

تأثیر نسبت تلقيح و محیط کشت روی بیولیچینگ کانسنگ سولفیدی با استفاده از باکتری های مزو菲尔

دکتر علی زربن پور^{*}، زهراء منافی^آ، محمد نوع پرست^۱، سید ضیاء الدین شفائی تنکابنی^۱

گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ^۲امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشم

چکیده

سابقه و هدف: استحصال کانسنهای سولفیدی در گونه های مختلف باکتری های لیتوتروف با مکانیسم های خاصی انجام می شود. بنابراین امکان بازیابی بیشتر فلزات با تغییر نسبت اختلاط باکتری های یاد شده وجود دارد. با توجه به پیچیده نبودن نیازهای غذایی میکروارگانیسم هایی که برای استحصال فلزات از کانسنهای سولفیدی استفاده می نمایند، بنابراین ترکیب غذایی محیط کشت می تواند تاثیر قابل توجهی در فرایند بیولیچینگ مس از کانسنگ سولفیدی باقیمانده از هیپ شماره ۱ معدن مس سرچشم می باشد.

مواد و روش ها: کانسنگ باقیمانده از هیپ شماره ۱ معدن مس سرچشم به علت فروشوبی با اسید، بیشتر از نوع سولفیدی می باشد. عیار مس در نمونه گرفته شده از هیپ، ۰/۲۳ درصد بود. حدود ۶۶ درصد از کانسنهای مس، سولفیدی گزارش شد که حدود ۵۱ درصد از آنها را کالکوپیریت تشکیل می داد. میزان پیریت در نمونه ۶ درصد بود. این آزمایش ها در ظروف لرزان (shake flask) و به کمک مخلوطی از باکتری های مزو菲尔 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 ۹k 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 احتمالاً تشکیل جارویت می باشد. از میان عوامل در نظر گرفته شده، نسبت تلقيح 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 تلقيح 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.

وازگان کلیدی: بیولیچینگ، نسبت تلقيح، محیط کشت، باکتری های مزو菲尔

دریافت مقاله: تابستان ۸۸ پذیرش برای چاپ: تابستان ۸۸

مقدمه

محیطی و مصرف انرژی کمتر می باشد (۲). اقتصادی بودن استحصال مس از خاک های کم عیار نیازمند استفاده از روش های کم هزینه ای مانند لیچینگ (فروشوبی) درجا، هیپ و دامپ می باشد. روش هیپ لیچینگ یک تکنولوژی جدید است که سولفیدهای کم عیار مس برای استخراج مس از کانسنهای سولفیدی ثانویه مانند کوولیت و کالکوپیریت با موفقیت در سرتاسر جهان بکار برده شده است (۳). در این راستا بیولیچینگ به طور فراینده و به عنوان یک روش ساده و کارا جهت استحصال فلزات از

نیاز روزافزون به مواد اولیه و کاهش ذخایر معدنی پر عیار، استفاده از منابع معدنی کم عیار و پیچیده را ضروری ساخته است (۱). هیدرومالتورژی به عنوان یک روش استخراج فلزات، طی چند دهه اخیر شاهد تحولات و گسترش زیادی بوده است. این پیشرفت ها ناشی از سازگاری بیشتر این روش با مسائل زیست

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

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

مواد و روش ها

الف) میکروارگانیسم ها و محیط کشت: میکروارگانیسم های مورد استفاده در این پژوهش، باکتری های مزوپلی اسید دوست، تیوباسیلوس فرواکسیدانس، تیوباسیلوس تیواکسیدانس و پیتوسپریلیم فرو اکسیدانس بودند. باکتری های یاد شده با خاک معدن مس سرچشمه سازگار شده بودند و به صورت مستقیم از آنها استفاده گردید. تعداد باکتری های تلقیح شده به طور میانگین برابر $1/2 \times 10^8$ سلول در یک میلی لیتر بود. از دو محیط کشت ۹k و Norris در آزمایش ها استفاده گردید (جدول ۱).

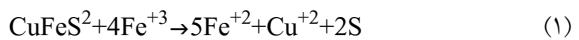
ب) کانسنگ مورد استفاده: برای آزمایشات بیولیچینگ از کانسنگ بکار رفته در هیپ لیچینگ شماره ۱ معدن مس سرچشمه استفاده شد. از نقاط مختلف هیپ شماره ۱ سرچشمه نمونه برداشته شد. در این آزمایش نمونه در جدول ۲ نشان داده شده است.

