

## حذف بیولوژیکی مس از کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه

### Biological removal of copper from Sarcheshmeh complex molibdenite concentrates

زهرا منافی<sup>۱</sup>، رضا آتش دهقان<sup>۱</sup> و مریم کارگرازی<sup>۲\*</sup>

۱- واحد تحقیقات و توسعه هیدرومتالورژی معدن مس سرچشمه

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

دریافت مقاله بهمن ۱۳۸۸، بازبینی مقاله اردیبهشت ۱۳۸۹، پذیرش مقاله خرداد ۱۳۸۹

**چکیده:** در بسیاری از موردها در کارخانه تغلیظ مجتمع مس سرچشمه، عیار مس کنسانتره مولیبدنیت از حد مجاز تجاوز می‌کند. این امر سبب کاهش ارزش اقتصادی کنسانتره می‌شود. بنابراین، با افزودن میزان مس، کنسانتره کنترل می‌شود. سدیم سیانید ماده‌ای است بسیار سمی و آلودگی محیطی را به دنبال دارد. در این پژوهش، امکان‌سنجی استفاده از توان میکرواورگانیزم‌ها در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا پس از نمونه‌گیری از کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه و انجام تجزیه‌های شیمیایی و مینرالوژیک، نمونه‌های مورد نظر، تحت فرایند بیولیچینگ به‌وسیله‌ی باکتری‌های مزوفیل (کشت مخلوط از باکتری‌های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپريلم فرواکسیدانس) و ترموفیل (اسیدیانوس بریرلی و سولفولوبوس اسیدوکالداریوس) موجود در بانک میکروبی مرکز پژوهشی مس سرچشمه قرار گرفت. پس از انجام بیولیچینگ در فلاسک‌های متحرک با روش طراحی آزمایش‌ها، نتیجه‌های حاصل در راکتور بیولیچینگ به‌وسیله‌ی باکتری‌های ترموفیل و مزوفیل مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد میزان حذف مس از کنسانتره مولیبدنیت به‌وسیله‌ی باکتری‌های مزوفیل ۵۰ درصد (دمای ۳۵ درجه، pH برابر ۲ و درصد جامد ۱۰ و تلقیح باکتری ۱۲ درصد) و به‌وسیله‌ی باکتری‌های ترموفیل ۶۰ درصد (دمای ۶۵ درجه، pH برابر با ۱/۵، تلقیح باکتری ۱۲ و درصد جامد ۱۰) است. بنابراین، استفاده از روش میکروبی در تعدیل میزان مس کنسانتره مولیبدنیت از اهمیت قابل توجهی برخوردار بوده و از مشکلات زیست محیطی نسبت به سایر روش‌ها، جلوگیری می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** مولیبدنیت؛ حذف مس؛ سدیم سیانید؛ میکرواورگانیزم‌ها

#### مقدمه

مس کنسانتره از این مقدار تجاوز می‌کند، ارزش کنسانتره کاهش می‌یابد، لذا با افزودن سدیم سیانید به سیستم این مشکل بر طرف می‌شود لیکن به دلیل سمیت محرز این واکنشگر و آلودگی‌هایی که در سیستم و محیط کار به

در کنسانتره مولیبدنیت عیار مس بایستی ناچیز باشد، بنابراین، در عملیات فلوتاسیون، کنسانتره‌ای که عیار مس کم تری دارد (کم تر از ۰/۵) با ارزش‌تر است. از آنجایی که در بسیاری از موارد عیار

آن مورد بررسی قرار گرفت. جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب تجزیه کانی‌شناسی و شیمیایی کنسانتره مولیبدنیت را نشان می‌دهند. نتیجه‌های حاصل از تجزیه کانی‌شناسی کنسانتره نشان داد که عمده مس به صورت کالکوپیریت است.

