

ارزیابی حل شدن انتخابی رنیم در جریان حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت

محمد علی عسکری زمانی^۱، رامز وقار^{۲*}، منوچهر اولیازاده^۳، محسن صارمی^۴، احمدرضا شاهرودی^۵ و سیدعلی سیدباقری^۶
استادیار دانشکده فنی - دانشگاه یاسوج و

^۱ همکار تحقیقاتی در دانشکده مهندسی متالورژی و مواد - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران

^۲ استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران

^۳ استاد دانشکده مهندسی معدن - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران

^۴ دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران

^۵ استادیار دانشکده داروسازی - دانشگاه علوم پزشکی تهران

گارشناس ارشد امور تحقیقات و مطالعات - مجتمع مس سرچشمه

(// // //)

در این پژوهش حل کردن میکروبی^۱ کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه با گونه‌ای بومی از باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان^۲ جهت استخراج انتخابی رنیم مورد ارزیابی قرار گرفته است. پژوهش نشان داد که حل کردن رنیم بدون حل کردن کامل مولیبدن میسر نمی‌باشد. با توجه به نزدیک بودن شعاع اتمی این دو عنصر به یکدیگر، این امر می‌تواند ناشی از جانشین شدن اتم‌های رنیم بجای مولیبدن در شبکه مولیبدنیت باشد. در یک سری از آزمایش‌های دیگر دیده شد که در شرایط مطلوب و حضور باکتری، مولیبدن بصورت محلول مجدداً اکسیده شده و بصورت اکسید رسوب می‌کند. در حالی که یک چنین پدیده‌ای در مورد رنیم اتفاق نمی‌افتد. لذا از این خاصیت برای جدایش انتخابی این دو عنصر از یکدیگر استفاده شد. شرایط مطلوب برای اکسیده و رسوب مجدد مولیبدن با آزمایش انواع منابع انرژی خارجی در محیط فعالیت باکتری، دانسیته پالپ، محیط کشت^۳ باکتری، غلظت ترکیبات مختلف انجام و اثر مثبت یا منفی هر یک از پارامترها بررسی شد. نتیجه نهایی مشخص کرد که با کاربرد سولفات آهن (Fe^{2+}) بعنوان منبع انرژی خارجی برای باکتری، دانسیته پالپ کوچک (۰/۱) و محیط کشت 9K می‌توان ۷/۳٪ رنیم موجود در کنسانتره مولیبدنیت را بصورت محلول درآورد، در حالی که مقدار مولیبدن محلول ۰/۵۴٪ بود.

در این پژوهش با استفاده از پیریت بعنوان منبع انرژی خارجی در محیط کشت باکتری بومی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، باکتری تکثیر یافته قادر به تحمل یون مولیبدن تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر شد. این مقدار تقریباً سه برابر مقداری است که تاکنون برای تحمل این باکتری‌ها در منابع مختلف خارجی گزارش شده است.

میکروبی صرفاً یک تکنولوژی نویدبخش نبوده، بلکه بعنوان روشی نو و اقتصادی در استخراج برخی از فلزات و فرآوری کانه‌های خاص پذیرفته و بکار گرفته شده است. ارزیابی واحدهای صنعتی موجود در زمینه حل کردن میکروبی نشان می‌دهد که تعداد قابل توجهی از این واحدها در کشورهای در حال توسعه قرار دارند. چنین

در آغاز قرن بیست و یکم حل کردن میکروبی جایگاه ویژه‌ای در تکنولوژی استخراج فلزات یافته و روزبروز در حال توسعه است. وضعیت حال این تکنولوژی نسبت به ۲۶ سال پیش، زمانیکه اولین کنفرانس بین‌المللی در زمینه بیوهیدرومتالورژی در نیومکزیکو برگزار شد [۱]، پیشرفت قابل توجهی داشته است. امروز حل کردن

رویکردی اتفاقی نبوده بلکه به سبب دو فاکتور برجسته صورت گرفته است. اول اینکه بسیاری از این ممالک منابع معدنی قابل ملاحظه‌ای را در اختیار داشته‌اند که بالقوه درآمد چشمگیری را برای آنها دربردارد. دیگر اینکه فرآیند حل کردن میکروبی بدلیل سادگی و نیاز به سرمایه‌گذاری اندک می‌تواند بعنوان تکنولوژی مناسبی برای کشورهای در حال توسعه تلقی شود [۲].

فراوانی عنصر رنیم در پوسته زمین ۱ ppb است که ۶۰۰۰۰ بار کمتر از میزان مس موجود است [۳]. منابع عمده رنیم در دنیا را کنسانتره‌های مولیبدن، مس، سنگهای پروفیری مس و آبهای صنعتی تشکیل می‌دهند. تولید رنیم در کشورهای دارای ذخایر قابل توجه نظیر شیلی، آمریکا، کانادا، کشورهای آسیای میانه و چین صورت می‌پذیرد. کنسانتره مولیبدنیت تولیدی مجتمع مس سرچشمه از محتوای رنیم نسبتاً بالائی برخوردار بوده و در بین کنسانتره‌های تولیدی کشورهای مختلف دنیا قابل توجه است، جدول (۱).

جدول ۱: مقدار رنیم موجود در کنسانتره مولیبدنیت در دنیا بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم [۳].

Canada	
Island Copper	700-1300
HVC	200-400
Endako	<100
United States	
Pinto Valley	1500-2000
Magma San Manuel	800
Bagdad	350
Sierrita	180
Bingham Canyon	250
Climax	30
Henderson	20
Mexico	
La Caridad	570
Peru	
Cuajone	580
Toquepala	600
Chile	
Chuquicamata	300
El Salvador	600
El Teniente	400
Iran	
Sarcheshmeh	800

با توجه به تولید سالانه ۲۵۰۰ تن کنسانتره مولیبدنیت استعداد تولید بالقوه ۲۵۰۰ کیلوگرم رنیم در سال در این مجتمع وجود دارد [۴].

روش معمول استخراج رنیم عبارتست از جذب و انحلال گازهای خروجی کوره‌های تشویه کنسانتره مولیبدنیت، که در آن اکسید رنیم به شکل هپتا اکسید رنیم Re_2O_7 تصعید شده و پس از انحلال در آب بصورت یک محلول اسیدی درمی‌آید. از این محلول در مراحل بعد پس از تخلیص و تغلیظ با کاربرد رزین‌های جاذب یونی یا استخراج حلالی و سپس تبلور، رنیم بصورت نمک‌های پرنات آمونیم، پرنات پتاسیم یا سایر ترکیبات رنیم‌دار بدست می‌آید.