در این پژوهش آزمایش های بیولیچینگ در ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر انجام شد. هر ارلن شامل حدود ۲۲ گرم نمونه و ۲۰۰ میلی لیتر 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 درجه سانتی گراد به مدت ۲۵ روز انجام گرفت. برای انجام آزمایش ها طراحی فاکتوریل کامل دو سطحی با چهار عامل pH، محیط کشت، نسبت ترکیب باکتری ها و غلاظت 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

کانسنگ های کم عیار و کنسانترهای سولفیدی که فرآوری آنها توسط روش های معمول دیگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند، بکار می رود (۴). فرایند بیولیچینگ اغلب به عنوان پاکیزه ترین روش استحصال فلزات از منابع سولفیدی شناخته می شود. فروشوبی زیستی در حال حاضر در مورد فلز مس عمدتاً به روش هیپ بیولیچینگ بر روی کانسنگ های ثانویه مس آگلومره شده انجام می شود. هزینه سرمایه گذاری و عملیاتی پایین، شروع سریع فرایند، مزایای زیست محیطی، سادگی عملیات و سابقه درخشنان اجرای آن، هیپ بیولیچینگ را یک فن آوری مورد توجه ساخته است (۵).

میکروارگانیسم هایی که برای استحصال فلزات از کانه های سولفیدی بکار می روند، به طور نسبی نیازهای غذایی پیچیده های ندارند و تنها به مواد معدنی اندکی جهت تغذیه نیاز دارند که آنها را از محیط و موادی که تحت فروشوبی قرار می گیرند، تامین می کنند. باکتری ها برای دستیابی به بیشترین رشد و تکثیر، علاوه بر ترکیبات آهن و گوگرد موجود در کانی های سولفیدی، به املاح معدنی نظیر یون های کلرید، آمونیوم، فسفات، سولفات و نیترات به عنوان منع اثری 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 باکتری ها ضروری است (۶).

کانی های سولفیدی مس مانند کالکوپیریت در حضور یک اسید کننده قوی مانند یون فریک و در محیط اسیدی حل می شوند و پس از انحلال مس تولید گوگرد عنصری و یون فرو می کنند (واکنش ۱) (۷).



اسیداسیون باکتریایی سولفید ها یک سیستم بسته می باشد. میکروارگانیسم های نقش یک کاتالیزور را در اسیداسیون یون فرو به یون فریک ایفا می کنند تا یون اسیدنده فریک مجدداً 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 هزینه ها را دارد (۳ و ۷).



جدول (۱): ترکیب نمک ها برای محیط کشت های ۹k و Norris (۸).

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	K_2HPO_4	KCL	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ترکیب
۳	۰/۵	۰/۶۳	۰/۱	۰/۰۱۴	۹k
۰/۲	۰/۴	۰/۱	-	-	Norris

* غلاظت ها بر حسب گرم در لیتر می باشد.

سطح ۲	سطح ۱	پارامتر
۲	۱/۶	pH
Norris	۹k	محیط کشت
B	A	نسبت تلقیح
۱/۵	۰	(g/l) Fe ²⁺ غلظت

درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی	ترکیب
۰/۲۳	Cu ₂ S	۰/۰۸۳	Cu
۴/۹۸	CuS	۰/۰۵۲	Fe
۰/۱۴۱	FeS ₂	۷/۱۹۸	CuFeS ₂

T.f	T.t	L.f	نسبت تلقیح (%)
۴۰	۴۰	۲۰	A
۴۰	۳۰	۳۰	B

جدول (۳): پارامتر و سطوح طراحی آزمایش. T: 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

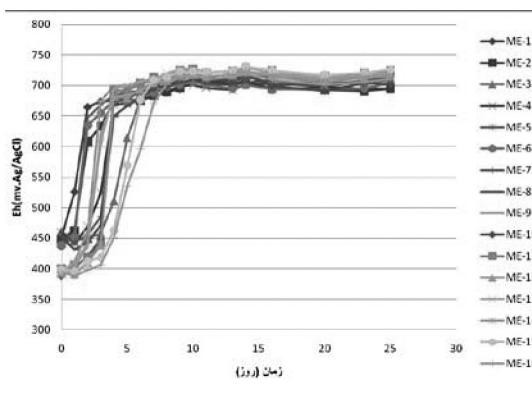
محیط کشت Norris نسبت به محیط کشت ۹k برای خاک سولفیدی مورد نظر موجب بازیابی بالاتر می‌گردد. با بررسی نمونه‌ها پس از انجام آزمایش‌ها مشاهده گردید که میزان آهن در جامد باقی‌مانده از آزمایش‌هایی که از محیط کشت ۹k در آنها استفاده شده است بالا می‌رود. دلیل این افزایش آهن در جامد رسوب یون‌های آهن محلول و احتمالاً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

