

## روش های نوین استحصال نیکل از ذخایر سولفیدی و لاتریتی

سجاد اسمعیلی<sup>۱</sup>، محمد باقر فتحی<sup>۲\*</sup>، سجاد ابراهیم پور احمدی<sup>۳</sup>، فرشاد نژاد شاه محمد<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی، مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ایران [sajjadesmaeli@gmail.com](mailto:sajjadesmaeli@gmail.com)

\*۲- استادیار فراوری مواد معدنی، مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ایران [mb.fathi@urmia.ac.ir](mailto:mb.fathi@urmia.ac.ir)

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد فراوری مواد معدنی، مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ایران [sajjad.ebrahimpour.ahmadi@gmail.com](mailto:sajjad.ebrahimpour.ahmadi@gmail.com)

۴- استادیار گروه مهندسی معدن، دانشگاه ارومیه، ایران [f.shahmohammadi@urmia.ac.ir](mailto:f.shahmohammadi@urmia.ac.ir)

### چکیده

نیاز روزافزون به مواد اولیه، کاهش ذخایر معدنی عیار بالا و رعایت معیارهای زیست محیطی، بروز تحولاتی در عرصه فراوری مواد معدنی و استخراج فلزات را به دنبال داشته است. با پیشرفت تکنولوژی، مصرف محصولات فلزی شتاب زیادی به خود گرفته که باعث اتمام ذخایر معدنی فلزی عیار بالا شده و آنچه در حال حاضر باقی مانده است کانی های مخلوط یا کانی های با عیار پایین فلز و همچنین باطله سنگ معدن است که امروزه به ناچار مورد توجه زیادی قرار گرفته است. برای فلز نیکل دو نوع از ذخایر به صورت کنسارهای سولفیدی و لاتریتی وجود دارد. در سالهای اخیر به دلیل استخراج سریع رسوبات سولفید نیکل، تمایل به ذخایر کم عیار لاتریت نیکل دار افزایش یافته است. با این حال، فراوری لاتریت های نیکل دار به دلیل پخش شدگی این کانی در متن سنگ های حاوی آهن و سیلیکات ها از نظر فنی دشوار و پرهزینه هستند. توسعه تکنولوژی های زیستی (بیوتکنولوژی) ارزان قیمت جایگزین ثابت کرده است که کاربرد این روش با استفاده از میکروارگانیسم های متنوع، توانایی انحلال و استخراج نیکل از ذخایر مربوطه را داشته که با توجه به مشکلات درگیر، می تواند از روش های نوین استحصال نیکل در فراوری مواد معدنی محسوب شود.

### واژه های کلیدی

میکروارگانیسم، نیکل، کانسنگ کم عیار لاتریتی، کانسنگ سولفیدی

### مقدمه

نیکل یک فلز استراتژیک با اهمیت حیاتی در بسیاری از کاربردهای مدرن صنعتی و متالورژی است. نزدیک به ۶۸٪ نیکل تولید شده در جهان برای ساخت فولادهای ضد زنگ، ۱۰٪ در ساخت آلیاژهای پایه-نیکل و مس، ۷٪ در ساخت فولادهای آلیاژی، ۳٪ در صنعت ریخته گری، ۹٪ در صنعت آبکاری و ۳٪ در سایر صنایع شامل صنعت

رو به پیشرفت باتری ها (شامل باتری خودروهای برقی) استفاده می شود [۱]. نیکل در طبیعت به دو شکل سولفیدها و اکسیدها/لاتریت ها وجود دارد. سولفیدها سنگ معدنهای عیار بالا هستند در حالی که نوع اکسیدها/لاتریتها، منابع عیار پایینی از این عنصر در حدود ۸۵٪ کل ذخایر شناخته شده نیکل در جهان را تشکیل می دهند. استخراج مداوم سنگ معدن سولفید عیار بالای نیکل، هزینه زیاد سوخت و اجرای مقررات سختگیرانه زیست محیطی، آینده تولید نیکل از سنگ معدن لاتریت با عیار پایین را اجبار می کند. بیشتر کنسارهای نیکل در جهان در سنگهای اولترامافیک مانند پریدوتیت و سرپانتینیت قرار دارند که سنگهایی با مقدار کم کوارتز و فلدسپات و مقدار زیادی سیلیکات فرومگنزی هستند. در خصوص ذخایر لاتریتی، کانی شناسی لاتریت-نیکل به عنوان یک ترکیب پیچیده در نظر گرفته شده که در رسوبات در فاز اکسیدی به همراه سیلیکات های رس و سیلیکات های آبدار قرار می گیرند. ذخایر نیکل لاتریتی در قالب دو نوع ماده اصلی ساپرولیت (سنگ معدن سیلیکات) و لیمونیت (سنگ معدن اکسید) طبقه بندی می شوند که روش بیولیچینگ می تواند یک مسیر برای تولید این فلز از منابع عیار پایین با استفاده از انرژی کم و یک فرآیند سازگار با محیط زیست محسوب شود [۲]. این روش به عنوان یکی از امیدوار کننده ترین و انقلابی ترین راه حل برای مشکلات درگیر در مقایسه با روشهای پیرومتالورژیکی یا متالورژی شیمیایی می باشد. فرآیندهای بیولوژیکی تحت شرایط عادی و معمول بدون افزودن مواد شیمیایی سمی انجام می شوند که در نهایت محصول آن به صورت یک محلول باردار در دسترس قرار می گیرد [۳]، [۴].