جدول ۱ تجزیه کانی‌شناسی کنسانتره مولیبدنیت

مینرال‌های فلزی	فرمول شیمیایی	درصدوزنی (کمپوزیت)
کالکوسیت	Cu <sub>۲</sub> S	۰/۰
کولیت	CuS	۰/۱۶۰
کالکوپیریت	CuFeS <sub>۲</sub>	۲۰/۳۳
مس طبیعی	Cu-N	۰/۰
بورنیت	Cu <sub>۵</sub> FeS <sub>۴</sub>	۰/۰
پیریت	FeS <sub>۲</sub>	۱/۶۹۹
مولیبدنیت	MeS <sub>۲</sub>	۹۱/۵۱۰
لیمونیت	FeOOH	۰/۰
اسفالریت	ZnS	۰/۰
هماتیت	Fe <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub>	۰/۰
مگنتیت	Fe <sub>۳</sub> O <sub>۴</sub>	۰/۰
جمع کل کانی‌های فلزی		۹۵/۲۴۰۲
جمع کل کانی‌های غیر فلزی		۴/۵۲۹
جمع کل کانی‌های اکسیدی		۰/۰۷۰

جدول ۲ تجزیه شیمیایی کنسانتره مولیبدنیت

عنصر/ ترکیب	Mo	CuO	Fe	Cu
درصد وزنی	۵۴/۹۲	۰/۰۴	۱/۳۶	۰/۷۶

### آزمایش‌های ظروف‌های لرزان (Shaking Flask) جهت انتخاب محیط کشت بهینه

بدین منظور از ۴ دستگاه انکوباتور شیکردار که دمای آن‌ها به ترتیب روی ۳۰، ۳۵، ۶۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت اختلاط آن روی ۱۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شده بود، استفاده شد. آزمایش حل کردن میکروبی در ارلن مایرهای ۵۰۰ میلی‌لیتری و با استفاده از شیکر انکوباتور در شرایط گوناگونی از نظر دما، درصد جامد، میزان تلقیح باکتریایی و pH در نظر گرفته شد (جدول‌های ۳ و

وجود می‌آید راه کارهای دیگری مانند استفاده از میکروارگانیزم‌ها در این فرایند (بیولیچینگ مس به‌وسیله‌ی باکتری‌های مزوفیل و ترموفیل) در نظر گرفته می‌شود [۲]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که عملکرد باکتری‌های ترموفیل در زمینه حذف مس از کنسانتره مولیبدنیت از باکتری‌های مزوفیل بهتر است [۳]. پتانسیل اکسایش-کاهش پایین‌تر برای انحلال کالکوپیریت مناسب‌تر است. این در حالی است که در مورد باکتری‌های مزوفیل این پتانسیل بالاتر است [۴]. باکتری‌های کاتالیز کننده اکسایش سولفیدهای فلزی دو مکانیسم مستقیم و غیر مستقیم را انجام می‌دهند. حمله مستقیم به رویه کانی که به‌وسیله‌ی واکنش‌های آنزیمی انجام می‌شود و حمله غیر مستقیم که باکتری‌ها با تولید ترکیب‌های اکسیدکننده کانی این واکنش را انجام می‌دهند. بدین معنی که Fe<sup>+۲</sup> را به Fe<sup>+۳</sup> به‌وسیله‌ی مسیر تیوسولفات یا پلی سولفید تبدیل می‌کنند [۵]. در مورد باکتری‌های ترموفیل، واکنش مستقیم بیش‌تر مشاهده می‌شود بنابراین، جاروسیت کمتری مشاهده می‌شود این در حالی است که در مورد باکتری‌های مزوفیل واکنش غیر مستقیم به میزان بیش‌تری مشاهده می‌شود، بنابراین، جاروسیت بیشتری مشاهده می‌شود [۱]. در مورد اولویت حذف میکروبی مس نسبت به مولیبدنیت لازم به ذکر است پتانسیل اکسایش-کاهش در مورد مولیبدنیت بیشتر از کالکوپیریت است. بنابراین، باکتری در ابتدا به کالکوپیریت حمله می‌کند [۶].

پژوهش حاضر سعی در بسط نتیجه‌های به دست آمده در مقیاس‌های وسیع‌تر برای نمونه مجتمع مس سرچشمه داشته به طوری که موردهایی هم‌چون شستشوی مولیبدنیت از مواد آلی و افزودن مواد اضافی جهت تسهیل عملکرد میکرواورگانیزم‌ها تا حد امکان در نظر گرفته نشده است.

