

## حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه

### رامز وقار

استاد گروه مهندسی متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

### منوچهر اولیازاده

دانشیار گروه مهندسی معدن - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

### محسن صارمی

استادیار گروه مهندسی متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

### احمد رضا شاهوردی

استادیار دانشکده داروسازی - دانشگاه علوم پزشکی تهران

### محمد علی عسکری زمانی

مربی دانشکده فنی - دانشگاه یاسوج

دانشجوی دکتری گروه مهندسی متالورژی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

### سید علی سیدباقری

کارشناس ارشد امور تحقیقات و مطالعات - مجتمع مس سرچشمه

(تاریخ دریافت ۸۱/۱۲/۲۰، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۲/۹/۱۵، تاریخ تصویب ۸۲/۹/۲۲)

### چکیده

در این پژوهش میزان توانایی باکتری‌های بومی منطقه سرچشمه در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای این منظور گونه‌هایی از باکتری‌های تیوباسیلوس فرواکسیدان *Thiobacillus Ferrooxidans* از پسابهای معدن مس سرچشمه جداسازی شده و به روش ظروف لرزان *Shaking Flasks* بر کنسانتره مولیبدنیت اثر داده شده‌اند. تاثیر افزایش دانسیته پالپ از ۱٪ به ۵٪، تغییر محیط کشت از 9K به Norris و افزودن ماده Tween 80 بعنوان سرفکتانت مورد بررسی قرار گرفته است. حل کردن شیمیایی این کنسانتره نیز در شرایط مشابه انجام گرفته و نتایج بمنظور مقایسه آورده شده است. نتایج حاصل از این بررسی حاکی از آن است که در حل کردن میکروبی مقدار مولیبدن محلول افزون بر شش برابر حل کردن شیمیایی بوده است. جدایش انتخابی پیریت و کالکوپیریت همراه با مولیبدنیت توسط این سویه از باکتری‌ها امکانپذیر است. چنانچه هدف از حل کردن میکروبی حذف مس و آهن همراه با مولیبدنیت باشد، استفاده از محیط کشت Norris یا بکارگیری Tween 80 با کوتاه کردن زمان انحلال منجر به کاهش هزینه می‌شوند.

**واژه های کلیدی:** حل کردن میکروبی، اکسایش میکروبی، مولیبدنیت، تیوباسیلوس فرواکسیدان

### مقدمه

حل کردن میکروبی بعنوان عملیات مقدماتی در فرآوری مواد معدنی نیز کاربردهایی دارد. برای مثال، حل کردن میکروبی سولفیدهایی نظیر پیریت و آرسنوپیریت در کانسنگهای مقاوم طلا که حاوی ذرات بسیار ریز طلا در کالبد خود هستند، با این فرآیند ذرات محبوس طلا آزاد شده و بازیابی بعدی طلا تسهیل می‌گردد [۳]. باکتری‌ها از انواع میکروارگانیسم‌ها هستند که در حل کردن میکروبی از طریق سرعت بخشیدن به فرآیند اکسایش سولفیدهای فلزی عمل می‌کنند. دو شیوه برای عملکرد باکتری‌ها در این فرآیند عنوان شده است [۴]:

تحقیقات صورت گرفته در زمینه حل کردن میکروبی مواد معدنی با موفقیت‌های زیادی همراه بوده است [۱]. در نتیجه این تحقیقات روشهای کاربردی استخراجی جدیدی توسعه یافته که قادر به رقابت با روشهای متداول می‌باشند. از سویی روشهای حل کردن میکروبی از نظر زیست محیطی نیز بسیار مورد توجه و علاقه هستند. بنا به تعریف، کاربرد انواع گوناگونی از باکتری‌ها (مزوفیل، گرمادوست معتدل و گرمادوست مطلق) در فرآیند حل کردن فلزات از منابع سولفیدی آنها را حل کردن میکروبی نام نهاده‌اند [۱ و ۲]. در حال حاضر

بوده است. تاثیر افزایش دانسیته پالپ از ۰.۱٪ به ۰.۵٪، تغییر محیط کشت از 9K به Norris و افزودن ماده Tween 80 بعنوان سرفکتانت مورد بررسی قرار گرفته است. حل کردن شیمیایی این کنسانتره نیز در شرایط مشابه انجام گرفته و نتایج بمنظور مقایسه آورده شده است.

