Archive of SID

مجله دنیای میکروب ها
سال دوم، شماره دوم، ۱۳۸۸
صفحات ۱۲۰-۱۱۷

Original Article

تأثیر نسبت تلقیح و محیط کشت روی بیولیچینگ کانسنگ سولفیدی با استفاده از باکتری های مزوفیل

دکتر علی زرین پور[1*]، زهرا منافی[2]، محمد نوع پرست[1]، سید ضیاءالدین شفائی تنکابنی[1]

[1]گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی دانشگاه تهران، [2]امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه

چکیده

سابقه و هدف: استحصال کانی‌های سولفیدی در گونه های مختلف باکتری‌های لیتوتروف با مکانیسم های خاصی انجام می شود. بنابراین امکان بازیابی بیشتر فلزات با تغییر نسبت اختلاط باکتری‌های یاد شده وجود دارد. با توجه به پیچیده نبودن نیازهای غذایی میکروارگانیسم‌هایی که برای استحصال فلزات از کانی های سولفیدی استفاده می‌نمایند، بنابراین ترکیب غذایی محیط کشت می‌تواند تاثیر قابل توجهی در فرایند بیولیچینگ داشته باشد. هدف از این پژوهش، ارزیابی تاثیر نسبت تلقیح گونه های مختلف باکتری های مزوفیل و ترکیب محیط کشت در بیولیچینگ مس از کانسنگ سولفیدی باقیمانده از هیپ شماره ۱ معدن مس سرچشمه می باشد.

مواد و روش ها: کانسنگ باقیمانده از هیپ شماره ۱ معدن مس سرچشمه به علت فروشویی با اسید، بیشتر از نوع سولفیدی می باشد. عیار مس در نمونه گرفته شده از هیپ، ۰/۲۳ درصد بود. حدود ۶۶ درصد از کانی های مس، سولفیدی گزارش شد که حدود ۵۱ درصد از آنها را کالکوپیریت تشکیل می‌داد. میزان پیریت در نمونه ۶ درصد بود. این آزمایش ها در ظروف لرزان (shake flask) و به کمک مخلوطی از باکتری‌های مزوفیل انجام شد. طراحی آزمایش ها بر اساس طرح فاکتوریل کامل با ۲ سطح انجام گرفت.

یافته ها: باکتری ها با تولید اسید سولفوریک در محیط باعث انحلال بیشتر و مصرف اسید کمتر می شود. محیط کشت Norris نسبت به محیط کشت 9k برای خاک سولفیدی مورد نظر موجب بازیابی بالاتر می گردد که دلیل آن، افزایش آهن در محیط جامد در اثر رسوب یون های آهن محلول و احتمالا تشکیل جاروسیت می باشد. از میان عوامل در نظر گرفته شده، نسبت تلقیح تاثیر چندانی در بازیابی نشان نداد و میزان یون آهن افزوده شده تأثیر بسزایی داشت.

نتیجه گیری: شرایط بهینه برای حداکثر بازیابی در محیط کشت Norris دارای pH ۱/۶، افزودن ۱/۵ گرم در لیتر یون Fe^{+2} و نسبت های تلقیح باکتری های تیوباسیلوس فرواکسیدانس، تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلیم فرواکسیدانس به ترتیب ۴۰، ۴۰ و ۲۰ بود. همچنین حداکثر بازیابی مس پس از ۲۵ روز، ۶۶/۳۸٪ مس بود.

واژگان کلیدی: بیولیچینگ، نسبت تلقیح، محیط کشت، باکتری های مزوفیل

دریافت مقاله: تابستان ۸۸ پذیرش برای چاپ: تابستان ۸۸

مقدمه

نیاز روزافزون به مواد اولیه و کاهش ذخایر معدنی پرعیار، استفاده از منابع معدنی کم عیار و پیچیده را ضروری ساخته است (۱). هیدرومتالورژی به عنوان یک روش استخراج فلزات، طی چند دهه اخیر شاهد تحولات و گسترش زیادی بوده است. این پیشرفت‌ها ناشی از سازگاری بیشتر این روش با مسائل زیست محیطی و مصرف انرژی کمتر می‌باشد (۲). اقتصادی بودن استحصال مس از خاک‌های کم عیار نیازمند استفاده از روش‌های کم هزینه‌ای مانند لیچینگ (فروشویی) درجا، هیپ و دامپ می‌باشد. روش هیپ لیچینگ یک تکنولوژی جدید است که سولفیدهای کم عیار مس برای استخراج مس از کانی‌های سولفیدی ثانویه مانند کوولیت و کالکوسیت با موفقیت در سرتاسر جهان بکار برده شده است (۳). در این راستا بیولیچینگ به طور فزاینده و به عنوان یک روش ساده و کارا جهت استحصال فلزات از