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

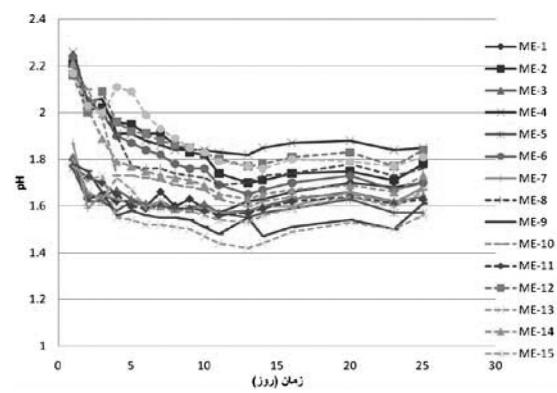
pH و پتانسیل اکسیداسیون و احیا (ORP) محلول ثبت شد و نمونه‌ای از محلول تهیه شد. میزان حداقل ۱/۵ گرم در لیتر یون فرو با توجه به کارهای مشابه قبلی انتخاب گردید(۹). تمامی آنالیزهای مس با استفاده از روشی سازی و دستگاه جذب اتمی مدل VARIAN-AA220 انجام شد.

نتایج

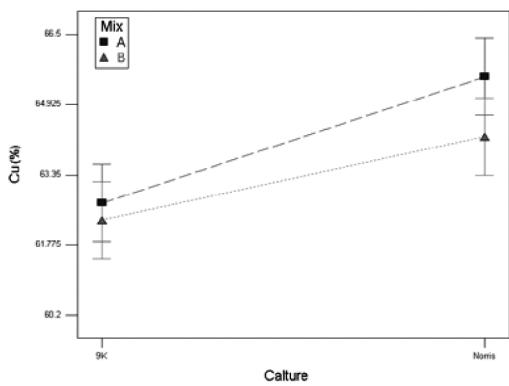
در شکل ۱ تغییرات pH و در شکل ۲ تغییرات Eh محلول‌ها را در طول زمان آزمایش نشان داده است. همانگونه که مشاهده می‌شود pH محلول‌ها به مرور زمان پایین می‌آید که می‌تواند به علت کند شدن واکنش‌ها بین خاک و اسید و یا به علت رشد باکتری‌ها و تولید اسید توسط آنها باشد. نمودار تغییرات Eh دلیل دوم یعنی رشد باکتری‌ها و تولید اسید را تأیید می‌کند. با رشد باکتری‌ها و تولید یون Fe³⁺, Eh محلول‌ها به سرعت افزایش می‌یابد و به حدود ۷۰۰ mv.Ag/AgCl می‌رسد. بنابراین رشد باکتری‌ها مناسب بوده و نتایج مربوط به فروشوبی باکتریابی 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



شکل (۲): تغییرات Eh بر حسب زمان.



شکل (۱): تغییرات pH بر حسب زمان.

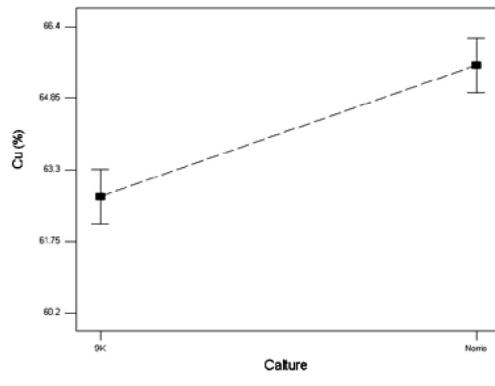


شکل (۴): تأثیر متقابل محیط کشت و نسبت تلقیح.

غلاطت نمک های بالا و نیز نمک های موجود در خاک باعث ایجاد جارویسیت و رسوب آهن شده و بازیابی را کاهش می دهد.