## روش تحقیق

### مواد

ماده مورد نظر در این پژوهش کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه بوده که ترکیب شیمیایی و ترکیب مینرالوژیک آن بترتیب در جداول (۱) و (۲) داده شده است. ترکیب شیمیایی به روش شیمیایی تر و جذب اتمی و ترکیب مینرالوژیک با روش XRD تعیین شده است.

### نوع باکتری

با هدف دستیابی به انواعی از باکتری‌های تیوباسیلوس فرواکسیدان که سازگاری بیشتری با مولیبدن داشته باشند، نمونه‌هایی از پسابهای معدن مس مجتمع مس سرچشمه در محیط 9K [۷] همراه با سولفات آهن دوظرفیتی و در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  و pH برابر با ۲ کشت شده است. بمنظور افزایش سازگاری با مولیبدنیت، سویه‌های جدا و غنی شده در همان شرایط بر روی مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه کراراً کشت شده‌اند. یک سویه از این باکتری‌ها که از رشد و فعالیت بیشتری برخوردار بودند انتخاب و در آزمایشات بکار برده شده است. بررسی میکروسکوپی این سویه و پیگیری روند کشت حاکی از غالب بودن گونه تیوباسیلوس فرواکسیدان در آن بوده است.

برای آزمایش پنج نمونه با شرایط زیر تهیه و در گرمخانه متحرک با دمای  $30^{\circ}\text{C}$  و  $160$  دور بر دقیقه قرار داده شد.

(۱) ۲ گرم کنسانتره مولیبدنیت همراه با ۱۸۵ml محیط کشت 9K و ۱۵ml محیط کشت غنی از باکتری‌های مورد نظر (دانسیته پالپ ۰.۱٪) در ارلن‌مایر ۵۰۰ml ریخته و تنظیم  $\text{pH}=2$ .

(۲) ۱۰ گرم کنسانتره مولیبدنیت همراه با ۱۸۵ml محیط کشت 9K و ۱۵ml محیط کشت غنی از باکتری‌های مورد نظر (دانسیته پالپ ۰.۵٪) در ارلن‌مایر ۵۰۰ml ریخته و تنظیم  $\text{pH}=2$ .

(۳) ۲ گرم کنسانتره مولیبدنیت همراه با ۱۸۵ml محیط

(۱) تهاجم مستقیم باکتری‌ها به سطح مواد معدنی و اکسایش آنها از طریق واکنشهایی که آنزیم‌های باکتری دخالت مستقیم در آنها دارند.

(۲) نقش غیرمستقیم باکتری‌ها بدینصورت که باکتری‌ها با اکسایش یون آهن دوظرفیتی به سه‌طرفیتی توسط تیوسولفات یا پلی‌سولفاید (بسته به نوع ماده معدنی) و اکسایش گوگرد عنصری عامل اکسیدکننده‌ای تولید می‌کنند که خود طی یک واکنش شیمیایی منجر به اکسایش مواد معدنی می‌شود.

مولیبدنیت ( $\text{MoS}_2$ ) منبع اصلی مولیبدن محسوب می‌شود. مولیبدنیت معمولاً با کانی‌های سولفیدی مس همراه بوده و بعنوان یک محصول جانبی در فرآیند تغلیظ کانه‌های سولفیدی مس به روش فلوتاسیون، بصورت کنسانتره بدست می‌آید. تحقیقات و فعالیتهای انجام گرفته در رابطه با حل کردن میکروبی مولیبدنیت اندک می‌باشد. از نظر تاریخی Bryner و Anderson [۵] اولین افرادی بوده‌اند که شواهدی مبنی بر اکسایش مولیبدنیت توسط باکتری‌های خودکفا یا محصولات واکنشی آنها را ارائه کرده‌اند. در حضور گونه‌ای معین نشده از باکتری‌ها و تحت شرایط کاملاً استریل مقدار مولیبدن محلول را به میزان هفت برابر در مقایسه با حل کردن شیمیایی بدون حضور باکتری گزارش کرده‌اند. مولیبدن حل شده را با نسبت ۱ به ۴ بصورت پنج و شش ظرفیتی بدست آورده‌اند.