روش دیگر تشویه رنیم در حضور آهک است [۴، ۵]. در این روش از تصعید رنیم به شکل هپتا اکسید رنیم جلوگیری شده و رنیم در فاز جامد بصورت پرنات کلسیم و مولیبدن بصورت مولیبدات کلسیم درمی‌آید. سپس پرنات کلسیم با انحلال در آب از سایر مواد جدا می‌گردد. روش‌های دیگری از جمله حل کردن به روش الکترواکسیداسیون و حل کردن تحت فشار در محلول‌های قلیایی یا اسیدی نیز در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه‌صنعتی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، ولی تاکنون در مقیاس صنعتی به اجرا در نیامده‌اند [۶].

تحقیقات و فعالیتهای انجام گرفته در رابطه با حل کردن میکروبی مولیبدنیت اندک می‌باشد. پیش از این در مقاله‌ای ضمن معرفی محدود کارهای انجام شده در این رابطه، حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه به منظور حل کردن مولیبدن مورد ارزیابی قرار گرفت [۷]. پس از آن در کار پژوهشی مشترک با دانشگاه هوکایدو ژاپن حل شدن انتخابی رنیم در جریان حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای اولین بار در دنیا مورد ارزیابی قرار گرفت [۸]. در آن پژوهش لزوم استفاده از افزودنی‌های مجاز در حل کردن میکروبی مولیبدنیت مشخص شد. در پژوهش حاضر با هدف تحکیم و تکمیل نتایج حاصل از ارزیابی قبل، حل شدن انتخابی رنیم در جریان حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت با وجود افزودنیهای دیگر مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور کنسانتره مولیبدنیت سرچشمه با استفاده از گونه‌ای باکتری بومی جداسازی شده از معدن مس سرچشمه تحت حل کردن میکروبی قرار داده شده است. افزودن منابع انرژی دیگر نظیر گوگرد و سولفات آهن دوظرفیتی با تغییر دانسیته پالپ و یا تغییر محیط کشت^۵ همراه شده و اثر آنها نیز بر جدایش انتخابی رنیم در این

و ۱۰ میلی‌گرم $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ بوده و pH آن نیز با افزودن اسید سولفوریک غلیظ در ۲ تنظیم شده است. پس از سازگاری نسبی این سویه‌ها با کنسانتره مولیبدنیت، که با تکرار کشت آنها در محیط 9K و افزایش تدریجی مقدار مولیبدنیت در محیط کشت حاصل شده، سویه‌ها در شرایط یکسان بر روی مولیبدنیت کشت داده شده و مناسب‌ترین آنها بعنوان سویه بومی انتخاب و در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفته است.

کشت باکتری‌ها در ارلن مایرهای ۵۰۰ میلی لیتری و با استفاده از گرمخانه متحرک^۵ در دور ۱۲۰ و در دمای 35°C انجام گرفته است.

برای جداسازی باکتری از ذرات محلول و نامحلول به ویژه آهن روش گریز از مرکز در دور پایین و سپس در دور بالا مورد استفاده قرار گرفته است. برای این منظور از یک دستگاه گریز از مرکز یخچال‌دار استفاده شده است.

آزمایشات حل کردن میکروبی در ارلن مایرهای ۵۰۰ میلی لیتری و با استفاده از گرمخانه متحرک در دمای 35°C و ۱۲۰ دور بر دقیقه به اجرا درآمده است. تقریباً در تمامی موارد در ارلن مایرها مقدار کل محلول ۲۰۰ میلی لیتر بوده است. باکتری بدون آهن را به روشی که شرح داده شد تهیه که پس از غوطه‌ور کردن در محیط کشت مربوطه به ارلن‌ها تلقیح^۶ یا افزوده شده است. روش بکار رفته در تهیه و تلقیح باکتری همواره یکسان بوده و تعداد باکتری‌ها درون ارلن‌ها در آغاز کار به روش پتروف هاوسر (Petroff-Hausser) [۹] شمارش شده و همواره بالغ بر $10^7 \times 5$ سل بر میلی لیتر بوده است. محیط‌های کشت و گوگرد قبل از مصرف تحت فشار بخار استریل شده‌اند. سولفات آهن دوظرفیتی نیز پس از انحلال در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ نرمال در غلظت بالا با عبور از فیلتر بیولوژیک استریل و استفاده شده است. در برخی از آزمایشات محیط کشت Norris بجای محیط 9K بکار رفته است. ترکیب شیمیایی این محیط در یک لیتر آب مقطر بصورت ۰/۲ گرم K_2HPO_4 ، ۰/۲ گرم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و ۰/۲ گرم $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ بوده و pH آن نیز با افزودن اسید سولفوریک غلیظ در ۲ تنظیم شده است [۱۰].

پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفته است. به منظور ارائه و تحلیل مناسب‌تر نتایج، یافته‌های حاصل از این پژوهش در کنار بخشی از یافته‌های قبل آورده شده و بطور خاص نرخ انحلال مولیبدن و رنیم و همچنین شرایط لازم برای افزایش انحلال مولیبدنیت از نظر وجود همزمان آهن دوظرفیتی و پتانسیل بالا در محیط حل کردن میکروبی مورد توجه و بررسی قرار گرفته است.

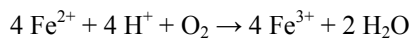
ماده مورد نظر در این پژوهش کنسانتره مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه بوده که ترکیب شیمیایی آن بصورت ۴۵/۸۳ درصد وزنی مولیبدن، ۳۷/۶۱ درصد گوگرد، ۰/۷۹ درصد رنیم، ۰/۸۳ درصد مس و ۱/۲ درصد آهن می‌باشد. آنالیز از طریق XRD و SEM-EDX، ترکیب مینرالوژیک آن را مولیبدنیت (MoS_2) و کالکوپیریت (CuFeS_2) نشان داده است و از نظر دانه بندی بالغ بر ۹۵ درصد از ذرات آن در اندازه کمتر از ۷۰ میکرومتر بوده است.

در برخی از آزمایشات نیز بعنوان منبع انرژی اضافی مورد استفاده قرار گرفته است. پیریت مصرفی از طریق معدن یاناهارا در ژاپن با دانه‌بندی کمتر از ۵۳ میکرومتر تهیه شده که ترکیب شیمیایی آن بصورت ۴۵/۸ درصد وزنی آهن، ۵۲/۳ درصد گوگرد، ۰/۲۱ درصد مس و ۰/۲۲ درصد روی بوده است.

در تمامی موارد مواد و محلول‌های شیمیایی با درجه خلوص بالا و محلول‌های استاندارد ساخت شرکت‌های Wako، Sigma-Aldrich و Merck مورد استفاده قرار گرفته است.