*) آدرس برای مکاتبه: تهران، دانشکده فنی، تلفن: ۰۹۱۳۲۷۳۳۷۶۸
پست الکترونیک: azarrinpour@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

کانسنگ‌های کم‌عیار و کنسانتره‌های سولفیدی که فرآوری آنها توسط روش‌های معمول دیگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند، بکار می‌رود (۴). فرایند بیولیچینگ اغلب به عنوان پاکیزه‌ترین روش استحصال فلزات از منابع سولفیدی شناخته می‌شود. فروشویی زیستی در حال حاضر در مورد فلز مس عمدتا به روش هیپ بیولیچینگ بر روی کانسنگ‌های ثانویه مس آگلومره شده انجام می‌شود. هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی پایین، شروع سریع فرایند، مزایای زیست محیطی، سادگی عملیات و سابقه درخشان اجرای آن، هیپ بیولیچینگ را یک فن‌آوری مورد توجه ساخته است (۵).

میکروارگانیسم‌هایی که برای استحصال فلزات از کانه‌های سولفیدی بکار می‌روند، به طور نسبی نیازهای غذایی پیچیده‌ای ندارند و تنها به مواد معدنی اندکی جهت تغذیه نیاز دارند که آنها را از محیط و موادی که تحت فروشویی قرار می‌گیرند، تامین می‌کنند. باکتری‌ها برای دستیابی به بیشترین رشد و تکثیر، علاوه بر ترکیبات آهن و گوگرد موجود در کانی‌های سولفیدی، به املاح معدنی نظیر یون‌های کلرید، آمونیوم، فسفات، سولفات و نیترات به عنوان منبع انرژی نیز نیاز دارند که باید به محیط کشت اضافه شود. وجود مقادیر جزیی فلزاتی نظیر پتاسیم، آهن، مس، منگنز، روی، کلسیم و منیزیم در محیط کشت این باکتری‌ها ضروری است(۶).

کانی‌های سولفیدی مس مانند کالکوپیریت در حضور یک اکسید کننده قوی مانند یون فریک و در محیط اسیدی حل می‌شوند و پس از انحلال مس تولید گوگرد عنصری و یون فرو می‌کنند (واکنش ۱) (۷).

$$CuFeS^{2}+4Fe^{+3}\rightarrow 5Fe^{+2}+Cu^{+2}+2S \quad (1)$$

اکسیداسیون باکتریایی سولفید ها یک سیستم بسته می باشد. میکروارگانیسم‌ها نقش یک کاتالیزور را در اکسیداسیون یون فرو به یون فریک ایفا می کنند تا یون اکسنده فریک مجددا در محلول تولید شود (واکنش ۲). آنها همچنین گوگرد را به سولفات تبدیل کرده و اسید تولید می کنند (واکنش ۳). به این دلیل عملیات بیولیچینگ کمترین هزینه‌ها را دارد (۳ و ۷).

$$2Fe2++2H++0.5O2\rightarrow 2Fe+3+H2O \quad (2)$$

$$2S+3O2+H2O\rightarrow 2H2SO4 \quad (3)$$

در حال حاضر عملیات لیچینگ در هیپ شماره ۱ معدن مس سرچشمه در حال انجام می‌باشد. کانسنگ باقیمانده لیچینگ شده در این هیپ عیار ۰/۲۳ را دارد که بیشتر از نوع کالکوپیریت می‌باشد. هدف از این پژوهش ارزیابی روش بیولیچینگ برای انحلال کالکوپیریت و استحصال مس باقیمانده با استفاده از میکروارگانیسم ها می‌باشد.