بکارگیری باکتری‌های خودکفای مزوفیل در حل کردن مولیبدنیت بدلیل مسمومیت شدید آنها توسط مولیبدن محلول، محدود اعلام شده است [۵ و ۶]. بر اساس یک کار مطالعاتی نشان داده شده که غلظت بالاتر از ۵ میلی‌گرم بر لیتر مولیبدن برای تیوباسیلوس فرواکسیدان‌ها مرگ‌آور است [۶]، که البته حضور توأم فلزات مسموم‌کننده دیگر نیز می‌تواند منجر به کاهش این حد گردد. علت این امر هنوز روشن نبوده و مستلزم مطالعات بیشتر در این خصوص است. به هر حال حد تحمل انواع باکتری‌های تیوباسیلوس فرواکسیدان به مولیبدن محلول تاکنون ۹۰ - ۵ ppm گزارش شده است [۶].

هدف از این پژوهش ارزیابی میزان توانایی باکتری‌های بومی منطقه سرچشمه در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه و بررسی میزان افزایش نسبی مقاومت این باکتری‌ها به تحمل مولیبدن محلول

یافته و سپس مجدداً با افزایش فعالیت باکتری‌ها pH کاهش یافته است. همانگونه که قبلاً ذکر شد در هر بار نمونه برداری، که در روزهای شنبه و سه‌شنبه هر هفته صورت گرفته، مقدار ۱۰ ml از محلول ( یعنی ۵ درصد از محلول ) برداشته شده و با محیط کشت جدید جایگزین شده است. لازم به ذکر است که برداشت این مقدار از محلول به دلیل محدودیت‌های اعمال شده از طریق آزمایشگاه مربوطه بوده است.

افزایش دانسیته پالپ از ۱ درصد به ۵ درصد اگرچه با افزایش اولیه بیشتری در pH همراه بوده ولی با فعالیت باکتری‌ها به مقدار کمتری رسیده است. اما مقدار مولیبدن و آهن حل شده در دانسیته پالپ ۵٪ قابل توجه است. به نظر می‌رسد تا روز شانزدهم که هنوز مقدار مولیبدن محلول به بالاتر از ۱۰۰ ppm نرسیده، باکتری‌ها با انحلال ترجیحی پیریت و کالکوپیریت همراه منجر به افزایش نسبی آهن محلول شده‌اند. از سویی با توجه به تغییرات پتانسیل و pH اوج فعالیت آنها در این ایام بوده و لذا محلول حاوی مقدار قابل توجهی یون آهن سه‌ظرفیتی بوده که در روزهای بعد علیرغم کاهش فعالیت باکتری‌ها منجر به انحلال شیمیایی مولیبدنیت شده است. حل شدن در روزهای بعد بیشتر شیمیایی بنظر می‌رسد و بواسطه بیشتر بودن مقدار مولیبدنیت در ذرات انحلال آنها نیز ارجحیت داشته است. بنابراین انتظار می‌رود که افزودن پیریت و یا سولفات فرو تاثیر مثبتی بر انحلال مولیبدنیت داشته باشد. با توجه به تغییرات پتانسیل و pH اوج فعالیت باکتری‌ها تا روز شانزدهم بوده ولی با کاهش نسبی مقدار مولیبدن حل شده کاهش یافته و مقدار آهن محلول نیز با افت فعالیت باکتری‌ها با سرعت بیشتری تقلیل یافته است. از نظر انحلال مس اختلافی مشاهده نمی‌شود. لذا چنانچه هدف از انحلال میکروبی مولیبدنیت حذف مس همراه باشد، استفاده از محیط کشت Norris بدلیل کاهش مواد مصرفی و در نتیجه کاهش هزینه مناسب‌تر بنظر می‌رسد.

کشت Norris و ۱۵ ml محیط کشت غنی از باکتری‌های مورد نظر (دانسیته پالپ ۱٪) در ارلن‌مایر ۵۰۰ ml ریخته و تنظیم pH=۲.

۴) ۲ گرم کنسانتره مولیبدنیت همراه با ۱۸۵ ml محیط کشت 9K و ۱۵ ml محیط کشت غنی از باکتری‌های مورد نظر (دانسیته پالپ ۱٪) و ۲ قطره Tween80 به منظور تعیین اثر سرفکتانت در ارلن‌مایر ۵۰۰ ml ریخته و تنظیم pH=۲.