در ابتدا با هدف جداسازی گونه‌های بومی از انواع باکتریهای تیوباسیلوس فرواکسیدان، نمونه‌هایی از پسابهای معدنی و پسابهای اطراف کارخانه مولیبدنیت مجتمع مس سرچشمه تهیه و در محیط کشت 9K [۸] حاوی ۴۴/۲ گرم سولفات آهن دوظرفیتی ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) قرار کشت داده شد. ترکیب شیمیایی این محیط در یک لیتر آب مقطر بصورت ۰/۵ گرم K_2HPO_4 ، ۳ گرم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، ۰/۱ گرم KCl ، ۰/۵ گرم $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

میکروبی کنسانتره مولیبدنیت با باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای این منظور محیط کشت را 9K، دانسیته پالپ را پنج درصد در نظر گرفته و برای تلقیح از باکتری کشت شده در محیط کشت بدون آهن استفاده شده است. منحنی‌های تغییرات pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا در محلول (ORP) بر حسب زمان در شرایط فوق در شکل (۱) و منحنی‌های تغییرات مقدار رنیم، مولیبدن و آهن در محلول بر حسب زمان در شکل (۲) نشان داده شده است. تغییرات پتانسیل اکسیداسیون-احیا در محلول معیار مناسبی برای پیگیری روند فعالیت باکترهای اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان می باشد. چرا که این باکتری‌ها طبق معادله (۱) با اکسید کردن آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی و بر اساس معادله (۲) پتانسیل را افزایش می‌دهند [۱۱].



(۱)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

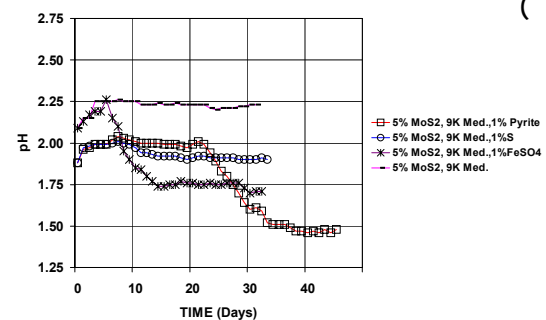
(۲)

در این رابطه E° ، پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد برای واکنش اکسایش آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی، R ثابت گازها، T دمای مطلق، F ثابت فارادی، $[\text{Fe}^{3+}]$ و $[\text{Fe}^{2+}]$ بترتیب غلظت‌های آهن سه ظرفیتی و دو ظرفیتی در محلول می‌باشند. در رابطه (۲) مقدار آهن کل موجود در محلول در تعیین پتانسیل نقشی نداشته و مقادیر بسیار اندک آن نیز برای ایجاد این پتانسیل کافی بنظر می‌رسد (اگر چه سرعت تولید آهن سه ظرفیتی و سرعت مصرف آن در جریان انحلال می‌تواند نقش بسزایی در ایجاد این پتانسیل داشته باشد).

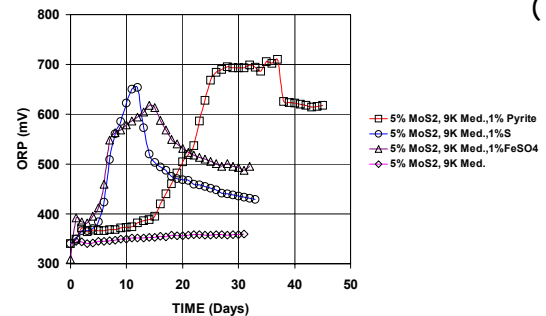
بدون افزودن منابع انرژی دیگر به محیط کشت تغییرات چشمگیری در نحوه تغییرات پتانسیل الکتروشیمیایی، مقدار رنیم و مولیبدن در محلول ملاحظه نمی‌شود شکل‌های (۱-ب)، (۲-الف و ب). با توجه به تغییرات ناچیز پتانسیل در شرایطی که از سایر منابع انرژی استفاده نشده بنظر می‌رسد که باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در شرایط مذکور قادر به فعالیت بر روی این کنسانتره مولیبدنیت نبوده و حل شدن بسیار محدود رنیم، مولیبدن و آهن بصورت میکروبی نبوده است. در این

آزمایش‌ها در یک دوره ۳۰ الی ۵۰ روزه بسته به شرایط آزمایش و نیاز به اجرا درآمده و تغییرات پتانسیل اکسیداسیون-احیا^۱ در محلول (ORP) و تغییرات pH بطور روزانه، مقدار مولیبدن، رنیم و آهن در محلول به تناوب اندازه‌گیری و ثبت شده است. به هنگام بحث در هر مورد نتایج همراه با ذکر شرایط آورده شده است. تغییرات پتانسیل نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و آنالیز شیمیایی محلول به روش ICP-AES اندازه‌گیری شده است. برای آنالیز شیمیایی در هر نوبت یک میلی لیتر از محلول را برداشته، با اسید نیتریک ۱ نرمال به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده و پس از عبور از صافی بیولوژیک در ظروف استریل نگهداری و حداکثر ظرف مدت ۲۴ ساعت تحت آنالیز دستگاهی قرار داده شده است. کسر محلول درون ارلن‌ها بدلیل نمونه برداری با محیط کشت تازه جایگزین شده و جبران تبخیر نیز هر چهار روز یک بار با افزودن آب مقطر انجام گرفته است.

()



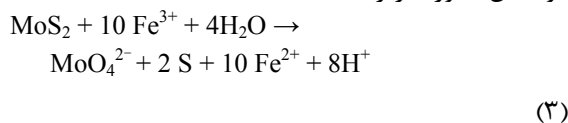
()



شکل ۱: مقایسه تغییرات روزانه (الف) pH و (ب) پتانسیل اکسیداسیون-احیا (ORP) در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای منابع انرژی مختلف.

