فروشویی میکروبی کانسنگ معدن سرب و روی انگوران به‌وسیله باکتری‌های مزوفیل بومی مخلوط اسیددوست جداسازی شده از خاک و پساب

زهره برومند [۱*]، سینا قصاع [۲]، مرضیه مرادیان [۳]، هادی عبدالهی [۴]، غلامرضا فتح‌آبادی [۱] و کیان فخرمقدم [۵]

[۱] کارشناسی ارشد، آزمایشگاه نانوبیوزمین، مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی، کرج، ایران

[۲] کارشناسی ارشد، آزمایشگاه نانوبیوزمین، مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی، کرج؛ دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

[۳] دانشجوی دکترا، آزمایشگاه نانوبیوزمین، مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی، کرج، ایران

[۴] استادیار، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

[۵] کارشناسی، آزمایشگاه نانوبیوزمین، مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۲۶/ ۰۱/ ۱۳۹۲ تاریخ پذیرش: ۰۳/ ۰۹/ ۱۳۹۳

چکیده

در این پژوهش فروشویی میکروبی مخلوط کانسنگ سولفیدی و کربناتی سرب و روی انگوران به‌وسیله ترکیب باکتری‌های مزوفیل جداسازی شده از خاک و پساب این معدن، مورد مطالعه قرار گرفت. هدف از انجام این پژوهش تعیین تأثیر درصد جامد، pH اولیه محیط کشت و مقدار آهن دوظرفیتی در طی فرایند فروشویی میکروبی روی و سرب بود. افزون بر این تغییرات اسیدیته و پتانسیل اکسایش و احیا نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که پس از گذشت ۲۳ روز از شروع آزمون‌های فروشویی میکروبی، محتوای Zn^{+2} استخراج شده توسط باکتری‌ها (۶۴/۴ درصد) به‌طور معنی‌داری بیشتر از شرایط بدون باکتری (۳۳/۵۶ درصد) است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد افزایش درصد جامد نمونه‌ها سبب کاهش بازیابی می‌شود، در حالی که افزایش میزان آهن اولیه و اسیدیته سبب افزایش بازیابی روی خواهد شد. از سوی دیگر بیشترین مقدار بازیابی سرب ۱/۰۳ درصد بود. مطالعه جامد باقیمانده از فروشویی میکروبی نشان داد که سرب پس از انحلال به‌صورت کلروآرسنات سرب رسوب کرد. در مورد سرب به دلیل ایجاد رسوب تعیین ارتباط میان متغیرهای بررسی شده و مقدار بازیابی غیرممکن بود. این یافته‌ها برای کاربردی کردن فناوری استخراج میکروبی در معادن پرعیار روی بسیار کارآمد به نظر می‌رسد.

کلیدواژه‌ها: فروشویی میکروبی، فروشویی، باکتری‌های مزوفیل، معدن انگوران، سرب، روی.

***نویسنده مسئول:** زهره برومند

E-mail: zohre.boromand@gmail.com

۱- پیش‌نوشتار

نیاز روزافزون به مواد اولیه و کاهش ذخایر معدنی پرعیار از سویی و ضرورت مصرف بهینه انرژی و رعایت دقیق معیارهای زیست‌محیطی از سوی دیگر، کاربرد روش‌های جدید و ایجاد تحول در صنایع معدنی و فلزشناختی (Metallurgical) را ضروری کرده است. دراین راستا، یکی از راه‌حل‌هایی که در طی دهه‌های گذشته در دنیا مطرح شده فروشویی میکروبی است. فروشویی میکروبی شامل فنونی است که از میکروارگانیسم‌ها و یا بخشی از سلول برای دسترسی به برخی از اهداف صنعتی، معدنی و زیست‌محیطی بهره‌برداری می‌شود. در این روش از میکروارگانیسم‌های اسیددوست اکسیدکننده آهن و گوگرد استفاده می‌شود (Modak et al., 1996). میکروارگانیسم‌ها برای سوخت‌وساز و انجام فرایندهای حیاتی خود از منابع آلی و معدنی موجود در محیط تغذیه می‌کنند. *Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus tiooxiadns, Leptospirillum ferrooxidans* از باکتری‌های اسیددوست و شیمولیتوتروف هستند که از انرژی تولید شده به‌وسیله اکسایش ترکیب‌های گوگرد و آهن دوظرفیتی (آهن فرو) استفاده می‌کنند و از مهم‌ترین باکتری‌ها برای فروشویی میکروبی سنگ معدن فلزات به شمار می‌آیند (Lundgren & Silverman, 1980).

فروشویی میکروبی دارای مزایای مهمی همچون کاهش اثرات منفی زیست‌محیطی بر منابع آب‌وهوا، نیاز به انرژی کمتر، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و در نتیجه سرمایه‌گذاری پایین‌تر و امکان استخراج فلزات از منابع معدنی، از جمله روی است. آزادسازی روی از کانسنگ‌های سولفیدی طی یک سری واکنش هایی انجام می‌شود که در مورد انجام آن دو نظریه وجود دارد. بر پایه نظریه اول باکتری‌ها مستقیماً به کانسنگ روی حمله و با اکسید کردن فلز مربوط، الکترون موجود را صرف واکنش‌های احیایی در غشای خود و در نتیجه تأمین انرژی مورد نیاز خود می‌کنند.

نظریه دوم بر این اساس مبتنی است که باکتری‌ها با اکسید کردن آهن دوظرفیتی موجود در محیط کشت پایه و تبدیل آن به آهن ۳ ظرفیتی و استفاده از الکترون آن خلأ الکترونی ایجاد می‌کند و در نتیجه روی موجود در سنگ معدن به‌طور غیر مستقیم، اکسایش القایی یافته و آزاد می‌شود. واکنش‌های ۲ و ۳ این فرایند را نشان می‌دهند (M یک فلز ۲ ظرفیتی است):

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \xrightarrow{bacteria} 2Fe^{3+} + H_2O \qquad \text{واکنش ۱}$$

$$MS + Fe^{3+} \rightarrow M^{2+} + Fe^{2+} + S^0 \qquad \text{واکنش ۲}$$

کانسارهای سولفیدی از نقطه نظر کانی‌شناسی دارای پیچیدگی‌ها و شباهت‌های بسیاری هستند و بیشتر یک حالت رقابتی در فرایند هیدرومتالورژی (Hydrometallurgy) دارند، به‌صورتی که اخیراً روی کاربرد روش‌های بیوهیدرومتالورژی برای فرآوری فلزات سازنده آنها متمرکز شده‌اند (Olubambi et al., 2007). در واقع کانی‌های سولفیدی به دلیل ماهیت خاص شیمیایی به مقدار بسیار کم در اسید یا بازها حل می‌شوند و این مسئله هیدرومتالورژی آنها را با مشکلاتی روبه‌رو کرده است (Sheng- hea et al., 2008).

