

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

عباس رشیدی*^۱؛ رضا روستا آزاد^۲؛ سید جابر صفدری^۱؛

حسن زارع توکلی^۱؛ محمد فاضل فروغیان^۱؛ بهار رفیع زاده^۱

^۱سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

^۲دانشگاه 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 اسیدیتیباسیلوس 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 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، اسیدیتیباسیلوس فرواکسیدانس

۱- مقدمه

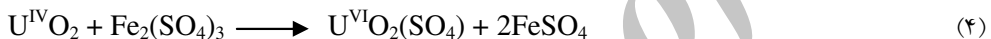
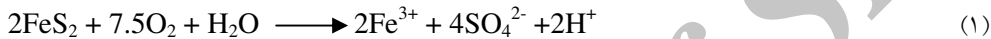
سنگ معدن اورانیوم یکی از مهمترین ذخایر مورد استفاده برای تولید انرژی اتمی و به عنوان ماده خام اولیه برای تولید اکسید اورانیوم (U₃O₈) می‌باشد. با توجه به کم بودن ذخایر ایران و همچنین کم عیار بودن اکثر ذخایر ایران، استفاده از روش‌های کم‌هزینه و اقتصادی، با مشکلات زیست‌محیطی اندک، برای استخراج این فلز اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش فعلی به منظور استخراج اورانیوم ذخایر ایران استفاده از اسیدسولفوریک به عنوان عامل لیچینگ و MnO₂ 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 می‌کنند [۴و۲]. روش بیوتکنولوژی برای ذخایر کم‌عیار

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 فرآوری 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 شیمیایی 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 شیمیایی و بیوشیمیایی در فرآیند لیچینگ اورانیوم و انواع کانی‌های سولفیدی به طور همزمان اتفاق می‌افتد. بعضی از واکنش‌های اساسی بواسطه باکتری‌های اسیدیتوباسیلوس (اکسیداسیون سولفور و یون فرو) و لیتوسپريلم (اکسیداسیون یون فرو) عبارتند از:



سطح اسیدیته محیط بیولیچینگ از موازنه پروتون‌ها بین واکنش‌های مصرف‌کننده (انحلال اکسیدها/ کربنات‌ها، اکسیداسیون آهن و غیره) و واکنش‌های تولیدکننده اسیدسولفوریک و هیدرولیز آهن حاصل می‌شود. محدوده 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 آنومالی ۲ ساغند توسط یک سویه میکروبی بومی ایران بررسی شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- کانسنگ اورانیوم

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 می باشد [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 MgO ، Fe_2O_3 ، SiO_2 ، CaO ، Na_2O و K_2O به ترتیب ۲۰/۳۳، ۵۷/۹۷، ۱۳/۲۵، ۱/۵۵، ۰/۲۱ و ۰/۴۳ درصد و سولفور آن ppm ۱۴۴۰۷ می باشد. مطالعات کانی شناسی انجام شده نشان می دهد که اورانیوم عمدتاً به صورت اورانینیت و عمده ترین کانی های تشکیل دهنده آن مگنتیت، پیریت و کانی های گانگ آن عمدتاً سرپانتین و تالک می باشد [۱].

۲-۲- میکروارگانیزم و محیط کشت

باکتری استفاده شده اسیدیتئوباسیلوس فرواکسیدانس می باشد که در محیط کشت اختصاصی [۷] کشت و تکثیر شده است. لازم به ذکر است که باکتری مورد نظر با کانسنگ اورانیوم در غلظت های متفاوت و به مدت چند ماه سازگار شد. از محیط کشت حاوی ۲ گرم بر لیتر $(NH_4)_2SO_4$ ، ۰/۵ گرم بر لیتر $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، 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 آزمایش های بیولیچینگ استفاده شد؛ به مقدار ۴۰ گرم بر لیتر $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ به عنوان منبع انرژی استفاده شد [۷].

۲-۳- روش آزمایش ها

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

۲-۴- روش های آنالیز

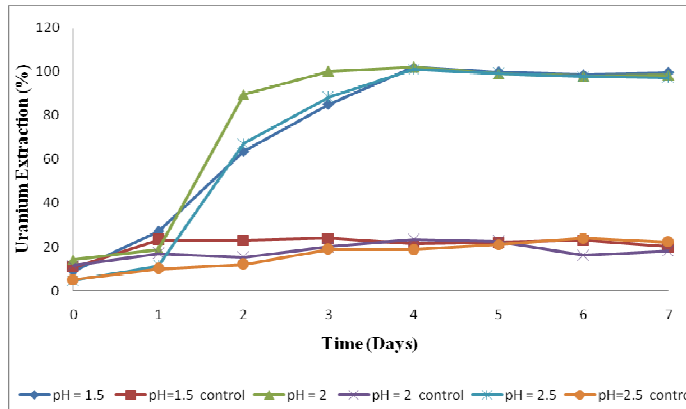
به منظور بررسی اثر باکتری در طول فرآیند بیولیچینگ اورانیوم، تغییرات pH، Eh، غلظت آهن کل، جمعیت باکتری و غلظت اورانیوم ثبت شدند. به همین منظور در زمان های مختلف از ارلن ها نمونه برداری انجام می شد. نمونه ها به منظور جدا کردن جامدات از فیلتر $0.2 \mu m$ عبور داده می شدند. pH محیط با دستگاه

pH متر Metrohm827 اندازه گیری و برای اندازه گیری Eh از الکتروود مرجع Ag/AgCl استفاده شد. غلظت آهن کل با دستگاه جذب اتمی و غلظت اورانیوم با دستگاه ICP اندازه گیری شد. برای شمارش باکتری های موجود در فاز محلول از لام نفوبار با عمق ۰/۱ میلی متر و به مساحت ۰/۰۰۲۵ میلی متر مربع با استفاده از میکروسکوپ نوری استفاده شد.

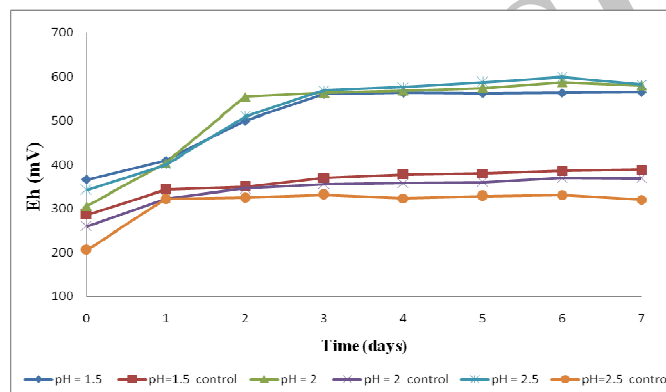
۳- نتایج و بحث

میزان استخراج اورانیوم با استفاده از باکتری مزوفیل /اسیدیتئوباسیلوس فرواکسیدانس در pH های مختلف در شکل ۱ آمده است. با توجه به شکل ۱ مشاهده می شود که استخراج اورانیوم در مقایسه با آزمایش های کنترل اختلاف زیادی دارد به طوریکه میزان بازیابی با باکتری /اسیدیتئوباسیلوس فرواکسیدانس در pH = ۲ و در زمان ۳ روز، ۱۰۰ درصد می باشد در حالیکه در همان زمان استخراج اورانیوم در pH=۲/۵ و pH=۱/۵ به ترتیب ۸۸/۴۱ و ۸۵/۰۳ درصد می باشند. 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 می شود میزان استخراج اورانیوم در pH=۲/۵ و pH=۱/۵ در روز چهارم به ۱۰۰ درصد می رسد که حاکی از تأخیر یک روزه حداکثر استخراج اورانیوم نسبت به pH=۲ می باشد. با این حال، فرایند بیولیچینگ در دامنه pH=۱/۵-۲/۵ قادر به استخراج کل اورانیوم می باشد.

اختلاف در میزان استخراج اورانیوم در pH های مختلف را می توان با فاکتورهایی مثل pH، Eh، غلظت آهن کل و جمعیت باکتری ها توجیه کرد. شکل ۲ تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء محیط (Eh) را در زمان های مختلف برای شرایط متفاوت نشان می دهد. اکسیداسیون باکتریایی یون فرو به فریک بر اساس رابطه (۲) عامل افزایش Eh می باشد. کاهش Eh بعد از افزایش نشان دهنده کاهش یون فریک به خاطر رسوب یون فریک به صورت ژاروسیت می باشد [۱۱]. میزان اکسیداسیون یون فرو با استفاده از /اسیدیتئوباسیلوس فرواکسیدانس در pH=۲ دارای نرخ نسبتاً بالاتری نسبت به دو pH دیگر و همچنین آزمایش کنترل می باشد به طوریکه در روز دوم مقدار Eh برای pH های ۲، ۲/۵ و ۱/۵ به ترتیب ۵۵۵، ۵۱۰ و ۵۰۰ میلی ولت می باشد. نرخ اکسیداسیون یون فرو را می توان با استخراج اورانیوم مرتبط دانست به طوریکه اکسیداسیون یون فرو به یون فریک طبق رابطه (۲) باعث ایجاد سولفات فریک در محلول می شود که به صورت غیر مستقیم باعث انحلال اورانیوم می شود [۶ و ۹]. 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 [۲ و ۹]. میزان Eh در pH=۲ شیب تندی دارد که علت آن بالا بودن نرخ اکسیداسیون یون فرو می باشد برای آزمایش کنترل در pH های مختلف اکسیداسیون یون فرو کامل انجام نمی شود و افزایش آن به خاطر اکسیداسیون توسط هوا می باشد.