تأثیر افزودن منابع انرژی اضافی با افزودن سولفات آهن دو ظرفیتی، گوگرد یا پیریت در فرآیند حل کردن

مصرف یون آهن سه ظرفیتی در جریان حل شدن سایر عناصر، خصوصاً مولیبدن، باشد، شکل (۱-ب) و شکل (۲-ج). برای مثال، مصرف آن در واکنش انحلال سولفید مولیبدن بصورت زیر است [۱۲]:

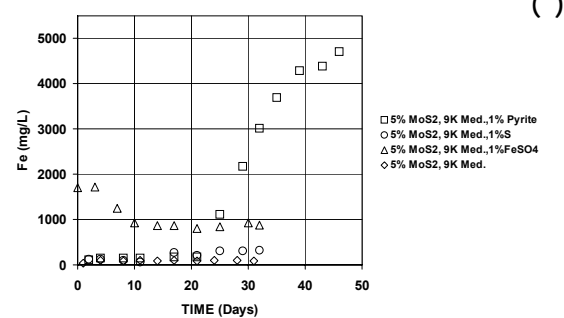
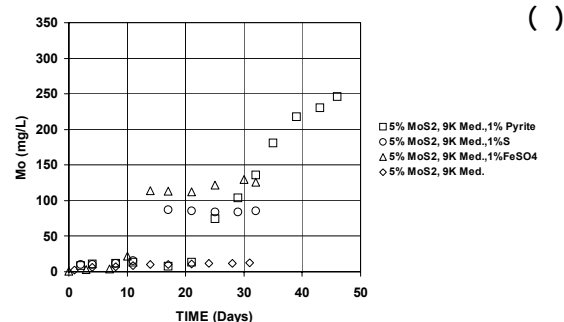
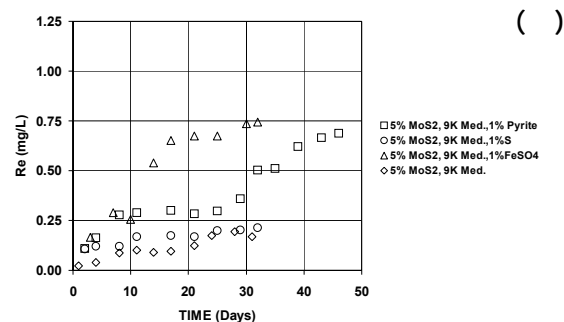


با افزودن سولفات آهن، حضور فعال یون آهن سه ظرفیتی و افزایش پتانسیل به بیش از ۵۵۰ میلی ولت بعد از روز هشتم نرخ انحلال مولیبدن نیز افزایش چشمگیری داشته است، شکل (۲-ب). براین اساس می توان فرضیه انجام حل شدن میکروبی مولیبدنیت به شیوه غیرمستقیم را تایید کرد [۱۳، ۱۴]. پس برای آغاز حل شدن مولیبدنیت در فرآیند حل کردن میکروبی حضور آهن و افزایش پتانسیل تا مقداری بیش از ۵۵۰ میلی ولت الزامی بنظر می رسد.

با افزودن گوگرد pH در مقایسه با شرایط بدون آن نه تنها افزایشی نیافته، بلکه اندکی نیز کاهش یافته است، شکل (۱-الف). این امر بیانگر آن است که باکتری مذکور قادر به استفاده از گوگرد بعنوان منبع انرژی بوده و با حضور فعال باکتری علاوه برافزایش نسبی مقدار انحلال آهن از مولیبدنیت، اکسایش آهن دوظرفیتی به سه ظرفیتی نیز بخوبی صورت گرفته که خود منجر به افزایش پتانسیل تا سطحی بالاتر از شرایط افزودن سولفات آهن شده است، شکل (۱-ب). در این حالت نیز مجدداً ملاحظه می شود که با افزایش پتانسیل به بالاتر از ۵۵۰ میلی ولت نرخ انحلال مولیبدن افزایش یافته، لیکن بدلیل غلظت کمتر آهن سه ظرفیتی نرخ انحلال مولیبدن قدری پایین تر از شرایط افزودن سولفات آهن است، شکل (۲-ب). به این ترتیب نه تنها افزایش پتانسیل بلکه غلظت نسبتاً بالای آهن دوظرفیتی در حل شدن میکروبی مولیبدنیت الزامی به نظر می رسد.

پیریت در مقایسه با سولفات آهن و گوگرد منجر به تاخیر در افزایش پتانسیل و انحلال مولیبدنیت شده است، شکل (۱-ب) و شکل (۲-ب). البته این رویداد را می توان به عدم سازگاری باکتری بومی با پیریت معدن یاناهارا نسبت داد. پتانسیل از روز پانزدهم به بعد افزایش یافته و بعد از روز بیست و دوم به بالاتر از ۵۵۰ میلی ولت رسیده است. پس از آن انحلال مولیبدنیت سریعاً افزایش یافته و با حل

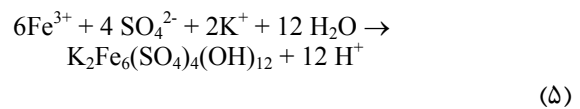
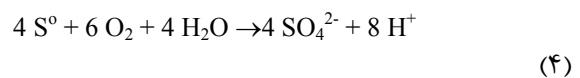
شرایط نتایج با نتایجی که قبلاً در مقاله ای دیگر [۷] برای حل کردن شیمیایی داده شده تقریباً یکسان بوده است.



شکل ۲: مقایسه تغییرات مقدار (الف) رنیم (Re)، (ب) مولیبدن (Mo) و (ج) آهن (Fe) محلول بر حسب روز در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای منابع انرژی مختلف.

با افزودن سولفات آهن دوظرفیتی به محیط کشت، پتانسیل تا روز هشتم با نرخ بیشتر و تا روز پانزدهم با نرخ کمتر افزایش یافته و سپس بتدریج کاهش یافته است، شکل (۱-ب). پس می توان نتیجه گرفت که با حضور سولفات آهن باکتری رشد و تکثیر قابل ملاحظه ای یافته و با اکسید کردن آهن دوظرفیتی منجر به افزایش پتانسیل شده است. کاهش مقدار آهن در محلول در این ایام نیز با رسوب آهن سه ظرفیتی به صورت هیدروکسید، ژاروزیت یا ترکیبات دیگر با سایر عناصر در همین راستا رخ داده است، شکل (۲-ج). کاهش پتانسیل و عدم نزول مقدار آهن در محلول بعد از روز پانزدهم می تواند به منزله

شدن پیریت و حضور فعال تر آهن در محلول، افزایش پتانسیل تا حدود ۷۰۰ میلی ولت نیز ادامه یافته است. در پتانسیل ۷۰۰ میلی ولت اگر چه انحلال آهن و مولیبدن ادامه داشته ولی پتانسیل بیش از این افزایش نیافته و بنظر می‌رسد که در یک فاصله زمانی تولید آهن سه ظرفیتی با نرخ رسوب آن و نرخ تولید آهن دوظرفیتی به تعادل رسیده است. در ادامه با کاهش pH، کاهش مواد غذایی و ازدیاد مواد مضر تولید شده توسط باکتری‌ها از فعالیت آنها کاسته شده و در پتانسیل حدود ۶۱۰ میلی ولت مجدداً این تعادل برقرار شده است. کاهش pH در این فرآیند ناشی از سه واکنش متوالی می‌باشد. در واکنش اول گوگرد آزاد شده در حضور اکسیژن و فعالیت باکتری به اسید تبدیل شده است، واکنش (۴). در واکنش دوم اسید تولید شده مصرف و در حضور اکسیژن توسط باکتری سولفات آهن دوظرفیتی به سولفات آهن سه‌ظرفیتی تبدیل شده، واکنش (۱)، و در واکنش سوم سولفات آهن سه‌ظرفیتی در شرایط مناسب طبق رابطه (۵) هیدرولیز و تشکیل ژاروزیت بفرمول $K_2SO_4, Fe_2(SO_4)_3, 4Fe(OH)_3$ داده است [۱۱].