۵) به منظور مقایسه با شرایط حل کردن بدون حضور باکتری (حل کردن شیمیایی) مقدار ۱۰ گرم کنسانتره مولیبدنیت همراه با ۲۰۰ ml محلول اسیدسولفوریک در آب مقطر با pH برابر با ۲ در ارلن‌مایر ۵۰۰ ml تهیه و برای ممانعت از امکان رشد و فعالیت باکتری در این نمونه از محلول ۵ درصد تیمول در اتانول استفاده شده است.

pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا نسبت به الکتروود مینای Ag/AgCl بطور روزانه اندازه‌گیری و ثبت شده است. هم چنین مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول نیز در کلیه نمونه‌ها هر چهار روز یک بار به روش جذب اتمی اندازه‌گیری و ثبت شده است. برای نمونه برداری جهت آنالیز شیمیایی هر بار مقدار ۱۰ ml از محلول را برداشته و کسری محلول با ۱۰ ml محیط کشت تازه جایگزین شده است. جبران تبخیر نیز هر چهار روز یک بار با افزودن آب مقطر انجام گرفته است.

## نتایج و بحث

تغییرات pH، پتانسیل اکسیداسیون-احیا روزانه و مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول برحسب هر چهار روز در دانسیته پالپ ۱ درصد و ۵ درصد بمنظور مقایسه در شکل (۱) آورده شده است.

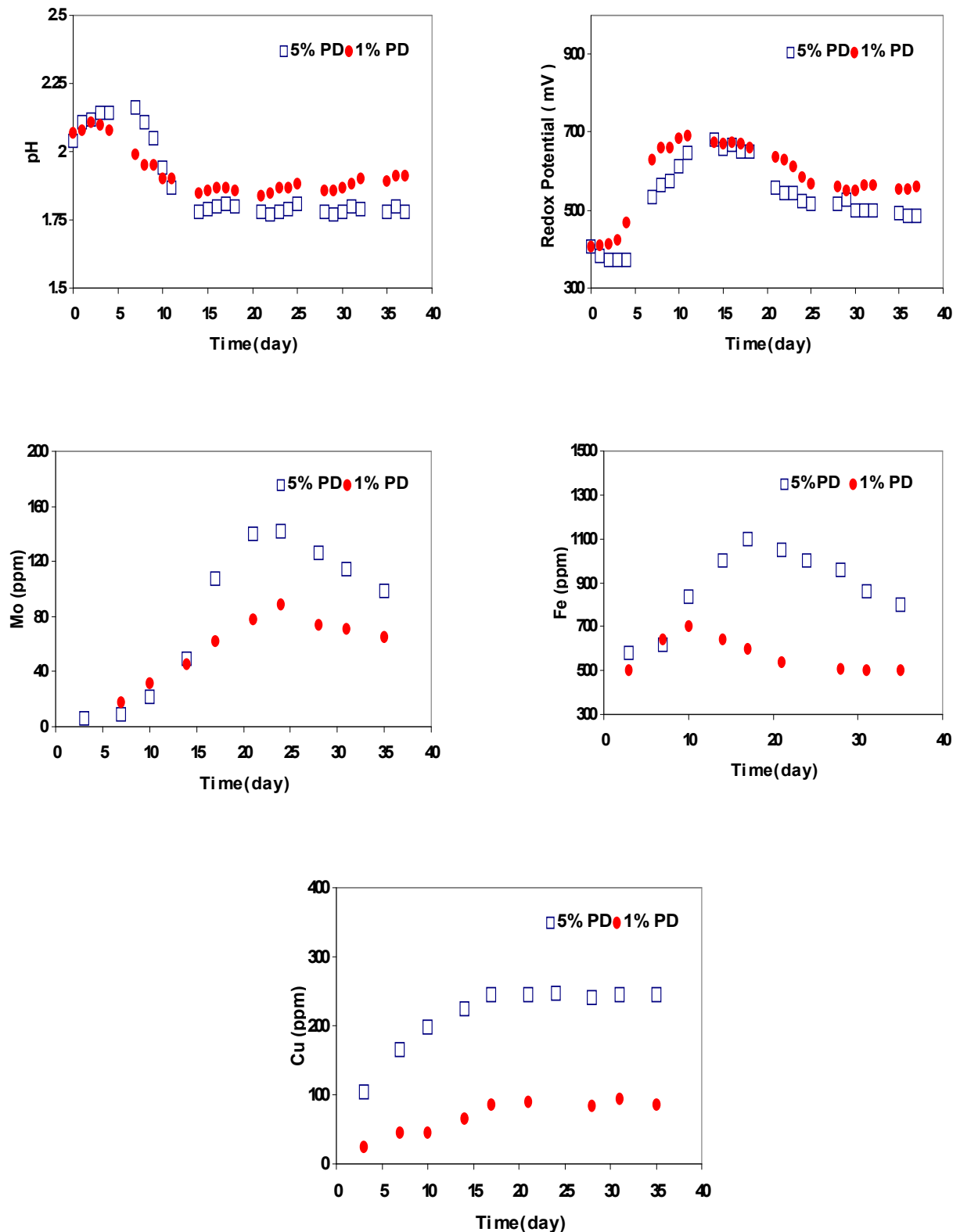
روند کاهش pH و متناظر با آن افزایش پتانسیل اکسایش و احیاء، که بیانگر فعالیت باکتری‌ها است، از این منحنی‌ها مشهود است. در طول هفته که نمونه برداری و جبران حجم محلول با محیط کشت جدید و همچنین جبران تبخیر با آب مقطر صورت گرفته، ابتدا pH کمی افزایش