میکروارگانیسم‌های استفاده شده در فرایند فروشویی میکروبی بر پایه حساسیت دمایی به ۴ گروه تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ساکروفیل (< ۱۵ °c)؛ مزوفیل (۱۴-۴۰°c)؛ ترموفیل دما متوسط (۴۰-۶۰°c)؛ ترموفیل دما بالا (< ۸۰°c) (Plumb et al., 2008). فروشویی میکروبی کانی‌های سولفیدی، فرایند بسیار پیچیده‌ای است که متغیرهای بسیاری همچون چگالی پالپ، اندازه ذرات، میزان

دسترسی به مواد غذایی، پتاسیل اکسایش- کاهش (Eh)، pH، میزان اکسیژن و دی اکسیدکربن محلول، حضور مواد سمی و میزان فعالیت باکتری‌ها در فرایند انحلال تأثیرگذار هستند (Akcil et al., 2007).

مطالعات بسیاری در زمینه فروشویی میکروبی کانی‌های روی انجام گرفته است (Baba et al., 2011; Cheng et al., 2009). در ایران نیز مطالعات گسترده‌ای در زمینه فروشویی میکروبی کانی‌های معدن روی کوشک (Mehrabani et al., 2013) انجام شده است؛ با این وجود تا کنون مطالعه مدونی روی کانسنگ انگوران انجام نگرفته است.

معدن سرب و روی انگوران در ۱۳۵ کیلومتری جنوب باختری شهر زنجان قرارگرفته است. کانسار انگوران از دو بخش کربناتی و گوگردی تشکیل شده است. بخش بالایی کانسار به‌صورت کربناتی و بخش‌های ژرف‌تر گوگردی است. هر چند فعالیت های زمین شناسی، این ترتیب را در برخی مناطق توده معدنی بر هم زده است. از دید کانی‌شناسی بخش گوگردی شامل کانی‌های اسفالریت، گالن، پیریت، آرسنوپیریت و کوارتز و بخش کربناتی شامل کانی‌های اسمیت‌زونیت، سروزیت، همی‌مورفیت، می‌متیت، کلسیت و کوارتز است. معدن انگوران حدود ۱۴/۷ میلیون تن ذخیره قطعی با عیار متوسط ۲۸ درصد روی و ۶ درصد سرب دارد. حدود ۱۰ میلیون تن از ذخیره این معدن با عیار متوسط ۲۵ درصد به‌صورت اکسیدی و روباز و ۴/۷ میلیون تن از ذخیره معدن به‌صورت زیرزمینی است و شامل بخش گوگردی (با عیار متوسط ۳۹ درصد) و مخلوط اکسیدی و گوگردی (با عیار متوسط ۳۳ درصد) است (غضنفری، ۱۳۷۰).

با توجه به این که بیشتر ذخیره اکسیدی معدن انگوران و بسیاری از معادن سرب و روی دنیا در حال پایان است و محصول آینده این معادن سولفیدی خواهد بود، لزوم ارائه روشی کارآمد برای استحصال فلز از کانسنگ‌های سولفیدی ضروری به نظر می‌رسد. هدف از انجام این پژوهش بررسی امکان استفاده از انحلال زیستی کانسنگ پر عیار سرب و روی انگوران با استفاده از باکتری‌های مزوفیل بومی منطقه است. با توجه به اینکه در حال حاضر بیشتر این کانسنگ برای انحلال اسیدی، طی عملیات گرمایی تشویه می‌شود و این مسئله به تولید و انتشار حجم بالایی دی اکسید گوگرد در هوا می‌انجامد، انجام این پژوهش می‌تواند گامی مهم در راستای حفاظت از محیط زیست و کاهش هزینه‌های فرآوری کانسنگ‌های سولفیدی سرب و روی باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲- ۱. جداسازی میکروارگانیسم‌ها

در ابتدا مخلوط باکتری‌های مورد استفاده در این پژوهش از زهاب‌ها، خاک‌های اطراف معدن و کانسنگ معدن سرب و روی انگوران در استان زنجان جداسازی شد. این باکتری‌ها در محیط کشت K ۹، که شامل ترکیب‌های (g/l) 3.0 g $(NH_4)_2SO_4$, 0.5 g $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, 0.1 g KCl, 0.5 g K_2HPO_4, 0.01 g $Ca(NO_3)_2$ (Silverman & Lundgren, 1959) بود، کشت داده شد. برای این کار، ۵ گرم از نمونه‌های جامد (خاک یا سنگ) و یا ۵ میلی‌لیتر از نمونه پساب توزین و در فلاسک‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، با محیط کشت K ۹ (بدون آهن) به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. ۵ گرم $FeSO_4.7H_2O$ و ۱ گرم گوگرد عنصری نیز برای فعال‌سازی باکتری‌ها به هر فلاسک افزوده و pH محیط به کمک اسیدسولفوریک روی ۱/۸ تنظیم شد و به مدت یک هفته در شیکر انکوباتور با دور rpm ۱۲۰و تحت دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد گرمادهی صورت گرفت و سپس نمونه‌ها به محیط کشت جدید انتقال یافتند. در این مدت نمونه‌ها در فواصل مرتب از دید pH و Eh و تعداد باکتری‌ها، کنترل شد. در پایان پس از ۶ انتقال با رسیدن تعداد باکتری‌ها به حدود ۲۰۰۰۰۰۰۰۰ عدد در میلی‌لیتر انتقال‌ها متوقف و از این باکتری‌ها برای انجام آزمون‌های فروشویی میکروبی استفاده شد.

۲- ۲. فروشویی نمونه‌ها

با توجه به اینکه نمونه کانسنگ دارای مقداری فلز در بیشتر کانی‌های کربناتی بود و فرایند فروشویی در استخراج فلزات از کانسنگ کربناتی نسبت به فروشویی میکروبی اهمیت بیشتری دارد، بنابراین ۳ آزمون فروشویی نیز طراحی شد. در واقع مقدار فلز بازیابی شده در عملیات فروشویی مربوط به بخش کربناتی است؛ چرا که مطالعات نشان می‌دهد انحلال سولفیدها به شدت زمان‌بر است. فروشویی نمونه‌ها توسط NaOH ۵/۵ مولار، اسیدسولفوریک ۳۰ درصد و آب مقطر با pH برابر ۲ و با درصد جامد ۵۰ گرم در لیتر، با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر انجام شد. همچنین دور همزن روی RPM ۳۰۰ تنظیم و مدت آزمایش ۲۴ ساعت انتخاب شد.

۲- ۳. آزمون‌های فروشویی میکروبی (بیولیچینگ)

کانسنگ گردآوری شده، پس از خردایش به کمک دستگاه میکرونایزر تا ابعاد حدود ۲۰ میکرون رسانده و با محلول گرم (۳۰ درجه سانتی‌گراد) اسید کلریدریک ۶ مولار شسته شد. پس از آن ۲ مرتبه با آب یون‌زدایی و ۳ مرتبه با استن شستشو داده شد تا ذرات گرد و غبار موجود در سطح کانی‌ها از آن جدا شود. سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون استریلیزه شد. در پایان، یک نمونه معرف از همه نمونه‌ها تهیه شد و برای تجزیه با استفاده از دستگاه ICP- OES (Varian-735) و XRD (Okinus-3000) و طیف‌سنجی فلورسانس اتمی مورد استفاده قرار گرفت.