مواد و روش ها

الف) میکروارگانیسم‌ها و محیط کشت: میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این پژوهش، باکتری های مزوفیل اسید دوست، تیوباسیلوس فرواکسیدانس، تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلیم فرو اکسیدانس بودند. باکتری های یاد شده با خاک معدن مس سرچشمه سازگار شده بودند و به صورت مستقیم از آنها استفاده گردید. تعداد باکتری‌های تلقیح شده به طور میانگین برابر $۱/۲\times۱۰^{۸}$ سلول در یک میلی لیتر بود. از دو محیط کشت 9k و Norris در آزمایش‌ها استفاده گردید (جدول ۱).

ب) کانسنگ مورد استفاده: برای آزمایشات بیولیچینگ از کانسنگ بکار رفته در هیپ لیچینگ شماره ۱ معدن مس سرچشمه استفاده شد. از نقاط مختلف هیپ شماره ۱ سرچشمه نمونه برداری به عمل آمد. نمونه مورد استفاده تا ابعاد زیر ۱۵۰ میکرون خرد شدند و d۸۰ نمونه‌ها برابر ۶۵ میکرون شد. آنالیز شیمیایی و کانی‌شناسی نمونه در جدول ۲ نشان داده شده است.

در این پژوهش آزمایش‌های بیولیچینگ در ارلن‌های ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. هر ارلن شامل حدود ۲۲ گرم نمونه و ۲۰۰ میلی‌لیتر از مخلوط محیط کشت و ترکیب باکتری (تلقیح ۱۰٪) بود. درصد جامد پالپ ۱۰٪ در نظر گرفته شد. آزمایش ها در انکوباتور شیکر دار با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۵۰ دجه سانتی‌گراد به مدت ۲۵ روز انجام گرفت. برای انجام آزمایش‌ها طراحی فاکتوریل کامل دو سطحی با چهار عامل pH، محیط کشت، نسبت ترکیب باکتری ها و غلظت یون Fe^{2+} در نظر گرفته شد که به همراه سطوح آنها در جدول ۳ نشان داده شده است. بر این اساس ۱۶ آزمایش طراحی گردید. در فواصل زمانی مشخص

جدول (۱): ترکیب نمک ها برای محیط کشت های 9k و Norris (۸).

ترکیب	$Ca(NO_3)_2\cdot H_2O$	KCL	K_2HPO_4	$MgSO_4\cdot 7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$
9k	۰/۰۱٤	۰/۱	۰/٦۳	۰/۵	۳
Norris	–	–	۰/۱	۰/٤	۰/۲

*غلظت ها بر حسب گرم در لیتر می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID

ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی
Cu	۰/۰۸۳	Cu_2S	۰/۲۳
Fe	۰/۰۵۲	CuS	٤/۹۸
$CuFeS_2$	٦/۱۹۸	FeS_2	۰/۱٤۱

جدول (۲): آنالیز شیمیایی و کانی شناسی نمونه مورد آزمایش.

pH و پتانسیل اکسیداسیون و احیا (ORP) محلول ثبت شد و نمونه ای از محلول تهیه شد. میزان حداکثر ۱/۵ گرم در لیتر یون فرو با توجه به کارهای مشابه قبلی انتخاب گردید(۹). تمامی آنالیزهای مس با استفاده از رقیق‌سازی و دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN-AA220 انجام شد.

نتایج

در شکل ۱ تغییرات pH و در شکل ۲ تغییرات Eh محلول ها را در طول زمان آزمایش نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود pH محلول ها به مرور زمان پایین می‌آید که می تواند به علت کند شدن واکنش‌ها بین خاک و اسید و یا به علت رشد باکتری‌ها و تولید اسید توسط آنها باشد. نمودار تغییرات Eh دلیل دوم یعنی رشد باکتری ها و تولید اسید را تأیید می کند. با رشد باکتری‌ها و تولید یون Fe^{3+}، Eh محلول‌ها به سرعت افزایش می‌یابد و به حدود ۷۰۰ mv.Ag/AgCl می‌رسد. بنابراین رشد باکتری‌ها مناسب بوده و نتایج مربوط به فروشویی باکتریایی قابل استناد است. پس از اتمام آزمایش‌ها بازیابی برای حالت‌های مختلف بدست آمد. سپس نتایج توسط نرم افزار DX7 و به کمک آنالیز واریانس با