### بخش تجربی

#### نمونه‌گیری

نمونه‌گیری از کلینر شماره ۷ کارخانه مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه انجام شد. نمونه‌های گرفته شده به طور کامل با هم مخلوط شدند و پس از خشک شدن تجزیه شیمیایی و کانی‌شناسی

اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس و لپتوسپريلم فرواکسیدانس و در مورد باکتری های ترموفیل از باکتری میکروسکپ نوری ziss آلمان و سولفولوبوس اسیدوکالداریوس استفاده شد.

### آزمایش در راکتور بیولیچینگ

فرایند بیولیچینگ امروزه در مقیاس آزمایشگاهی و نیم صنعتی در راکتورهای متفاوت کاربرد دارد [۸]. پس از مشخص شدن شرایط بهینه جهت حذف مس از کنسانتره مولیدنیت با استفاده از آزمایش های ظرف های تکان دهنده، نتایج بهینه در واکنشگر بیولیچینگ با ظرفیت ۵۰ لیتر استیل و همزن دار با قابلیت تنظیم دما (شکل ۱) مورد ارزیابی قرار گرفت [۹]. دما و دور همزن در واکنشگر مذکور قابل تنظیم بوده و امکان بسط نتیجه های بهینه سازی شده در مقیاس کوچکتر در آن وجود دارد. شرایط در نظر گرفته شده در جدول ۵ نشان داده شده است. پس از انجام کلیه

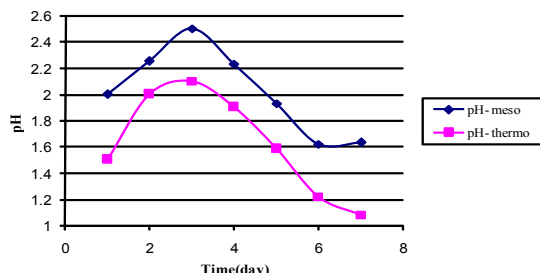
محیط کشت به کار رفته ۹K در نظر گرفته شد [۷]. هم چنین در کنار محیط کشت های میکروبی، محیط های شاهد قرار داده شد تا روند انحلال میکروبی با انحلال شیمیایی قابل تمایز باشد. در تمامی موارد در ارلن مایرها حجم نهایی (اعم از مولیدنیت، محیط کشت و میزان باکتری تلقیح شده) ۲۰۰ میلی لیتر و تعداد باکتری های تلقیح شده در نمونه ترموفیل و مزوفیل  $5 \times 10^7$  در نظر گرفته شد. تغییرات pH به طور روزانه بررسی و در صورت افزایش، مجدداً تنظیم می شد. همچنین به طور روزانه تغییرات Eh و تعداد باکتری ها مورد بررسی قرار می گرفت. جهت بررسی pH و Eh از دستگاه pH/Eh متر مدل WTW و جهت مشاهده میکرو ارگانیسم ها از میکروسکپ نوری مدل ziss آلمان استفاده شد. در ضمن برای انجام این پژوهش از باکتری های بومی سازگار موجود در بانک میکروبی معدن مس سرچشمه استفاده شد. در مورد باکتری های مزوفیل از کشت مخلوطی از باکتری های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس،

جدول ۴ آزمایش های ظرف های تکان دهنده به وسیله ی طراحی آزمایش ها با باکتری های ترموفیل