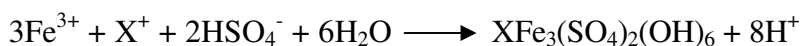


شکل ۱- روند استخراج اورانیوم نسبت به زمان در pH های ۱/۵، ۲ و ۲/۵

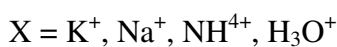


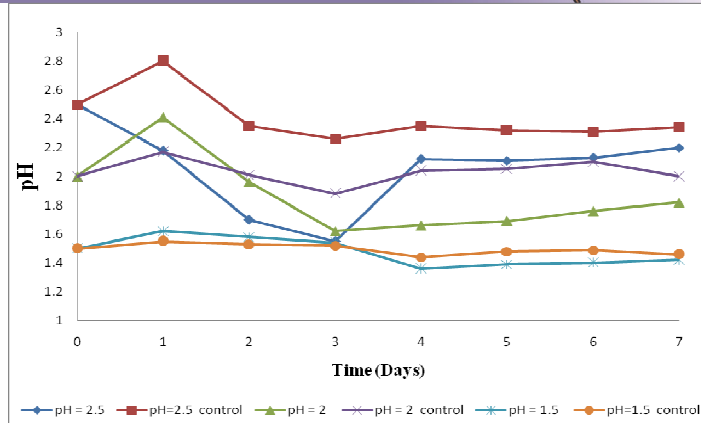
شکل ۲- تغییرات Eh نسبت به زمان در pH های ۱/۵، ۲ و ۲/۵

شکل ۳ تغییرات pH فرآیند را بر حسب زمان نشان می دهد که افزایش اولیه pH مرتبط با واکنش های مصرف کننده اسید، حلالیت شیمیایی کانسنگ و کم بودن جمعیت باکتریایی می باشد [۱۰ و ۱۲]. همچنین با توجه به شکل ۴ در زمان های اولیه فرآیند که pH سیر صعودی دارد جمعیت باکتری ها کم می باشد. با افزایش جمعیت باکتری ها تغییرات pH به صورت نزولی خواهد بود. به طور کلی کاهش pH دارای دو دلیل عمده می باشد. اولی رشد باکتری ها که طبق رابطه (۳) باعث اکسیداسیون سولفور توسط اسیدیتور باسیلوس فرواکسیدانس که تولید اسید می کند و در نهایت pH محیط کم می شود. دومی اکسیداسیون یون فریک است که با تشکیل رسوب ژاروسیت طبق رابطه (۵) باعث کاهش pH می شوند [۱۲].



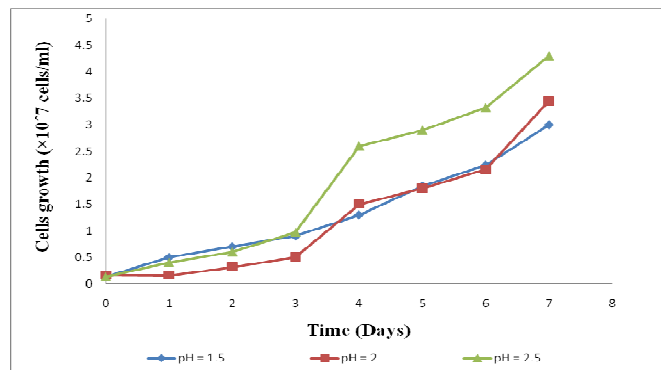
(۵)