شرایط مناسب برای تشکیل ژاروزیت عبارتند از:

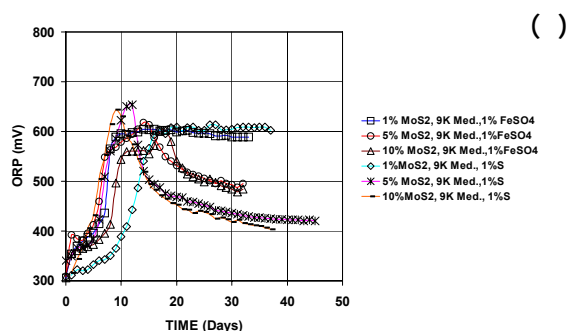
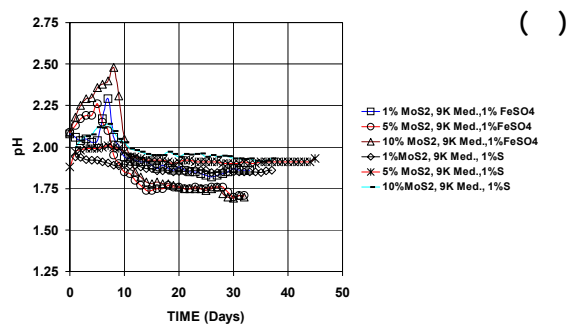
- حضور یون‌های عناصر یک‌ظرفیتی (K, Na) و غیره).
- دما، غلظت و pH مناسب.

در دو واکنش اول (تشکیل اسید) و دوم (تبدیل سولفات دوظرفیتی آهن به سولفات سه‌ظرفیتی) باکتری نقش مستقیم داشته و در واکنش سوم که یک واکنش شیمیایی می‌باشد (تشکیل ژاروزیت)، باکتری نقش غیر مستقیم دارد (محصولات حاصل از فعالیت باکتری باعث انجام واکنش شیمیایی در شرایط مناسب شده است). بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که عامل اصلی کاهش pH، واکنش هیدرولیز و تشکیل ژاروزیت می‌باشد که باعث آزاد شدن مقدار زیادی اسید شده است و اکسایش گوگرد توسط باکتری و تشکیل اسید، بعلت مصرف اسید نقش قابل توجهی ندارد. در هیچیک از مقالات منتشر شده در خصوص حل کردن میکروبی مولیبدنیت با باکتری اسیدی

تیوباسیلوس فرواکسیدان مقدار مولیبدن محلول بیش از ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش نشده است [۷، ۱۲، ۱۵-۱۷]. در کار حاضر مقدار مولیبدن محلول در شرایطی که پیریت نیز به محیط کشت افزوده شده به بالاتر از ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رسیده و در این شرایط همچنان میکروارگانیزم بومی حضوری فعال داشته است.

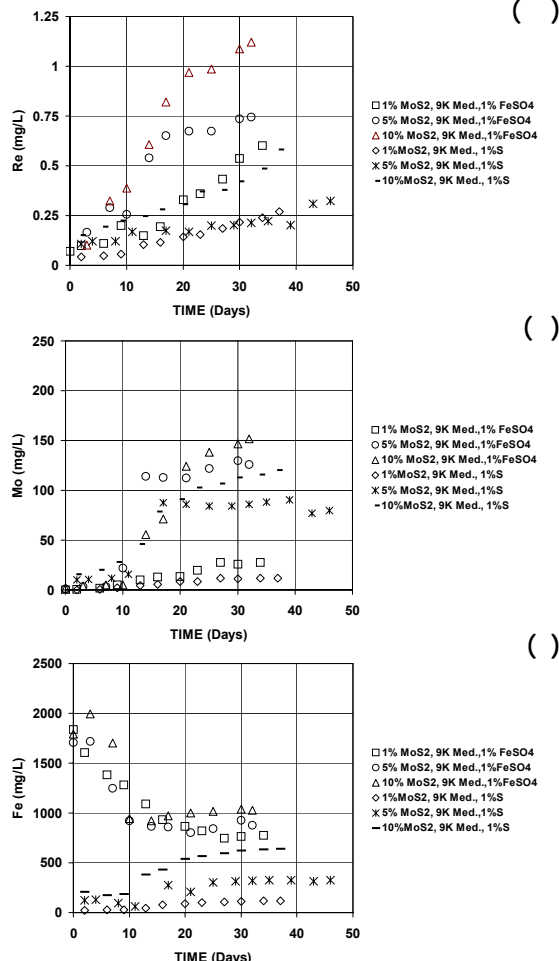
در خصوص رنیم به نظر می‌رسد که انحلال آن با حل شدن مولیبدنیت رابطه مستقیم داشته باشد، شکل (۲-الف). در انتها این ارتباط با دقت بیشتری مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تغییر دانسیته پالپ، اعم از کاهش یا افزایش آن، در جهت افزایش بازدهی یا انحلال در فرآیندهای حل کردن یا حل کردن میکروبی از اهمیت بسزایی برخوردار است. لذا بررسی اثر دانسیته پالپ بر انحلال میکروبی مولیبدنیت نیز در دستور کار قرار گرفته و برای این منظور علاوه بر آزمایش‌هایی که در دانسیته پالپ ۵٪ اجرا شده، آزمایش‌هایی نیز در دانسیته پالپ یک و ۱۰ درصد و در دو حالت، با افزودن سولفات آهن دوظرفیتی یا گوگرد، انجام شده است.



شکل ۳: مقایسه تغییرات روزانه (الف) pH و (ب) پتانسیل اکسیداسیون- احیا (ORP) در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای دانسیته پالپ‌های ۱، ۵ و ۱۰ درصد. با افزودن سولفات آهن یا گوگرد.

مذکور بدون توجه به امکان رسوب مجدد مولیبدن یا رنیم در محلول محاسبه شده‌اند. با کاهش دانسیته پالپ تا یک درصد جدایش انتخابی رنیم در این فرآیند آشکارتر شده است. به نظر می‌رسد که تداوم فعالیت باکتری در دانسیته پالپ یک درصد در شرایطی که مقدار مولیبدن در محلول، احتمالاً با رسوب مجدد آن، همواره کمتر از ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده اثر بسزایی در این جدایش انتخابی داشته است. در دانسیته پالپ ۵ و ۱۰ درصد در شرایطی که به محیط گوگرد نیز افزوده شده، انتظار بر این بوده که با شروع فعالیت باکتری‌ها و انحلال آهن موجود در مولیبدنیت دامنه فعالیت آنها بر آهن حل شده افزایش یافته و پتانسیل مجدداً افزایش یابد. ولی در این شرایط نیز مقدار مولیبدن محلول بالغ بر ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر شده است. در نتیجه با مسمومیت محیط، فعالیت باکتری‌ها



شکل ۴: مقایسه تغییرات مقدار (الف) رنیم (Re)، (ب) مولیبدن (Mo) و (ج) آهن (Fe) محلول بر حسب روز در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای دانسیته پالپ‌های ۱، ۵ و ۱۰ درصد با افزودن سولفات آهن یا گوگرد.

منحنی‌های تغییرات pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا در محلول (ORP) بر حسب زمان و در شرایط مذکور در شکل (۳) و منحنی‌های تغییرات مقدار رنیم، مولیبدن و آهن در محلول بر حسب زمان در شکل (۴) نشان داده شده است.

با توجه به تغییرات pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا در شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) ملاحظه می‌شود که رشد و فعالیت این میکروارگانیسم بر روی مولیبدنیت و در حضور آهن دوظرفیتی تا دانسیته پالپ ۱۰ درصد نیز میسر بوده است، به عبارت دیگر با افزایش دانسیته پالپ تا ۱۰ درصد فعالیت باکتری متوقف نشده است.

کاهش بیشتر pH در دانسیته پنج و ۱۰ درصد با حضور سولفات آهن یا پیریت را می‌توان به انحلال بیشتر سولفیدهای آهن موجود در مولیبدنیت یا پیریت که از یک سو منجر به تولید اسید بیشتر و از سوی دیگر منجر به افزایش یون H^+ با رسوب مقدار بیشتری از آهن طبق واکنش (۵) می‌شود نسبت داد. تغییرات پتانسیل در حضور سولفات آهن نشان می‌دهد که در دانسیته پالپ یک درصد فعالیت باکتری برای مدت قابل توجهی ادامه داشته، ولی در دانسیته پنج و ۱۰ درصد پس از یک ماکزیمم طی روزهای چهاردهم تا بیستم به یک باره تقلیل یافته است. دلیل این امر را می‌توان به افزایش ناگهانی مقدار مولیبدن در محلول در دانسیته پنج و ۱۰ درصد که منجر به مسمومیت محیط برای رشد و فعالیت باکتری می‌شود، نسبت داد.

با افزایش دانسیته پالپ از یک تا ۱۰ درصد اگرچه مقدار رنیم و مولیبدن در محلول به اتفاق افزایش یافته، شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب)، ولی چنانچه درصد انحلال آن دو مقایسه شود، نتیجه جالب توجه است. در شرایطی که سولفات آهن اضافه شده، درصد رنیم و مولیبدن استخراج یا محلول شده در دانسیته پالپ ۱۰ درصد به ترتیب ۱/۴۱ و ۰/۳۱ درصد، در دانسیته پنج درصد به ترتیب ۱/۸۶ و ۰/۵۳ درصد و در دانسیته یک درصد به ترتیب ۷/۳ و ۰/۵۴ درصد بوده است. در شرایطی که بجای سولفات آهن گوگرد به محیط کشت افزوده شده، درصد رنیم و مولیبدن استخراج یا محلول شده در دانسیته پالپ ۱۰ درصد به ترتیب ۰/۶۲ و ۰/۲۳ درصد، در دانسیته پنج درصد به ترتیب ۰/۷۸ و ۰/۳۲ درصد و در دانسیته یک درصد به ترتیب ۳/۰۳ و ۰/۲۴ درصد بوده است. اعداد

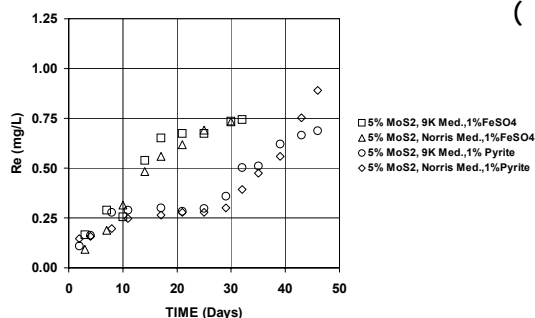
تقلیل یافته و پتانسیل نیز با مصرف یون آهن سه ظرفیتی برای انحلال مولیبدنیت کاهش یافته است. لذا جدایش انتخابی رنیم در این شرایط نیز رخ نداده است. در این رابطه در انتها بیشتر بحث خواهد شد.

Norris 9K

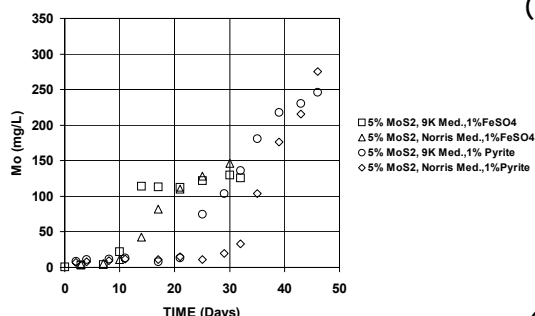
اثر محیط کشت با تغییر محیط کشت از 9K به Norris در دانسیته پالپ پنج درصد مورد بررسی قرار گرفته است. این ارزیابی در دو حالت، یکی با افزودن یک درصد سولفات آهن دوظرفیتی و دیگری با افزودن یک درصد پیریت بعنوان منبع انرژی اضافی، انجام گرفته و نتایج ضمن مقایسه با یکدیگر، با شرایط مشابه در محیط کشت 9K نیز مقایسه شده است. منحنی‌های تغییرات pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا در محلول (ORP) بر حسب زمان و در شرایط مذکور در شکل (۵) و منحنی‌های تغییرات مقدار رنیم، مولیدن و آهن در محلول بر حسب زمان در شکل (۶) نشان داده شده است.

تشخیص است. این تاخیر در شرایطی که پیریت به محیط افزوده شده چشم گیرتر است، که احتمالاً عدم سازگاری باکتری بومی با پیریت معدن یاناهارا در این تاخیر بی تاثیر نبوده است. این تاخیر در نحوه حل شدن عناصر رنیم، مولیدن و آهن نیز کم و بیش مشهود است، منحنی های شکل (۶). در خصوص انحلال رنیم و مولیدن بدون در نظر گرفتن تاخیر در شروع فعالیت باکتری، نتایج تقریباً با نتایج حاصل از حل کردن میکروبی در محیط کشت 9K مشابه بوده است. صرف نظر از این تاخیر، با کاربرد محیط کشت Norris در فرآیندهای حل کردن میکروبی می توان هزینه مواد مصرفی در عملیات را کاهش داد. شایان ذکر است که تعداد و مقدار مواد شیمیایی مصرفی برای تهیه محیط کشت Norris در مقایسه با 9K کمتر است.