بر پایه نتایج به دست آمده از تجزیه ICP-OES، نمونه مورد مطالعه دارای ۴۳ درصد روی و ۱۳ درصد سرب بود. همچنین نتیجه تجزیه طیف‌سنجی فلورسانس اتمی نشان‌دهنده وجود ppm ۳۶۲۱ آرسنیک و ppm ۱۱۵آنتیموان بود. بر پایه تجزیه XRD (شکل ۱)، نمونه به‌صورت چیره از کانی‌های سولفیدی و کربناتی به همراه باطله کوارتز و کربنات کلسیم تشکیل شده بود. درصد کانی‌های کربناتی و سولفیدی بر پایه نتیجه آزمون فروشویی اسیدی تعیین شد. بر این اساس، ۱۵/۶۴ درصد از روی به‌صورت کربناتی و بقیه به شکل سولفیدی بود. کانی‌های سولفیدی نمونه، شامل اسفالریت و گالن و کانی‌های کربناتی شامل اسمیت‌زونیت و سروزیت بودند.

طراحی آزمایش به کمک نرم‌افزار آماری Design Expert 7 (DX7) و ۱۵ آزمایش با درصدهای متفاوتی از آهن دو ظرفیتی، pH اولیه و درصد جامد به همراه ۳ نمونه شاهد در فلاسک‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری مطابق با جدول ۱ انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌ها با استفاده از نرم‌افزار برای ارائه مدل ریاضی برای انحلال روی و سرب مورد استفاده قرار گرفت. به دلیل ماهیت کربناتی کانسگ، اسیدیته اولیه محیط‌های کشت به‌طور قابل ملاحضه‌ای افزایش می‌یافت؛ بنابراین پیش از تلقیح باکتری به محیط به مدت ۴ روز pH با استفاده از اسیدسولفوریک ثابت نگه داشته شد. هر ارلن شامل ۹۰ میلی‌لیتر محیط کشت، ۱۰٪ حجمی- حجمی تلقیح باکتری و ۵- ۱۰- ۱۵٪ وزنی- حجمی کانسنگ و ۲/۵- ۵- ۷/۵٪ وزنی حجمی سولفات آهن آب‌دار بود که با دور rpm ۱۵۰ و دمای ۳۲ درجه در شیکر انکیباتور، گرمادهی شدند. به نمونه‌های شاهد، ۵ میلی‌لیتر محلول فورم آلدهید ۳۷٪ (محصول شرکت مرک- آلمان)، برای جلوگیری از رشد باکتری ها، افزوده شد.

میزان تغییرات پتانسیل اکسایش- احیا (Eh) و اسیدیته (pH) به‌طور مرتب در طی آزمایش اندازه‌گیری شد. میزان آب تبخیر شده از ارلن‌ها، بر پایه وزن اولیه آنها، به‌صورت روزانه و به کمک آب مقطر جبران می‌شد. پس از گذشت ۲۳ روز از شروع، آزمون‌ها متوقف و از هر ارلن مقدار ۵۰ میلی‌لیتر محلول برای تجزیه عناصر گرفته شد. میزان انحلال عناصر سرب و روی به کمک دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شد. همچنین کانسنگ باقیمانده جامد پس از خشک کردن در آون برای آزمون دوباره XRD مورد استفاده قرار گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳- ۱. تغییرات Eh

پتانسیل اکسایش- احیا (ORP) به‌صورت "توانایی یک ماده در کسب یا از دادن الکترون" تعریف می‌شود و از جمله شاخص‌های اصلی در رشد باکتری‌ها و انحلال به شمار می آید (Manafi et al., 2013). باکتری‌های هوازی -همانند باکتری‌هایی که در این مطالعه از آنها استفاده شده است- در Ehهای مثبت و بزرگ‌تر از ۲۰۰ فعال هستند. این باکتری‌ها با تبدیل آهن دوظرفیتی به آهن سه ظرفیتی موجب افزایش پتانسیل اکسایش- احیا می‌شوند. بنابراین در طی آزمایش، تغییرات پتانسیل اکسایش- احیا به‌طور منظم اندازه‌گیری شد. بر پایه اندازه‌گیری‌های انجام شده تغییرات Eh در بازه ۱۳۶ تا ۵۳۶ میلی‌ولت قرار داشت. شکل ۲، تغییرات پتانسیل اکسایش- احیا را در ۲۳ روز آزمایش بر پایه شماره آزمایش‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، در پایان آزمایش، نمونه‌های شاهد کمترین میزان EH را داشتند (آزمون ۱۶، ۱۷ و ۱۸ به ترتیب دارای Eh پایانی ۳۵۷/۴، ۳۴۴/۵ و ۳۳۰ میلی‌ولت بودند). از آنجا که میزان پتانسیل اکسایش- احیا با میزان انحلال ارتباط مستقیم دارد، این امر نشان‌دهنده تأثیر مثبت باکتری‌ها بر انحلال است. به‌طور کلی نمونه‌هایی که دارای pH اولیه ۲ هستند، Eh پایانی بالاتر دارند، به گونه‌ای که بالاترین Eh مربوط به آزمون شماره ۱۳ است ((Eh=536.8(mv))، که دارای بالاترین مقدار بازیابی روی نیز است. از سوی دیگر، کم‌ترین مقدار Eh در میان آزمون‌های فروشویی میکروبی مربوط به آزمون شماره ۴ با pH=1 بود که دارای کم‌ترین مقدار بازیابی روی نیز بود. این امر نشان‌دهنده ارتباط مستقیم میان Eh پایانی و مقدار بازیابی روی و همچنین نشان‌دهنده آن است که کاهش اسیدیته از ۲، می‌تواند عاملی منفی در رشد باکتری‌ها و در پی آن بازیابی فروشویی میکروبی باشد. به‌صورت کلی، در بیشتر نمونه‌ها در ابتدا یک دوره کاهش Eh وجود داشت که این افت پتانسیل اکسایش- احیا در نمونه هایی که دارای ۷۵ گرم در لیتر سولفات آهن بودند کمتر از بقیه نمونه‌ها بود. بر پایه مقالات موجود، در آزمون‌های فروشویی میکروبی انجام شده، غالباً در این دوره افت Eh وجود ندارد و Eh پس از چند روز ثبات، شروع به افزایش می کند (Ilyas et al., 2012; Haghshenas et al., 2009). علت افت Eh در این مطالعه وجود ترکیبات کربناتی در کانسنگ است که با اسیدسولفوریک موجود در رافینت وارد واکنش و بی‌درنگ حل می‌شود. $(CO_3)^{2-}$ موجود در ترکیب اسمیت‌زونیت، سروزیت و دیگر کانی‌های کربناتی با H^+ (ناشی از افزودن اسیدسولفوریک) تشکیل H_2CO_3 می‌دهد و با ایجاد محیط احیایی در محلول، سبب کاهش پتانسیل اکسایش- احیا می‌شود. با افزایش تعداد باکتری‌ها و آغاز فعالیت آنها، به دلیل اینکه باکتری‌های مورد استفاده در آزمایش، کانی‌های سولفیدی را اکسید می کنند، شرایط اکسایش چیره می‌شود و Eh افزایش می‌یابد. این در حالی است که نمونه‌های شاهد با pH=1,1.5 روندی تقریباً ثابت را از دید Eh طی کرده‌اند.