جدول ۱: آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه برحسب درصد وزنی.

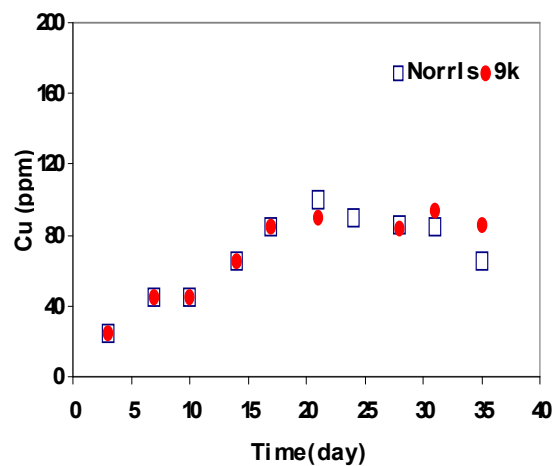
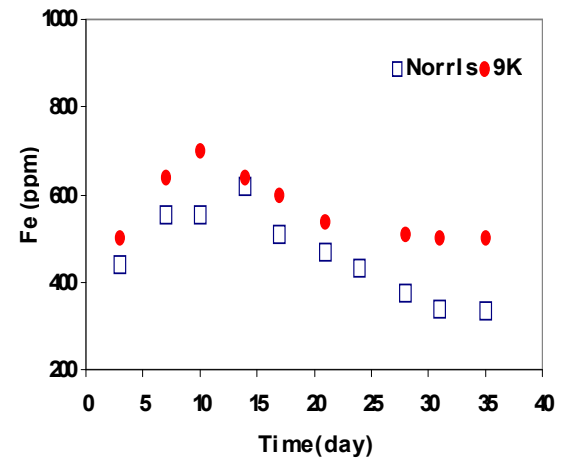
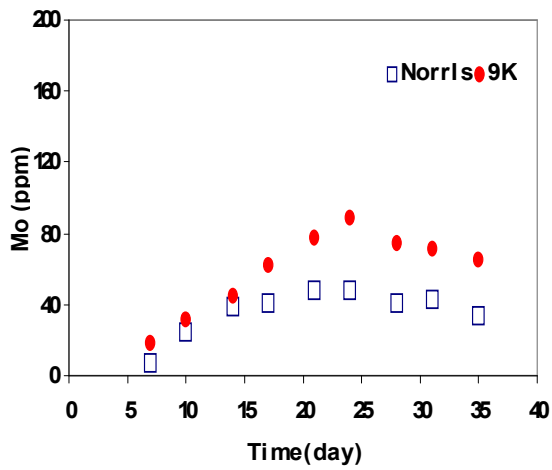
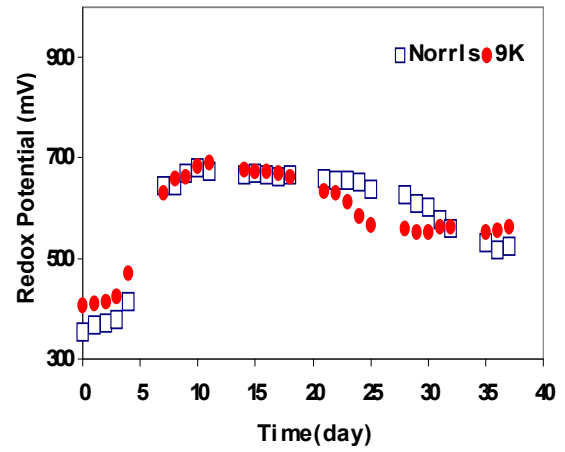
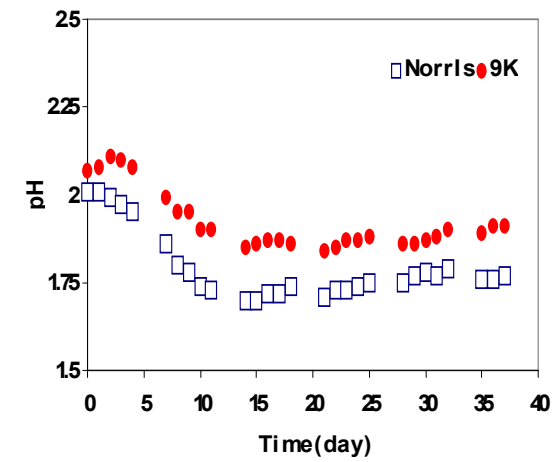
Mo	S	Fe	Cu	Re	Pb	As	Mn	Bal.
۵۴/۱۷	۳۴/۵	۱/۵	۰/۹۷	۰/۰۵۵	۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۰۳	۸/۶۴۵

