



Short Paper
مقاله کوتاه

بازیابی میکروبی و بررسی سینتیکی انحلال وانادیم از پنتاکسید وانادیم خالص به منظور استخراج آن از باطله‌های سنگ معدن اورانیم

سید جابر صفدری^۱، رضا روستاآزاد^۲، محمدعلی فیروززارع^۱، عباس رشیدی*^۳

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۳. دانشکده مهندسی، دانشگاه مازندران، کدپستی: ۴۷۴۱۵، بابلسر - ایران

چکیده: از آنجایی که وانادیم یک فلز گران قیمت و کاربردی در صنایع مختلف است و از طرفی باطله‌های برخی از معادن اورانیم ایران حاوی مقادیر قابل توجهی از این فلز است، در این تحقیق انحلال کاهشی وانادیم با استفاده از دو گونه باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان در دو چگالی پالپ ۰/۵ و ۱ گرم برلیتر در دمای ۳۰°C و سرعت هم‌زنی ۱۸۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان زودتر از اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان با شرایط محیط سازگار شد و نتایج بهتری را در انحلال وانادیم از خود نشان داد به طوری که در چگالی پالپ ۰/۵ و ۱ گرم برلیتر، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان پس از گذشت، به ترتیب، ۶ و ۱۲ روز و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان پس از گذشت، به ترتیب، ۹ و ۲۰ روز توانستند بیش از ۹۰ درصد وانادیم را حل کنند. نتایج تجربی با مدل‌های سینتیکی درجه‌ی اول و دوم مطابقت داده شد و مشاهده شد که انحلال وانادیم با واکنش درجه‌ی دوم مطابقت بهتری دارد.

کلیدواژه‌ها: بازیابی میکروبی، وانادیم، سینتیک

Microbial Recovery and Kinetic Study of Vanadium Dissolution from Pure Vanadium Oxide in Order to Extract it from Uranium Ore Residues

S.J. Safdari¹, R. Roostaazad², M.A. Firouzzare¹, A. Rashidi*^{1,3}

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

2. Faculty of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, P.O.Box: 11365-11155, Tehran - Iran

3. Faculty of Engineering, University of Mazandaran, Post: 47415, Babolsar - Iran

Abstract: Vanadium is an expensive and practical metal in different industries, and in Iran, in particular uranium ore residues contain a considerable amount of this metal. In this investigation reductive dissolution of vanadium using two strains, acidithiobacillus ferrooxidans and acidithiobacillus thiooxidans, in two pulp densities, of 0.5 and 1g/l, were surveyed at 30°C, and 180 rpm. Acidithiobacillus ferrooxidans adapted to the medium sooner than the acidithiobacillus thiooxidans and had a better result in dissolution of vanadium. In 0.5 and 1g/l, more than 90% of vanadium was dissolved by acidithiobacillus ferrooxidans during 6 and 12 days, respectively and by acidithiobacillus thiooxidans in a period of 9 and 20 days, respectively. The experimental data were fitted to first and second order kinetic models, and it was observed that vanadium dissolution followed the second order kinetic model correctly.

Keywords: Microbial Recovery, Vanadium, Kinetic

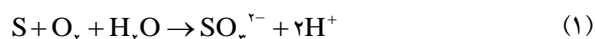
*email: arashidi@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۶/۲۱



۱. مقدمه

مورد نیاز برای رشد خود را از اکسایش گوگرد تأمین می کنند، اکسایش گوگرد موجب ایجاد گونه های واسطه ای مانند سولفیت (SO_3^{2-}) و تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) می شود که قدرت کاهشی بالایی دارند. این گونه های واسطه ای توانایی کاهش فلزاتی چون منگنز (IV)، آهن (III) و وانادیم (V) را دارند. سازوکار پیشنهادی برای انحلال کاهشی وانادیم چنین است [۸]



یون سولفیت ایجاد شده به وسیله ی باکتری می تواند اکسایش خود را به یکی از دو طریق زیر ادامه دهد

۱- ادامه ی اکسایش به وسیله ی باکتری و انتقال الکترون به اکسیژن



۲- اکسایش شیمیایی توسط وانادیم



براساس بررسی های انجام شده، تاکنون پژوهش های زیادی در زمینه ی انحلال و کاهش میکروبی وانادیم انجام نشده است. لورا و همکارانش این کار را با اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان انجام دادند و تأثیر چگالی پالپ بر میزان انحلال وانادیم را بررسی کردند [۸]. بردبرگ و همکارانش با استفاده از اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان انحلال وانادیم از پنتاکسید وانادیم و متاوانادات سدیم را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان توانایی بیش تری نسبت به اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان در سازگاری با اثر سمیت وانادیم از خود نشان می دهد [۲]. پرادهان و همکارانش اثر سمیت وانادیم، نیکل و مولیبدن بر روی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان را بررسی، و آستانه ی تحمل باکتری نسبت به غلظت های مختلف این فلزات را تعیین کردند [۱].

یکی از کانی های موجود در معادن اورانیم، پنتاکسید وانادیم می باشد. وانادیم در آزمایش های فروشویی زیستی اورانیم معمولاً وارد فاز مایع نمی شود و در باطله ی سنگ باقی می ماند. انجام پژوهشی با پنتاکسید وانادیم خالص به منظور بررسی رفتار

فلز وانادیم از جمله ی فلزاتی است که برای بهبود خواص فیزیکی مانند استحکام کششی، سختی و مقاومت حرارتی فولاد به طور گسترده در تولید آلیاژها به کار می رود. این فلز با توجه به این که دارای عددهای اکسایش مختلفی است، در فرایندهای اکسایش-کاهش نیز استفاده می شود [۱]. ترکیبات وانادیم در کاتالیزگرهای مورد استفاده در فرایندهایی چون تصفیه و شیرین سازی نفت خام و تولید گوگرد نیز استفاده می شوند. در هنگام استفاده از کاتالیزگرهای حاوی وانادیم، اکسیدها، سولفیدهای فلزی و ترکیبات آلی حاوی فلزات مختلف روی سطح کاتالیزگر رسوب کرده، فعالیت کاتالیزگر را تحت تأثیر قرار داده و از کارآیی آن می کاهند. در گذشته این گونه کاتالیزگرهای مستعمل در مناطقی دفن می شدند ولی امروزه به علت قوانین سخت زیست محیطی و شرایط اقتصادی، فرآوری اقتصادی فلزاتی چون وانادیم از کاتالیزگر امری ضروری به نظر می رسد [۲، ۳]. از دیگر منابع حاوی وانادیم می توان به سنگ معدن اورانیم حاوی وانادیم اشاره کرد که پس از فروشویی اورانیم، وانادیم آن در باطله باقی می ماند. امروزه آن را به عنوان یک محصول جانبی از باطله بازیابی می کنند که علاوه بر بحث های اقتصادی، از حضور این فلز به عنوان آلاینده ی زیست محیطی در باطله جلوگیری به عمل می آید [۴، ۵].

یکی از روش های بازیابی وانادیم از منابع آن فروشویی زیستی است. فروشویی زیستی بر مبنای توانایی طبیعی ریزجاندانان در انتقال اجزای موجود در فاز جامد به فاز مایع است. این عمل شامل اکسایش یا کاهش آنزیمی اجزای جامد (مستقیم) یا حمله ی گونه های واسطه ای تولید شده به وسیله ی باکتری به فاز جامد (غیرمستقیم) است [۱].

این فرایند برای استخراج فلزات سنگین از معادن و ضایعات صنعتی به کار می رود. به این منظور از باکتری خودپرور اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان (اکسنده ی آهن و گوگرد) و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان (اکسنده ی گوگرد) به وفور استفاده می شود که با اکسایش این مواد، الکترون گرفته و آن را به اکسیژن به عنوان آخرین الکترون گیرنده انتقال می دهند و از این طریق انرژی لازم برای رشد خود را تأمین، و به نوعی به عمل فروشویی کمک می کنند [۲، ۶، ۷]. وقتی این باکتری ها انرژی



یک بار ۱ میلی‌لیتر از محلول موجود نمونه‌گیری و پس از ۱۰ بار رقیق‌سازی و عبور از صافی ۰/۲ میکرومتر برای تعیین مقدار وانادیم حل شده، با استفاده از تکنیک پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) تجزیه شد. شمارش باکتری‌ها به روش میکروسکوپی و با استفاده از لام نئوبار انجام و میزان تبخیر روزانه با استفاده از آب مقطر در pH برابر ۱/۵ جبران شد. تمامی مواد از خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند و در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد. به منظور اطمینان از نتایج برای هر آزمایش یک تکرار و یک کنترل در نظر گرفته شد.

۳. نتایج

۱.۳ عملکرد گونه‌های میکروبی در انحلال وانادیم

شکل‌های ۱ و ۳ میزان انحلال وانادیم و شکل‌های ۲ و ۴ رشد باکتری‌های اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان برای چگالی‌های پالپ به ترتیب ۰/۵ و ۱ گرم برلیتر را نشان می‌دهند. همان‌طور که از این شکل‌ها پیدا است با افزایش چگالی پالپ برای هر دو گونه، زمان فاز تأخیر (زمان لازم برای تطبیق باکتری با محیط رشد خود) افزایش می‌یابد و در هر دو چگالی پالپ، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان دارای فاز تأخیر کم‌تری نسبت به اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان است. این امر نشان‌دهنده‌ی توانایی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در سازگاری با شرایط و مقاومت آن در برابر اثر سمیت وانادیم است. مطابق شکل ۱ برای چگالی پالپ ۰/۵ گرم برلیتر میزان انحلال اولیه وانادیم با هر دوی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان برابر ۲۸۰ میلی‌گرم برلیتر است و در نهایت پس از ۱۸ روز مقدار انحلال وانادیم برای اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان به ترتیب به ۴۹۷ و ۴۹۴ میلی‌گرم برلیتر رسید (به ترتیب معادل ۹۹/۴ و ۹۸/۸ درصد بازیابی). از آن جایی که رنگ زرد بیان‌گر وجود وانادیم V(V) و رنگ آبی نشانه‌ی وجود V(IV) در پنتاکسید وانادیم می‌باشد [۸] و براساس مشاهدات در هنگام انجام آزمایش‌ها که ابتدا رنگ محلول زرد بود و پس از فعالیت باکتری به رنگ آبی درآمد، سازوکار فرایند انحلال می‌تواند چنین باشد



انحلالی وانادیم با استفاده از دو باکتری اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در راستای فرآوری وانادیم سنگ معدن هدف اصلی این مقاله است. هم‌چنین با توجه به این‌که تاکنون بررسی مدل‌های سینتیکی برای انحلال وانادیم انجام نشده است، دیگر هدف این مقاله تعیین مدل سینتیکی مناسب برای انحلال میکروبی پنتاکسید وانادیم است.

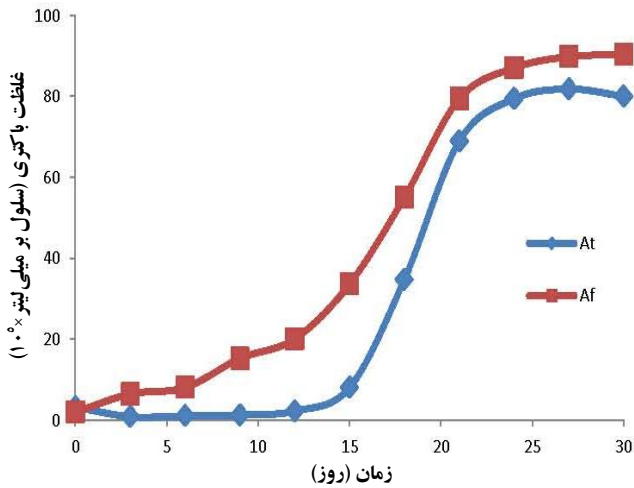
۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ ریزجانداران و آماده‌سازی آن‌ها

گونه‌ی بومی مزوفیل اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان از یکی از معادن اورنیم ایران جدا شد. این گونه در محیط کشت APH با ترکیب ۲ گرم بر لیتر $(NH_4)_2SO_4$ ، ۰/۵ گرم بر لیتر K_2HPO_4 ، ۰/۱ گرم بر لیتر $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، ۰/۱ گرم بر لیتر KCl؛ [۹]. با توجه به این‌که هر دو گونه توانایی اکسایش گوگرد را دارند، از گوگرد عنصری به غلظت ۱۰ گرم برلیتر به عنوان ماده‌ی اصلی استفاده شد. در این قسمت دما و سرعت هم‌زن به ترتیب ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۱۸۰ دور بر دقیقه در نظر شد و تنظیم pH اولیه روی ۱/۵ با استفاده از سولفوریک اسید ۱۰N به انجام رسید. هم‌چنین عمل تلقیح برای آزمایش‌های فروشویی پس از گذشت ۳ روز از رشد باکتری انجام شد.

۲.۲ آزمایش‌های فروشویی

انحلال پنتاکسید وانادیم در ارلن مایرهای ۱۰۰ml انجام و حجم محتویات داخل آن ۵۰ml انتخاب شد، این عمل در تکاننده-محفظه‌ی کشت در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه انجام شد. دو متغیر، یکی چگالی پالپ در دو سطح ۰/۵ و ۱ گرم برلیتر و دیگری گونه‌ی باکتری بررسی شدند (در مجموع چهار آزمایش). درصد تلقیح در تمام آزمایش‌ها ۱۰ درصد (حجمی-حجمی) انتخاب شد. از گوگرد به غلظت ۱۰ گرم برلیتر به عنوان ماده‌ی اصلی استفاده شد. برای اندازه‌گیری روزانه‌ی pH از pH متر مدل ۸۲۷ شرکت مترآهم بهره گرفته شد. در تمام آزمایش‌ها pH اولیه ۱/۵ بود که با استفاده از سولفوریک اسید و سود ۱۰N ثابت نگه داشته شد. هر ۳ روز



شکل ۴. رابطه بین غلظت باکتری و زمان در چگالی پالپ ۱ گرم برلیتر.

در ابتدا مقداری از V(V) به صورت شیمیایی و تعادلی در فاز مایع حل می‌شود و گونه‌های واسطه‌ای حاصل روی مقدار V(V) موجود در فاز مایع عمل کرده و آن را احیا می‌کنند که به صورت برگشت‌ناپذیر انجام می‌شود. بنابراین با افزایش فعالیت گونه‌های واسطه از غلظت V(V) موجود در فاز مایع کاسته می‌شود و واکنش به سمت راست پیش می‌رود. به طور کلی V(V) فاز جامد به صورت V(IV) وارد فاز مایع می‌شود.

با توجه به شکل ۳، در چگالی پالپ ۱ گرم برلیتر میزان انحلال وانادیم برای هر دوی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان در آغاز فرایند انحلال ۴۰۰ گرم برلیتر (۴۰ درصد بازیابی) بوده و با فعالیت باکتری این مقدار به ۹۸۱ و ۹۳۰ میلی‌گرم برلیتر (به ترتیب ۹۸٫۱ و ۹۳ درصد بازیابی) افزایش یافت.