مطالعات تقریباً جامعی برای بررسی اثرات میکروارگانیسم های هتروتروف مانند مخمر و قارچ ها از قبیل آسپرژیلیوس نایجر، پنی سیلیوم و مخمرهای گونه ی کاندیدا برای استخراج و محلول سازی سنگ معدن نیکل لاتریتی انجام شده است. برای مثال، سنگ معدن های اکسیدی مانند لیمونیت و ساپرولیت ها، پتانسیل بالایی برای فراوری و استحصال نیکل از خود نشان می دهند، بطوریکه با استفاده از میکروارگانیسم ها اسیدهای آلی تولید می شود که طی فعل و

انرژی مورد نیاز خود را از اکسیداسیون ترکیبات آهن و گوگرد به دست می آورند که در ادامه، آهن فریک و اسید سولفوریک تولید شده در سیستم باعث انحلال فلز می شود. نیازهای فیزیولوژیکی و توانایی تیوباسیلوس در اکسیداسیون  $Fe^{2+}$  و  $S$ ، بازده بیولچینگ را تعیین می کند. توانایی میکروارگانیسم ها در شستشو و آزاد شدن فلزات از کانسنگ، شامل سه مرحله اساسی واکنش های اکسایش- کاهش، تشکیل اسیدهای آلی یا معدنی و دفع عوامل کمپلکس کننده است. در این فرآیندها برای استحصال فلز کارآبی هر دو نوع میکروارگانیسم اتوتروف و هتروتروف از گونه هایی مثل تیوباسیلیوس، باسیلوس، پسودوموناس، سولفوباسیلوس، ریزوپوس لپتوسپریلیوم، اسیدوفیلیوم، آسپرژیلیوس، پنی سیلیوم، و یا تلفیقی از میکروارگانیسم ها اسیدیتیبواسیلیوس فروکسیدانس، اسیدیتیبواسیلیوس تیوکسیدانس، لپتوسپریلیوم فروکسیدانس، سولفولوبوس و باکتریهای گرما دوست از جمله سولفولوبوس هرموسولفیدوکسیدانس که در نقش مهمی در بیولچینگ دارند استفاده می شود [۲].



شکل (۱): تصویری از باکتری مورد استفاده در فرایند بیولچینگ

به طور کلی pH مطلوب میکروارگانیسم ها برای رشد گونه های خاص کمتر از ۴ و در حدود ۱-۲ است. دمای مناسب رشد برای گونه های مزوفیل بین ۳۰ تا ۳۵ درجه سانتی گراد و تا ۴۵ درجه سانتیگراد برای گونه های متوسط گرمادوست است [۳]. فرواکسیدان ها انرژی خود را از اکسیداسیون گوگرد، تیوسولفات و یون آهن دریافت می کنند. در حالت معمول این گونه ها به عنوان گونه های مزوفیلی در نظر گرفته می شوند که در دامنه دمایی از ۱۵ تا ۳۷ درجه سانتی گراد رشد می کنند [۳]. pH مطلوب گزارش شده برای اکسیداسیون آهن تقریباً ۲ می باشد. تیواکسیدان ها انرژی خود را صرفاً از اکسیداسیون ترکیبات گوگرد عنصری و تبدیل آن به تیوسولفات و تتراتیونات دریافت می کنند. در بین گونه های اکسید کننده گوگرد، مقاوم ترین نوع میکروارگانیسم ها در برابر اسید انواع گونه های مزوفیلی هستند که در محدوده دمایی ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد و pH ۰.۵ الی ۴ می توانند رشد مطلوبی داشته باشند [۳]. لرو-

