



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

## بیوهیدرومتالورژی: انتخابی برتر در اقتصاد و تکنولوژی

سیده محمد موسوی<sup>۱</sup>، سهیلا یغمایی<sup>۲</sup>، سید ابوالفضل حسینی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

۲. عضو هیات علمی دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

*Mousavi@mehr.sharif.edu*

### چکیده

آنچه که در پیش رو دارید مروری بر روشهای بازیافت فلزات (به ویژه مس و طلا) با استفاده از فرایندهای میکروبی، موسوم به روشهای بیوهیدرومتالورژی و بررسی وضعیت کنونی و آینده بازیافت بیولوژیکی فلزات می باشد. از آن جایی که استخراج فلزات باروشهایی چون پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی علاوه بر داشتن هزینه های بالا در بسیاری از مواقع موجب آلودگی فراوان در محیط زیست می گردد باید جایگزینی مناسب برای این روشها پیدا نمود. اخیرا کشورهای نظیر شیلی، کانادا، آمریکا، استرالیا، غنا و آفریقای جنوبی که دارای منابع غنی از مس و طلا هستند درصدد استفاده از میکروارگانیسمها به منظور استخراج فلزات برآمده اند. با استفاده از این فناوری مخصوصا در مورد فلزات کم عیار، علاوه بر کاهش هزینه که اقتصادی بودن فرآیند را توجیه می کند، به کاهش آلودگی محیط زیست نیز کمک می شود. به طور کلی به دو صورت می توان فلزات را با روشهای بیولوژیکی بازیافت نمود: ۱- استخراج با استفاده از بیوراکتور، ۲- استخراج از توده کانی (بیوهیپ). در ادامه، خلاصه ای از عملیات اجرایی در هر دو روش به همراه اطلاعات تجاری بعضی از واحدهای در حال فعالیت آورده

... .

**کلمات کلیدی:** بیوهیدرومتالورژی، بازیافت بیولوژیکی، مس و طلا، بیوراکتور، بیوهیپ، کاهش آلودگی

## مقدمه

منظور از بیولیچینگ، استفاده از میکروارگانیسم ها برای استخراج فلزات از سنگ های معدنی حاوی آهن و یا سولفید و کانسارته های مواد معدنی می باشد. آهن و سولفید به وسیله میکروبوها اکسید شده، تبدیل به آهن سه ظرفیتی و اسید سولفوریک می شوند و این مواد شیمیایی سولفیدهای نامحلول فلزاتی مانند مس، نیکل و روی را به سولفاتهای محلول آن فلزات تبدیل می کنند که به آسانی می توان آنها را از محلول جدانمود [۱]. هر چند طلا نسبت به فعالیتهای میکروبی خنثی می باشد، میکروبوها در باز یافت طلا از بعضی از انواع معین کانیها، مورد استفاده واقع می شوند، زیرا وقتی میکروبوها سنگهای معدنی را اکسید می کنند ساختمان آنها را باز نموده، بنابراین به مواد شیمیایی حل کننده طلا مانند سیانید اجازه نفوذ به داخل سنگ معدن را می دهند [۲]. توانایی بشر در استفاده از ویژگی میکروارگانیسم ها در تجزیه رسوبات مواد معدنی گوناگون به قرن اول قبل از میلاد برمی گردد. اگرچه قرن هاست که از میکروبوها جهت باز یافت فلزات استفاده می شود، در سالهای اخیر به صورت صنعت روبه رشدی درآمده است [۳ و ۴]. دلایل متعددی برای این امر وجود دارد [۵].

فرآیند های میکروبی مزیت های اقتصادی آشکاری در باز یافت فلزات از رسوبات معدنی با عیار پائین داشته اند. فرآیند های استخراج میکروبی فلزات نسبت به فرآیندهای فیزیکی - شیمیایی در این زمینه، علاوه بر ایجاد آلودگیهای کمتر در محیط زیست، نسبت به فرآیندهای برشته کردن و ذوب کردن به انرژی کمتری نیاز داشته و منجر به تولید  $SO_2$  و گازهای مضر دیگر نمی شوند. به علاوه باقیمانده های معدن و فاضلابهای تولید شده از فرآیندهای فیزیکی - شیمیایی در معرض باران و هوا، به صورت بیولوژیکی استخراج شده و تولید اسید ناخواسته و آلودگی فلزی می کنند. در حالی که مواد باقیمانده از عملیات بیولیچینگ از نظر شیمیایی فعالیت کمتری داشته و به دلیل اینکه قبلا تحت عملیات میکروبی قرار گرفته اند، منجر به فعالیتهای بیولوژیکی کمتری خواهند شد [۶].

## میکروارگانیسم های تجزیه کننده سنگهای معدنی

مهمترین میکروارگانیسم های تجزیه کننده سنگهای معدنی شیمیولیتوتروفهای اکسید کننده سولفور و آهن می باشند که با تثبیت  $CO_2$  از اتمسفر، به صورت اتوتروفی رشد می کنند. میکروارگانیسم های اکسید کننده سنگهای معدنی در میزان رشد و تثبیت  $CO_2$  یکسان نیستند و بعضی از آنها وقتی با هوای غنی شده از  $CO_2$  (هوای دارای ۵-۵٪ درصد حجمی  $CO_2$ ) تامین شوند بهتر رشد خواهند کرد [۷ و ۸]. برخلاف اکثر ارگانیسم های اتوتروفیک که انرژی مورد نیاز خود را از نور خورشید به دست می آورند، شیمیولیتوتروفها انرژی مورد نیاز خود را با استفاده از آهن سه ظرفیتی یا ترکیبات معدنی احیا شده سولفور (که بعضی میکروارگانیسم ها از هر دو منبع استفاده می کنند) به عنوان دهنده الکترون و با استفاه از اکسیژن، به عنوان پذیرنده الکترون، به دست می آورند. به دلیل اینکه در طول اکسیداسیون سولفور معدنی، اسید سولفوریک تولید می شود، این ارگانیسم ها در محیط هایی با  $pH$  پائین رشد می کنند [۹].

اکثر فرآیندهای بیوکسیداسیون مواد معدنی در  $pH$  بین ۱/۴ و ۱/۶ عمل می کنند. در  $pH$  پائین آهن سه ظرفیتی به صورت محلول است و خیلی از ارگانیسم های اکسید کننده سولفور از آهن سه ظرفیتی به جای

اکسیژن، به عنوان پذیرنده الکترون، استفاده می کنند. این توانایی در مورد هیپ راکتورهای هوادهی نشده که در آنها اکسیژن نمی تواند تا انتهای هیپ نفوذ کند، کفایت می کند. احتیاجات نسبتا کم میکروارگانسیم ها به مواد غذایی توسط آبیاری هیپ یا هوادهی سوسپانسیون مواد معدنی شامل سولفور و یا آهن درآب، تامین می شود. برای اطمینان از این امر که کمبودی در نیتروژن، فسفات و پتاسیم رخ ندهد می توان مقادیر کمی کودهای معدنی نیز اضافه نمود. میکروارگانسیم هایی که در محیط های غنی از مواد معدنی رشد می کنند، قادر به تحمل مقادیر زیادی از یونهای فلزی می باشند [۱۰].