جدول ۲: آنالیز مینرالوژیک نمونه کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه برحسب درصد وزنی.

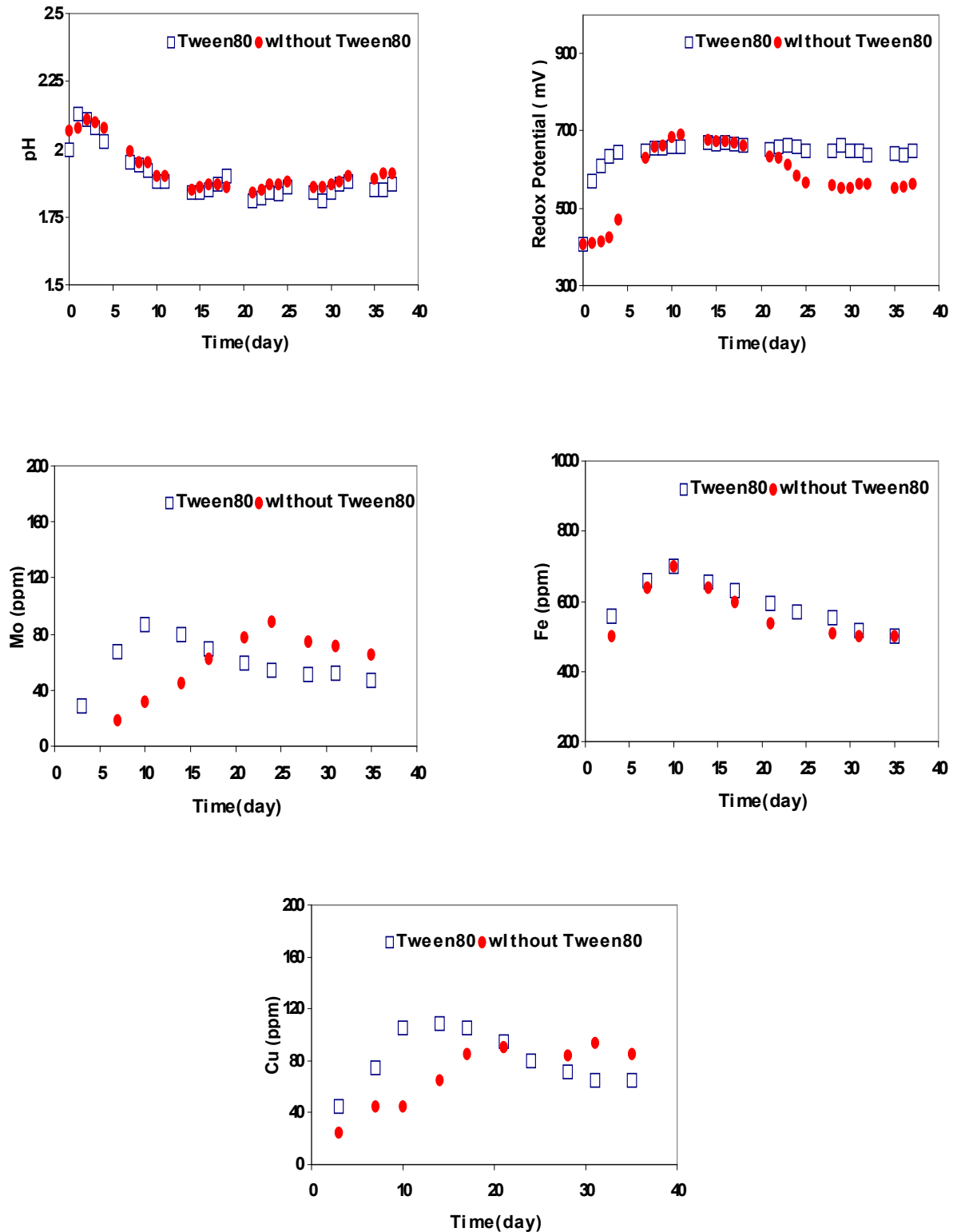
MoS <sub>2</sub> مولیبدنیت	CuFeS <sub>2</sub> کالکوپیریت	CuS کولیت	FeS <sub>2</sub> پیریت
۹۰/۳۵۹	۱/۸۹۹	۰/۴۲۵	۱/۹۸