انفعالات انجام گرفته موجب انحلال فلز نیکل از کانسنگ اکسیدی ذکر شده می شوند. از آنجایی که کانسنگهای غیر سولفیدی هیچ منبع تغذیه و انرژی برای میکروارگانیسم ندارند، می توان به کمک باکتریها و قارچهای هتروتروف و تامین یک منبع کربنی به عنوان تغذیه انرژی و رشد، از آنها استفاده کرد. ارگانیسم ها از منبع کربن استفاده کرده و اسیدها و ترکیبات آلی را با حداقل دو گروه واکنش آب دوست (به عنوان مثال، مشتقات فنل) به عنوان محصولات متابولیکی در محیط کشت دفع می کنند. متابولیت های ثانویه (اسید و ترکیبات آلی) تولید شده توسط میکروارگانیسم های هتروتروف، با سطوح ماده معدنی ارتباط برقرار کرده و طی حمله پروتونی اسیدی به کانسنگ، موجب انحلال و جدایش فلز نیکل از کانسنگ می شود [۲]، [۴]. در خصوص ذخایر نیکل لاتریتی، بیشتر مطالعات انجام شده مربوط به بیولچینگ نهشته های لیمنیتی است، جایی که نیکل به دلیل هم فاز بودن با گوئیت به راحتی شسته می شود. در میان باکتریهای هتروتروف، اعضای گونه باسیلوس در انحلال مواد معدنی غیر سولفیدی، موثرترین گونه ی شناخته شده است. این باکتریها به عنوان مولد اسیدهای سیتریک، گلوکونیک و اگزالیک شناخته شده که با جابجایی مستقیم یونهای فلزی از ماتریکس سنگ توسط یونهای هیدروژن و با تشکیل کمپلکسها و کلاتهای محلول با فلزات سنگین، آنها را آزاد می کنند [۴]. برای ذخایر سولفیدی نیکل، مدت ها اعتقاد بر این بود که شسته شدن مواد معدنی از این منابع یک فرآیند کاملاً شیمیایی است، تا اینکه کولمر<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۴۷ اولین باکتری های اکسید کننده آهن را کشف کردند. وجود باکتری های اکسید کننده گوگرد و آهن می تواند شدت انحلال فلز هدف را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. در این مطالعه، واکنشها و مکانیزم های درگیر در استخراج نیکل از هر دو منابع سولفیدی و لاتریتی به کمک میکروارگانیسم ها مورد بررسی و عوامل و فاکتورهای موثر در فرآیند به تفصیل مورد بحث قرار گرفتند.

## ۲- میکروارگانیسم های مورد استفاده در فرآیند

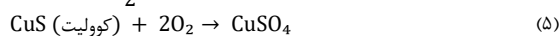
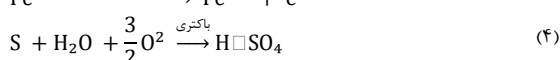
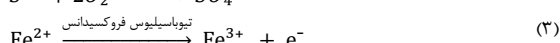
### بیولچینگ

برای انحلال بیوشیمیایی، از دو نوع باکتری و قارچ اتوتروفیک و هتروتروف برای سنگ معدنهای مختلف استفاده می شود که در شکل ۱ تصویری از یک نمونه آن جهت انجام بیولچینگ برای استحصال فلز از کانسنگ به نمایش گذاشته شده است. فعال ترین گونه در بیولچینگ متعلق به گونه های تیوباسیلوس است. باکتریهای متعلق به این گونه، اتوتروفهای هوازی و اسیدوفیل بوده و از نوع گرم منفی و بدون اسپور هستند که در شرایط هوازی رشد می کنند و نقش مهمی در بیولچینگ فلزات از مواد معدنی سولفیدی دارند. این گونه ها

<sup>۱</sup> Colmer and Hinkle

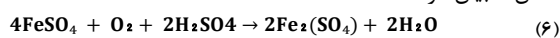


این مکانیزم شامل تماس فیزیکی میکروارگانیزم با سولفید نامحلول است و مستقل از مکانیزم غیرمستقیم می باشد. در این شرایط باکتری ها می توانند به طور مستقیم خودشان را به بخش سولفیدی کانسنگ چسبانده و در مدت فعالیت بیوشیمیایی که تحت عنوان اکسیداسیون شناخته می شود، گوگرد عنصری را طبق واکنش ۲ الی ۵ به محلول سولفات تبدیل کنند [۲]:

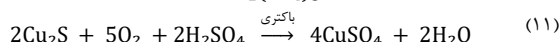
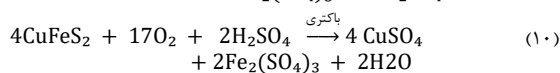
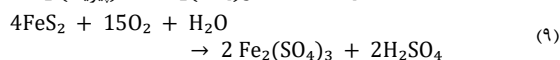
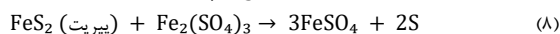
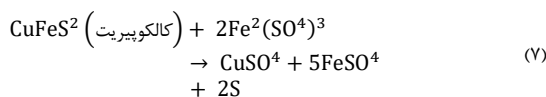


### ۳-۱-۲- مکانیزم غیر مستقیم

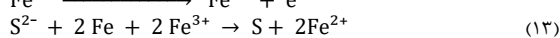
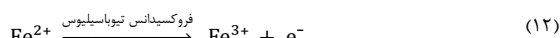
در این مکانیزم باکتری ها نیاز به تماس مستقیم با سطح کانی نداشته و نقش میکروارگانیزم ها، اکسید کردن مجدد آهن فرو و تبدیل به فرم آهن فریک همانند عناصر سولفوروی اکسیده شده است که در بعضی نمونه تشکیل می شود. سپس آهن فریک، کانی های سولفیدی را اکسید کرده و به آهن فرو تبدیل می شود. در واقع باکتری ها در این وسط نقش کاتالیزوری داشته و باعث افزایش سرعت اکسیداسیون مجدد آهن فرو به فریک می شوند که در صورت عدم وجود آنها فرآیند بسیار آهسته انجام خواهد شد. در واقع این مکانیزم شامل چرخه آهن فریک است. به عنوان مثال می توان یک واکنش مهم به واسطه اسیدی تیوباسیلیوس فروکسیدانس را به شرح واکنش ۶ بیان کرد:



سولفات فریک یک اکسید کننده قوی است که قادر به حل کردن طیف وسیعی از مواد معدنی سولفیدی فلزی است. می توان شستشوی ایجاد شده توسط سولفات فریک را یک فرآیند غیر مستقیم تلقی کرد. در ادامه مکانیزم انحلال چندین کانی سولفیدی شاخص که می توانند در اکثر منابع غیرسولفیدی نیکل (لاتریت ها) حضور داشته باشند آورده شده است.