نتیجه گیری

بیشترین افزایش بازیابی در هنگام استفاده از محیط کشت زمانی حاصل می شود که pH $1/6$ ، نسبت تلقیح مورد استفاده، A و غلاطت یون آهن اضافه شده برابر $1/5$ گرم در لیتر باشد؛ این وضعیت بهینه ترین حالت بوده و بازیابی در این حالت برابر $66/38\%$ مس می باشد.

شکل (۳): تغییرات بازیابی در اثر تغییر غلاطت محیط کشت (2 pH ، تلقیح A و غلاطت یون $\text{Fe}^{2+}/5\text{Fe}^{3+}$ گرم در لیتر).

در بازیابی نشان نداد. در شکل ۴ نمودار تأثیر 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 گونه های باکتری مزو菲尔 تاثیر زیادی در بازیابی مس از کانسٹگ 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 سرچشم، محیط کشت کمتر غنی Norris بازیابی بهتری نسبت به محیط کشت غنی تر ۹k دارد. محیط کشت ۹k به علت وجود

References

- Devasia, P., and Natarajan, K.A., "Bacterial leaching", Biotechnology in the Mining Industry, 2004, pp. 27-35.
- Brent, J., et al., "Electrochemical Processes in the Leaching of Metal Sulfides and Oxides", Process and fundamental consideration of selected hydrometallurgical systems, SME, 1981.
- Watling, H.R., "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review", Hydrometallurgy, 2006, Vol. 84, pp. 81-108.
- Rawlings, D.E., "Heavy Metal Mining Using Microbes", Annual Review Microbial, 2002, Vol. 56, pp. 65-91.
- Lawrence, R.W., Poulin, R., "The Demand for Biotechnology in Mining in the 21st Century", Biohydrometallurgical processing, 1995, Vol. I, pp. 185-195.
- 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.
- 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.
- 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، ۱۳۸۷. "بررسی امکان افزایش بازیابی مس از هیپ شماره ۳ مجتمع مس سرچشم به روش بیولوژیک". پایان نامه کارشناسی ارشد (فرآوری مواد معدنی)، دانشگاه باهنر کرمان.



The effect of mix ratio and culture type on the bioleaching of a low grade sulfide copper ore using Mesophile bacteria

Ali Zarrinpour^{1*}, Zahra Manafi², Mohammad Noaparast¹,
Seyed Ziaaldin Shafaei¹

¹Mining Engineering Faculty, University of Tehran, Tehran

²Research & Development division, Sarcheshmeh Copper Complex

Abstract

Background and Objective: In this research, the effect of mix ratio and culture type on the bioleaching of a heap leaching 1 sulfide copper ore using Mesophile bacteria has been investigated. The different bacteria types have a special mechanism in sulfide ore dissolution. So increase recovery can be reached with change of bacteria mix ratio. The microorganism, employed in bioleaching process, reach energy for existence from culture and the materials which has been rest under leaching. So the poor and strong culture can be effective for increase of recovery.

Materials and Methods: The residual ore of Sarcheshmeh copper heap leaching 1 because of leaching is more than sulfide type. The copper grade at provided sample of heap was 0.23%. About 66% of copper minerals were sulfide which about 51% of them was chalcopyrite. The pyrite amount at the sample was 6%. These tests were done at the shake flask and by using of mixture of mesophile bacteria. Design of experiments was done based on perfect factorial with two levels.

Results: Bacteria with producing sulfuric acid at the medium cause more solution and less acid consumption. Norris culture medium in comparison to 9K culture medium causes more recovery for sulfide ore. The reason of this is increase of iron in the solid medium due to precipitation of iron ions and probably formation of Jarosite. The insemination ratio did not show a remarkable effect but amount of added iron ions had a remarkable effect.

Conclusion: The maximum of copper recovery was 66.38% after 25 days. The optimum conditions were obtained for reaching to maximum recovery with Norris culture, pH equal 1.6, mix ratio equal 40,40,20 for Tf, Tt, Lf and adding Fe²⁺ ion (1.5 g/l) .

Keywords: Bioleaching, mix ratio, culture, Mesophile bacteria.

Correspondence to: Noorolhoda Saadaee Jahromi
Email: azarrinpour@gmail.com
Journal of Microbial world 2009, 2(2), 117-121