۳- ۲. تغییرات pH

pH یکی دیگر از متغیرهای مؤثر در فعالیت باکتری‌ها به شمار می‌آید، به گونه‌ای که باکتری‌های مورد استفاده در فروشویی میکروبی تنها در pH خاصی می‌توانند فعالیت کنند. از سویی میزان pH با سینتیک انحلال در ارتباط است. بنابراین مانیتورینگ این متغیر اهمیت خاصی دارد. تغییرات مقادیر اسیدیته در طی آزمایش در شکل ۳ نشان داده شده است. بر پایه این نمودارها، برای نمونه‌های با pH اولیه ۱، ابتدا اسیدیته کمی کاهش یافت و سپس شروع به افزایش کرد و در حدود ۲ ثابت شد. بر پایه مطالعات انجام شده دیگر در زمینه فروشویی میکروبی، فعالیت باکتری‌ها موجب اکسایش گوگرد عنصری و تبدیل آن به اسیدسولفوریک می‌شود، بنابراین انتظار می رود پس از آغاز فعالیت باکتری‌ها pH کاهش یابد. این در حالی است که حتی پس از آغاز فعالیت باکتری‌ها، در این آزمایش، نمونه‌های با pH اولیه ۱ دارای دوره‌ای از افزایش pH بودند. وجود ترکیب‌های کربناتی عامل اصلی افزایش pH محیط بوده و تولید اسیدسولفوریک توسط باکتری‌ها شیب افزایش pH را کاهش داده که پس از حدود ۱۵ روز، کاهش pH آغاز شده و پس از چند روز تقریباً ثابت شده است. در نمونه‌های با اسیدیته اولیه ۱/۵ و ۲ پس از تغییرات، pH روی حدود ۲/۵ ثابت شد. این در حالی است که نمونه‌های شاهد که بدون باکتری بودند -با همین pHهای اولیه- در ابتدای آزمایش دارای روندی افزایشی، با شیب زیاد بودند اما شیب این تغییرات پس از چند روز کاهش یافت. علت کاهش شیب تغییرات pH آن است که پس از مدتی همه کانی‌های کربناتی، که عامل اصلی افزایش pH هستند حل شده و محیط از دید pH به ثبات رسیده است. در آزمون شماره ۱۳ که دارای بیشترین مقدار بازیابی روی بود، پس از دوره کوتاهی افزایش pH، اسیدیته به ثبات رسید و پس از ۱۵ روز کاهش pH آغاز شد. شیب تغییرات pH در این آزمون آرام‌تر از دیگر آزمون‌ها بود که این خود می‌تواند عاملی مؤثر در انحلال بالاتر باشد. از آنجا که افزایش pH می‌تواند عاملی مهم در تشکیل دوباره بلور و رسوب برخی عناصر حل شده، همانند سرب و آرسنیک، باشد می‌توان گفت عدم تغییرات شدید pH در این آزمون می‌تواند به عنوان عاملی مثبت در انحلال بیشتر به شمار آید. بنابراین توصیه می‌شود برای افزایش بازیابی، با استفاده از عوامل خارجی از تغییرات شدید pH جلوگیری شود.

۳- ۳. بازیابی سرب و روی با استفاده از آزمون‌های فروشویی

بازیابی روی در نمونه فروشویی شده با اسیدسولفوریک برابر ۱۵/۶۴ درصد و در نمونه فروشویی شده با سدیم هیدرواکسید برابر با ۱۲/۸۱ درصد و در محلول لیچ شده با آب تنها برابر ۰/۹۲ درصد اندازه‌گیری شد. برای محاسبه بازیابی فرایند از رابطه زیر استفاده شده است:

$$\text{بازیابی} = \frac{\text{مقدار فلز حل شده}}{\text{کل فلز موجود در جامد}}$$

از آنجا که کانسنگ اولیه دارای مقادیری کانی‌های کربناتی است و با توجه به این که انحلال‌پذیری کربنات‌ها به مراتب از سولفیدها بالاتر است، می‌توان گفت این انحلال بیشتر مربوط به این بخش از کانسنگ بوده است. میزان بازیابی سرب در فروشویی با سدیم هیدرواکسید در بیشترین حالت خود در میان همه آزمون‌های فروشویی میکروبی و فروشویی یعنی ۳/۵۷ درصد بود. هر چند این بازیابی بسیار کمتر از میزان اقتصادی بود و هدررروی سرب همچنان بالا بود، اما دلالت بر آن داشت که فروشویی بازیک می‌تواند بازیابی سرب را افزایش دهد. همچنین میزان آهن موجود در محلول‌های PLS برای نمونه‌ها به ترتیب اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که دیده می‌شود میزان انحلال آهن در نمونه فروشویی شده با اسیدسولفوریک به شدت بالاتر از دیگر نمونه‌هاست، که می‌تواند در مراحل بعدی موجب ایجاد اختلالاتی در فرایند استخراج فلزات سرب و روی از محلول شود. جدول شماره ۲ میزان بازیابی سرب و روی و همچنین انحلال آهن را به‌طور خلاصه نمایش می‌دهد.

۳- ۴. بازیابی روی در فرایند فروشویی

بر پایه نتایج تجزیه‌های شیمیایی محلول باردار (PLS) حاصل از عملیات فروشویی میکروبی، میزان روی در بیشترین حالت برابر ۱۴ گرم در لیتر و میزان بازیابی این فلز در این حالت برابر ۶۴/۴ درصد بود. در این حالت غلظت سولفات آهن (به عنوان منبع آهن دو ظرفیتی) اولیه در محیط ۷۵ گرم در لیتر، درصد جامد برابر ۵۰ گرم در لیتر و اسیدیته اولیه محیط کشت برابر ۲ برآورد شد. این در حالی بود که میزان بازیابی روی در نمونه شاهد با pH=۲ برابر ۳۳/۵۶ درصد بود. همان طور که مشاهده می‌شود، وجود میکروارگانیسم میزان بازیابی روی را ۳۰/۹ درصد افزایش دادند. کمترین میزان بازیابی روی مربوط به فلاسک دارای ۱۵۰ گرم نمونه جامد در یک لیتر و ۲۵ گرم سولفات آهن در لیتر و اسیدیته ۱ بود. بازیابی در این حالت برابر ۳۱/۵ درصد و میزان انحلال برابر ۲۰/۵۵ گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. میزان بازیابی روی در نمونه شاهد با همین pH برابر ۲۶/۲۷ درصد بود. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت

افزایش درصد جامد نمونه‌ها سبب کاهش بازیابی می‌شود، در حالی که افزایش میزان آهن اولیه و اسیدیته سبب افزایش بازیابی روی خواهد شد. علت تمایل باکتری‌ها به pH بالاتر آن است که باکتری‌های استفاده شده در این پژوهش بومی منطقه انگوران بوده و از خاک و آب اطراف معدن جداسازی شده‌اند. خاک و آب این محدوده به دلیل ارتباط با سنگ‌های کربناتی دارای pH بالا هستند و این امر موجب مقاوم‌سازی باکتری‌ها نسبت به pH بالا شده است. شکل ۴ میزان بازیابی پایانی در ۱۸ آزمون انجام شده را نمایش می دهد.