در فرآیندهای بیوکسیداسیون مواد معدنی که در  $40^{\circ}\text{C}$  یا کمتر انجام می شود، مهمترین میکروارگانسیم ها، باکتری های گرم منفی می باشند. این میکروارگانسیم ها شامل تیوباسیلوس فرواکسیدانس که اکسید کننده سولفور هستند و لپتواسپرلیوم فرواکسیدانس و لپتواسپرلیوم فریفیلوم که اکسید کننده آهن هستند، می باشند [۱۱-۱۵]. در فرآیندهای تانک همزده، غلظت حالت پایدار آهن سه ظرفیتی، معمولا بالاست و به نظر می رسد که تحت این شرایط *T. ferrooxidans* اهمیت کمتری نسبت به *L. ferrooxidans* و *T. thiooxidans* یا *T. caldus* داشته باشد [۱۶]. مطالعه بر روی میکروارگانسیم هایی که در درجه حرارت  $50^{\circ}\text{C}$  در بیولیچینگ شرکت می کنند، کمتر گزارش شده است. به هر حال این باور وجود دارد که میکروارگانسیم هایی از قبیل *T. caldus*، *Leptospirillum spp* و باکتری های متعلق به دسته گرم مثبت شامل *Sulfobacillus* و *Acidimicrobium* در این فرآیند شرکت کنند [۷].

## راهکارهایی برای بازیافت فلزات

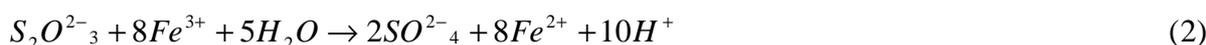
سولفید های فلزاتی همچون روی، مس، نیکل و کبالت، تقریبا در آب نامحلولند. اما سولفاتهای این فلزات به آسانی در آب حل می شوند. وقتی که سولفید فلزی به سولفاتش اکسید می شود، فلز وارد محلول می شود و در نهایت می توان آن را از محلول استخراج کرد [۱]. درک ما از مکانیسم انحلال فلز این است که این فرآیند اساسا شیمیایی می باشد، هر چند اتصال میکروبهها به سنگ معدن می تواند انحلال را افزایش دهد [۱۷ و ۱۸]. حمله شیمیایی به سنگ معدن توسط ترکیبی از آهن سه ظرفیتی و اسید (پروتونها) صورت می پذیرد، در حالیکه نقش میکروارگانسیم ها تولید آهن سه ظرفیتی و اسید می باشد. این راهکار برای بازیافت فلز به عنوان بیولیچینگ شناخته شده است زیرا در این فرآیند، فلز انحلال می یابد.

دومین راهکار، اساسا برای بازیافت طلا از سنگهای معدنی و کنسانتره های آرسنوپیریت که خیلی سرسخت می باشند به کار می رود. طلا نسبت به حمله آهن سه ظرفیتی و اسید، خنثی می باشد و به وسیله مواد شیمیایی که سیانید معمولترین آنها است انحلال می یابد [۲]. طلا در ماتریس سنگ معدن به ظرافت توزیع شده است، به طوریکه حتی بعد از آسیاب شدن سنگ معدن به ذرات ریز، کمتر از ۵۰٪ طلای موجود در آن تحت تأثیر سیانید بازیافت می شود. در این راهکار، هدف، استفاده از بیواکسیداسیون برای تجزیه ماتریس سنگ معدن و دستیابی به طلای موجود در آن می باشد [۱۹]. این فرآیند پیش تصفیه، دسترسی بیشتر سیانید به طلا را در طول فرآیند بعدی استخراج ممکن ساخته و باعث استخراج بیش از ۹۵٪ طلا می شود. با توجه به اینکه طلا در طول این فرآیند بیولوژیکی انحلال نمی یابد، اصطلاح بیولیچینگ مناسب

نمی باشد و به همین دلیل این راهکار به عنوان بیواکسیداسیون شناخته شده است. فاکتورهای زیادی بر روی تجزیه میکروبی سنگ معدن تأثیر می گذارند که از جمله آنها می توان به نوع سنگ معدنی که باید مورد عملیات واقع شود، دمایی که در آن فرآیند اجرا می شود و نوع راکتوری که مورد استفاده قرار می گیرد اشاره کرد.

### تأثیر نوع سنگ معدن

واکنش انحلال سنگ معدن برای همه سولفیدهای فلزی یکسان نمی باشد. مشاهده شده است که اکسیداسیون سولفیدهای مختلف فلزی از طریق واسطه های مختلف، پیش می رود [۲۰]. مکانیسم تیوسولفات برای اکسیداسیون سولفیدهای فلزی نامحلول در اسید، مانند پیریت ( $FeS_2$ )، مولیبدنیت ( $MoS_2$ ) و یا تنگستنیت ( $WS_2$ ) و مکانیسم پلی سولفید، برای سولفیدهای فلزی محلول در اسید، مانند اسفالریت ( $ZnS$ )، کالکوپیریت ( $CuFeS_2$ ) و یا گالن ( $PbS$ ) ارائه شده است. در مکانیسم تیوسولفات، انحلال از طریق حمله آهن سه ظرفیتی به سولفیدهای فلزی نامحلول در اسید صورت می پذیرد، که تیوسولفات واسطه اصلی و سولفات محصول نهایی می باشد. اگر به عنوان مثال اکسیداسیون پیریت را در نظر بگیریم، واکنشهایی که توسط اسکیرز و ساندر [۲۰] ارائه شده، عبارتند از:



در مورد مکانیسم پلی سولفید، انحلال سولفیدی فلزی محلول در اسید، توسط حمله آهن سه ظرفیتی به همراه پروتونها صورت می پذیرد، که عنصر سولفور به عنوان واسطه اصلی می باشد. این عنصر نسبتاً پایدار می باشد اما قادر است توسط میکروبهای اکسید کننده سولفور به سولفات اکسید شود (معادلات ۳ تا ۵).



آهن دوظرفیتی تولید شده در طول انحلال فلز و بیولیچینگ توسط ارگانسیم های اکسید کننده آهن، به آهن سه ظرفیتی اکسید می شود (معادله ۶).



بنابراین نقش میکروارگانسیم ها در انحلال سولفیدهای فلزی، تامین اسید سولفوریک برای حمله پروتون و نگه داشتن آهن در وضعیت سه ظرفیتی برای حمله اکسید کننده به سنگهای معدنی می باشد.