پارامتر	سطح ۱	سطح ۲
pH	۱/٦	۲
محیط کشت	۹k	Norris
نسبت تلقیح	A	B
غلظت Fe^{2+} (g/l)	۰	۱/۵

نسبت تلقیح (٪)	L.f	T.t	T.f
A	۲۰	٤۰	٤۰
B	۳۰	۳۰	٤۰

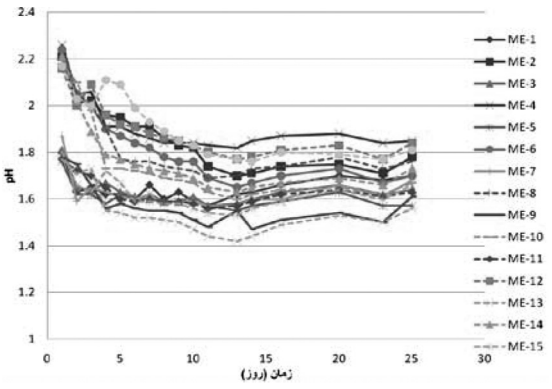
جدول (۳): پارامتر و سطوح طراحی آزمایش. T.f: تیوباسیلوس فرواکسیدانس، T.t: تیوباسیلوس تیواکسیدانس، L.f: لپتوسپریلیم فرواکسیدانس

اختلاف معنی داری ۰/۰۱ تحلیل گردید و پارامترهای مؤثر تعیین شدند. شکل ۳ افزایش بازیابی در اثر تغییر محیط کشت را نشان می‌دهد.

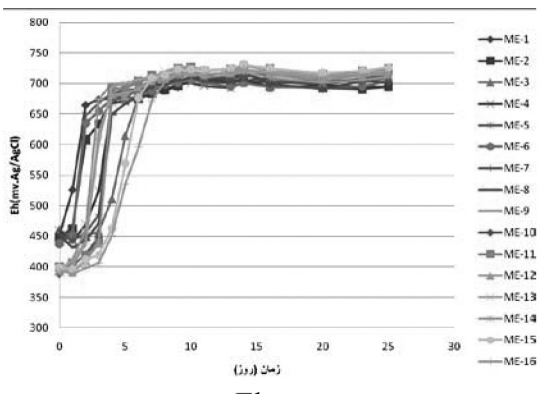
بحث

محیط کشت Norris نسبت به محیط کشت ۹k برای خاک سولفیدی مورد نظر موجب بازیابی بالاتر می‌گردد. با بررسی نمونه‌ها پس از انجام آزمایش‌ها مشاهده گردید که میزان آهن در جامد باقی‌مانده از آزمایش‌هایی که از محیط کشت ۹k در آنها استفاده شده است بالا می‌رود. دلیل این افزایش آهن در جامد رسوب یون‌های آهن محلول و احتمالا تشکیل جاروسیت می‌باشد که این امر یکی از دلایل کمتر بودن بازیابی در محیط کشت ۹k نسبت به Norris می باشد.

از میان عوامل در نظر گرفته شده، نسبت تلقیح تاثیر چندانی



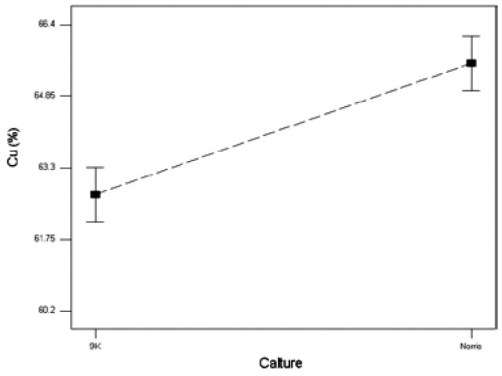
شکل (۱): تغییرات pH بر حسب زمان.