افزون بر این، تجزیه آماری داده‌ها به کمک نرم‌افزار DX7 انجام گرفت که نشان‌دهنده ارتباط خطی میان متغیرهای مورد مطالعه و میزان بازیابی روی در فرایند فروشویی میکروبی است. با این وجود متغیر میزان آهن، دارای مقدار P-Value بالایی است، که نشان‌دهنده عدم تأثیر این متغیر در محدوده انتخاب شده است. بنابراین این متغیر از مدل ریاضی حذف شد. در این حالت احتمال اینکه عواملی غیر از عوامل موجود در مدل ریاضی در میزان بازیابی روی تأثیر داشته باشد تنها ۰/۰۲ درصد است. مدل پایانی ریاضی که توسط نرم‌افزار و پس از تجزیه‌های واریانس به دست آمد به شکل زیر است:

$$Zn = 47.243 + 11.438 \times (pH) - 1.5726 \times (P.D)$$

که در آن P.D مقدار درصد جامد است.

۳– ۵. بازیابی سرب در فروشویی میکروبی

بر پایه نتایج تجزیه، بازیابی سرب در شرایط بهینه که شامل pH برابر ۱، درصد جامد ۵۰ گرم در لیتر و ۷۵ گرم در لیتر سولفات آهن است، رخ داد که مقدار آن تنها ۱/۰۳ درصد و در بدترین شرایط میزان بازیابی ۰/۳ درصد بود که در pH=۱/۵، درصد جامد برابر ۱۰۰ گرم در لیتر و میزان سولفات آهن برابر ۲۵ گرم در لیتر روی داد. در نمونه‌های کنترل میزان بازیابی در بهینه‌ترین حالت ۰/۵ درصد به دست آورده شد. نمودار ۵ میزان بازیابی عنصر سرب را در طی فرایند فروشویی میکروبی نمایش می‌دهد. علت اینکه میزان بازیابی سرب در نمونه‌های بسیار پایین است می‌تواند این باشد که ثابت انحلال اسفالریت (ZnS) و گالن (PbS) به ترتیب برابر ۲×۱۰^{۲۳} و $۱۰^{-۲۸}$ است، بنابراین گالن بسیار انحلال‌ناپذیرتر از اسفالریت است که این امر می‌تواند دلیلی بر انحلال ZnS و رسوب PbS در این فرایند باشد (کلینی و همکاران، ۱۳۸۹).

افزون بر این، جامد باقیمانده از عملیات فروشویی میکروبی در بهینه‌ترین حالت (آزمون شماره ۱۳)، برای انجام تجزیه دوباره XRD مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۶ الگوی XRD نمونه کانسنگ را پس از فرایند فروشویی میکروبی نمایش می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، نمونه پایانی دارای مقادیری اسفالریت و گالن است، که می‌تواند ناشی از عدم انحلال و یا رسوب دوباره باشد. همچنین در نمونه پایانی مقداری کلروآرسنات سرب ($Pb_5(AsO_4)_3Cl$) وجود دارد که در نمونه اولیه وجود ندارد، این امر علت پایین بودن بازیابی سرب در فرایند است. در واقع، سرب در طی فرایند فروشویی میکروبی حل شده و سپس مطابق واکنش ۳ (Bajda, 2011) دوباره با آرسنیک و کلر موجود در محیط وارد واکنش شده و رسوب کرده است. منشأ آرسنیک موجود در محلول، آرسنیک موجود در کانسنگ و منشأ کلر، KCl موجود در کانسنگ انگوران است. این مسئله نشان‌دهنده آن است که در صورتی که کانسنگ مورد نظر دارای مقادیری آرسنیک و کلر باشد، عملاً امکان بازیابی سرب وجود نخواهد داشت.

$$5Pb^{2+} + 3AsO_4^{3-} + Cl^- \leftrightarrow Pb_5(AsO_4)_3Cl \qquad \text{واکنش ۳}$$

افزون بر این، بر پایه شکل ۶ همه کربنات‌های فلزی موجود در کانسنگ حل و کلسیم موجود در این ترکیب با گوگرد ترکیب شده و به فرم کلسیم کربنات (گچ) رسوب کرده است.

تجزیه آماری داده‌ها نشان داد که هیچ مدل ریاضی با داده‌های مربوط به بازیابی سرب قابل انطباق نیست که این امر به دلیل آن است که افزون بر متغیرهای در نظر گرفته شده در آزمون‌ها، متغیرهای دیگری نیز همانند مقدار کلر و آرسنیک وجود دارند که واکنش را کنترل می‌کنند.

۴– نتیجه‌گیری

استفاده از میکروارگانیسم‌ها میزان بازیابی روی از کانسنگ سولفیدی- کربناتی را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد.

کاهش درصد جامد موجب افزایش مقدار بازیابی فرایند می‌شود. درصد جامد بهینه برابر ۵۰ گرم کانسنگ در لیتر به دست آمد.

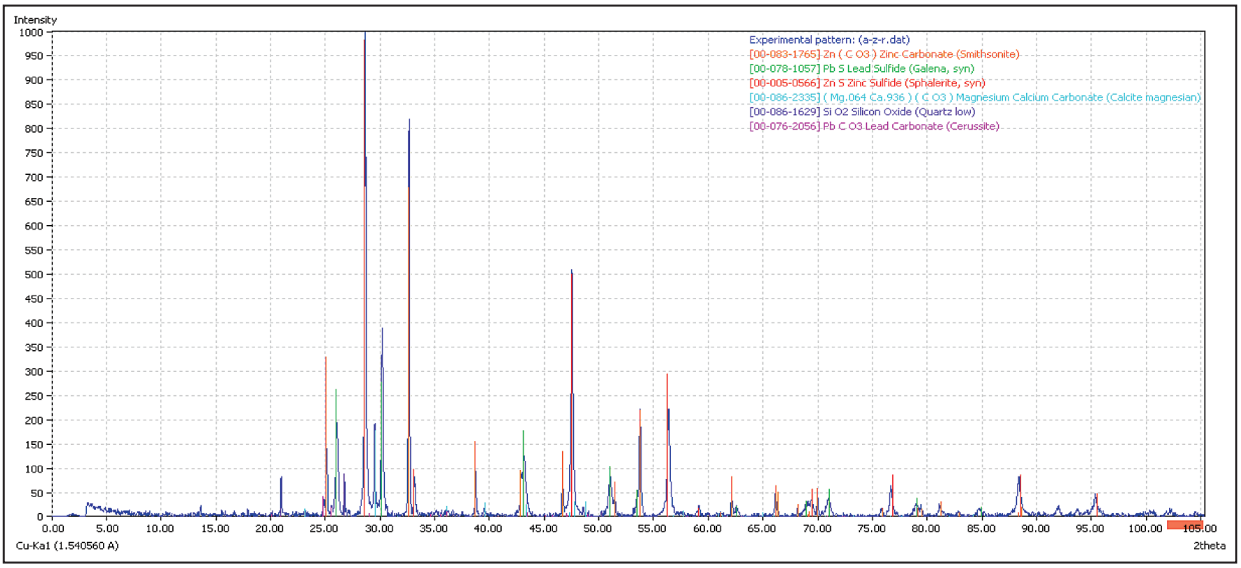
افزایش غلظت آهن دوظرفیتی در محیط کشت موجب افزایش بازیابی می‌شود. مقدار بهینه سولفات آهن ۷۵ گرم به ازای یک لیتر محیط کشت است.

