هفتمین کنفرانس بین المللی نوآوری و تحقیق در علوم مهندسی
گرجستان – تفلیس(۷ آبان ماه ۱۳۹۹) -آکادمی بین المللی علوم و مطالعات گرجستان
www.icires.ir
info@icires.ir

امکان سنجی گوگردزدایی کنسانتره سنگ آهن به روش زیستی با استفاده از باکتری ها و محیط کشت های مختلف

محمدجواد ایمانی[۱] و سید احمد عطائی[۲]
[۱]دانشگاه شهید باهنر کرمان، mjib.74@gmail.com
[۲]دانشگاه شهید باهنر کرمان، ataei@uk.ac.ir

چکیده

یکی از ناخالصی های همراه با کنسانتره سنگ آهن، گوگرد می باشد که به صورت معدنی وجود دارد و حضور آن در کنسانتره سنگ آهن سبب وجود مشکلاتی نظیر شکنندگی فولاد، خوردگی و آسیب به تجهیزات فرایند و آلودگی محیط زیست می شود. بخش عمده گوگرد موجود در کنسانتره سنگ آهن مربوط به کانی پیریت می باشد. تاکنون از روش های گوناگونی از قبیل فلوتاسیون برای گوگرد زدایی کنسانتره سنگ آهن استفاده شده است که معایبی نظیر هزینه های بالا، فرایند پیچیده، آلودگی محیط زیست و ... را به دنبال دارند. در سال های اخیر تلاش های فراوانی برای استفاده از روش های زیستی در صنایع معدنی صورت گرفته است. این روش به دلیل سازگاری با محیط زیست و هزینه های پایین مورد توجه محققان قرار گرفته است. در تحقیق حاضر اثربخشی فرایند زیستی با استفاده از باکتری های مختلف و مناسب جهت گوگردزدایی از کنسانتره سنگ آهن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با استفاده از این روش به مدت ۱۴ روز گوگرد کنسانتره سنگ آهن تا ۳۸ درصد کاهش یافت که نشان دهنده ی اثربخشی این روش می باشد.

کنسانتره سنگ آهن، گوگردزدایی زیستی

۱- مقدمه

کنسانتره سنگ آهن در یک قرن گذشته و به ویژه دهه های اخیر به دلیل وجود تقاضای بالا به عنوان خوراک در صنایع معدنی از جمله متالورژی، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. این ماده اصلی ترین خوراک فرایند تولید آهن اسفنجی می باشد که در صنایع فولاد سازی کاربرد دارد. کیفیت کنسانتره سنگ آهن مورد استفاده در فرایند فولادسازی، به طور مستقیم بر کیفیت فولاد تاثیرگذار است. از جمله ناخالصی های رایج موجود در کنسانتره سنگ آهن وجود گوگرد به صورت معدنی می باشد[1]. گوگرد موجود در کنسانتره ی سنگ آهن به صورت ترکیبات گوگرد داری نظیر پیریت (FeS_2)، کالکوپیریت ($CuFeS_2$) و پیروتیت ($Fe_{(1-x)}S$ (x = 0 to 0.2)) وجود دارد[2]. وجود گوگرد در کنسانتره سنگ آهن منجر به بروز مشکلات فراوانی می شود. حضور گوگرد باعث تردی و شکنندگی محصول نهایی یعنی فولاد و همچنین سوختن آن در فرایند تولید گندله باعث تولید گازهای آلاینده از جمله SO_2 و آلودگی محیط زیست می شود. از معایب دیگر گوگرد موجود در کنسانتره سنگ آهن می توان به خوردگی تجهیزات و آسیب به آن ها و به دنبال آن مشکلات عملیاتی و افزایش هزینه ها اشاره کرد[3]. روش های زیادی تاکنون برای جداسازی ناخالصی های کنسانتره سنگ آهن مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این روش ها می توان به روش های فیزیکی، فیزیکی _ شیمیایی، روش گرمایی و روش های هیدرومتالورژی اشاره کرد. مبنای روش فیزیکی تفاوت در شرایط فیزیکی ترکیبات تشکیل دهنده ی کنسانتره سنگ آهن مثل دانسیته، شکل و اندازه، خاصیت مغناطیسی و آب گریز بودن می باشد. این روش برای جداسازی ناخالصی هایی مانند Si، Al، Ca و Mg مناسب می باشد. اما اگر هدف حذف ترکیبات گوگرد دار باشد، این روش چندان موثر نیست. مهم ترین روش فیزیکی_شیمیایی فلوتاسیون می باشد که در حذف ترکیبات گوگرد دار بسیار موثر است. از معایب این روش می توان به