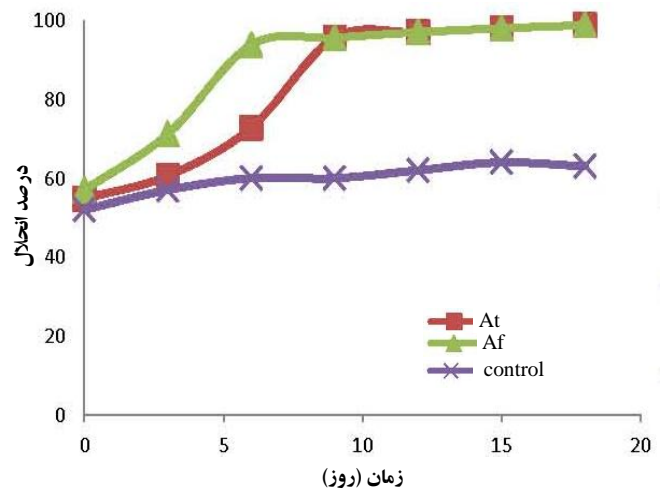
۲.۳ سینتیک انحلال وانادیم

برای تعیین سینتیک، انحلال وانادیم، دو مدل سینتیک درجه‌ی اول و دوم که در شکل انتگرالی‌اشان با معادله‌های زیر بیان می‌شوند، مورد ارزیابی قرار گرفتند [۱۰]

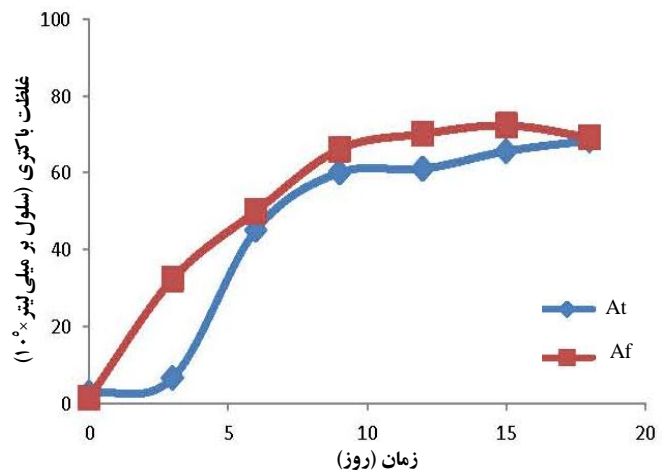
$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (5)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k t \quad (6)$$

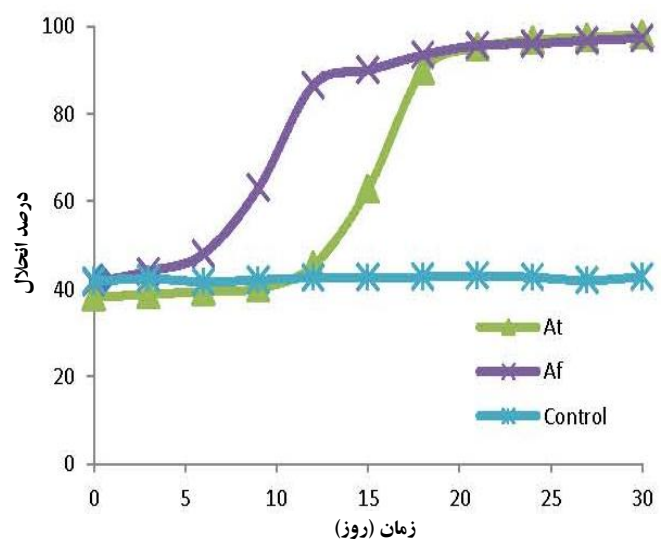
که در آن‌ها C_0 و C چگالی پالپ برحسب میلی‌گرم برلیتر به ترتیب در ابتدای آزمایش و در لحظه‌ی t ، زمان برحسب روز و k ثابت سرعت واکنش است که در واکنش درجه‌ی اول برحسب



شکل ۱. تغییرات درصد انحلال وانادیم با زمان در چگالی پالپ ۰٫۵ گرم برلیتر.



شکل ۲. رابطه بین غلظت باکتری و زمان در چگالی پالپ ۰٫۵ گرم برلیتر.