باکتری های موجود می توانند مطابق با روابط ۱۲ الی ۱۴، مجدداً آهن فروس و گوگرد اولیه را به اسید سولفوریک اکسید کنند [۲].



فروکسیدانس یک اتوتروف شیمیایی است که قادر به اکسیداسیون یون آهن بوده و در مقابله با ترکیبات گوگرد عنصری واکنش خاصی از خود بروز نمی دهد. از نظر حرارتی و دمای زیستی، این نوع غالباً در رده دمایی متوسط در نظر گرفته می شود که دمای مطلوب رشد آنها معمولاً بین ۳۰ تا ۴۵ درجه سانتی گراد است. این گونه ها مقاومت مشابهی در برابر pH (۱/۵ الی ۴) دارند [۳]. *Acidianus brierleyi*. یک کمولیتواتوتروف، هوازی، به شدت اسید دوست است که بر روی  $Fe^{+3}$ ، گوگرد عنصری و سولفیدهای فلزی رشد می کند. در شرایط بی هوازی از گوگرد عنصری به عنوان گیرنده الکترون استفاده کرده و به  $H_2S$  کاهش می دهد [۱۲]. میکروارگانیزم های هتروتروف شامل گونه های مختلف قارچی آسپرژیلیوس و پنی سیلیوم و گونه های باکتریایی باسیلوس و پسدوموناس هستند که در فرآیند لیچینگ بیولوژیکی منابع لاتریتی استفاده می شوند. در بین تمامی موارد ذکر شده، گونه های قارچی آسپرژیلیوس و پنی سیلیوم برجسته ترین گونه های میکروبی هستند که در لیچینگ بیولوژیکی این مواد معدنی برای بازیابی نیکل مورد استفاده قرار می گیرند [۵].

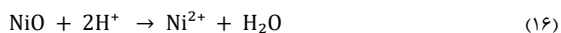
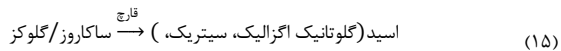
### ۳- بیولیچینگ فلز نیکل

لاتریت ها ذخایر معدنی غیر سولفیدی هستند که اغلب حاوی مقادیر نیکل، کبالت، کروم و ذخایر غنی از اکسیدهای آهن، آلومینیوم یا هر دو بوده و ممکن است حاوی کوارتز و کاتولینیت فراوان نیز باشند. استخراج نیکل از این ذخایر به دلیل پایین بودن عیار فلزات موجود در ذخیره ی معدنی به عنوان یک فرآیند گران قیمت محسوب می شود. با توجه به نیاز های مبرم و روز افزون بشر به فلز نیکل اهمیت ذخایر معدنی لاتریتی عیار پایین برای تأمین آن برای آینده بیشتر مشخص می شود. زیرا در حدود ۸۵٪ از ذخایر نیکل و ۷۵-۸۵٪ از ذخایر نیکل و کبالت جهان در کانسارهای لاتریت قرار دارند. بیچیدگی این ذخایر منجر به توسعه انواع تکنیک های استخراج احتمالی شده است که سه مورد از آن از جمله ذوب، تولیدات فرونیکل و لیچینگ اسید سولفوریک در فشارهای بالا در حال فعالیت تجاری هستند. کاربرد روشهای پیرومتالورژی مستلزم تامین مقدار زیاد انرژی بوده در حالی که روشهای هیدرومتالورژی به انرژی کمتر و در عوض به فناوری پیشرفته تری نیاز دارند. مهم ترین و نوین ترین گام توسعه برای روش هیدرومتالورژی، روش استخراج زیستی فلزات با استفاده از میکروارگانیزم ها است [۲]. بیولیچینگ ذخایر معدنی غیر سولفیدی ممکن است هم برای بازیابی فلزات ارزشمند از مواد معدنی با عیار پایین لاتریتی و همچنین برای بازیابی فلز باارزش از باطله ها نیز بکار گرفته شود [۲].

### ۳-۱-۱- مکانیزم مستقیم

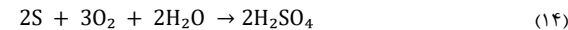


مراحل کلی فرآیند استخراج زیستی (بیولیچینگ) با کمک میکروارگانیسم ها است.



