۰۰۰	۱۹۹۶
Zaldivar	شیلی	۲۰۰۰۰	۱۹۹۸
S&K copper project	میانمار	۱۵۰۰۰	۱۹۹۸

با ابداع فرآیند SX-EW میزان تولید مس از طریق فرآیند هیدرومتالورژی از ۳۷۳۰۰۰ تن در ۱۹۹۰ به ۱۳۸۳۰۰۰ تن در ۱۹۹۹ رسیده که ۵۰٪ آن توسط فرآیند بیوهیپ می‌باشد.

^۱) Bioheap Leaching

انحلال ناقص کالکوپیریت، به ویژه همراه با استخراج پایین مس حتی بعد از سال‌ها عملیات لیچینگ یکی از مهمترین مشکلات موجود در هیدرومتالورژی مس می‌باشد [۲۱]. یون‌های فلزی مختلفی به عنوان کاتالیزور برای انحلال کالکوپیریت در واسطه اسیدی به کار برده شده‌اند، به جز نقره هیچکدام از آنها در انحلال شیمیایی و بیولوژیکی کالکوپیریت موثر واقع نشده‌اند [۲۲]. با وجود فعالیت‌های گسترده‌ای که در خصوص انحلال شیمیایی و بیوشیمیایی کالکوپیریت در حضور کاتالیزور نقره صورت گرفته است، فرآیند صنعتی آن هنوز توسعه نیافته است [۲۳].

نقش کاتالیزوری نقره در لیچینگ کالکوپیریت به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته و به تشکیل لایه ناپایدار Ag_2S در سطح کالکوپیریت نسبت داده شده است. اعتقاد بر این است که این لایه از غیرفعال شدن سطح کالکوپیریت در نتیجه تشکیل لایه متخلخل و نسبتاً محکم گوگرد عنصری جلوگیری می‌کند. در حقیقت این لایه جدید ویژگی‌های الکتریکی کالکوپیریت را بهبود داده و انتقال الکترون به عامل اکسید کننده را آسان می‌کند [۲۴]. مکانیزم پیشنهاد شده توسط میلر^۲ و پورتیلو^۳ واکنش‌های متوالی زیر را در بر دارد [۲۲]:



با افزایش غلظت یون فریک در محلول، هیدرولیز سولفات فریک باعث می‌شود رسوبات جاروسیت مانند با نقره ترکیب شده و تولید $AgFe_3(SO_4)(OH)_6$ کنند که این امر میزان نقره برای ادامه تاثیر کاتالیزوری را کاهش می‌دهد.

۲-۳- کانسنگ کم عیار مس سرچشمه

۱- مقایسه دو فرآیند لیچینگ و بیولیچینگ جهت استحصال مس از کانسنگ دامپ ۳ معدن مس سرچشمه نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان داد که بازیابی فرآیند فروشویی بیولوژیکی به مراتب بیشتر از فروشویی شیمیایی از کانسنگ مزبور بوده است. میزان بازیابی مس پس از ۲۳ روز حدود ۹۴ درصد در مورد محیط کشت باکتریایی و در مورد محیط بدون باکتری حدود ۷۰ درصد بود. نتایج حاصل از تست مصرف اسید، میزان مصرف را $12/84$ کیلوگرم اسید سولفوریک به ازای یک تن کانسنگ بدست آمد. نتایج حاصل از

۱۲ . Miller

۱۳ . Portillo