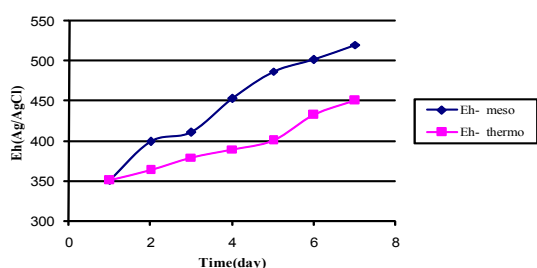
نمونه	جامد (%)	تلقیح (%)	pH	دما (°C)
۱	۱۰	۷	۱٫۵	۶۵
۲	۵	۷	۱٫۵	۶۵
۳	۵	۷	۲٫۰	۶۵
۴	۵	۷	۲٫۰	۷۵
۵	۱۰	۱۲	۱٫۵	۶۵
۶	۱۰	۱۲	۱٫۵	۷۵
۷	۱۰	۷	۲٫۰	۶۵
۸	۵	۱۲	۲٫۰	۷۵
۹	۵	۷	۱٫۵	۷۵
۱۰	۱۰	۱۲	۲٫۰	۷۵
۱۱	۵	۱۲	۱٫۵	۶۵
۱۲	۵	۱۲	۲٫۰	۶۵
۱۳	۵	۱۲	۱٫۵	۷۵
۱۴	۱۰	۱۲	۲٫۰	۶۵
۱۵	۱۰	۷	۲٫۰	۷۵
۱۶	۱۰	۷	۱٫۵	۷۵

جدول ۳ آزمایش های ظرف های تکان دهنده به وسیله ی طراحی آزمایش ها با باکتری های مزوفیل

نمونه	جامد (%)	تلقیح (%)	pH	دما (°C)
۱	۱۰	۱۲	۱٫۵	۳۰
۲	۵	۱۲	۲٫۰	۳۵
۳	۵	۷	۱٫۵	۳۰
۴	۱۰	۷	۲٫۰	۳۵
۵	۵	۱۲	۱٫۵	۳۰
۶	۱۰	۱۲	۲٫۰	۳۵
۷	۵	۷	۱٫۵	۳۵
۸	۵	۱۲	۲٫۰	۳۰
۹	۱۰	۷	۱٫۵	۳۰
۱۰	۱۰	۷	۲٫۰	۳۰
۱۱	۱۰	۱۲	۱٫۵	۳۵
۱۲	۱۰	۷	۲٫۰	۳۰
۱۳	۵	۱۲	۱٫۵	۳۵
۱۴	۱۰	۷	۱٫۵	۳۵
۱۵	۱۰	۱۲	۲٫۰	۳۰
۱۶	۵	۷	۲٫۰	۳۵



شکل ۲ تغییرات pH در راکتور بیولیچینگ به وسیلهی باکتری های ترموفیل و مزوفیل



شکل ۳ مقایسه تغییرات Eh در راکتور بیولیچینگ به وسیلهی باکتری های ترموفیل و مزوفیل

جدول ۶ میزان حذف مس، مولیبدن و آهن در تانک های تحت فروشویی به وسیلهی باکتری های مزوفیل و ترموفیل

	Fe	Mo	Cu
شرایط مزوفیل	%۵۵	<%۱	%۵۰
شرایط ترموفیل	%۸۶	<%۱	%۶۰

### نتیجه گیری

مطابق نتیجه های به دست آمده فرایند انحلال میکروبی قادر به حذف انتخابی مس است. به دنبال رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها در محیط های متفاوت، pH کاهش می یابد. مقایسه تغییرات pH در محیط های متفاوت باکتریایی (ترموفیل و مزوفیل) و شاهد (فاقد باکتری) بر اساس طراحی آزمایش ها نشان می دهد، میزان کاهش pH به وسیلهی باکتری های ترموفیل بیشتر است که حاکی از مناسب تر بودن این میکروارگانیسم ها جهت فرایند مذکور است. به دنبال رشد و فعالیت میکروارگانیسم ها، پتانسیل اکسایشی-کاهشی محیط افزایش می یابد. مطابق نتیجه های به دست آمده در این پژوهش و در پژوهش های گذشته دامنه نوسانات پتانسیل



شکل ۱ راکتور بیولیچینگ

آزمایش ها آنالیز شیمیایی مس، مولیبدن، آهن و همچنین آزمایش مینرالورژی در نظر گرفته شد.