هزینه عملیاتی بالا و تجهیزات نسبتا پیشرفته اشاره کرد که در نتیجه ی آن نیازمند نیروی کار ماهر می باشد. در روش گرمایی، ترکیبات گوگرد دار توانایی اکسید شدن در حضور گرما و اکسیژن را دارا می باشند. بزرگ ترین مزیت این روش عدم اتلاف آهن در فرایند است. در عوض استفاده از این روش مشکلات زیست محیطی، به دلیل انتشار گازهای آلاینده نظیر SO_2 را در پی دارد. روش هیدرومتالورژی به طور خلاصه روشی است که در آن ترکیبات معدنی نامحلول به صورت محلول در می آیند و در صورت نیاز قابل بازیابی هستند. این روش به دو دسته ی لیچینگ شیمیایی و لیچینگ باکتریایی تقسیم می شود. لیچینگ باکتریایی به علت سازگازی با محیط زیست، سادگی فرایند، شرایط عملیاتی آسان، هزینه های پایین و گستره ی زیاد کاربرد، در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است[4]. باکتری های فراوانی تاکنون برای گوگردزدایی یا لیچینگ انواع مواد معدنی نظیر زغال سنگ، کنسانتره ی مس، کانی های سولفیدی مانند پیریت مورد استفاده قرار گرفته است. این باکتری ها در برخی موارد به تنهایی و در موارد دیگر به صورت ترکیبی با روش های دیگر به کار گرفته شده اند[5,6,7,8]. هدف از این تحقیق بررسی امکان گوگرد زدایی کنسانتره سنگ آهن توسط باکتری ها و محیط کشت های مختلف در شرایط عملیاتی معین می باشد. در صنایع معدنی باکتری های زیادی از جمله اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلوم فرواکسیدانس جهت گوگرد زدایی و بیولیچینگ ترکیبات معدنی مورد استفاده قرار می گیرند[9]. همچنین در صنایع نفت از باکتری رودوکوکوس اریتلوپولیس جهت گوگرد زدایی به کار گرفته می شود که در این تحقیق اثر بخشی آن بر کنسانتره سنگ آهن بررسی شده است[10].

۲- مواد، روش و مراحل تحقیق

۲-۱- مشخصات نمونه کنسانتره

نمونه های لازم برای انجام آزمایش گوگرد زدایی به روش زیستی از معادن شرکت صنعتی-معدنی گل گهر سیرجان واقع در استان کرمان تهیه شد. ابعاد ذرات کنسانتره تهیه شده ۳۰۰ میکرون بود. از دستگاه ICP-MS برای تعیین میزان گوگرد کل و آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره ی تهیه شده، استفاده شد که در جدول شماره ۱ گزارش شده است .

جدول ۱- آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره سنگ آهن مورد استفاده در آزمایش

SiO_2	Al_2O_3	MnO	Fe(total)	K_2O	MgO
2.77	0.53	0.03	65.24	0.04	2.27
P	**S**	**TiO_2**	**Na_2O**	**CaO**	**LOI**
0.14	1.5	0.09	0.13	0.84	-0.2

۲-۲- باکتری ها و محیط کشت های مورد آزمایش

در این تحقیق از باکتری های مختلفی در محیط کشت های متفاوت در ۱۳ حالت مختلف بررسی شد که در جدول شماره ۲ گزارش شده است.

جدول ۲- باکتری ها و محیط کشت های مورد استفاده در آزمایش

شماره نمونه	باکتری	محیط کشت
1	رودوکوکوس اریتلوپولیس	SFM
2	رودوکوکوس اریتلوپولیس	123
3	مخلوط باکتری های مزوفیل	9K
4	لاکتوباسیلوس اسیدوفیلوس	Nutrient
5	رودوکوکوس اریتلوپولیس	Nutrient
6	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس	132
7	لاکتوباسیلوس اسیدوفیلوس	123
8	اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس	119
9	رودوکوکوس اریتلوپولیس	BSM
10	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس	9K
11	اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس	123
12	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس	105
13	اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس	9K

در نمونه شماره ۳ (مخلوط باکتری های مزوفیل) مخلوطی از باکتری های تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلوم فرواکسیدانس به ترتیب با نسبت ۲۰:۴۰:۴۰ استفاده شد. باکتری های باکتری های تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپریلوم فرواکسیدانس از بانک میکروبی مرکز پژوهشی مس سرچشمه ، باکتری رودوکوکوس اریتلوپولیس از مرکز منطقه ای کلکسیون قارچ ها و باکتری های صنعتی ایران (PTCC) و باکتری لاکتوباسیلوس اسیدوفیلوس از کلکسیون میکروبی بخش میکروب شناسی موسسه رازی (RTCC) تهیه شدند. PH هر محیط کشت و ترکیب محیط کشت های استفاده شده به ترتیب در جدول های شماره ۳ و ۴ گزارش شده است.