دما از مطالب بیان شده این نکته بر می آید که تجزیه سنگهای معدنی یک فرایند شیمیایی است و نقش میکروارگانسیم ها تولید آهن سه ظرفیتی و محلولهای اسیدی می باشد. مطالعات سینتیکی نشان می دهد، به عنوان یک قانون کلی، سرعت واکنش شیمیایی با  $10^\circ C$  افزایش دما تقریباً دو برابر می شود. اگر چه سرعت تجزیه بعضی از سنگهای معدنی در  $40^\circ C$  یا  $50^\circ C$  به اندازه کافی سریع می باشد، در مورد سنگهای معدنی دیگر مانند کالکوپیریت، برای اینکه فرآیند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد، دمای بالاتر از  $70^\circ C$  مورد نیاز

است [۲۱]. افزایش دما قادر است بازده تولید مس را بهبود بخشد، زیرا مقدار سولفور و بقیه محصولات اکسیداسیون که سطح سنگ معدن را پوشش می دهند، کاهش می یابد. همانطور که انتظار می رود با تغییرات دمایی، انواع مختلفی از میکروارگانیسم ها در فرآیند تجزیه سنگ معدن شرکت می کنند.

## فرآیند های تجارتي بیولیچینگ

فرآیند های تجزیه بیولوژیکی سنگهای معدنی، به دو دسته گسترده تقسیم بندی می شوند؛ در یک مورد کنسانتره یا سنگ معدن، به صورت هیپ یا دامپ بر روی هم انباشته شده و پیوسته آبیاری می شود و یا اینکه آسیاب شده سپس به صورت سوسپانسیون در یک تانک همزده قرار می گیرد و با قدرت هوادهی می شود.

## راکتورهای همزده

فرآیند فروشویی باکتریایی برای سنگ های خرد شده و ریز رami توان در مخازن همزده همراه با هوادهی انجام داد. این فرآیند زمانی مورد استفاده قرار می گیرد که ارزش فلز، پاسخگوی هزینه های مربوط به نصب، راه اندازی و اجرایی باشد. این روش برای فلزاتی نظیر طلا، نقره، کبالت، اورانیوم، نیکل، مولیبدن و یا قلع کاربرد دارد و در بعضی موارد نیز برای بازیابی مس استفاده شده است.

کلاً از دو نوع راکتور برای این منظور استفاده می شود، در یک مورد همزدگی به صورت مکانیکی انجام می شود و در مورد دوم از هوادهی برای همزدگی استفاده می شود. در راکتورهای نوع دوم هوا از پایین ترین نقطه بخش مخروطی شکل راکتور وارد می شود و در محفظه میانی لجن ها را بالا می برد، باید به این نکته توجه داشته باشیم که در راکتور نمی توان از نسبت های بالای جامد به واحد حجم راکتور استفاده کرد، زیرا نسبتهای بالا باعث افزایش نقاط مرده می شود که در این نقاط همزدگی و هوادهی به خوبی انجام نمی شود. در راکتور نوع اول که همزدگی به صورت مکانیکی انجام می شود، می توان هرکدام از سیستم های همزدن و هوادهی را مجزا بهینه سازی کرد. همزدگی در فرآیند فروشویی باکتریایی حائز اهمیت می باشد.

این همزدگی باید پاسخگوی مواردی چون پخش کامل و همگن ذرات معدنی، پخش مناسب حباب های هوا در راکتور، جدا کردن ذرات معدنی چسبیده به سطح، انتقال حرارت مناسب جهت ثابت نگه داشتن دمای فرآیند، پخش مناسب و همگن مواد غذایی در راکتور و نهایتاً جداکردن محصولات واکنش از روی سطح سنگ برای افزایش کارایی فرآیند باشد.

هوادهی نیز در این فرآیند با اهمیت می باشد. هوادهی باید پاسخگوی تأمین اکسیژن و دی اکسید کربن برای رشد و تکثیر باکتری باشد. غلظت اکسیژن محلول باید از حد  $2 \text{ ppm}$  بالاتر نگه داشته شود تا از عدم کاهش نرخ اکسیداسیون به خاطر نبودن اکسیژن اطمینان حاصل کرد. میزان هوای مورد نیاز برحسب زمان را می

توان از روی مقدار سولفید واکنش داده برحسب زمان محاسبه کرد. این عدد مقدار تئوری هوای مورد نیاز می باشد که می توان با اعمال ضرایب مربوط به بازدهی سیستم هوادهی و انتقال آن، میزان واقعی هوای مورد نیاز را بدست آورد.

البته بدست آوردن میزان تئوری و ضرایب تجربی با توجه به پیچیدگی سنگ معدن و حضور انواع سولفیدها همراه با خطا می باشد. یکی دیگر از متغیرهای مهم در این فرایند، کنترل دما می باشد. با توجه به گرمازا بودن واکنش فروشویی باکتریایی می توان از یک سیستم انتقال حرارت برای کاهش دمای محیط واکنش استفاده کرد. استفاده از برج های مرطوب خنک کننده برای این منظور در مناطقی که دارای دمای بالای محیط و رطوبت بالا و کمبود آب می باشند، مشکل است. همچنین استفاده از این سیستم در مکان هایی که دارای آب سنگین و املاح قابل رسوب می باشد، نیز مشکل ساز خواهد بود. حرارت به وجود آمده در این فرایند، ناشی از فرایند فروشویی باکتریایی و واکنش های شیمیایی حاصل می باشد.

فرایند اکسیداسیون سولفیدهای فلزی، گرمازا می باشد و همچنین افزایش اسید سولفوریک برای تنظیم  $pH$  نیز واکنشی گرمازا است. به علاوه، سایش های مکانیکی باعث ایجاد حرارت در سیستم می شود.

راه های خروج حرارت از سیستم نیز شامل انتقال حرارت از دیوارها و تبخیر آب در حین هوادهی می باشد. یکی از شرطهای اصلی در عملیات راکتورهای تانک همزده این است که مقدار جامداتی (چگالی توده) که می توانند به صورت معلق باقی بمانند، به حدود ۲۰٪ محدود شود. در چگالیهای توده بیشتر از ۲۰٪، مشکلات فیزیکی و میکروبی اتفاق می افتد. زیرا با بالا بودن چگالی توده، هم مایع غلیظ شده و انتقال گاز به صورت کارآمد صورت نمی پذیرد و هم نیروی برشی تحمیل شده از پرده ها، باعث آسیب رساندن فیزیکی به سلولهای میکروبی می شود [۲۲]. این محدودیت در غلظت جامدات و بالا بودن قابل ملاحظه هزینه های سرمایه گذاری و اجرایی راکتورهای همزده نسبت به هیپ راکتورها، دلیل اصلی محدود شدن استفاده از راکتورهای همزده به کنسانتره های معدنی و کانیهای ارزشمند است. استفاده از این روش برای سنگ های معدنی با ارزش و یا کنسانتره آنها برای بازیابی فلزاتی نظیر طلا، نیکل و یا ترکیب طلا و مس رایج می باشد [۲۳].