جدول ۵ شرایط بهینه حاصل از انجام آزمایش ها در شیک فلاسک

	pH	دما (°C)	جامد (%)	تلقیح باکتریایی (%)
شرایط مزوفیل	۲	۳۵	۱۰	۱۲
شرایط ترموفیل	۱٫۵	۶۵	۱۰	۱۲

### بررسی نتیجه های حاصل از حذف مس از کنسانتره مولیبدنیت در تانک بیولیچینگ

پس از انتخاب بهترین شرایط برای حذف میکروبی مس از کنسانتره مولیبدنیت به وسیلهی باکتری های مزوفیل و ترموفیل با استفاده از روش طراحی آزمایش ها، حذف مس از کنسانتره مولیبدنیت در تانک بیولیچینگ انجام شد. شکل های ۲ و ۳ به ترتیب تغییرات pH و پتانسیل اکسایش-کاهش را در راکتور بیولیچینگ به وسیلهی باکتری های ترموفیل و مزوفیل نشان می دهد. همان طور که انتظار می رفت افزایش پتانسیل اکسایش-کاهش در مورد محیط واجد باکتری های مزوفیل بیشتر بود. جدول ۶ میزان حذف مس، مولیبدن و آهن را در تانک های تحت فروشویی میکروبی نشان می دهد.

دمای ۶۵ درجه، pH برابر با ۱٫۵، تلقیح باکتریایی ۱۲ و درصد جامد (۱۰) است. همان طور که انتظار می‌رفت روند افزایش Eh در شرایط ترموفیل کم‌تر و میزان کاهش pH در مقایسه با شرایط مزوفیل بیش‌تر می‌باشد. نکته قابل توجه اینکه میزان حذف مولیدین بسیار ناچیز بوده و در فرایند مذکور از لحاظ اقتصادی مشکلی ایجاد نمی‌کند. با توجه به نتیجه‌ها، استفاده از حذف انتخابی مس به‌وسیله‌ی میکروارگانیسم‌ها می‌تواند به‌عنوان راه‌کاری در جهت عدم استفاده از سیانید سدیم در سیستم و جلوگیری از اثرات سوء زیست محیطی در نظر گرفته شود.

## مراجع

- [۱] عسکری زمانی، محمد علی، حل کردن میکروبی کنسانتره مولیدینیت جهت بازیابی رنیم، پایان نامه جهت اخذ مدرک دکتری، دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.
- [2] Romano, P., Blazquez, M.L., Ballester, A., Gonzales, F. and Alguacil, F.J., 2001, Vol.14, No.9, Elsevier, Amsterdam, pp. 987-996.
- [3] P.Romano, FEMS microbiology letters 196, 2001, pp.71-75.
- [4] Okamoto, H., Nakayama, R., Hiroyoshi, N. and Tsun-Tsunekawa, M., 2004, J. Min. and Mater. Process. Inst. Japan, pp.120,592-599.
- [5] Schippers, A. and Sand, W., 1999, Applied and Environmental Microbiology, American Society for Microbiology, pp.319-321.
- [6] Lorele, L. Brierley, 1999, Mineral of increasing recalcitrance bacterial leaching.
- [7] Silverman, M.P. and Lundgren, D.S., 1959, Elsevier, Amsterdam, pp.642-647
- [8] Bakhtiari, F., Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors, Hydrometallurgy 90 (2008) 40-45.
- [۹] بیولیچینگ غبار الکتروفیلترهای کارخانه ذوب مس سرچشمه در سیستم پیوسته، محمد مسینایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۸۱