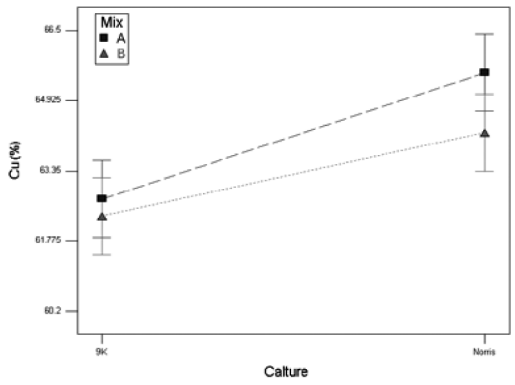
شکل (۲): تغییرات Eh بر حسب زمان.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل(۳): تغییرات بازیابی در اثر تغییر غلظت محیط کشت (pH ۲، تلقیح A و غلظت یون +Fe2 ۱/۵ گرم در لیتر).



شکل (۴): تأثیر متقابل محیط کشت و نسبت تلقیح.

در بازیابی نشان نداد. در شکل ۴ نمودار تاثیر متقابل بین محیط کشت و نسبت تلقیح نشان داده شده است. در هنگام استفاده از نسبت تلقیح A تغییر محیط کشت از ۹k به Norris باعث افزایش بیشتر بازیابی می شود. نسبت اختلاط گونه‌های باکتری مزوفیل تاثیر زیادی در بازیابی مس ازکانسنگ سولفوره ندارد. محیط کشت اثر قابل توجهی در افزایش بازیابی مس دارد. به علت وجود نمک های لازم برای یک محیط کشت در خاک کم عیار هیپ ۱ سرچشمه، محیط کشت کمتر غنی Norris بازیابی بهتری نسبت به محیط کشت غنی تر ۹k دارد. محیط کشت ۹k به علت وجود غلظت نمک‌های بالا و نیز نمک های موجود در خاک باعث ایجاد جاروسیت و رسوب آهن شده و بازیابی راکاهش می‌دهد.

نتیجه گیری

بیشترین افزایش بازیابی در هنگام استفاده از محیط کشت Norris زمانی حاصل می شودکه pH برابر ۱/۶، نسبت تلقیح مورد استفاده، A و غلظت یون آهن اضافه شده برابر ۱/۵ گرم در لیتر باشد؛ این وضعیت بهینه ترین حالت بوده و بازیابی در این حالت برابر ۶۶/۳۸٪ مس می باشد.

References

1. Devasia, P., and Natarajan, K.A., "Bacterial leaching", Biotechnology in the Mining Industry, 2004, pp. 27-35.
2. Brent, J., et al.,"Electrochemical Processes in the Leaching of Metal Sulfides and Oxides", Process and fundamental consideration of selected hydrometallurgical systems, SME, 1981.
3. Watling, H.R., "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review", Hydrometallurgy, 2006, Vol. 84, pp. 81-108.
4. Rawlings, D.E., "Heavy Metal Mining Using Microbes", Annual Review Microbial, 2002, Vol. 56, pp. 65-91.
5. Lawrence, R.W., Poulin, R., "The Demand for Biotechnology in Mining in the 21st Century", Biohydrometallurgical processing, 1995, Vol. I, pp. 185-195.
6. Brierley, C.L., and Briggs, A.P., "Selection and Sizing of Biooxidation Equipment and Circuits", In: Mular, A.L., Halbe, D.N., Barret, D.J., (Eds.), Mineral processing plant design, practice and control. Society of Mining Engineers, Littleton, Colo., 2002, pp. 1540-1568.
7. Mousavi, S.M., et al., "comparison of bioleaching ability of native mesophilic and thermophilic bacteria on copper recovery from chalcopyrite concentrate in an airlift bioreactor", Hydrometallurgy, 2005, Vol. 80, pp. 139-14.
8. Gomez, C., Blazquez, M.L. and Ballester, A., "Bioleaching of a Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate", Minerals Engineering, 1999, Vol. 12, No. 1, pp. 93-106.

۹. دره زرشکی، ا. ۱۳۸۷ " بررسی امکان افزایش بازیابی مس از هیپ شماره۳ مجتمع مس سر چشمه به روش بیو لیچینگ ".پایان نامه کارشناسی ارشد (فرآوری مواد معدنی)، دانشگاه باهنر کرمان.

www.SID.ir