## وضعیت کنونی فرآیندهای راکتور تانک همزده

فرآیندهای تجاری بیواکسیداسیون سنگهای معدنی که در آنها از تانکهای همزده به عنوان راکتور استفاده می شود، در جدول ۱ لیست شده اند.

جدول ۱- تانک راکتورهای استفاده شده در فرآیند بیواکسیداسیون [۶]

موقعیت	کنسانتره مصرفی	شرکت طراح	حجم کل راکتور (متر مکعب)	میزان تولید روزانه (تن)	سال برپایی واحد	واحد
Barberton, SA	pyrite, 28% arsenopyrite, 10%	GFL/Biomin Technologies SA	440	14	1986	Fairview BIOX
		GFL/Biomin Technologies SA	1075	35	1991	Expansion 1
		GFL/Biomin Technologies SA	1415	55	1999	Expansion 2
Leonora, Western Australia	pyrite, 28% arsenopyrite, 18%	GFL/Biomin Technologies SA	980	40	1991	Harbour Lights BIOX
Brazil	pyrite, 16% arsenopyrite, 38% pyrrhotite, 46%	GFL/Biomin Technologies SA	580	150	1991	Sao Bento BIOX
		GFL/Biomin Technologies SA	1160	300	1994	Expansion 1
		GFL/Biomin Technologies SA	1487	300	1998	Expansion 2
Western Australia	pyrite, 37% arsenopyrite, 22%	GFL/Biomin Technologies SA	2820	115	1993	Wiluna BIOX
		GFL/Biomin Technologies SA	4230	154	1996	Expansion 1
Western Australia	pyrite, 43% arsenopyrite, 5% pyrite, 6.5%	BacTech	3000	120	1994	Youanmi
Omuasi, Ghana	arsenopyrite, 17% pyrrhotite, 14%	GFL/Biomin Technologies SA	16200	720	1994	Ashanti- Sansu BIOX
		GFL/Biomin Technologies SA	21600	960	1995	Expansion 1
San Mateo, Peru	pyrite, 35% arsenopyrite, 57%	GFL/Biomin Technologies SA	1570	60	1998	Tamboraque BIOX
Kasese, Uganda	pyrite, 80%	BRGM/Signet/ KCCL	6750	240	1998	KCCL
	pyrite, 48-59% arsenopyrite, 7- 12%	Mintek- BacTech	2310	68	1999	Beaconsfield
Shandong Province, China		Mintek- BacTech	4050	100	2001	Laizhou

اکثر واحد های تجاری موجود به همراه واحدهای در حال برپایی که در جدول ۲ نام آنها ذکر شده است از باکتریهای مزوفیل و باکتریهای نسبتا گرما دوست، به ترتیب دردمای متوسط  $40^{\circ}\text{C}$  و  $50^{\circ}\text{C}$  استفاده می کنند.

جدول ۲- تانک راکتورهایی که در آینده جهت بیواکسیداسیون از آنها استفاده خواهد شد [۶]

فلز اصلی	موقعیت	کنسانتره مصرفی	کارفرما	حجم کل راکتور (متر مکعب)	میزان تولید روزانه (تن)	پروژه
Au	Uzbekistan	pyrite, 46% arsenopyrite, 3%	GFL/Biomin Technologies SA	23400	1158	Amantaytau BIOX
Au	Victoria, Australia	pyrite, 26% arsenopyrite, 18%	GFL/Biomin Technologies SA	3185	126	Perseverance BIOX
Au	Greece	pyrite, 52% arsenopyrite, 28%	GFL/Biomin Technologies SA	14160	713	TVX BIOX
Au	Uzbekistan	pyrite, 45% arsenopyrite, 11%	GFL/Biomin Technologies SA	43800	2163	Kokpatas BIOX
Cu	Chuquicamata , China	pyrite, 33% enargite, 23.7% chalcocite, 12% chalcopyrite, 10% covellite, 10%	BHP Billiton	8226	238	Alliance Copper Ltd BioCOP Prototype Plant

### پیشرفتهای جدید در فرآیند های تانک همزده

سرعت مطلوب بیواکسیداسیون سنگهای معدنی مثل پیریت، آرسنوپیریت ( $FeAsS$ )، آسفالریت، کولیت ( $CuS$ ) و کالکوسیت ( $Cu_2S$ ) دردمای  $40-50^{\circ}\text{C}$  به دست می آید. اگرچه افزایش درجه حرارت باعث افزایش انحلال فلز می شود ولی این افزایش سرعت در برابر هزینه های اضافی که راکتورهای دما بالا ایجاد می کنند مقرون به صرفه نیست. به هر حال سنگهای معدنی همچون کالکوپیریت و انارجیت  $Cu_3AsS_4$  به دلیل اینکه در برابر لیچینگ در دمای  $40-50^{\circ}\text{C}$  مقاوم هستند و دماهای حدود  $75-80^{\circ}\text{C}$  احتیاج است دارای جایگاهی متفاوت می باشند [۲۴]. در این دماهای بالا مشکلات زیادی اتفاق می افتد که در دماهای حدود  $50^{\circ}\text{C}$  و کمتر، شاهد این اتفاقات نیستیم. به عنوان مثال، حلالیت هوا کم شده و به تبع آن گاز اکسیژن کاهش می یابد، سرعت تبخیر بالایی رود و برای ساختن راکتورها به موادخالص نیاز خواهد بود، (درجات ویژه ای از فولاد ضدزنگ و سرامیک) به طوری که بتواند خوردگی، درجه حرارت بالا و محیط اسیدی را تحمل کند. با وجود این اکسیداسیون مواد معدنی در دمای بالا با موفقیت توسط *BHB Billiton* در آفریقای جنوبی انجام شده است [۲۵].



## فناوری هیپ راکتور

در یک هیپ راکتور طراحی شده مناسب، سنگ معدنی روی یک پایه غیرقابل نفوذ انباشته می شود و به سیستم توزیع مناسب خوراک و سیستم جمع آوری، تجهیز می شود. محلول جداسازی اسیدی به داخل سنگ معدن خرد شده نفوذ می کند و میکروبهای در حال رشد در هیپ، آهن سه ظرفیتی و اسید تولید می کنند که منجر به انحلال فلز می شود. هوادهی در اینگونه فرآیندها می تواند به صورت فعال یا غیرفعال باشد. در صورتی که هوا از طریق لوله های نصب شده در کف راکتور به داخل هیپ دمیده شود هوادهی، فعال است. محلول غنی شده از فلز که از هیپ تخلیه می شود، جمع آوری شده و برای بازیافت فلز به واحدهای دیگر فرستاده می شود [۲۶].

