جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

بررسی تأثیر pH در استخراج بیولوژیکی اورانیوم از سنگ معدن آنومالی ۲ ساغند توسط باکتری اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس

عباس رشیدی*[۱و۲]؛ رضا روستاآزاد[۲]؛ سیدجابر صفدری[۱]؛
حسن زارع‌توکلی[۱]؛ محمدفاضل فروغیان[۱]؛ بهار رفیع‌زاده[۱]

[۱]سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت
[۲]دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

چکیده

در این تحقیق تأثیر pH در بیولیچینگ کانسنگ اورانیوم آنومالی ۲ ساغند با استفاده از باکتری مزوفیل اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۵ گرم کانسنگ اورانیوم در ۱۰۰ میلی لیتر محیط کشت حاوی باکتری در دمای ۳۵ درجه سانتی-گراد و ۱۵۰ دور بر دقیقه در pH های مختلف ۱/۵، ۲ و ۲/۵ انجام شد و تغییرات pH، Eh، جمعیت باکتری، غلظت آهن کل و غلظت اورانیوم اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان می‌دهد که حداکثر میزان استخراج اورانیوم در pH=۲ در زمان ۳ روز، ۱۰۰ درصد و حداکثر رسوب ژاروسیت تشکیل شده در pH =۲/۵ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بیولیچینگ، کانسنگ اورانیوم ساغند، اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس

۱- مقدمه

سنگ معدن اورانیوم یکی از مهمترین ذخایر مورد استفاده برای تولید انرژی اتمی و به عنوان ماده خام اولیه برای تولید اکسید اورانیوم(U_3O_8) می‌باشد. با توجه به کم بودن ذخایر ایران و همچنین کم عیار بودن اکثر ذخایر ایران، استفاده از روش‌های کم‌هزینه و اقتصادی، با مشکلات زیست‌محیطی اندک، برای استخراج این فلز اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش فعلی به منظور استخراج اورانیوم ذخایر ایران استفاده از اسیدسولفوریک به عنوان عامل لیچینگ و MnO_2 به عنوان اکسیدکننده می‌باشد [۱]. این روش برای منابع کم‌عیار از نظر زیست-محیطی و اقتصادی نامطلوب و نیازمند مقادیر زیادی انرژی و امکانات متعدد کارخانه‌ای می‌باشد [۲].

در مقابل فرآیند لیچینگ شیمیایی، فرآیند بیولیچینگ مطرح می‌باشد که در آن از میکروارگانیسم‌ها به عنوان کاتالیست‌های لیچینگ استفاده می‌شود که در مقابل عوامل اکسیدکننده در فرآیند شیمیایی، از لحاظ سینتیک فرآیند، اقتصادی بودن و مشکلات زیست‌محیطی قابل قبول می‌باشد [۳]. به علاوه، بیولیچینگ سازگار و مناسب برای ذخایر کم‌عیار می‌باشد و به تجهیزات پیچیده‌ای نیاز ندارد. کشورهای زیادی از روش بیولیچینگ به عنوان روش جدید استخراج متالورژیکی استفاده می کنند [۲و۴]. روش بیوتکنولوژی برای ذخائر کم‌عیار

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

با کانسنگ‌های اورانیوم‌دار حاوی کمتر از ۰/۰۵ درصد U_3O_8 امکان‌پذیرتر می‌باشد. در مقیاس صنعتی بیولیچینگ اورانیوم برای ذخائر کم‌عیار(U_3O_8 ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ درصد) انجام شده است؛ عموماً فراوری این ذخائر با روش‌های هیدرومتالورژی اقتصادی نمی‌باشد [۵].

اصول این روش بر اساس لیچینگ اورانیوم با سولفات فریک تولیدی توسط باکتری می‌باشد؛ در طول فرآیند میکروارگانیسم‌ها مستقیماً به کانسنگ اورانیوم حمله نمی‌کنند اما شرایط شیمیائی لازم برای حلالیت اورانیوم را فراهم می‌سازند [۶]. بنابراین حلالیت کانسنگ‌های حاوی اورانیوم در نتیجه حمله میکروارگانیسمی به منبعی مانند پیریت ممکن می‌شود [۵].