در طی فرآیند بیولیچینگ، سلولهای قارچی، کربن های آلی موجود در محیط کشت را مصرف کرده و آنها را به انواع مختلف اسیدهای آلی مانند (اگزالیک و سیتریک) تبدیل می کنند. بیوسنتز این اسیدها توسط قارچ ها شامل فرآیندهای متابولیک سلولی مانند گلیکولیز و چرخه تری کربوکسیلیک اسید (چرخه TCA) است. برای سنتز اسید سیتریک، گلوکز ابتدا در فرآیند گلیکولیز به پیروات تبدیل و سپس در چرخه TCA به  $\text{CO}_2$  و آب اکسیده می شود. در این شرایط همزمان اسید سیتریک نیز جمع آوری و انباشت می شود. بیوسنتز اگزالات در قارچ ها می تواند از تجزیه کاتالیزوری پیوند C-C در اگزالواستات توسط آنزیم اگزالواستات هیدرولاز (اگزالواستات استیل هیدرولاز (OAH)) و از اکسیداسیون گلی اسیلات و گلیکول آلدهید ایجاد شود. با این حال فرایند و مراحل زیستی و مولکولی گسترده ای برای تولید اگزالات توسط آنزیم OAH وجود دارد. آنزیم اصلی این فرایند، یعنی اگزالواستات استیل هیدرولاز (OAH)، یک عامل کاتالیزوری بوده که در بخش سیتوپلاسم آسپرژیلوس نیچر وجود دارد و وظیفه تبدیل اگزالواستات به اگزالات و استات را انجام می دهد [5].

**۴- افزایش کارایی فرآیند انحلال با تغییر ساختار کانی شناسی**  
کانی شناسی ذخیره معدنی تأثیر قابل توجهی بر روی لیچینگ فلز دارد. بخش زیادی از اتم نیکل در شبکه گوتیت کانی های لاتریت در یک حالت جذب شده قرار می گیرد. به دلیل حالیت کم و ساختار پیچیده، استخراج نیکل از این ساختار بسیار مشکل است. این پیچیدگی را می توان با پیش عمل آوری حرارتی سنگ معدن لاتریت به نوعی از بین برده و با تغییر ساختار کانی شناسی نمونه، بازیابی نیکل از طریق انحلال زیستی را به مقدار زیادی افزایش داد. بهر و همکاران دریافتند که در نتیجه پیش عمل آوری حرارتی، کانه مقاومت خود را از دست می دهد که در نتیجه آن، تعامل متابولیت های میکروبی با ذرات سنگ معدن بهبود بخشیده شده و بازیابی نیکل افزایش می یابد. در این شرایط سلول های قارچی برای حفظ تعادل بین فلز موجود در جامد و محلول یون های فلزی محلول (نیکل) را در طول بیولیچینگ از محیط جمع می کند، که این به نوبه خود باعث انحلال مداوم فلز مد نظر می شود. بازیابی میکروبی نیکل از ذخایر معدنی لاتریت با عیار پایین تنها توسط چندین محقق در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که



گونه اسیدیتوباسیلیوس فروکسیدانس به عنوان یک واسطه خیلی مهم، توسط سه مکانیسم ذیل در فرآیندها شرکت می کند:

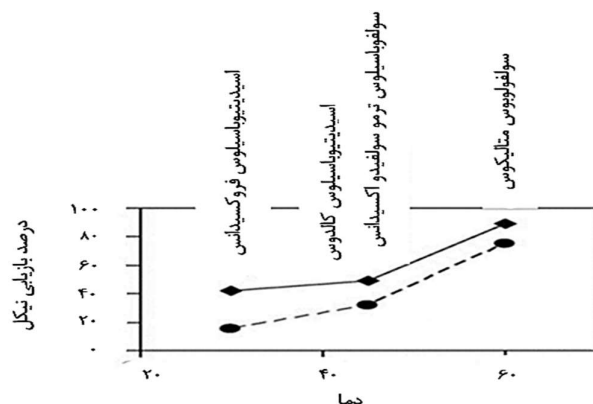
- ✓ مکانیسم غیرمستقیم؛ اکسیداسیون یون های آهن موجود در محلول به گونه فریک که مواد معدنی را شستشو می دهد.
- ✓ مکانیسم غیرمستقیم؛ که در آن باکتری ها یونهای آهن فرو را به یونهای آهن فریک و مواد اگزوپلیمریک<sup>۲</sup> اکسید می کنند و یونهای فریک مواد معدنی را شستشو می دهند.
- ✓ مکانیسم تماس مستقیم؛ که در آن باکتریها مستقیماً مواد معدنی را با استفاده از روشهای بیولوژیکی اکسید می کنند بدون اینکه نیازی به انواع یونهای آهن و یا واسطه دیگری باشد.

## ۲- بیولیچینگ ذخایر لاتریتی (میکروارگانیسم های هتروتروف)

### ۲-۱-۲-۳- متابولیت های میکروبی استخراج کننده فلزات از کانسنگ ها

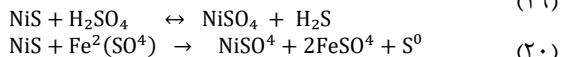
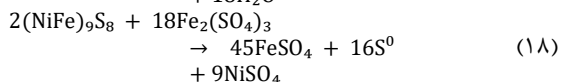
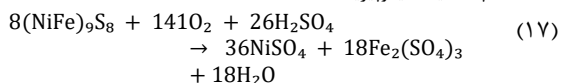
بیشتر میکروارگانیسم های هتروتروف فتوسنتز نکرده و به تغذیه وابسته هستند. این میکروارگانیسم ها، اسیدهای آلی (سیتریک، اگزالیک، گلوکونیک و ...) را به عنوان محصول در طول متابولیسم سلولی خود سنتز می کنند. مسئول حل شدن فلز نیکل از مواد معدنی لاتریتی، اسیدهای آلی تولید شده توسط این متابولیت ها هستند. به غیر از اسیدهای آلی، سایر محصولات میکروبی مانند اسیدهای آمینه، اگزو پلی ساکاریدهای تولید شده نیز در بیولیچینگ فلزات دخیل هستند. مکانیزم انحلال اسید تولید شده (اسیدهای کربوکسیلیک) در تجزیه مواد معدنی لاتریتی بدین گونه است که یونهای هیدرونیوم اسیدهای آلی ابتدا به اتم های اکسیژن موجود در ترکیبات اکسید فلز حمله کرده و باعث تجزیه ساختار اکسیدی می شود. مطالعه بر روی انحلال منابع لاتریتی توسط قارچ های هتروتروف نشان داده است که اسید سیتریک و اسید اگزالیک که متابولیت های اصلی تولید شده این گونه ها هستند نقش محوری در شستشوی زیستی نیکل از این منابع اکسیدی دارند که البته فرآیند بیشتر توسط اسید اگزالیک انجام می شود [5]. در این خصوص تانگ و والیکس پیشنهاد کردند که میزان انحلال فلز، در مقایسه با نوع اسید متابولیک درگیر، به فعالیت اسید (غلظت یون هیدرونیوم) بستگی دارد زیرا در صورت وجود غلظت بالای یون هیدرونیوم حمله پروتونی با شدت و میزان بیشتری برای کانسنگ رخ داده و طی فعل و انفعالات بیوشیمیایی فلز هدف موجود در کانی های اکسیدی حل می شود. واکنش ۱۵ و ۱۶، نشان دهنده واکنش و

<sup>۲</sup> Exopolymeric substances

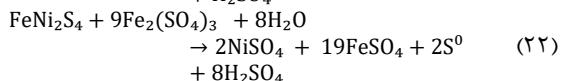
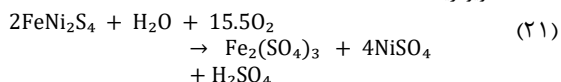


شکل (۳): وابستگی دمایی بیولیچینگ سولفید نیکل با استفاده از مزوفیل ها، ترموفیل های متوسط و ترموفیل ها در ادامه واکنش های درگیر در بیولیچینگ پنتلانیدیت و یا کنسانتره های پیروتیت غنی از نیکل و سایر سولفیدهای نیکل آورده شده است [۶].

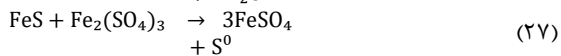
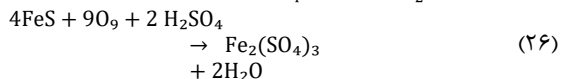
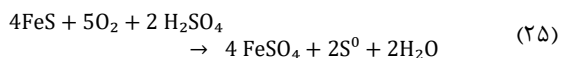
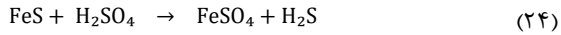
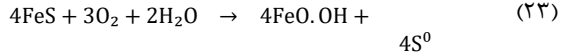
پنتلانیدیت (نیکوپیریت)



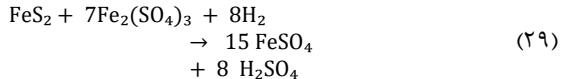
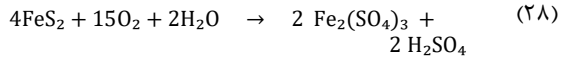
ویولاریت



پیروتیت



پیریت

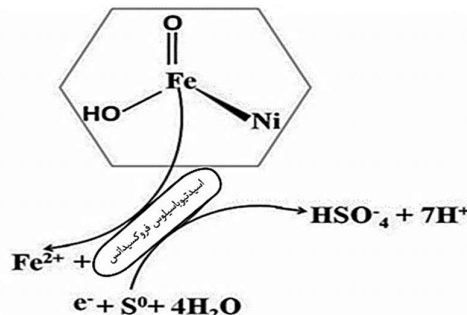


## ۶- بیولیچینگ کنسانتره پنتلانیدیت

فرآیند با کمک میکروارگانیزم ها نسبت به انحلال شیمیایی کارآمدتر است زیرا در انحلال فلزات توسط فعالیت های میکروبیولوژیکی، در مقایسه با شیمیایی، اسیدهای آلی همراهی و نقش اساسی دارند [۵].

## ۵- روش کاهش میکروبی در فرآوری منابع لاتریتی

روش کاهش با استفاده از میکروپ ها توسعه جدیدی برای عمل آوری مواد معدنی لاتریتی غنی از آهن (لیمونیت ها) توسط باکتری اسیدیتیوباسیلیوس فروکسیدانس است که در شکل ۲ ارایه شماتیکی از فرآیند آورده شده است. تحت شرایط کم اکسیژن، سوبه اسیدی تیوباسیلیوس فروکسیدانس، آهن فریک را در ذخایر لاتریتی به آهن فرو کاهش داده و گوگرد عنصری اکسید شده را به اسید سولفوریک کاهش می دهد که باعث افزایش اسیدیته محیط می شود. اثر افزایشی و تجمعی احیاء آهن فریک ۳ ظرفیتی در گویتیت و تولید اسید سولفوریک، انحلال نیکل موجود در گویتیت کانی های لاتریتی لیمونیت را کاملاً تسهیل و موفقیت آمیز می کند [۵].



شکل (۲): ارایه شماتیک از فرآیند های میکروارگانیزم جهت استحصال نیکل از لاتریت ها (لیمونیت ها)

با توجه به اینکه نیکل در ذخایر سولفیدی به صورت پراکنده حضور دارد بنابراین لازم است که رفتار بیولیچینگ کنسانتره های سولفیدهای نیکل را به تنهایی یا به صورت ترکیب با سایر مواد معدنی مورد بررسی قرار گیرد. بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی نشان داده اند که سنگ های سولفیدی حاوی نیکل را می توان با استفاده از باکتری های اسیدوفیل یا اکسیدکننده گوگرد و آهن مانند اسیدیتیوباسیلیوس تیوکسیدانس لیچ کرد. مانند بسیاری از سولفیدها، بیولیچینگ سولفیدهای نیکل به دما بستگی دارد که در تصویر شکل ۳ وابستگی دمایی بیولیچینگ سولفید نیکل با استفاده از انواع میکروارگانیزم ها آورده شده است [۶].



به طور کلی فلز نیکل از دو نوع ذخایر سولفیدی و اکسیدی (لاتریتها) قابل استحصال می باشد. در حال حاضر به علت راحتی فرآیند فرآوری و استحصال این فلز از کانیهای مستقل سولفیدی، حجم قابل توجهی از نیاز بشر از این ذخایر به دست می آید. از طرفی مصرف این منابع تا به امروز باعث شده است که ذخایر سولفیدی به شدت کاهش یابد بطوریکه در این شرایط استفاده از منابع ثانویه و توسعه روشهای فرآوری آنها یک امر کاملاً ضروری به نظر برسد. در این میان منابع لاتریتی می توانند با توجه به حجم بالای آنها، ۸۵٪ منابع نیکل دار، یک منبع ایده آل برای فلز نیکل محسوب شوند. عمده‌تاً این ذخایر را می توان به عنوان یک منبع اصلی نیکل آینده در نظر گرفت که با پیشرفت تکنولوژی، امکان استحصال آن با راندمان و عیار بالا می تواند فراهم شده و با در نظر گرفتن رشد قیمت جهانی و توسعه تکنولوژی، اقتصادی بودن استحصال نیکل از ذخایر لاتریتی کاملاً قابل توجیح می شود. در این تحقیق استخراج نیکل از هر دو منبع سولفیدی و لاتریتی بوسیله میکروارگانیسم ها (بیولچینگ) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان می دهند که در حالت کلی کاربرد گونه های اسیدی تیوباسیلوس و لپتوسپیریوم در عمل آوری منابع سولفیدی با مکانیزم تبدیل سولفیدهای فلز نامحلول به سولفات های فلزی محلول می تواند تاثیر به سزایی در میزان استخراج فلز هدف داشته باشد. همچنین ذخایر معدنی لاتریتی (اکسیدی) را می توان توسط میکروارگانیسم های هتروتروف فرآوری کرد. در این مورد استخراج فلز عمده از طریق اسیدهای آلی تولید شده توسط میکروارگانیسم ها انجام می شود. با کاربرد این اسیدها و در نتیجه فعل و انفعالات بیوشیمیایی، یک حمله پروتونی به ساختار کانیهای اکسیدی انجام می شود که باعث تجزیه پیوند شیمیایی بین اتمها و آزادسازی عنصر نیکل از ساختار درگیر می شود.

#### ۸- مراجع و منابع

- [۱] «Fun facts about nickel element | Nickel Institute». [nickelinstitute.org](http://nickelinstitute.org).
- [۲] Doshi, Jayesh, and Soumya Darshan Mishra. "Bioleaching of lateritic nickel ore using chemolithotrophic micro organisms (*Acidithiobacillus ferrooxidans*). " PhD diss., 2007.
- [۳] Cameron, Rory A. *Bioleaching of low-grade nickel sulphide ore at elevated pH*. University of Ottawa (Canada), 2011.
- [۴] Giese, Ellen C., Hannah L. Carpen, Luiz C. Bertolino, and Claudio L. Schneider. "Characterization and bioleaching of nickel laterite