برای انجام فرآیند روی کانیهای با عیار پائین، هیپ راکتورها نسبت به راکتورهای تانک همزده مناسبتر می باشند، زیرا هیپ راکتورها در ساخت و عملیات راهبری از راکتورهای تانک همزده ارزان تر هستند، هر چند این راکتورها از لحاظ هوادهی و کنترل کردن دارای مشکلات بیشتری می باشند. شرایط داخل راکتورهای همزده به خاطر هوادهی،  $pH$ ، دما، غلظت مواد مغذی و سرعت رشد میکروبی ثابت، در سراسر راکتور همگن می باشد. در هیپ راکتورها، تغییر  $pH$  در مقیاس بزرگ و کوچک رخ می دهد. سنگهای معدن معمولاً مخلوطی از کانی و باطله هستند. بیواکسیداسیون کانیها تولید اسید می کند در حالی که اکثر مواد باطله (کوارتز، میکا، کلریت، پتاسیم و کلسیم فلدسپار) مصرف کننده اسید می باشند. بنابراین در عمل، نگره داشتن  $pH$  محلول در محدوده ۲/۲-۱/۸ مشکل می باشد و ممکن است  $pH$  تا بیشتر از ۲/۵ بالا رود، آهن سه ظرفیتی ته نشین شده روی کانی را بپوشاند و در نتیجه سرعت انحلال فلز کاهش یابد. همچنین تامین مواد غذایی کافی در هیپ راکتورها پیچیده می باشد. مهمترین ماده غذایی آمونیوم می باشد، ولی در جاهایی که  $pH$  خیلی بالاست اضافه کردن یون مثبت یک ظرفیتی آمونیوم، باعث تشکیل رسوب جاروسیت شده که باعث حذف آهن سه ظرفیتی از محلول می شود و سطوح کانی نیز می پوشاند. رافینیت (محلول جداسازی که فلز از آن جدا شده و دوباره وارد چرخه می شود) به صورت پیوسته روی هیپ ریخته می شود. از تشکیل تدریجی یونهای بازدارنده همچون آمونیوم و سولفات باید جلوگیری شود. هیپ راکتورها از لحاظ تلقیح نسبت به راکتورهای تانک همزده دارای مشکلات بیشتری می باشند. میکروبهای مختلف، ایزوترمهای جذب سطحی متفاوتی را نشان می دهند و این ممکن است باعث توزیع نابرابر گونه های میکروبی اولیه در داخل هیپ شود. در آخر به دلیل تغییرپذیری میکروبی که در طول آبیاری هیپ رخ می دهد، توزیع جمعیت میکروبی همگون تر خواهد شد. به هر حال تلقیح محتاطانه در ضمن ایجاد هیپ، باعث کاهش تنوع و سرعت بخشیدن به فرآیند می شود. هنگام ساخت هیپ، مواد ریز با استفاده از اسید به قطعات بزرگ تبدیل شده و انباشته می شوند و ماده تلقیح میکروبی می تواند در این مرحله اضافه شود [۲۷]. یکی از معایب این مرحله این است که اگر مقدار اسید استفاده شده در طول انباشتگی خیلی زیاد باشد، می تواند باعث کاهش رشد سلولی شود. این در حالی است که مشکل توزیع یکنواختی میکروبی در فرآیندهای تانک همزده وجود ندارد. حتی در هیپ راکتورهایی که با دقت طراحی شده اند، بزرگتر شدن اندازه ذرات، هوادهی ناموثر و کاهش کنترل فرآیند، باعث کاهش بازده در آنها نسبت به راکتورهای تانک همزده می شود و در نتیجه فرآیند استخراج بیولوژیکی به جای رخ دادن در چند روز، چند ماه به طول می انجامد.

## وضعیت کنونی فناوری هیپ لیچینگ

تعداد قابل ملاحظه ای از فرآیندهای هیپ لیچینگ جهت بازیافت فلزات در حال انجام می باشند. هیپ لیچینگ اساساً برای تصفیه سنگهای معدن مس استفاده شده است (جدول ۳). یکی از مثالهای عالی در مورد فرآیند بیوهیپ لیچینگ، استخراج مس از طریق این فرآیند در *Quebrada Blanca* در شیلی شمالی می باشد [۲۶]. این واحد در ارتفاع ۴۴۰۰ متری در *Altiplano* واقع شده است. در *Quebrada Blanca* روزانه ۱۷۳۰۰ تن سنگ معدن سولفیدی به اندازه ۶ میلی متر خرد شده سپس با اسید سولفوریک و آب داغ روی هم انباشته می شوند و به صورت تپه هایی با ارتفاع ۶/۵-۶ متر در می آیند. فعالیت باکتریایی با هوادهی توسط آرایشی از خطوط هوا که در پائین توده قرار گرفته اند همراه با فنهای فشار پائین آسان شده است. *Quebrada Blanca* نشان دهنده سیر تکاملی بیوهیدرومتالوژی در صنعت معدن است.

به هر حال تکنولوژی هیپ می تواند در پیش تصفیه کانیهای حاوی طلا قبل از بازیافت طلا توسط سیانید نیز مورد استفاده واقع شود [۲۸].

در حال حاضر در جهان هفت واحد بیواکسیداسیون پیش تصفیه کنسانتره طلای سولفیدی دیرگداز وجود دارد (جدول ۴) [۲۸]. در این واحدها راکتورهای تانک همزده بزرگ که در آنها هوادهی به صورت کامل انجام می گیرد جهت بیواکسیداسیون پیریت و آرسنوپیریت که دارای مقادیری طلا هستند به کار می رود. کارخانه *Youanmi* اخیراً به دلیل قیمت پائین طلا و هزینه های بالای راهبری معدن و کارگران بسته شد. به هر حال در این واحد از باکتریهای گرمادوست معتدل از قبیل *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* استفاده می شد و بیواکسیداسیون در دمایی بین  $45-55^{\circ}\text{C}$  انجام می گرفت [۲۹]. شش واحد دیگر از کشت مختلط تیوباسیلیوس ولپتواسپرلیوم استفاده می کنند و محدوده دمای فرآیند  $40-45^{\circ}\text{C}$  می باشد [۳۰]. بیواکسیداسیون پیش تصفیه سنگهای عیار پائین و دیرگداز طلا را می توان همانند آنچه که برای بیولیچینگ مس به کار می رود اجرا نمود. این فرآیند هم اکنون در حال انجام است. به هر حال *New mont Gold* ثابت کرد که هیپ بیواکسیداسیون در مقیاس بزرگ عملی است و اکنون در حال ساخت واحد تجاری می باشد. توسعه فناوری هیپ لیچینگ بیشتر از لحاظ مهندسی قابل ملاحظه می باشد تا از لحاظ میکروبیولوژی و پیشرفتهای در این زمینه اساساً به اصلاح روشهای اسید سازی، جریان محلول و محتوای حرارتی مربوط می شود. بیشتر پیشرفت در هیپ لیچینگ مربوط به تحقیق در زمینه مدل کردن توزیع مایع لیچینگ، نفوذ اکسیژن و کنترل حرارت می باشد [۳۱-۳۳]. به علاوه مقدار زیادی تحقیقات عملی ثبت نشده توسط شرکتهایی همچون *New mont Mining*، *Phelips Dodge*، *BHP Billiton*، *TOP- Titan*، *Rio Tinto* اجرا شده است.