شکل ۱: مقایسه تغییرات روزانه pH، پتانسیل اکسیداسیون-احیا، مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول بر حسب هر چهار روز در دانسیته پالپ ۱ درصد و ۵ درصد.



شکل ۲: تغییرات روزانه pH، پتانسیل اکسیداسیون-احیا، مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول بر حسب هر چهار روز در محیط کشت Norris همراه با نتایج حاصل در محیط کشت 9K در دانسیته پالپ ۱٪.

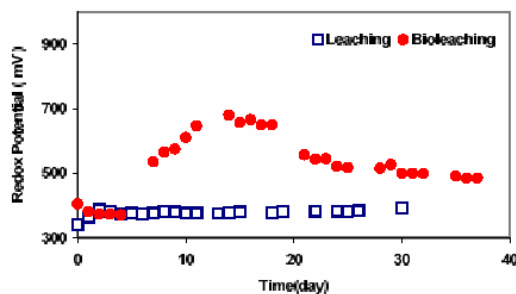
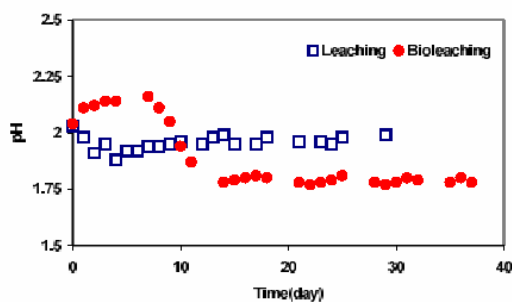


شکل ۳: مقایسه تغییرات روزانه pH، پتانسیل اکسیداسیون-احیا، مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول بر حسب هر چهار روز همراه با افزودن Tween 80 با نتایج حاصل بدون افزودن این ماده در دانسیته پالپ ۱٪.

- پیریت و کالکوپیریت همراه با مولیبدنیت توسط باکتری‌های گونه تیوباسیلوس فرواکسیدان بصورت انتخابی حل می‌شوند.
- استفاده از محیط کشت Norris در حل کردن میکروبی مولیبدنیت بمنظور حذف مس و آهن همراه بدلیل کاهش هزینه مواد مصرفی مناسب‌تر بنظر می‌رسد.
- در حذف انتخابی مس همراه با مولیبدنیت توسط تیوباسیلوس فرواکسیدان افزودن Tween 80 می‌تواند با کاهش زمان عملیات منجر به کاهش هزینه گردد.
- در هر حال انواع باکتری‌های تیوباسیلوس فرواکسیدان که در حل کردن سایر سولفیدهای فلزی بخوبی مورد استفاده قرار گرفته اند ، در حال حاضر تحمل اندکی نسبت به مولیبدن محلول دارند. بنظر می‌رسد مشکلات مربوط به بکارگیری این باکتری‌ها در حل کردن مولیبدنیت به همراه پیچیدگی جنبه های شیمیایی حل کردن آن مانعی بر تحقیقات بیشتر در این زمینه بوده است.

### تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم میداند از پشتیبانی مالی گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشکده فنی دانشگاه تهران وامور تحقیقات و مطالعات مجتمع مس سرچشمه تشکر و قدردانی نماید.



شکل ۴: تغییرات روزانه pH و پتانسیل اکسیداسیون - احیا در حل کردن میکروبی (Bioleaching) و حل کردن شیمیایی (Leaching) در دانسیته پالپ ۵٪.