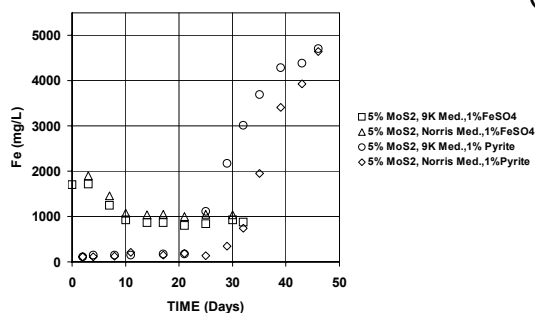
()



()

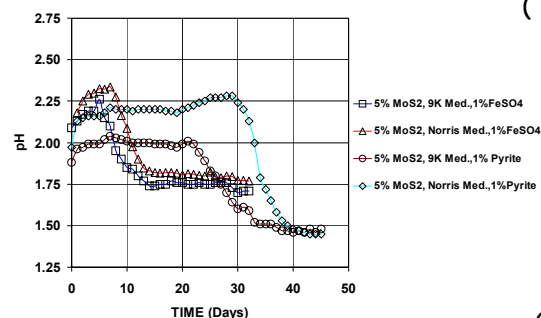


()

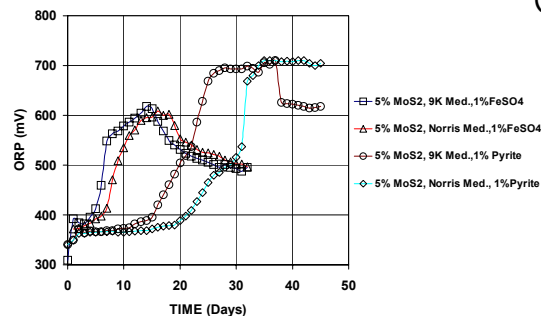


شکل ۶: مقایسه تغییرات مقدار (الف) رنیم (Re)، (ب) مولیدن (Mo) و (ج) آهن (Fe) محلول بر حسب روز در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مولیبدنیت برای محیط‌های کشت 9K و Norris با افزودن سولفات آهن یا پیریت.

()



()



شکل ۵: مقایسه تغییرات روزانه (الف) pH و (ب) پتانسیل اکسیداسیون-احیا (ORP) در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت برای محیط‌های کشت 9K و Norris با افزودن سولفات آهن یا پیریت.

با توجه به تغییرات pH و پتانسیل اکسیداسیون-احیا در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) با تغییر محیط کشت از 9K به Norris تاخیری در آغاز فرآیند حل کردن میکروبی قابل

یک هفته بالغ بر ۲۰ درصد از مولیبدن محلول رسوب نموده است. با اکسایش آهن دوظرفیتی توسط باکتری‌ها، رسوب آهن نیز بدلیل افزایش آهن سه‌ظرفیتی در محلول رخ داده است. به این ترتیب رسوب مولیبدن در این فرآیندها اجتناب ناپذیر به نظر می‌رسد. نظیر همین آزمایش برای رنیم نیز به اجرا درآمده که در آن رسوب رنیم رخ نداده است.

در شرایطی که دانسیته پالپ یک درصد بوده در مقایسه با دانسیته ۵ و ۱۰ درصد، همواره مقدار مولیبدن محلول کمتر از حدوداً ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. به نظر می‌رسد که مولیبدن حل شده در این فرآیند در شرایط مذکور و در مدت آزمایش با رسوب مجدد از محیط خارج شده و همواره محیط نسبتاً سالم‌تری برای فعالیت باکتری‌ها فراهم کرده است. لذا فعالیت باکتری‌ها ادامه یافته، پتانسیل نسبتاً بالا و حضور فعال آهن سه‌ظرفیتی تداوم داشته و به این ترتیب تلفیق مناسبی بین انحلال مولیبدن و رسوب مجدد مولیبدن از محلول رخ داده که منجر به جدایش ظاهراً انتخابی رنیم شده است.

حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت مجتمع

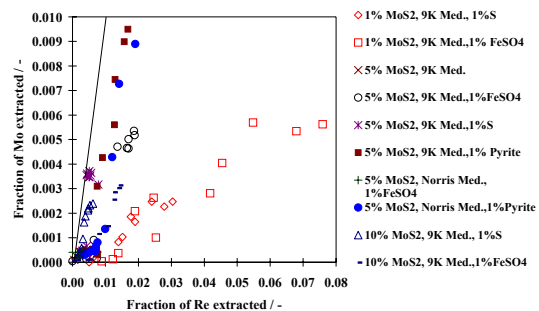
مس سرچشمه به روش ظروف لرزان^۱ با گونه‌ای بومی از باکتری‌های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان انجام شده و تاثیر چند عامل برمقدار انحلال مولیبدن و رنیم مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان به شرح زیر برشمرد:

(۱) نرخ انحلال مولیبدن و رنیم در این فرآیند در شرایطی که مولیبدنیت بعنوان تنها منبع انرژی موجود در محیط کشت بکار رفته بسیار اندک بوده است.

(۲) افزودن سایر منابع انرژی نظیر سولفات آهن، گوگرد یا پیریت در این فرآیند الزامی بوده و این اقدام منجر به افزایش رشد و فعالیت باکتری و در نتیجه انحلال و اکسایش آهن شده است که به نوبه خود باعث افزایش انحلال مولیبدن و رنیم شده است.

(۳) برای افزایش انحلال مولیبدنیت در فرآیند حل کردن میکروبی توسط باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان نه تنها افزایش پتانسیل بلکه غلظت نسبتاً بالای آهن دوظرفیتی نیز الزامی بوده است.