جدول ۳ - PH محیط کشت های مورد استفاده در آزمایش

محیط کشت	PH
SFM	7
PTCC 123	3.5
9K	1.8
Nutrient	7
PTCC 132	1.8
PTCC 119	4.2
BSM	7
PTCC 105	1.4

جدول ۴ - ترکیب محیط کشت های مورد استفاده در آزمایش

میزان نمک (g/L)	SFM	PTCC 123	9K	Nutrient	PTCC 132	PTCC 119	BSM	PTCC 105
$(NH_4)_2SO_4$	-	2	3	-	0.132	-	-	0.4
KCl	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-
K_2HPO_4	8	0.1	0.5	-	-	-	1	-
KH_2PO_4	1	-	-	-	0.027	3	1	0.4
$MgSO_4.7H_2O$	-	0.25	0.5	-	-	-	0.5	0.4
$Ca(NO_3)_2$	-	-	0.01	-	-	-	-	-
$NaNO_3$	-	-	-	-	-	-	1	-
NH_4Cl	1	-	-	-	-	0.1	-	-
$MgCl_2.6H_2O$	0.2	-	-	-	0.053	0.1	-	-
$CaCl_2.6H_2O$	-	-	-	-	0.147	0.1	0.1	-
Glucose	5	-	-	-	-	-	-	-
peptone	-	-	-	5	-	-	-	-
Meat extract	-	-	-	3	-	-	-	-

علاوه بر مواد موجود در جدول شماره ۴، برای کشت باکتری در حالت های شماره ۲ ،۷ و ۱۱، پنج گرم بر لیتر گوگرد عنصری، برای کشت باکتری در حالت شماره ۳، ۴۴ گرم بر لیتر $FeSO_4.7H_2O$ و ۱۰ گرم بر لیتر گوگرد عنصری، برای کشت باکتری در حالت شماره ۶، ۲۰ گرم بر لیتر $FeSO_4.7H_2O$، برای کشت باکتری در حالت شماره ۸، ۱۰ گرم بر لیتر گوگرد عنصری، برای کشت باکتری در حالت شماره ۱۰، ۴۴ گرم بر لیتر $FeSO_4.7H_2O$، برای کشت باکتری در حالت شماره ۱۲، ۲۰ گرم بر لیتر $FeSO_4.7H_2O$ و برای کشت باکتری در حالت شماره ۱۳، ۱۰ گرم بر لیتر گوگرد عنصری اضافه می شود.

۳-۲- کشت باکتری

آماده سازی کشت اولیه باکتری ها در ارلن های ۱۰۰ میلی لیتری با حجم محلول ۲۰ میلی لیتر، با ۹۰ درصد حجمی محیط کشت و ۱۰ درصد تلقیح باکتریایی به مدت پنج روز انجام شد. برای تنظیم PH از اسیدسولفوریک غلیظ استفاده شد. این ظروف داخل دستگاه انکوباتور لرزان در دمای در دمای ۳۲ درجه سانتی گراد با سرعت دوران ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شده اند. کاهش PH، تغییر رنگ محیط کشت و کدر شدن آن نشانه ای از رشد و فعالیت باکتری ها و ورود آن ها به فاز نهایی می بود.

۴-۲- آزمایش های سولفورزدایی زیستی کنسانتره در ظروف لرزان

آزمایش های ظروف لرزان در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری با حجم نهایی ۹۰ میلی لیتر محلول، با ۱۰ درصد تلقیح باکتریایی و ۱۰ گرم کنسانتره سنگ آهن (دانسیته پالپ ۱۰ درصد)، با سرعت دوران ۱۵۰ دور بر دقیقه در دمای ۳۲ درجه سانتی گراد و فشار محیط، در داخل انکوباتور لرزان به مدت ۱۴ روز انجام شد و هر سه روز یکبار مقدار PH اندازه گیری شد و در صورت نیاز با اسید سولفوریک غلیظ مقدار PH تنظیم گردید.

۳- نتایج و بحث

در این تحقیق امکان گوگردزدایی به روش زیستی بررسی شد. بدین منظور کنسانتره سنگ آهن به مدت ۱۴ روز تحت عملیات بیولیچینگ با استفاده از باکتری ها و محیط کشت های مختلف قرار گرفت. بعد از این مدت تمامی نمونه ها توسط دستگاه ICP-MS جهت اندازه گیری گوگرد موجود، آنالیز شیمیایی شدند. درصد کاهش گوگرد نمونه ها در جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۵- مقادیر کاهش گوگرد نمونه کنسانتره

شماره نمونه	درصد کاهش گوگرد	شماره نمونه	درصد کاهش گوگرد
1	15	8	29
2	24	9	28
3	31	10	37
4	24	11	8
5	32	12	18
6	38	13	33
7	24		

همچنین با اندازه گیری PH معلوم شد با افزایش زمان مقدار PH کاهش می یابد که می توان دلیل آن را انحلال یون های آهن فرو و تبدیل آن به یون های آهن فریک عنوان کرد که خود دلیلی بر فعالیت مناسب باکتری ها و در نتیجه تولید و هیدرولیز یون های آهن فریک باشد. همچنین مطالعه بر روی باکتری های مورد استفاده در فرایند های گوگرد زدایی نشان داده است که این باکتری ها انرژی مورد نیاز برای رشد و تکثیر خود را از طریق اکسیداسیون یون های فرو و گوگرد فراهم می کنند و باعث انحلال کانی معدنی می شوند[9].

۴- نتیجه‌گیری

با بررسی شواهدی نظیر کاهش PH ، تغییر رنگ و کدر شدن محیط کشت می توان نتیجه گرفت که باکتری های ذکر شده توانایی رشد و فعالیت در شرایط آزمایش و حضور کنسانتره سنگ آهن را دارا می باشند و انرژی لازم برای این رشد و فعالیت را از ترکیبات گوگرد داری نظیر پیریت می توانند تامین کنند. در نهایت این فعالیت ها منجر به کاهش گوگرد کل کنسانتره سنگ آهن خواهد شد که نتایج موجود در جدول شماره ۵ تایید کننده این مساله می باشد. لذا می توان با بهینه سازی و انجام آزمایش های بیشتر، به نتایج مطلوب تری برای کاهش گوگرد موجود در کنسانتره سنگ آهن با استفاده از این روش دست یافت.

مراجع

[1] حسین فرجی، بیژن طاهری، علی اکبر عبدالله زاده، "گوگردزدایی سنگ آهن گل گهر با کنترل الکتروشیمیایی پالپ"، نشریه علمی-پژوهشی "مهندسی معدن"، دوره دوازدهم، شماره۳۶، پاییز۱۳۹۶، صفحات ۲۷-۳۴.

[2] یلدا بیاتی راد، حسن میرنژاد، جلیل قلمقاش، "ارزیابی منشأ مگنتیت و سولفیدهای همراه در کانسار آهن گل‌گهر (سیرجان) با استفاده از داده‌های ایزوتوپ اکسیژن و گوگرد" فصلنامه علمی-پژوهشی علوم زمین، سال بیستم، شماره ۷۸، صفحات ۱۳۹-۱۴۶.

[3] ناصر توحیدی، رامز وقار، آماده سازی بار کوره های تولید آهن و فولاد، تهران، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، ۱۳۷۶.

[4] H. Rezvanipour, A. Mostafavi, A. Ahmadi, M. Karimimobarakabadi, and M. Khezri, “Desulfurization of Iron Ores: Processes and Challenges” Steel Research International, Vol. 89, No. 7, 2018.

[5] هادی نقوی، عباس سام، حسن سالاری، " امکان پیریت زدایی از زغال سنگ با استفاده از بیوفلوتاسیون " مجله پژوهش های سلولی و مولکولی (مجله زیست شناسی ایران)، جلد ۲۸، شماره ۳.

[6] A. Schippers, P. Jozsa, and W. Sand, “Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite” Applied and Environmental Microbiology, Vol. 62, No. 9, 1996.

[7] حسن سالاری، علی احمدی مقدم، حسین مظفری، مسعود ترکزاده، "حذف بیولوژیکی گوگرد از زغال سنگ با استفاده از باکتری های تیوباسیلوس فرواکسیدانس و تیوباسیلوس تیواکسیدانس" مجله محیط شناسی، سال سی و چهارم، شماره ۴۷، پاییز ۱۳۸۷، صفحات ۵۹ – ۶۴.

[8] K. Bosecker, “Bioleaching: metal solubilization by microorganisms” FEMS Microbiology Reviews, Vol. 20, pp. 591-604.

[9] مهدی مولایی نسب، "بهینه سازی فرآیند بیولیچینگ سرباره مجتمع مس سرچشمه با استفاده از روش سطح پاسخ"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ۱۳۹۲.

[10] Z. Etemadifar, S. Cappello, and S.H. Zarkesh-Esfahani, “Characteristics of dibenzothiophene desulfurization by Rhodococcus erythropolis R1 and its Dsz-negative mutant” Biological Journal of Microorganism, Vol. 2, No. 8, pp. 1-14, Winter 2014.