در بازه ۱ تا ۲ بهترین مقدار pH برای رسیدن به بیشترین بازیابی روی برابر ۲ است.

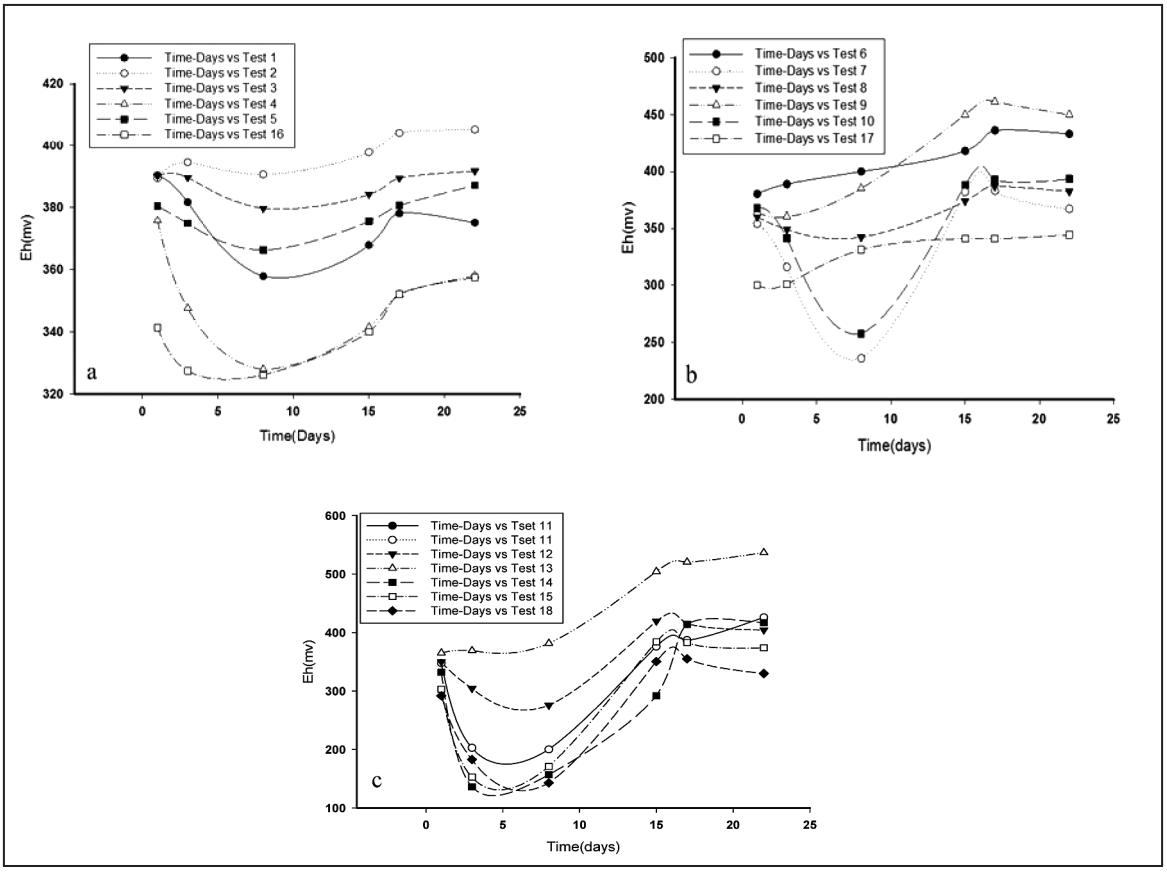
در کانسنگ‌هایی که دارای مقادیری آرسنیک هستند، به دلیل تشکیل رسوب کلروآرسنات سرب، امکان بازیابی سرب توسط فرایند فروشویی میکروبی در محیط کشت K ۹ وجود نخواهد داشت.

آزمون فروشویی اسیدی نمونه‌ها نشان‌دهنده این بود که بیشینه ۱۵/۶۴ درصد از روی موجود در نمونه کربناتی و بقیه سولفیدی است.

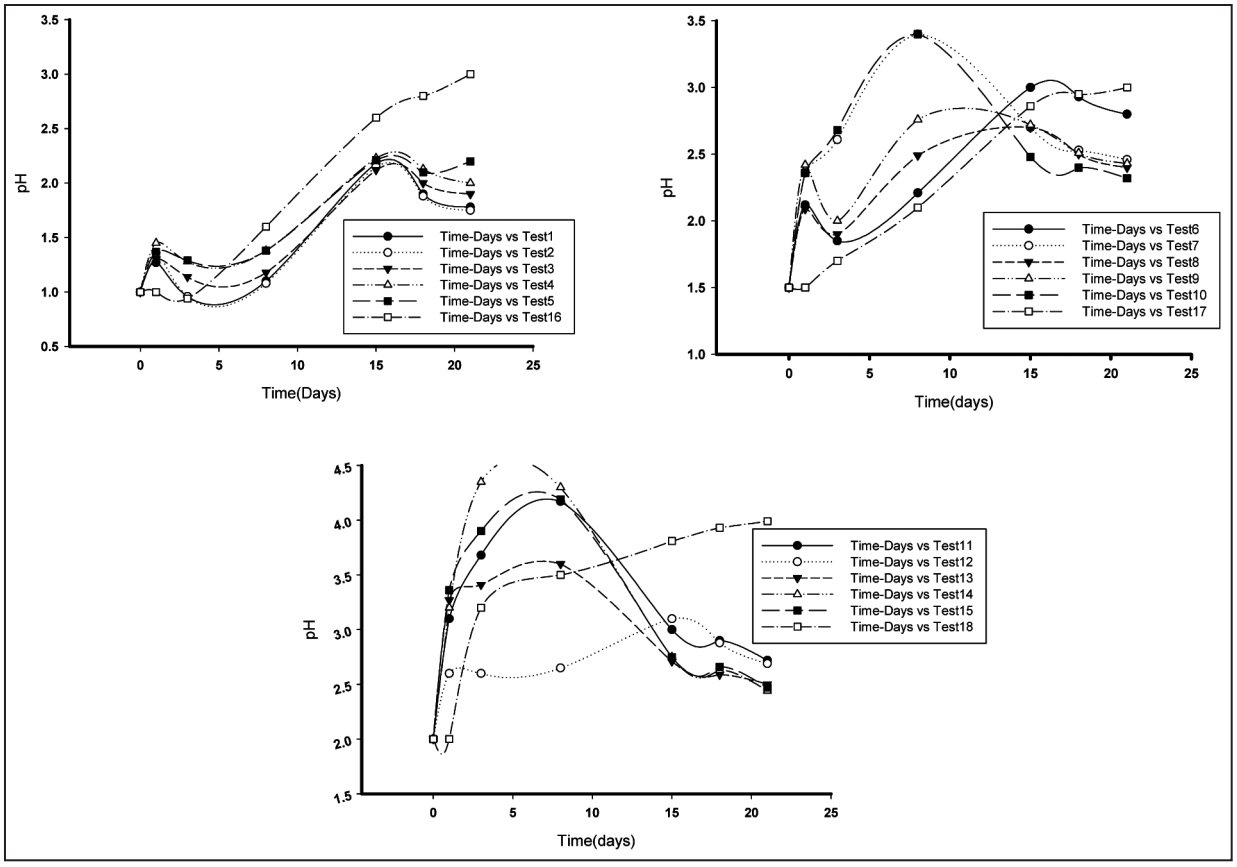
فروشویی بازیک کانسنگ سرب و روی نسبت به فروشویی اسیدی، می‌تواند بازیابی سرب را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد.