در شکل (۳) تغییرات روزانه pH، پتانسیل و مقدار مولیبدن، آهن و مس محلول بر حسب چهار روز برای سویه منتخب در دانسیته پالپ ۱٪ همراه با افزودن Tween 80 در کنار نتایج حاصل بدون افزودن این ماده آورده شده است. استفاده از Tween80 ، منجر به کوتاه شدن زمان رسیدن به حداکثر فعالیت باکتری و زمان انحلال برای مولیبدن و مس شده است، اگر چه مقدار مولیبدن محلول اندکی کاهش و مقدار مس محلول اندکی افزایش نیز داشته است. ملاحظه می‌شود که بکارگیری این ماده تاثیر بسزائی در کوتاه کردن زمان انحلال داشته و تقریباً این زمان را به نصف تقلیل داده است. شایان ذکر است که مولیبدنیت ماده ای آبران بوده و به همین جهت اتصال باکتری به ذرات آن دشوار است. Tween 80 با افزایش خاصیت ترشوندگی ذرات مولیبدنیت شرایط مناسبتری را برای اتصال باکتری به ذرات فراهم کرده است.

در شکل (۴) نیز تغییرات روزانه pH و پتانسیل اکسیداسیون - احیا در نمونه حاوی باکتری و نمونه بدون باکتری (حل کردن شیمیایی) به منظور مقایسه آورده شده است. در نمونه بدون باکتری طی دوره ۳۰ روزه تغییر فاحشی در مقدار pH و پتانسیل اکسیداسیون - احیا مشاهده نشده است. در حالی که این تغییرات برای نمونه حاوی باکتری قابل توجه است. شایان ذکر است که مقدار مولیبدن محلول در نمونه حاوی باکتری به ۱۴۲ ppm نیز رسیده، حال آنکه در نمونه بدون باکتری در مدت مشابه ۲۳ ppm بوده است، یعنی تقریباً شش برابر شده است.

### نتیجه گیری

- باکتری‌های تیوباسیلوس فرواکسیدان بومی منطقه معدن مس سرچشمه در مقایسه با سایر سویه‌های گزارش شده تاکنون از سازگاری بالاتری نسبت به مولیبدن محلول برخوردار هستند
- افزایش دانسیته پالپ از ۱ درصد به ۵ درصد منجر به افزایش مقدار حل کردن میکروبی مولیبدنیت می‌شود.
- عملکرد غیرمستقیم باکتری‌های فوق در حل کردن میکروبی مولیبدنیت از اهمیت بیشتری برخوردار است.
- بکارگیری این باکتری‌ها در یک فرآیند دو مرحله‌ای برای حل کردن مولیبدنیت مناسب‌تر بنظر می‌رسد.

## مراجع

- 1 - Ehrlich, H. L. (1999). "Past, present and future of biohydrometallurgy." *In: International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, A. Ballester and R. Amils Eds. , Vol. 1, Elsevier, Amesterdam, PP. 3-12.
- 2 - Brierley, J. A. and Brierley, C. L. (1999). "Present and future commercial applications of biohydrometallurgy." *In: International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, A. Ballester and R. Amils Eds. , Vol. 1, Elsevier, Amesterdam, PP. 81-89.
- 3 - Rossi, G. (1990). *Biohydrometallurgy*, McGraw-Hill Book Co. GmbH, Hamburg, PP. 512.
- 4 - Tributsch, H. (1999). "Direct versus indirect bioleaching." *In: International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, A. Ballester and R. Amils Eds. , Vol. 1, Elsevier, Amesterdam, PP. 51-60.
- 5 - Kelley, B. C. (1986). "Biological contributions to mineral cycling in nature with reference to molybdenum." *Polyhedron*, No. 5, PP. 597-606.
- 6 - Tuovinen, O. H., Niemela, S. I. and Gyllenberg, H. G. (1971). "Tolerance of Thiobacillus ferrooxidans to some metals." *Journal of Microbiology and Serology*, Vol. 37, PP. 489.
- 7 - Silverman, M. P. and Lundgren, D. S. (1959). "Studies of the chemoautotrophic iron bacterium ferrobacillus ferrooxidans an improved medium and a harvesting procedure for securing high cells yields." *FE Microbiology Letters*, No. 77, PP. 642.
- 8 - Romano, P., Bazquez, M. L., Alguacil, F. J., Munoz, J. A., Ballester, A. and Gonzalez, F. (2001). "Comparative study on the selective chalcopyrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria." *FEMS Microbiology Letters*, No. 196, PP. 71-75.