## پیشرفت های جدید در فرآیند هیپ لیچینگ

همانند فناوری تانک همزده، افزایش دمای هیپ، سرعت انحلال شیمیایی را بهبود می بخشد و برای سنگ های معدنی که کند- واکنش هستند، پتانسیلی را ایجاد می کند. افزایش دما در هیپ به وسیله اصلاح رژیمهای هوادهی، بر پایه پیش بینی های مدل و با استفاده از عایق امکان پذیر می باشد.

اولین واحد تجاری بیولیچینگ کبالت اخیرا دایر شده است. BRGM فرآیند بیولیچینگ جهت بازیافت کبالت را برای Kasese Cobalt در اوگاندا به صورت تجاری در آورده است. کنسانتره پیریت با ۱/۳۷٪ کبالت از Kilembe Mine تولید می شود و از ۳۰ سال پیش بر روی هم انباشته شده است. این توده انباشته دارای ۱/۱ میلیون تن پیریت ۸۰٪ است. در این واحد، بیولیچینگ در بزرگترین راکتورهای تانک همزده با تلقیح باکتریهای مزوفیل که اکسید کننده آهن هستند صورت می گیرد. سه راکتور اولیه با حجم ۱۳۵۰ متر مکعب و تنها یک راکتور ثانویه جهت بیولیچینگ ۲۴۱ تن کنسانتره در روز با چگالی توده ای ۲۰٪ مورد استفاده قرار می گیرند. بازیافت کبالت ۹۲٪ گزارش شده است. واحد بازیافت کبالت شامل تجهیزاتی جهت حذف آهن و جداسازی مس و روی به دست آمده در طول فرآیند می باشد [۲۲ و ۳۴]. هوادهی منجر به افزایش فعالیت میکروبی و در نتیجه افزایش انرژی آزاد شده از واکنش گرمایی اکسیداسیون سولفور می شود. بهینه سازی هوادهی بسیار مهم می باشد. برای اینکه میزان فعالیت میکروبی و آزاد شدن انرژی در حد مناسبی قرار بگیرد، باید از دفع انرژی گرمایی از هیپ که در نتیجه هوادهی بیش از اندازه می باشد، جلوگیری شود [۳۵]. ترموفیلها (به عنوان مثال صفحات پلی اتیلن ساخته شده به منظور مصارف کشاورزی) در چندین عملیات هیپ لیچینگ برای کاهش تابش گرمایی و نگه داشتن دمای هیپ استفاده شده اند. اصلاحات در راهبری و جاری ساختن محلول که شامل استفاده از دریپرها به جای اسپریها به عنوان وسایل آبیاری می باشد، تلفات حرارتی و تلفات ناشی از تبخیر را به حداقل رسانده و باعث بهبود حفظ حرارت می شود.

Geo Biotics LLC تکنولوژی پیوندی (GEOCOAT) را توسعه داده است. هدف از این توسعه، ایجاد هیپ راکتور با هزینه ساخت پائین و عملیات راهبری آسان ولی با عملکرد راکتورهای تانک همزده با سرعت واکنش بالایی باشد. این هیپ راکتورها با استفاده از مواد بی اثر یا سنگ معدن با عیار پائین به عنوان یک نگهدارنده که روی آن با لایه نازکی از کنسانتره ماده معدنی آسیاب شده پوشیده می شود، ساخته می شوند [۳۵]. ماده تلقیح میکروبی از طریق یک سیستم اسپری کننده در طول ایجاد هیپ تزریق می شود. پوشش نازک بر روی کانی باعث سریع شدن عمل لیچینگ می شود. اگرچه مدت زمان فرآیند لیچینگ در مورد تانک- لیچینگ طولانی تر است ولی این زمان در مورد سیستم های هیپ لیچینگ متداول به طول قابل ملاحظه ای کوتاهتر است. این تکنولوژی ابتدا برای تصفیه سنگ معدن دیرگداز طلا توسعه یافت، اما امروزه برای تصفیه کنسانتره های مس، نیکل و کبالت نیز مورد استفاده قرار می گیرد [۳۶].

واحد های تجاری استخراج مس به روش بیوهیپ و واحدهای تجاری بیواکسیداسیون برای کنسانتره های حاصل از فرآیند فلوتاسیون در جدولهای ۳ و ۴ آورده شده است.

**جدول ۳- واحد های تجاری استخراج مس به روش بیوهیپ [۲۵]**

واحد	ظرفیت تولید روزانه (تن)	سالهای در حال فعالیت
Lo Aguirre, Chile	16000	1980-1996
Gunpowder s Mammoth Mine , Australia	in situ <sup>a</sup>	1991-present
Mt .Leyshon, Australia	1370	1992-in closure (1997?)
Cerro Colorado, Chile	16000	1993-present
Girilambone, Australia	2000	1993-present
Ivan-Zar, Ghile	1500	1994-present
Quebrada Blanca, Chile	17300	1994-present
Andacollo, Chile	10000	1996-present
Dos Amigos, Chile	3000	1996-present
Cerro Verde, Peru	15000	1996-present
Zaldivar, Chile	~20000	1998-present
S&K Copper Project, Myanmar	15000	1998-present

a ~ ۱/۲ میلیون تن سنگ معدن

**جدول ۴- واحد های تجاری بیواکسیداسیون برای کنسانتره های حاصل از فرآیند فلوتاسیون [۲۵]**

واحد	ظرفیت تولید روزانه (تن)	سالهای در حال فعالیت
Fairview, South Africa	35	1986, 1991-Present <sup>a</sup>
Sao Bento, Brazil	150	1990-present
Harbour Lights, Australia	40	1992-1994
Wiluna, Australia	115	1993-present
Ashanti, Ghana	1000	1994-present
Youanami, Australia	120	1994-1998
Tamboraque, Peru	60	1999-present

a واحد Fairview در سال ۱۹۸۶ برپا شد و در سال ۱۹۹۱ به مقدار ۳۵ تن در روز گسترش یافت.

## آینده بیولیچینگ

امکان پذیری فنی فرآیند های تانک همزده و بیوهیپ لیچینگ برای بازیافت انواع فلزات از سنگهای معدنی (که از درجه حرارت های محیط تا  $50^{\circ}C$  عمل می کنند) به اثبات رسیده است. زمانی که فرآیندهایی که در دمای بالا صورت می گیرند در مقیاس تجاری طراحی شوند، تنوع سنگهای معدنی که از فرآیند لیچینگ تبعیت می کنند، افزایش خواهد یافت. اگر چه توان میکروارگانیزم های تجاری در تحمل دماهای بیشتر از  $55^{\circ}C$  هنوز به خوبی اثبات نشده است، ولی میکروارگانیزم های اکسید کننده آهن و یا سولفور را می توان برای هر دمایی که احتیاج است تا  $80^{\circ}C$  ایزوله کرد.

بنابراین هنگامی که میکروب های مناسب برای تجزیه سنگهای معدنی در دمای خاصی شناخته شده نیستند، احتمال یافتن آنها وجود دارد. نتایجی که قبلا از فرآیند های تانک همزده در مقیاس نیمه صنعتی به دست

آمده نشان می دهد که امکان عملیات در دمایی بیش از  $78^{\circ}\text{C}$  نوید بخش می باشد. اگر چه بعضی از سنگهای معدنی شامل موادی هستند که از فعالیت میکروبی جلوگیری می کنند(به عنوان مثال نقره یا کلرید)، ولی محدودیتهای موجود در به کار بردن اکسیداسیون و بیولیچینگ به منظور بازیافت فلز از کانیهای شامل سولفید و آهن، از نظر فنی، مهندسی و ملاحظات اقتصادی نسبت به نواقص و کمبودهای میکروبی بیشتر است. مهمترین مساله در توسعه و پیشرفت فرایندهای جدید هیپ لیچینگ ناتوانی برای تولید حرارت کافی در مواقعی است که محتوای سولفید ماده معدنی پائین است. اکثر مسائل دیگر مربوط به مدیریت و کنترل متغیرهای فرآیند هیپ لیچینگ می باشد. برای فرایند های تانک - لیچینگ اساسا هزینه ساخت و عملیات و بعضی اوقات خالص سازی فلز پس از بیولیچینگ، استفاده از این فرایند ها را محدود می کند. البته در صورتی که ارزش فلز بازیافت شونده اجازه بدهد، اکثر مشکلات و مسائل فنی را با هزینه کردن می توان حل نمود. اگر چه بیولیچینگ امکان بازیافت فلزات را از رسوبات معدنی با عیار پائین ایجاد می نماید، کاربرد آن به مقدار قابل ملاحظه ای وابسته به ارزش فلز بازیافت شده می باشد. یک مسئله با اهمیت این است که برای هر نوع سنگ معدن یک فناوری بیولیچینگ مناسب پیدا کنیم. به عنوان مثال فناوری بازیافت نیکل با استفاده از فرآیند BIONIC کاملا آزمایش شده است [۲۳] اما تاکنون هیچ سنگ معدنی با غلظت و اندازه مناسب یافت نشده که با توجه به قیمت رایج نیکل، منجر به بازیافت اقتصادی آن شود.

احتمال دارد توجه فزاینده به تأثیر معدن کاری بر روی محیط زیست مزیت های رقابتی فرآیندهای میکروبی استخراج فلزات را بهبود بخشد. تاکید صریح تر قوانین به محدود کردن آلودگی های محیط زیستی (مثلا استخراج کنترل نشده آهن و اسید از توده های مربوط به عملیات لیچینگ، یا نشر آرسنیک از ذوب کننده ها) باعث می شود تا بیولیچینگ بیشتر مورد توجه واقع شود.

امروزه استفاده از بیولیچینگ در بازیافت فلزات به خوبی رایج شده است. به علاوه استفاده از آن به خاطر داشتن مزیت هایی مانند سهولت عملیات، تأثیر حداقل بر روی محیط زیست و سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی پائین، افزایش خواهد یافت [۶].

در حال حاضر بیوهیدرومتالوژی در مقیاسهای تجاری جهت بیولیچینگ مس و پیش تصفیه سنگهای طلا دیرگداز و کنسانتره آنها مورد استفاده قرار می گیرد. منفعت بیولیچینگ برای اورانیوم در مقیاس بزرگ به اثبات رسیده است [۳۷]. کارایی بیولیچینگ و پیش تصفیه تعداد زیادی از فلزات پایه و فلزات گروه پلاتین نیز قابل توجه است [۳۸].

لیچینگ باکتریایی فلزاتی چون کبالت، گالیم، مولیبدن، نیکل، روی و سرب در مقیاس آزمایشگاهی جواب مثبت داده است. کانیهای سولفیدی حاوی فلزات گروه پلاتین می توانند به صورت میکروبی تحت عمل پیش تصفیه قرار گیرند.

شرکت Billiton فرآیند BIONIC را به عنوان یک تکنولوژی بیوهیدرومتالوژی جهت استخراج نیکل از سنگهای سولفیدی با عیار پائین را توسعه داده است [۲۳]. این تکنولوژی بر پایه فرآیند Goldfields BIOX برای بیواکسیداسیون پیش تصفیه کنسانتره های طلای دیرگذار می باشد. کارآیی کشت مختلط تیوباسیلوس فرواکسیدانس، تیوباسیلوس تیواکسیدانس ولپتواسپرلیوم فرواکسیدانس در بیولیچینگ نیکل از پنتلندیت در یک کنسانتره سولفیدی پیچیده توسط آزمایشات تأیید شده است. قسمت بیولوژیکی فرآیند کاملاً موفقیت آمیز بوده است اما تجاری شدن بستگی به انتخاب روشی دارد که جهت استخراج نیکل از محلول غنی از فلز به کار برده می شود. مهندسین باید کاملاً آگاه باشند که قسمت میکروبی تنها بخشی از فرآیند است و تمام عوامل با همدیگر اقتصادی بودن فرآیند را قبل از اینکه واحد برپا شود تعیین می کنند.

### نتیجه گیری

از آنجایی که ایران از جمله کشورهایی است که از لحاظ منابع معدنی (به خصوص مس) غنی می باشد و از طرفی نیروی متخصص و کارآمد در زمینه های مختلف از جمله بیوتکنولوژی و میکروبیولوژی نیز در دسترس است و با توجه به اینکه فناوری جدید بازیافت بیولوژیکی فلزات به ویژه مس و طلا مثبت ارزیابی شده، همانگونه که این مقاله کاملاً گویای آن است، پس چه بهتر که ما نیز در این راه بکوشیم تا در آینده بتوانیم هم از بار آلودگی ایجاد شده توسط صنایع و معادن (که امروزه تقریباً زیاد است) بکاهیم و هم وضع اقتصاد کشور را بهبود بخشیم.

## منابع و مراجع

1. S. Sand, T. Gehrke, P.G. Jozsa, A. Schippers, Direct versus indirect bioleaching, in: R. Amils, A. Ballester (Eds), Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century, Elsevier, Amsterdam, 1999, 27-49.
2. E.N. Lawson, M. Barkhuizen, D.W. Dew, Gold solubilization by the cyanide producing bacteria *Chromobacterium Violaceum*, in: R. Amils, A. Ballester(Eds), Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century, Elsevier, Amsterdam, 1999, 239-246.
3. C.L. Brierley, Microbiological mining, *Sci. Am.* 247, 1982, 42-51.
4. D.E. Rawlings, Heavy metal mining using microbes, *Annu. Rev. Microbiol.* 56, 2002, 65-91.
5. D.E. Rawlings and S. Silver, Mining with microbes, *Biol. Technol.* 13, 1995, 773-778.
6. D. Rawlings, D. Dew, C. Plessis, Biomineralization of metal-containing ores and concentrates, *TRENDS in biotechnology*, Elsevier, 21, 2003, 38-44.
7. D.A. Clark and P.R. Norris, *Acidimicrobium ferrooxidans* gen. nov., sp. nov.: mixed-culture ferrous iron oxidation with *Sulfobacillus* species. *Microbiology*, 142, 1996, 785-790.
8. S. Nagpal et al., Effect of carbon dioxide concentration on the bioleaching of a pyrite-arsenopyrite ore concentrate, *Biotechnol. Bioeng.* 41, 1993, 459-464.
9. K.J. Edward, T.M. Gihring, J.F. Banfield, Seasonal variations in microbial populations and environmental conditions in an extreme acid mine drainage environment, *Appl Environ Microbiol*, 65, 1999a, 3627-3632.
10. L.G. Leduc and G.D. Ferroni, The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, *FEMS Microbiol. Rev.*, 14, 1994, 103-120.
11. B.M. Geobel and E. Stackebrandt, Cultural and phylogenetic analysis of mixed microbial populations found in natural and commercial bioleaching environments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 1994, 1614-1621.
12. D.P. Kelly and A.P. Wood, Re-classification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov., *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 50, 2000, 511-516.
13. K.B. Hallberg and E.B. Lindstrom, Characterization of *Thiobacillus caldus* sp. nov., a moderately thermophilic acidophile, *Microbiology*, 140, 1994, 3451-3456.
14. N.J. Coram and D.E. Rawlings, Molecular relationship bettwin two groups of *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. dominates South African commercial biooxidation tanks which operatr at 40 °C, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 2002, 838-845.

15. K.B. Hallberg and B.D. Johnson, Biodiversity of acidophilic prokaryotes, *Adv. Appl. Microbiol.*, 49, 2001, 37-84.
16. D.E. Rawlings et al., Reasons why *Leptospirillum*-like species rather than *Thiobacillus Ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores, *Microbiology*, 145, 1999, 5-13.
17. M. Boon and J.J. Heijnen, Solid-liquid mass transfer limitation of ferrous iron in the chemical oxidation of  $FeS_2$  at high redox potential, *Hydrometallurgy*, 62, 2001, 57-66.
18. M. Boon, The mechanism of direct and indirect bacterial oxidation of sulphide minerals, *Hydrometallurgy*, 62, 2001, 67-70.
19. D.W. Dew and et al., The BIOX process for biooxidation of gold-bearing ores or concentrates, In *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes* (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, 45-50.
20. A. Schippers and W. Sand, Bacterial leaching of metal sulphides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulphides and sulfur, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 1999, 319-321.
21. J. Peterson and D.G. Dixon, Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate, *Minerals Engineering*, 15, 2002, 777-785.
22. P. d'Hugues, P. Cezac, F. Battaglia, D. Morin, Bioleaching of a cobaltiferous pyrite at 20% solids: a laboratory-scale study, in: R. Amils, A. Ballester (Eds), *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century*, Elsevier, Amsterdam, 1999, 167-176.
23. D.W. Dew and D.M. Miller, The BioNIC process, bioleaching of mineral sulphides concentrates for the recovery of nickel, *International Biohydrometallurgy Symposium, IBS97*, Australian Mineral Foundation, 1997, M7.1.1-M7.1.9.
24. P.R. Norris and J.P. Owen, Mineral sulphide oxidation by enrichment cultures of novel thermophilic bacteria, *FEMS Microbiol. Rev.*, 11, 1993, 51-56.
25. J.A. Brierley and C.L. Brierley, Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 59, 2001, 233-239.
26. H.A. Schnell, Bioleaching of copper, In *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes* (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, 21-43.
27. H.M. Lizama, Copper bioleaching behaviour in an aerated heap, *Int. J. Miner. Process.*, 62, 2001, 257-269.
28. C.L. Brierley, Mining biotechnology: research to commercial development and beyond, In *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes* (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, p. 3.



29. C.L. Brierley and R. Brans, Selection of BacTach<sup>®</sup>'s thermophilic biooxidation process for Youanmi Mine, BIOMINE<sup>®</sup> 94, Applications of Biotechnology to the Mineral Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1994, Chap. 5.
30. P.C. van Aswegen, Bio-oxidation of refractory gold ores- the GENMIN experience, BIOMINE<sup>®</sup> 93, Applications of Biotechnology to the Mineral Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1993, Chap. 15.
31. J.A. Brierley, Biooxidation-heap technology for pretreatment of refractory sulphidic gold ore, BIOMINE<sup>®</sup> 94, Applications of Biotechnology to the Mineral Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1994, Chap. 10.
32. J.A. Brierley, R.Y. Wan, D.L. Hill, T.C. Logan, Biooxidation-heap pretreatment technology for processing lower grade refractory gold ores, in: T. Vargas, C.A. Jerez, J.V. Wiertz, H. Toledo(Eds.), Biohydrometallurgical Processing, University of Chile, Santiago,1, 1995, p. 253.
33. J.A. Brierley, Heap leaching of gold bearing deposits, theory and operational description, In Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, p. 103.
34. A.P. Briggs, M. Millard, Cobalt recovery using bacteria leaching at the Kasese project, Uganda, IBS Biomine Conference Proceedings, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1997, Chap. M2.4.1.
35. J.L. Whitelock, Biooxidation of refractory gold ores (the Geobiotics peocess). In Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, 117-127.
36. C. Johansson and et al., Use of the GEOCOAT (process for the recovery of copper from chalcopyrite, in: R. Amils, A. Ballester (Eds), Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21<sup>st</sup> Century, Elsevier, Amsterdam, 1999, 569-576.
37. R.G. McCready, W.D. Gould, Bioleaching of uranium, in: H.L. Ehrlich, C.L. Brierley(Eds.), Microbial Mineral Recovery, McGraw-Hill, New York, 1990, p. 107.
38. H.L. Ehrlich, Technical potential for bioleaching and biobeneficiation of ores to recoverbase metals (other than iron or copper), platinum-group metals and silver, In Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes (D.E. Rawlings and et al., eds.), Springer, 1997, p. 129.