واکنش‌های مختلف شیمیائی و بیوشیمیائی در فرآیند لیچینگ اورانیوم و انواع کانی‌های سولفیدی به طور همزمان اتفاق می‌افتد. بعضی از واکنش‌های اساسی بواسطه باکتری‌های اسیدیتیوباسیلوس (اکسیداسیون سولفور و یون فرو) و لپتوسپریلم(اکسیداسیون یون فرو) عبارتند از:

$$2FeS_2 + 7.5O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (۱)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (۲)$$

$$2S^0 + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (۳)$$

$$U^{IV}O_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow U^{VI}O_2(SO_4) + 2FeSO_4 \quad (۴)$$

سطح اسیدیته محیط بیولیچینگ از موازنه پروتون‌ها بین واکنش‌های مصرف کننده (انحلال اکسیدها/ کربنات-ها، اکسیداسیون آهن و غیره) و واکنش‌های تولیدکننده اسیدسولفوریک و هیدرولیز آهن حاصل می‌شود. محدودهٔ pH بهینه از یک سیستم تا سیستم و از یک میکروب تا میکروب دیگر متفاوت است. از یک طرف از نقطه نظر ترمودینامیکی، pH بالاتر باعث تسریع واکنش‌های تولیدکننده اسید می‌شود. pH نسبتاً بالا (بین ۱/۸ تا ۲) ممکن است باعث رسوب بیشتر هیدروکسید آهن شده و سطح سطوح استریلیزه که در بر هم کنش بین باکتری و سطح تداخل ایجاد می‌کند، را افزایش دهد. همچنین باعث افزایش ویسکوزیته دوغاب شده و کارایی مخلوط کردن و انتقال اکسیژن را کاهش می‌دهد. از طرفی دیگر pH پایین (نزدیک به ۱) برای متابولیسم میکروارگانیسم‌ها مضر بوده و می‌تواند برای گونه‌های تحملکننده اسید انتخابی بوده و سیستم زیستی را تضعیف کند. زمانیکه pH پایین باشد سایر جنبه‌ها را نیز می‌توان در نظر گرفت. در pH پایین، غلظت آهن فریک (از سولفیدهای آهن) در محلول افزایش می‌یابد که می‌تواند رشد باکتریایی گونه‌های حساس به این یون را کاهش دهد.

در این بررسی، تأثیر pH بر بیولیچینگ اورانیوم از سنگ معدن آنومالی۲ ساغند توسط یک سویهٔ میکروبی بومی ایران بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- کانسنگ اورانیوم

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

کانسنگ حاوی اورانیوم از آنومالی ۲ معدن ساغند تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. کانسنگ اورانیوم با توجه به بهینه ابعاد برای لیچینگ که زیر ۱۰۰ میکرون می‌باشد[۱] تا آن ابعاد خرد شد. کانسنگ اورانیوم بر اساس نتایج آنالیز XRF حاوی ۴۵۰ ppm اورانیوم می باشد. لازم به ذکر است که مقادیر SiO_2، Fe_2O_3، MgO، CaO، Na_2O و K_2O به ترتیب ۲۰/۳۳، ۵۷/۹۷، ۱۳/۲۵، ۱/۵۵، ۰/۲۱ و ۰/۰۴۳ درصد و سولفور آن ppm ۱۴۴۰۷ می‌باشد. مطالعات کانی‌شناسی انجام شده نشان می‌دهد که اورانیوم عمدتاً به صورت اورانینیت و عمده‌ترین کانی‌های تشکیل دهنده آن مگنتیت، پیریت و کانی‌های گانگ آن عمدتاً سرپانتین و تالک می‌باشد[۱].

۲-۲- میکروارگانیسم و محیط کشت

باکتری استفاده شده *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* می‌باشد که در محیط کشت اختصاصی[۷] کشت و تکثیر شده است. لازم به ذکر است که باکتری مورد نظر با کانسنگ اورانیوم در غلظت‌های متفاوت و به مدت چند ماه سازگار شدد. از محیط کشت حاوی ۲ گرم بر لیتر $(NH_4)_2SO_4$، ۰/۵ گرم بر لیتر $MgSO_4.7H_2O$ ، ۰/۵ گرم بر لیتر K_2HPO_4 ، ۰/۱ گرم بر لیتر KCl، ۰/۰۱ گرم بر لیتر $Ca(NO_3)_2$ به عنوان محیط کشت پایه به منظور انجام آزمایش‌های بیولیچینگ استفاده شد؛ به مقدار ۴۰ گرم بر لیتر $FeSO_4.7H_2O$ به عنوان منبع انرژی استفاده شد[۷].

۲-۳- روش آزمایش‌ها

به منظور انجام آزمایش‌های بیولیچینگ از ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری استفاده شد که حاوی ۹۰ میلی لیتر محیط کشت پایه می‌باشد و ۱۰ میلی‌لیتر محیط باکتریایی تلقیح شد. به هر کدام از ارلن‌ها ۵ گرم کانسنگ اورانیوم با ابعاد مورد نظر اضافه شد. pH ها هم در ابتدا و هم در طول آزمایش‌ها با استفاده از اسید سولفوریک ۱۰ نرمال و هیدروکسید سدیم ۱۰نرمال در ۱/۵، ۲ و ۲/۵ تنظیم می‌شدند. ارلن‌ها در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. به منظور بررسی اثر میکروارگانیسم‌ها، به جای ۱۰ میلی‌لیتر مایهٔ تلقیح از محلول ۱۰ درصد(v/v) فرمالدهید در متانل [۸] به منظور آزمایش کنترل استفاده شد. جمعیت اولیه میکروارگانیسم‌ها حدود 10^6 سلول در هر میلی لیتر انتخاب شد. آزمایش‌ها بصورت دوبار تکرار انجام شدند.

۲-٤- روش‌های آنالیز

به منظور بررسی اثر باکتری در طول فرآیند بیولیچینگ اورانیوم، تغییرات pH، Eh، غلظت آهن کل، جمعیت باکتری و غلظت اورانیوم ثبت شدند. به همین منظور در زمان‌های مختلف از ارلن‌ها نمونه‌برداری انجام می‌شد. نمونه‌ها به منظور جدا کردن جامدات از فیلتر ۰/۲ µm عبور داده می‌شدند. pH محیط با دستگاه

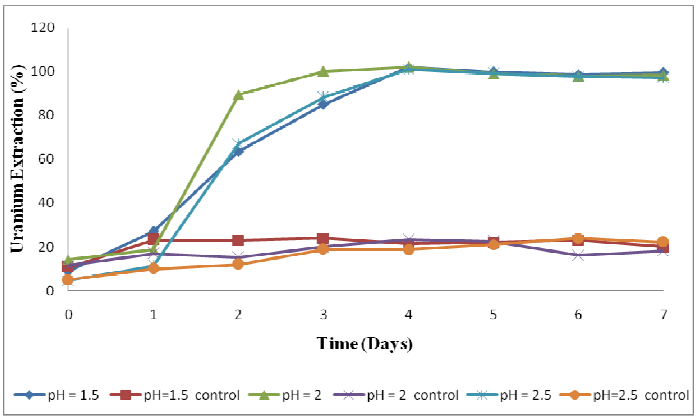
pHمتر Metrohm827 اندازه‌گیری و برای اندازه‌گیری Eh از الکترود مرجع Ag/AgCl استفاده شد. غلظت آهن کل با دستگاه جذب اتمی و غلظت اورانیوم با دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. برای شمارش باکتری‌های موجود در فاز محلول از لام نئوبار با عمق ۰/۱ میلیمتر و به مساحت ۰/۰۰۲۵ میلیمتر مربع با استفاده از میکروسکوپ نوری استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

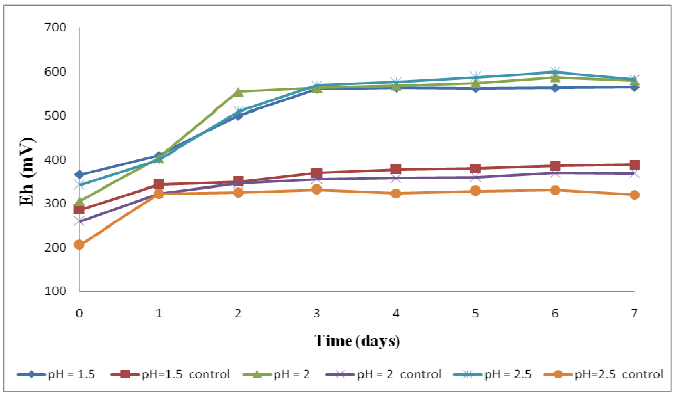
میزان استخراج اورانیوم با استفاده از باکتری مزوفیل *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* در pH های مختلف در شکل ۱ آمده است. با توجه به شکل ۱ مشاهده می شود که استخراج اورانیوم در مقایسه با آزمایش‌های کنترل اختلاف زیادی دارد به طوریکه میزان بازیابی با باکتری *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* در pH =۲ و در زمان ۳ روز، ۱۰۰ درصد می‌باشد در حالیکه در همان زمان استخراج اورانیوم در pH=۲/۵ و pH=۱/۵ به ترتیب ۸۸/۴۱ و ۸۵/۰۳ درصد می‌باشند. با توجه به شکل ۱ نرخ انحلال اورانیوم برای pH=۲ در فاصله زمانی روز ۱ تا سوم بیشتر از pH های ۲/۵ و ۱/۵ است. همانطور که در شکل دیده می‌شود میزان استخراج اورانیوم pH=۲/۵ و pH=۱/۵ در روز چهارم به ۱۰۰ درصد می‌رسد که حاکی از تأخیر یک روزه حداکثر استخراج اورانیوم نسبت به pH=۲ می‌باشد. با این حال، فرایند بیولیچینگ در دامنهٔ pH=۱/۵-۲/۵ قادر به استخراج کل اورانیوم می‌باشد.

اختلاف در میزان استخراج اورانیوم در pH های مختلف را می‌توان با فاکتورهایی مثل pH، Eh، غلظت آهن کل و جمعیت باکتری‌ها توجیه کرد. شکل ۲ تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء محیط (Eh) را در زمان-های مختلف برای شرایط متفاوت نشان می‌دهد. اکسیداسیون باکتریایی یون فرو به فریک بر اساس رابطه (۲) عامل افزایش Eh می‌باشد. کاهش Eh بعد از افزایش نشان‌دهنده کاهش یون فریک به خاطر رسوب یون فریک به صورت ژاروسیت می‌باشد[۱۱]. میزان اکسیداسیون یون فرو با استفاده از *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* در pH=۲ دارای نرخ نسبتاً بالاتری نسبت به دو pH دیگر و همچنین آزمایش کنترل می‌باشد به طوریکه در روز دوم مقدار Eh برای pH های ۲، ۲/۵ و ۱/۵ به ترتیب ۵۵۵، ۵۱۰ و ۵۰۰ میلی ولت می‌باشد.

نرخ اکسیداسیون یون فرو را می‌توان با استخراج اورانیوم مرتبط دانست به طوریکه اکسیداسیون یون فرو به یون فریک طبق رابطه (۲) باعث ایجاد سولفات فریک در محلول می‌شود که به صورت غیر مستقیم باعث انحلال اورانیوم می‌شود[۶ و۹]. نرخ بیولیچینگ رابطه قوی با آهن محلول یا اکسید شده دارد که نشان دهنده اینست که لیچینگ اورانیوم در حضور باکتری و یون فریک سرعت زیادی دارد[۲و۹]. میزان Eh در pH=۲ شیب تندی دارد که علت آن بالا بودن نرخ اکسیداسیون یون فرو می باشد برای آزمایش کنترل در pHهای مختلف اکسیداسیون یون فرو کامل انجام نمی شود و افزایش آن به خاطر اکسیداسیون توسط هوا می‌باشد.



شکل ۱- روند استخراج اورانیوم نسبت به زمان در pHهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵

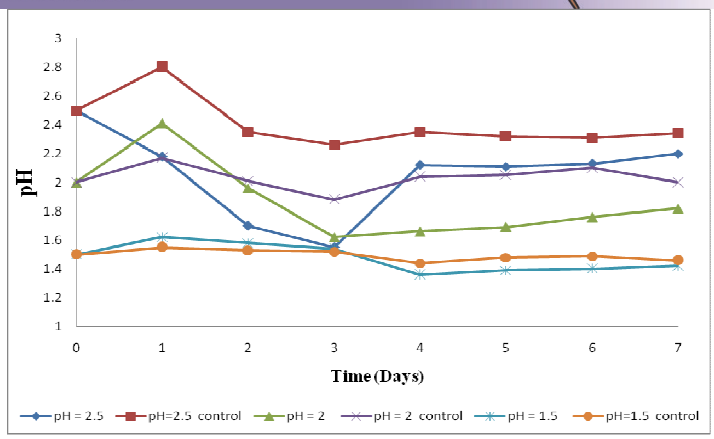


شکل ۲- تغییرات Eh نسبت به زمان در pHهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵

شکل ۳ تغییرات pH فرآیند را بر حسب زمان نشان می‌دهد که افزایش اولیه pH مرتبط با واکنش‌های مصرف‌کننده اسید، حلالیت شیمیایی کانسنگ و کم بودن جمعیت باکتریایی می‌باشد[۱۰ و۱۲]. همچنین با توجه به شکل ۴ در زمان‌های اولیه فرآیند که pH سیر صعودی دارد جمعیت باکتری ها کم می‌باشد. با افزایش جمعیت باکتری‌ها تغییرات pH به صورت نزولی خواهد بود. به طور کلی کاهش pH دارای دو دلیل عمده می‌باشد. اولی رشد باکتری‌ها که طبق رابطه (۳) باعث اکسیداسیون سولفور توسط *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* که تولید اسید می‌کند و در نهایت pH محیط کم می‌شود. دومی اکسیداسیون یون فریک است که با تشکیل رسوب ژاروسیت طبق رابطه (۵) باعث کاهش pH می‌شوند[۱۲].

$$3Fe^{3+} + X^{+} + 2HSO_4^{-} + 6H_2O \longrightarrow XFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 8H^{+}$$
(۵)

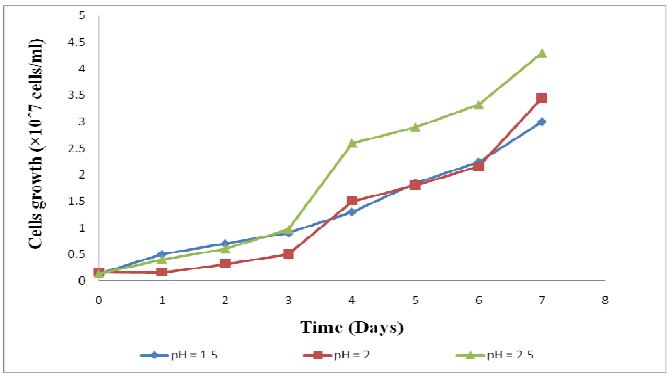
$X = K^{+}, Na^{+}, NH^{4+}, H_3O^{+}$



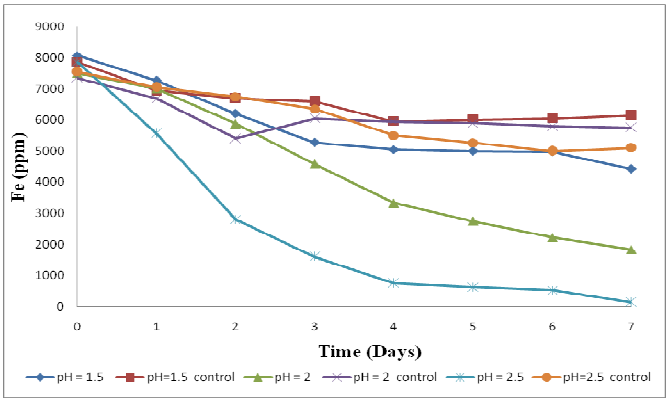
شکل ۳- تغییرات pH نسبت به زمان در pHهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵

افزایش جمعیت باکتری در pH=۲/۵ نرخ بیشتری نسبت به سایر pHها دارد (شکل ۴)، دلیل این امر تشکیل رسوب ژاروسیت در این pH می‌باشد[۱۱ و ۱۲]، که تغییرات غلظت آهن کل نسبت به زمان (شکل ۵) آن را تأیید می‌کند. با رسوب ژاروسیت، غلظت آهن فریک (محصول) در محیط کم می‌شود و به دلائل حذف محصول و کاهش اثر باردارندگی محصول، باعث افزایش فعالیت باکتری می‌شود. رابطه بین نمودار رشد باکتری و زمان (شکل۴) و اکسیداسیون یون فرو بدین ترتیب می‌باشد که در فاز تأخیر میزان اکسیداسیون آهسته و کم می‌باشد. عبور از فاز تأخیر به فاز رشد با اکسیداسیون یون فرو به فریک همراه می‌باشد. شکل ۵ تغییرات غلظت آهن کل را نسبت به زمان نشان می‌دهد. تغییرات غلظت آهن کل احتمالاً فقط ناشی از رسوب ترکیبات آهن‌دار می‌باشد. با توجه به حضور یون های تشکیل‌دهنده رسوب ژاروسیت و بسته به سطح pH، مقادیری از یون فریک وارد فاز جامد می‌شود و غلظت آهن کل در محلول کاهش می‌یابد.

برای آزمایش‌های کنترل مقدار یون‌های فریک تشکیل شده به دلیل عدم حضور باکتری بسیار کم می‌باشد و افزایش جزئی یون فریک (افزایش پتانسیل) ناشی از اکسیداسیون یون فرو توسط هوا می‌باشد، ولی در حضور باکتری نرخ اکسیداسیون یون فرو (شکل۲) در pH=۲ بیشتر از سایر pHهای آزمایش شده می‌باشد که استخراج اورانیوم نیز در این حالت بیشتر است. شیب تند کاهش غلظت آهن در pH=۲/۵ مربوط به تشکیل رسوب ژاروسیت می‌باشد زیرا که یکی از عامل‌های اصلی تشکیل این رسوب pH بالای ۲ می‌باشد.



شکل ۴- تغییرات جمعیت باکتری نسبت به زمان در pHهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵



شکل ۵- تغییرات آهن کل نسبت به زمان در pH های ۱/۵، ۲ و ۲/۵

٤- نتیجه گیری

بیولیچینگ اورانیوم از کانسنگ کم‌عیار آنومالی۲ معدن ساغند به منظور بررسی اثر pH با باکتری *اسیدیتیوباسیلوس فرواکسیدانس* انجام شد که نتایج نشان می‌دهد مقدار استخراج اورانیوم در pH=۲ در زمان ۳ روز، ۱۰۰ درصد می‌باشد بطوریکه میزان استخراج اورانیوم برای pHهای ۲/۵ و ۱/۵ در ۳ روز به ترتیب ۸۸/۴۱ و ۸۵/۰۳ درصد می‌باشد. نرخ اکسیداسیون یون فرو با توجه به تغییرات Eh نسبت به زمان در pH=۲ بیشتر از دو pH دیگر می‌باشد که نشان دهنده رابطه مستقیم اکسیداسیون فرو و استخراج اورانیوم می‌باشد. همچنین با توجه به غلظت آهن کل در محلول، با افزایش pH از مقدار ۲ به بالا رسوب ژاروسیت تشکیل شده بیشتر می‌شود و میزان آهن محلول کاهش می‌یابد. همچنین جمعیت و نرخ رشد باکتری در pH بالای ۲ به دلیل کاهش یون فریک در محلول زیاد می‌باشد. بنابراین استخراج بیولوژیکی اورانیوم با سویهٔ بکاررفته، با توجه به نتایج آزمایش‌ها در pH=۲ بهینه و در pH=۲/۵ با توجه به افزایش جمعیت باکتری نرخ استخراج بهتر از pH=۱/۵ می‌باشد.

تقدیر و تشکر

از ریاست محترم پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، آقای دکتر قنادی، ریاست محترم پژوهشکدهٔ چرخهٔ سوخت، آقای دکتر احمدی، و مدیر محترم گروه پژوهشی اکتشاف و استخراج، آقای محمدعلی فیروززارع به دلیل همکاری و حمایت از انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌گردد.

۵- منابع

1- Russian federation ministry of atomic energy, 1996. Report of Processing technology developed for uranium ores from Saghand deposit Islamic Republic of Iran.
2- Choi M.S. et al, 2005. Bioleaching of uranium from low grade black schists by *Acidithiobacillus ferrooxidans* World Journal of Microbiology & Biotechnology,Vol. 21,pp 377-380.
3- Mathur. A.K , et al, 2000. Uranium extraction using biogenic ferric sulfate a case study on quartz chlorite ore from Jadugunda, Singhbhum Thrust Belt (STB), Bahir, India. Minerals Engineering, Vol. 13, No. 5, pp 575-579.
4-Agate, A.D, 1996. Recent advances in microbial mining. World Journal of Microbiology and Biotechnology,Vol 12,pp 487-495.
5- Natarajan, Kawaitra,2001. Mineral Biotechnology,pp 101-115.
6- Munoz, et al, 1995. A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part I: a review of the bacterial leaching in the treatment of uranium ores. Hydrometallurgy,Vol 38, pp 39–57.
7- Ronald, M.A., 2005. Handbook of media for environmental microbiology, 2th edition. Robert Stern, New York.
8- Barredo, J. L., 2004. Methods in biotechnology, Vol.18: Microbial processing and products, Humana Press Inc, Totowa, Nj.
9- Munoz, et al, 1995. A study of the bioleaching of a Spanish uranium ore. Part II: Orbital shaker experiments. Hydrometallurgy,Vol 38, pp 59–78.
10- Qiu.M-q,et al, 2005, A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture,Minerals Engineering,Vol18,pp 987-990.
11- Askari Zamani, M.A, et al, 2005, Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium, Hydrometallurgy,Vol 80,pp 23-31.
12- Gomez.C, et al, 1998, Bioleaching of a Spanish complex sulfide ore bulk concentrate, Minerals Engineering, Vol. 12, pp 93-106.