شکل ۳. تغییرات درصد انحلال وانادیم با زمان در چگالی پالپ ۱ گرم برلیتر.



مرجع‌ها:

1. D. Pradhan, J.G. Ahn, D.J. Kim, S.W. Lee, Effect of Ni^{2+} , V^{4+} and Mo^{6+} concentration on iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Korean, J. Chem. Eng., 26(3) (2009) 736-741.
2. K. Bredberg, H.T. Karlsson, O. Holst, Reduction of vanadium(V) with *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, Bioresource Technology 92 (2004) 93-96.
3. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfuroxidizing lithotrophs, Hydrometallurgy 88 (2007) 202-209.
4. C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of vanadium (process metallurgy), Elsevier (1992).
5. F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy, Vol III, Wiley, Germany (1997) 1471-1487.
6. Y. Konishi, S. Asai, N. Yoshida, Growth Kinetics of *Thiobacillus thiooxidans* on the surface of elemental sulfur, Applied and Environmental Microbiology, (1995) 3617-3622.
7. E. Y. Lee, K.S. Cho, H.W. Ryu, Characterization of sulfur oxidation by an autotrophic sulfur oxidizer, *Thiobacillus* sp. ASWW-2, Biotechnol. Bioprocess Eng (5) (2000) 48-52.
8. L. Briand, H. Thomas, E. Donati, Vanadium (V) reduction in *Thiobacillus thiooxidans* cultures on elemental sulfur, Biotechnology Letters 18 (5) (1996) 505-508.
9. M. A. Ronald, "Handbook of microbiological media (2nd edition)," Robert Stern Publisher, New York (1997).
10. O. Levenspiel, Chemical Reaction engineering, Third Ed, Wiley (1999).

بر روز و در واکنش درجه‌ی دوم برحسب لیتر بر میلی‌گرم بر روز است.

برای واکنش درجه‌ی اول، رسم تغییرات $\ln C_0/C$ برحسب t

و برای واکنش درجه‌ی دوم رسم تغییرات $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ برحسب t

خط راستی را به دست می‌دهد که از شیب آن، ثابت سرعت واکنش نتیجه می‌شود. نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی با این مدل‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود واکنش درجه دو با داده‌های تجربی سازگاری بهتری دارد.

۴. نتیجه‌گیری

- انحلال وانادیم به وسیله‌ی گونه‌ی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان بازده بالاتری نسبت به اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدان داشت.
- گونه‌ی اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان سازگاری بیش‌تری با وانادیم از خود نشان داد.
- افزایش چگالی پالپ به افزایش فاز تأخیر منجر شد.
- معادله‌ی سینتیکی درجه‌ی دو برای پیش‌بینی سرعت انحلال و کاهش وانادیم در حضور باکتری‌ها در ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و سرعت هم‌زنی ۱۸۰ دور بر دقیقه از دقت بالایی برخوردار است.
- نتایج مطلوب فرایند فروشویی زیستی وانادیم از پنتاکسید وانادیم خالص، استفاده از آن برای بازیابی وانادیم از باطله‌های کانی‌های حاوی وانادیم را امکان‌پذیر می‌سازد.

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی واکنش انحلال و احیا در حضور باکتری

واکنش	پارامترهای سینتیکی	اسیدی تیوباسیلوس		اسیدی تیواکسیدان	
		۰.۵ گرم	۱ گرم	۰.۵ گرم	۱ گرم
درجه یک	K	۰.۱۸۷	۰.۱۱۳	۰.۲۴۴	۰.۱۹۷
	R ^۲	۰.۹۰۶	۰.۹۰۸	۰.۹۲۴	۰.۹۳۱
درجه دو	K	۴.۸۷۱	۱.۶۱۷	۵.۲۷۱	۲.۲۹۱
	R ^۲	۰.۹۱۹	۰.۹۸۹	۰.۹۲۸	۰.۹۶۶