شعاع اتمی رنیم و مولیبدن بسیار نزدیک هم است. لذا رنیم می‌تواند در شبکه مولیبدنیت جانشین مولیبدن شود [۶]. در اینصورت انتظار می‌رود که حل شدن رنیم موجود در مولیبدنیت بطور کامل با حل شدن مولیبدن آن در ارتباط مستقیم باشد. در شکل (۷) ارتباط بین کسر حل شده رنیم و کسر حل شده مولیبدن در فرآیند حل کردن میکروبی مولیبدنیت و تحت شرایطی که در این پژوهش مورد آزمایش قرار گرفته، در یک نمودار جمع‌آوری شده است. خط پر در نمودار مذکور بیانگر رابطه یک به یک (۱:۱) بین کسر حل شده رنیم و کسر حل شده مولیبدن است. مشاهده می‌شود که بجز نتایج مربوط به دانسیته پالپ یک درصد، کلیه نتایج دیگر در سمت راست و نزدیک این خط قرار دارند. این نتایج حضور رنیم بصورت محلول در شبکه رنیم را تایید می‌کند. ولی نتایج مربوط به دانسیته پالپ ۱٪ در شرایطی که سولفات آهن یا گوگرد نیز به محیط کشت افزوده شده کاملاً دور از این خط و در سمت راست آن قرار دارند. این نتیجه بیانگر آن است که در این شرایط جدایش انتخابی رنیم بخوبی صورت گرفته است، که می‌تواند ناشی از رسوب مجدد مولیبدن در محلول باشد.



شکل ۷: ارتباط بین کسر استخراج شده رنیم (Re) با کسر استخراج شده مولیبدن (Mo) در حل کردن میکروبی کنسانتره مولیبدنیت، در شرایط مختلف آزمایش شده.

برای ارزیابی امکان رسوب مولیبدن در فرآیند حل کردن میکروبی در شرایطی مشابه آزمایش دیگری به اجرا درآمده است. در آن آزمایش در محیط کشت 9K به همراه یک درصد سولفات آهن، تا مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مولیبدن نیز بصورت محلول افزوده و پس از تلفیق باکتری در گرمخانه متحرک قرار داده شده است. پس از گذشت

مکانیزم انحلال به شیوه غیر مستقیم توسط یون آهن سه ظرفیتی را تایید می کنند.

تعدادی از آزمایش های انجام شده در این پژوهش با بهره گیری از امکانات و تجهیزات موجود در آزمایشگاه های مربوط به بخش فرآوری مواد معدنی و تجدیدپذیری منابع در دانشگاه هویکایدو ژاپن، که تحت سرپرستی جناب آقای پروفسور تونیکاوا اداره می شود، به اجرا در آمده است. لذا نویسندگان لازم می دانند که در این خصوص از دانشگاه هویکایدو و بالاخص جناب آقای پروفسور تونیکاوا تشکر و قدردانی نمایند. مؤلفین از دانشکده مهندسی متالورژی و مواد پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران وامور تحقیقات و مطالعات مجتمع مس سرچشمه نیز بدلیل پشتیبانی مالی این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایند

(۴) گونه بومی از باکتری های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان قادر بوده در محیطی که حاوی بالغ بر ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر مولیبدن بوده در حضور پیریت رشد و فعالیت کند. این مقدار تقریباً سه برابر حدی است که تاکنون برای این نوع باکتری در منابع اعلام شده است.

(۵) با کاهش دانسیته پالپ تا یک درصد، بدلیل تلفیق مناسب بین انحلال و رسوب مجدد مولیبدن، جدایش انتخابی رنیم رخ داده است.

(۶) فرآیند حل کردن میکروبی مولیبدنیت در محیط کشت Norris در مقایسه با 9K اندکی با تاخیر همراه بوده ولی مقدار انحلال مولیبدن و رنیم تقریباً مشابه بوده است.

اگر چه بررسی مکانیزم انحلال مولیبدنیت در حل کردن میکروبی از اهداف این پژوهش نبوده، ولی نتایج حاصل

- 1 - Murr, L. E., Torma, A. E. and Brierley, J. A. (1978). *Metallurgical applications of the bacterial leaching and related microbiological phenomena*. Academic Press, New York, USA.
- 2 - Acevedo, F. (2002). "Present and future of bioleaching in developing countries." *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 5, No. 2, PP.196-199.
- 3 - Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy*. Vol. 3. Wiley-VCH.
- 4 - Shariat, M. H. and Hasani, M. (1997). "Rhenium recovery from sarcheshmeh molybdenite concentrate." *The First Iranian Conference on Metallurgy of Non-Ferrous Metals, Sarcheshmeh, Iran* (in Persian).
- 5 - Sutulov, A. (1976). *Molybdenum and rhenium recovery from porphyry coppers*. University of Concepcion, Concepcion, Chile.
- 6 - Gupta, C. K. (1992). *Extractive metallurgy of molybdenum*. CRC Press.
- 7 - Vaghar, R., Oliazadeh, M., Saremi, M., A.R. Shahverdi, A. R., Askari, M. A. and Seiedbagheri, S. A. (2004). "Bioleaching of sarcheshmeh molybdenite concentrate." *Journal of faculty of Engineering, University of Tehran*, Vol. 38, No. 4, 573-580 (in Persian).
- 8 - Askari Zamani, M. A., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Vaghar, R. and Oliazadeh, M. (2005). *Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium, Hydrometallurgy*, Vol. 80, No. 1, Elsevier, Amsterdam, PP.23-31.
- 9 - 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." *FEMS Microbiology Letters*, No. 77, PP.642.
- 10 - Petroff-Hausser, <http://www.hausserscientific.com/petroffhausserdirect.htm>.

-
- 11- Norris P. R. and Kelly, D. P. (1978). "Dissolution of a pyrite by pure and mixed cultures of some acidophilic bacteria." *FEMS Microbiology Letters*, No. 4, Elsevier, Amsterdam, PP.143-146.
- 12 - Vaghar, R., Oliazadeh, M. and Vaghar, M. A. (2001) *Microbial Technology in Metallurgy*, Iran Mines & Industries University (in Persian).
- 13 - Kelley, B.C. (1986). "Biological contributions to mineral cycling in nature with reference to molybdenum." *Polyhedron*, Vol. 5, PP.597-606.
- 14 - Schippers, A. and Sand, W. (1999). "Bacterial leaching of metal sulfide proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfide and sulfur." *Applied and Environmental Microbiology*, *American Society for Microbiology*, No. 65, PP.319-321.
- 15 - Tributsch, H. (2001). "Direct versus indirect bioleaching." *Hydrometallurgy* Vol. 59, No. 2-3, Elsevier, Amsterdam, PP.177-185.
- 16 - Bryner, L. C. and Anderson, R. (1957). "Microorganisms in leaching of sulfide minerals." *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 49, No. 10, PP.1721-1724.
- 17 - Tuovinen, O. H., Niemela, S. I. and Gyllenberg, H. G. (1971). "Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals." *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 37, PP.489-496.
- 18 - 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.

1 - Bioleaching

2 - *Acidithiobacillus ferrooxidans*

3 - Culture medium

4 - Biooxidation

5 - Shaker incubator

6 - Inoculation

7 - Oxidation reduction potential (ORP)

8 - Shaking flasks