اکسایش- کاهش در مورد باکتری های مزوفیل ۵۲۵-۶۲۵ و درمورد باکتری‌های ترموفیل ۴۱۵-۴۵۵ است [۱]. با توجه به این که عمده مس موجود در کنسانتره مولیدینیت به‌صورت کالکوپیریت است (پتانسیل پایین‌تر برای انحلال کالکوپیریت مناسب‌تر است)، باکتری‌های ترموفیل از این جهت نسبت به باکتری‌های مزوفیل ارجحیت دارند. مطابق نتیجه‌های به‌دست آمده در آزمایش‌های ظرف‌های تکان دهنده، بالاترین میزان حذف مس به ترتیب مربوط به کشت مخلوط باکتری‌های ترموفیل با تلقیح ۱۲ درصد، درصد جامد ۱۰، دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۱٫۵ ( به میزان ۷۵ درصد) و کشت مخلوط باکتری‌های مزوفیل با تلقیح ۱۲ درصد، درصد جامد ۵، دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و pH برابر با ۲ (به میزان ۵۵ درصد) بود. نتیجه‌های به‌دست آمده حاکی از کارایی بالاتر باکتری‌های ترموفیل در زمینه حذف مس در مقایسه با باکتری‌های مزوفیل است. افزون بر این، باکتری‌های به کار رفته در این پژوهش به مرور زمان سازگار شدند به طوری که توانایی مقاومت در محیط کشت واجد مقادیر بالاتر مس و مولیدین را دارا بودند. همچنین میزان تلقیح باکتری به میزان ۱۲ درصد نتیجه‌های بهتری را از خود نشان داد. در مورد پارامتر درصد جامد، با توجه به اثر مستقیم باکتری‌های ترموفیل در حل شدن میکروبی کالکوپیریت، هرچه تعداد باکتری‌های موجود در محلول به نسبت درصد جامد کاهش یابد و یا به عبارت دیگر از درصد جامد بیشتری استفاده شود، فعالیت باکتری‌ها کاهش یافته همچنین غشا سلولی باکتری‌های ترموفیل در مقایسه با باکتری‌های مزوفیل بسیار شکننده تر بوده و در صورت استفاده از درصد جامد بیشتر سلول باکتری با آسیب جدی مواجه خواهد شد. در نتیجه میزان انحلال مس با افزایش درصد جامد (۱۰ درصد)، کاهش یافت [۱]. این در حالی است که افزایش درصد جامد در مورد باکتری‌های مزوفیل تاثیر کم‌تری در کاهش انحلال میکروبی مس دارد. نتیجه‌های حاصل از آزمایش در واکنشگاه بیولیچینگ نشان داد که میزان حذف مس از کنسانتره مولیدینیت به‌وسیله‌ی باکتری‌های مزوفیل ۵۰ درصد (دمای ۳۵ درجه، pH برابر با ۲، درصد جامد ۱۰ و تلقیح باکتریایی ۱۲ درصد) و به‌وسیله‌ی باکتری‌های ترموفیل ۶۰ درصد

## Biological removal of copper from Sarcheshmeh complex molibdenite concentrates

Zahra Manafi<sup>1</sup>, Reza Atashdehghan<sup>1</sup> and Maryam Kargar Razi<sup>\*2</sup>

1. R&D Department of hydrometallurgy of Sarcheshmeh copper mine, Sarcheshmeh, Iran

2. Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

Received February 2009, Revised May 2010, Accepted May 2010

**Abstract:** In many cases in concentrate factory of Sarcheshmeh copper co., the grade of copper in molibdenite concentrate exceeds its permissible limits. This causes economic reduction in value of product. So, with sodium cyanide addition, the copper content in concentrate is controlled. Sodium cyanide is very toxic and environmentally hazardous. In this investigation, studying the feasibility use of micro-organism ability is considered. At first after sampling of molibdenite concentrate of Sarcheshmeh Co., and chemical and mineralogical of obtained samples were under the bio-leaching process by mesophile bacteria mix culture of, (*Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*) and Thermophile (*Acidithiobacillus caldarius*, *Sulfolobus acidocaldarius*) bacteria. In this investigation, bio-leaching reactor and microbial study in shaking methods are considered. The results of microbial methods in shaking flasks, copper removal by mesophile bacteria is 55% and by thermophile bacteria is 75%.

The results in bioleaching reactor showed, the rate of copper removal from molibdenite concentrate by mesophile bacteria is 50% (temp. 35 °C, pH =2, solid % =10 and bacterial inoculation =12%) and by thermophile bacteria is 60% (temp. 65° C, pH=2, solid%=10 and bacterial inoculation=12%).

Therefore, the use of bacteria is important for copper removal from molybdenite concentrate. This approach also prevents contamination of the environment.

**Keywords:** Molibdenite; Copper removal; Sodium cyanide; Micro-organism