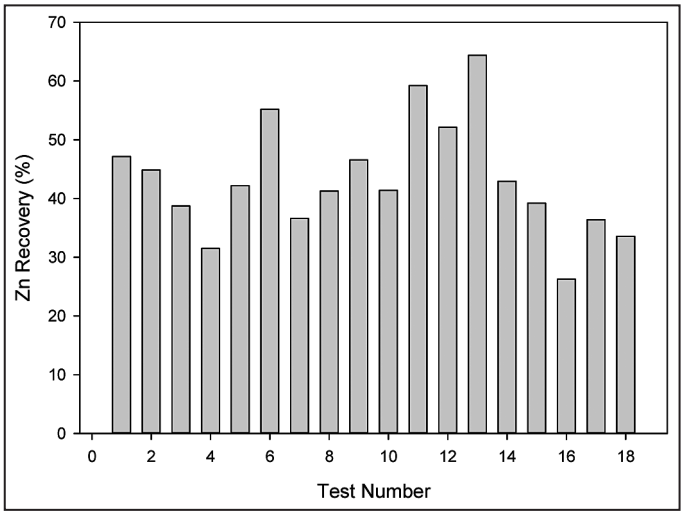
شکل ۱- الگوی XRD از نمونه معرف کانسنگ سرب و روی معدن انگوران پیش از فرایند فروشویی میکروبی.



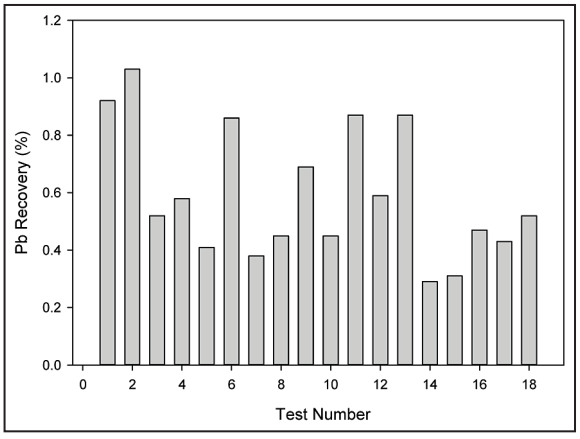
شکل ۲- نمودارهای تغییرات Eh برای ۱۸ آزمون انجام گرفته.



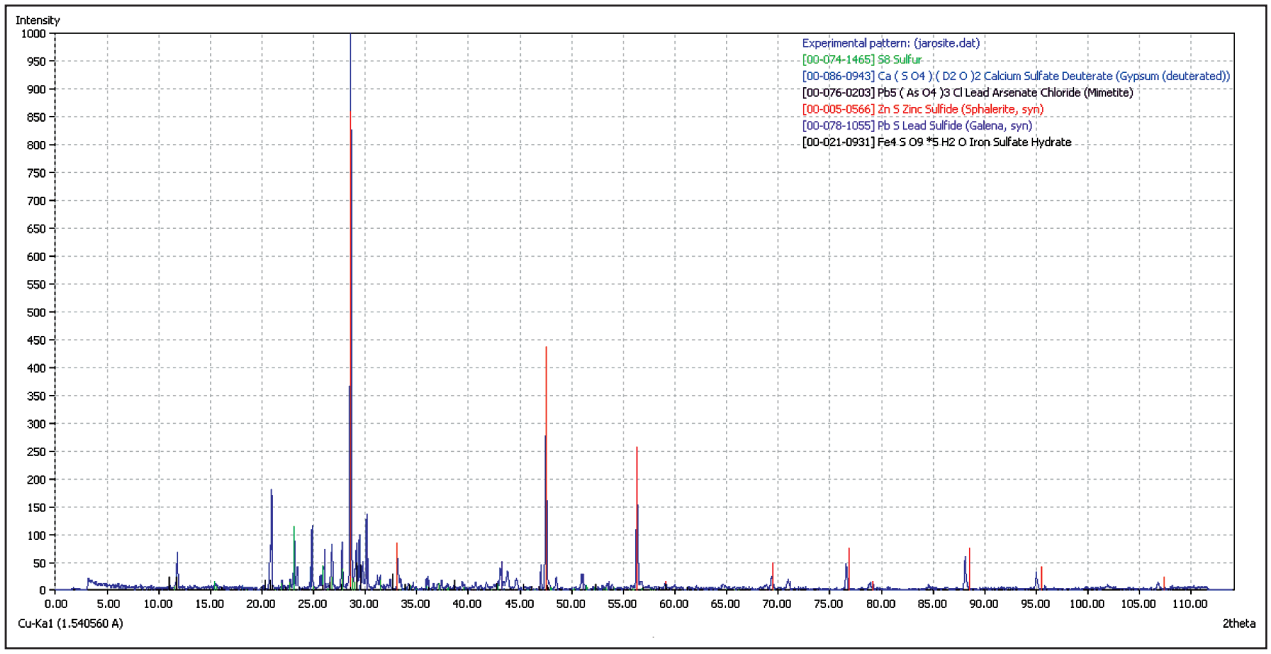
شکل ۳- نمودارهای تغییرات pH برای ۱۸ آزمون انجام گرفته.



شکل ۴- میزان بازیابی عنصر روی از نمونه‌های تحت آزمایش.



شکل ۵- میزان بازیابی عنصر سرب از نمونه‌های تحت آزمایش.



شکل ۶- الگوی XRD از نمونه معرف کانسنگ سرب و روی معدن انگوران پس از فرایند فروشویی میکروبی.