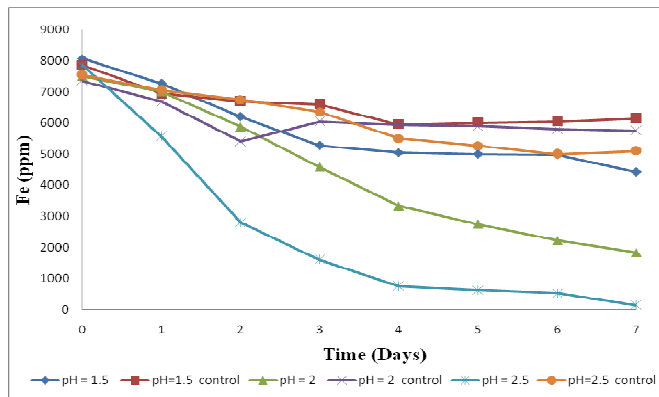


شکل ۳- تغییرات pH نسبت به زمان در pHهای ۲، ۱/۵ و ۲/۵

افزایش جمعیت باکتری در $pH=2/5$ نرخ بیشتری نسبت به سایر pHها دارد (شکل ۴)، دلیل این امر تشکیل رسوب ژاروسیت در این pH می باشد [۱۱ و ۱۲]، که تغییرات غلظت آهن کل نسبت به زمان (شکل ۵) آن را تأیید می کند. با رسوب ژاروسیت، غلظت آهن فریک (محصول) در محیط کم می شود و به دلایل حذف محصول و کاهش اثر باردارندگی محصول، باعث افزایش فعالیت باکتری می شود. رابطه بین نمودار رشد باکتری و زمان (شکل ۴) و اکسیداسیون یون فرو بدین ترتیب می باشد که در فاز تأخیر میزان اکسیداسیون آهسته و کم می باشد. عبور از فاز تأخیر به فاز رشد با اکسیداسیون یون فرو به فریک همراه می باشد. شکل ۵ تغییرات غلظت آهن کل را نسبت به زمان نشان می دهد. تغییرات غلظت آهن کل احتمالاً فقط ناشی از رسوب ترکیبات آهن دار می باشد. با توجه به حضور یون های تشکیل دهنده رسوب ژاروسیت و بسته به سطح pH، مقداری از یون فریک وارد فاز جامد می شود و غلظت آهن کل در محلول کاهش می یابد. برای آزمایش های کنترل مقدار یون های فریک تشکیل شده به دلیل عدم حضور باکتری بسیار کم می باشد و افزایش جزئی یون فریک (افزایش پتانسیل) ناشی از اکسیداسیون یون فرو توسط هوا می باشد، ولی در حضور باکتری نرخ اکسیداسیون یون فرو (شکل ۲) در $pH=2$ بیشتر از سایر pHهای آزمایش شده می باشد که استخراج اورانیوم نیز در این حالت بیشتر است. شیب تند کاهش غلظت آهن در $pH=2/5$ مربوط به تشکیل رسوب ژاروسیت می باشد زیرا که یکی از عامل های اصلی تشکیل این رسوب pH بالای ۲ می باشد.



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



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

۴- نتیجه گیری

بیولیچینگ اورانیوم از کانسنگ کم عیار آنومالی ۲ معدن ساغند به منظور بررسی اثر pH باکتری اسیدیتور باسیلوس فرواکسیدانس انجام شد که نتایج نشان می دهد مقدار استخراج اورانیوم در pH=۲ در زمان ۳ روز، ۱۰۰ درصد می باشد بطوریکه میزان استخراج اورانیوم برای pH های ۲/۵ و ۱/۵ در ۳ روز به ترتیب ۸۸/۴۱ و ۸۵/۰۳ درصد می باشد. نرخ اکسیداسیون یون فرو با توجه به تغییرات Eh نسبت به زمان در pH=۲ بیشتر از دو pH دیگر می باشد که نشان دهنده رابطه مستقیم اکسیداسیون فرو و استخراج اورانیوم می باشد. همچنین با توجه به غلظت آهن کل در محلول، با افزایش pH از مقدار ۲ به بالا رسوب ژاروسیت تشکیل شده بیشتر می شود و میزان آهن محلول کاهش می یابد. همچنین جمعیت و نرخ رشد باکتری در pH بالای ۲ به دلیل کاهش یون فریک در محلول زیاد می باشد. بنابراین استخراج بیولوژیکی اورانیوم با سویه بکاررفته، با توجه به نتایج آزمایش ها در pH=۲ بهینه و در pH=۲/۵ با توجه به افزایش جمعیت باکتری نرخ استخراج بهتر از pH=۱/۵ می باشد.

تقدیر و تشکر

از ریاست محترم پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، آقای دکتر قنادی، ریاست محترم پژوهشکده چرخه سوخت، آقای دکتر احمدی، و مدیر محترم گروه پژوهشی اکتشاف و استخراج، آقای محمدعلی فیروززاد به دلیل همکاری و حمایت از انجام این تحقیق سپاسگزاری می گردد.

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, Vol 18, 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.