بیولچینگ کنسانتره های پنتلاندیت تحت شرایط مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان داده است که در بیولچینگ کنسانتره حاوی سولفیدهای نیکل-مس بعلا مشارکت فعل و انفعالات گالوانیکی، انحلال آهن و نیکل انتخابی بوده و راندمان فرآیند می تواند به کمک سویه های سازگار شده اسیدیتو باسیلیوس فروکسیدانسیبه مقدار زیادی بهبود یابد. همچنین اندازه گیریهای پتانسیل و برهم کنش های گالوانیک در محیط ۹K نشان داده است که در چنین سیستم هایی کالکوپریت غیرفعال ترین عضو مجموعه بوده در حالی که پنتلاندیت و پیروتیت به طور فعال و پیروتیت در مقایسه با پنتلاندیت، به عنوان فعالترین عضو در واکنشها حضور داشته است [۱۱]، [۷]. در یک کار تحقیقاتی دیگر، بررسی تاثیر سویه های ترموفیل آسیدوکالداریوس در بیولچینگ کنسانتره های مس- نیکل حاوی کالکوپریت، پیریت، پیروتیت و پنتلاندیت در ۷۰ درجه سانتیگراد نشان داد که کاربرد این گونه ها می تواند استخراج فلزات هدف از کانیهای درگیر را به مقدار چشمگیری افزایش دهد [۹]، [۸]. در کنسانتره های نیکل میکروارگانیسم های مختلف موجود، انحلال طبیعی این فلز را همواره تسهیل می کنند. همچنین در این شرایط، دمای محیط برای بیولچینگ سولفیدهای نیکل باید همواره تحت کنترل باشد چنانکه با ایجاد محیط مناسب استفاده از سویه های ترموفیلی می تواند به طور قابل توجهی سینتیک فرآیند را افزایش دهد [۱۱]. در منابع حاوی کانیهای سولفیدی، پیریت در مقایسه با پنتلاندیت یا میلریت از نظر الکتروشیمیایی بسیار فعال می باشد، بطوریکه وجود پیریت و یا حتی کالکوپریت می تواند انحلال آندی پنتلاندیت را به میزان رضایت بخشی سرعت دهد. در یک ترکیب پیریت-کالکوپریت- پنتلاندیت- پیروتیت، انحلال گالوانیکی پنتلاندیت و پیروتیت فعال بوده و بطور مطلوب پیش خواهد رفت. همچنین، در یک ترکیب دیگری مثل پیروتیت و پنتلاندیت، می توان انحلال موثر پیروتیت فعال را انتظار داشت. به طور مشابه، در یک تماس گالوانیکی کالکوپریت- پنتلاندیت، اکسیداسیون انتخابی تشدید شده ای از پنتلاندیت را می توان انتظار داشت [۱۱]، [۷]. تحقیقات بر روی بیولچینگ یک کنسانتره آهن- نیکل (پنتلاندیت، پیروتیت و مقادیر جزئی کالکوپریت) با استفاده از گوگرد و باکتریهای اسید دوست اکسید کننده آهن نشان داده است که در رقابت های اکسیداسیون- احیاء، انحلال آندی پیروتیت بدلیل داشتن پتانسیل الکترونی بالای آن نسبت به پنتلاندیت خیلی راحت تر انجام می گیرد که در ادامه، این پدیده انحلال پنتلاندیت پس از پیروتیت را به مقدار بسیار مطلوبی تسهیل می کند، بطوریکه در نهایت بیش از ۷۰٪ نیکل در محلول های باردار قابل استخراج می شود. [۱۰]، [۱۱].

#### ۷- نتیجه گیری



ore using *Bacillus subtilis* strain." *Biotechnology progress* 35, no. 6 (2019): e2860.

[۵] Behera, Sunil Kumar, and Antoine Floribert Mulaba-Bafubiandi. "Advances in microbial leaching processes for nickel extraction from lateritic minerals-A review." *Korean Journal of Chemical Engineering* 32, no. 8 (2015): 1447-1454.

[۶] Watling, H. R. "The bioleaching of nickel-copper sulfides." *Hydrometallurgy* 91, no. 1-4 (2008): 70-88.

[۷] K.A. Natarajan, I. Iwasaki, *Role of galvanic interactions in the bioleaching of Duluth gabbro copper-nickel sulfides*, Sep. Sci. Technol. 18 (1983) 1095\_1111.

[۸] P.R. Norris, L. Parrott, *High temperature mineral concentrate dissolution with Sulfolobus*, in: R.W. Lawrence, R.M.R. Branion, H.G. Ebner (Eds.), *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (Vancouver), Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 355\_365.

[۹] L.R.G. Santos, A.F. Barbosa, A.D. Souza, V.A. Leao, *Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria*, Miner. Eng. 19 (2006) 1251\_1258.

[۱۰] L.R.G. Santos, A.F. Barbosa, A.D. Souza, V.A. Leão, *Bioleaching of a complex nickel\_iron concentrate by mesophile bacteria*, Miner. Eng. 19 (2006) 1251\_1258.

[۱۱] Natarajan, KA. (2018) 2018. *Biotechnology of Metals*. [Edition missing]. Elsevier Science. <https://www.perlego.com/book/1830073/biotechnology-of-metals-pdf>.

[۱۲] Bosecker, Klaus. "Bioleaching: metal solubilization by microorganisms." *Fems Microbiology Reviews* 20 (1997): 591-604