جدول ۱- ویژگی‌های آزمایش‌های فروشویی میکروبی انجام شده.

شماره	اسیدیته	آهن دوظرفیتی (g/l)	درصد جامد	توضیحات
۱	۱	۲/۵	۵	
۲	۱	۷/۵	۵	
۳	۱	۵	۱۰	
۴	۱	۲/۵	۱۵	
۵	۱	۷/۵	۱۵	
۶	۱/۵	۵	۵	
۷	۱/۵	۲/۵	۱۰	
۸	۱/۵	۵	۱۰	
۹	۱/۵	۷/۵	۱۰	
۱۰	۱/۵	۵	۱۵	
۱۱	۲	۲/۵	۵	
۱۲	۲	۵	۱۰	
۱۳	۲	۷/۵	۵	
۱۴	۲	۲/۵	۱۵	
۱۵	۲	۷/۵	۱۵	
۱۶	۱	۵	۱۰	نمونه شاهد
۱۷	۱/۵	۵	۱۰	نمونه شاهد
۱۸	۲	۵	۱۰	نمونه شاهد

جدول ۲- میزان بازیابی عناصر روی و سرب از نمونه‌های تحت آزمایش فروشویی.

نوع حلال	توضیحات حلال	بازیابی روی (٪)	بازیابی سرب (٪)	انحلال آهن PPM
اسیدسولفوریک	۳۰ درصد حجمی- حجمی	۱۵/۶۴	۰/۰۲۲	۴۲۲۳
سدیم هیدرواکسید	۵/۵ مولار	۱۲/۸۱	۳/۵۷	۶
آب مقطر	pH=۲	۰/۹۲	۰/۰۲۵	۰

کتابنگاری

غضنفری، ف.، ۱۳۷۰- پتروژنز سنگ‌های دگرگونه در شمال شرق تکاب با نگرشی ویژه به کانه‌سازی روی و سرب در معدن انگوران، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، ۵۳۰ ص.

کلینی، م. ج. و خدادادی، ا. و حسنی، م.، ۱۳۸۹- سنتیک و مدل‌سازی فرایند لیچینگ کنسانتره اسفالریت توسط سدیم هیدرواکسید و در حضور سرب نیترات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس.

References

Akcil, A., Ciftci, H. & Deveci, H., 2007- Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate- Minerals Engineering 20: 310-318.

Baba, A. A., Adekola, F. A., Atata, R. F., Ahmed, R. N. & Panda, S., 2011- Bioleaching of Zn(II) and Pb(II) from sphalerite and galena ores by mixed culture of acidophil bacteria- Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21: 2535–2541.

Bajda, T., 2011- Solubility of mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ at 5–55°C, CSIRO

Cheng, Y., Guo, Z., Liu, X., Yin, H., Qiu, G., Pan, F., Liu, H. & Liu, H., 2009- The bioleaching feasibility for Pb/Zn smelting slag and community characteristics of indigenous moderate-thermophilic bacteria- Bioresource Technology, 100: 2737 2740.

Haghshenas, D. F., Keshavarz, E., Bonakdarpour, B., Darvishi, D. & Nasernejad, B., 2009- Kinetics of sphalerite bioleaching by Acidithiobacillus ferrooxidan- Hydrometallurgy, 99: 202–208.

Ilyas, S., Chi, R., Lee, J. C. & Bhatti, H. N., 2012- One Step Bioleaching of Sulphide Ore with Low Concentration of Arsenic by Aspergillus niger and Taguchi Orthogonal Array Optimization- Chinese Journal of Chemical Engineering, 20: 923–929.

Lundgren, D. G. & Silver, M., 1980- Ore leaching by bacteria- Annual Rev. Microbiol, 34: 263−283.

Mehrabani, J. V., Shafai, S. Z., Noaparast, M., Mousavi, S. M. & Rajai, M. M., 2013- Bioleaching of sphalerite sample from Kooshk lead–zinc tailing dam- Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23: 3763–3769.

Modak, J. M., Natarajan, K. A. & Mukhopadhyay S., 1996- Development of temperature-tolerant strains of Thiobacillus ferrooxidans to improve bioleaching kinetics- Hydrometallurgy. 42: 51-61.

Olubambi, P. A., Ndlovu, S., Potgieter, J. H. & Borode, J. O., 2007- Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores- Hydrometallurgy 86: 96-104.

Plumb, J. J., McSweeney, N. J. & Franzmann, P. D., 2008- Growth and activity of pure and mixed bioleaching strains on low grade chalcopyrite ore- Minerals Engineering 21: .93-99.

Sheng-hua, Y., Ai-xiang, W. & Guan-zhou, Q., 2008- Bioleaching of low-grade copper sulphides- Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18: 707-713.

Silverman, M. P. & Lundgren, D. G., 1959- Studies on the chemoautotrophic iron bacterium ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and harvesting procedure for securing high cell yields- J. Bacteriol. (Baltimore) 77: 642-647

Bioleaching of Zinc and Lead from Anguoran Ore by Indigenous Mixed Local Culture of Mesophilic Acidophilic Bacteria

Z. Boroumand [1*], S. Ghassa [2], M. Moradian [3], H. Abdollahi [4], Gh. Fathabadi [1] & K. Fakhremoghadam [5]

[1] M. Sc., NanoBioEarth Lab, Applied Research Center of Geological Survey of Iran, Karaj, Iran

[2] M. Sc., NanoBioEarth Lab, Applied Research Center of Geological Survey of Iran, Karaj; School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

[3] Ph.D. Student, NanoBioEarth Lab, Applied Research Center of Geological Survey of Iran, Karaj, Iran

[4] Assistant Professor, School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

[5] Master, NanoBioEarth Lab, Applied Research Center of Geological Survey of Iran, Karaj, Iran

Received: 2013 April 15 Accepted: 2014 November 24

Abstract

In this research, the bioleaching process of mixture of sulfide and carbonate zinc and lead ore of Angouran Mine, whit local mixed mesophilic bacteria was studied. The purpose of this study was to indicate the effects of pulp density, Fe(II) concentration and initial pH in the zinc and lead bioleaching. In Addition, the pH and Reduction-Oxidation Potential (ORP) have been monitored and evaluated during bioleaching process. The results showed that the zinc recovery through the bioleaching process (64.4 %) was much more than the leaching without bacteria (33.56 %). The results also showed, an increase in the pulp density caused a decrease in zinc recovery, and an increase in initial pH and ferrous concentration increased the zinc recovery. On the other hand, maximum lead recovery was 1.03 %. The study of bioleaching residual showed that the lead was recrystallized as $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. However, presenting the relation between mentioned parameters and Pb recovery was impossible due to lead precipitation. The results of this research could be used for bioleaching of high-grade Pb-Zn ores.

Keywords: Bioleaching, Leaching, Mesophilic bacteria, Angoran mine, Lead, Zinc.

For Persian Version see pages 3 to 10

*Corresponding author: Z. Boroumand; E-mail: zohre.boromand@gmail.com

Created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional