



بررسی پتانسیل اکسایش - کاهش در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کم عیار

عباس رشیدی*^{۱،۲}، سید جابر صفدری^۱، رضا روستا آزاد^۲

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

۲. دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: پتانسیل اکسایش - کاهش در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کم عیار به وسیله‌ی باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در شرایط مختلف به روش تجربی اندازه‌گیری شد. نتایج تجربی به دست آمده، با مدل پتانسیل ترکیبی به دست آمده از معادله‌ی باتلر-والمر برازش شدند. نتایج برازش نشان داد که این مدل برای پیش‌بینی پتانسیل اکسایش - کاهش محلول در فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن آنومالی ۱ ساغند از دقت بسیار بالایی برخوردار بوده و درصد خطای نسبی حاصل از به کارگیری این مدل در فرآوری سنگ معدن استفاده شده، کم‌تر از ۴٪ است. مقدارهای میانگین ثابت‌های k_m/k_a ، k_c/k_a و b (مربوط به نرخ‌های الکتروشیمیایی) در آزمایش‌های با چگالی پالپ ۵ و ۱۰٪ به ترتیب، برابر ۲۶۰، ۳۰۶۰۶ و ۰٫۰۱ به دست آمد. مقایسه‌ی نتایج تجربی به دست آمده از رابطه‌ی نرنست برای دو حالت با ضریب‌های فعالیت برابر با و مخالف یک نشان داد که درصد خطای نسبی حاصل از به کارگیری رابطه‌ی نرنست برای حالت اول ($\gamma_i=1$) کم‌تر از ۴۵٪ و برای حالت دوم ($\gamma_i \neq 1$) کم‌تر از ۳۵٪ است.

کلیدواژه‌ها: پتانسیل اکسایش - کاهش، فروشویی زیستی، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، اورانیم

Study of Oxidation-Reduction Potential in Uranium Bioleaching from a Low Grade Ore

A. Rashidi^{*1,2}, S.J. Safdari¹, R. Roosta-Azad²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
2. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, P.O.Box: 11365-9465, Tehran - Iran

Abstract: Oxidation-reduction potential (ORP) in uranium bioleaching from a low grade ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* is measured experimentally under different conditions. The experimental results are fitted to the mixed potential model, obtained from Butler-Volmer equation. The results from this fitting showed that the model predicts the ORP in uranium bioleaching from 1th anomaly of Saghand ore with very high accuracy the relative error of the present applied model in the process of the used ore is less than 4%. The average values of the electrochemical rates constants k_m/k_a , k_c/k_a and b related to the experiments with the pulp density of 5% and 10% (w/v) were obtained to be 260, 30606 and 0.01 respectively. The experimental results were also compared with the Nernst equation prediction for two cases of $\gamma_i=1$, $\gamma_i \neq 1$. The results showed that the relative error of this model is less than 45% with activity coefficients equal to one and less than 35% with real activity coefficients.

Keywords: Oxidation-Reduction Potential, Bioleaching, *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, Uranium

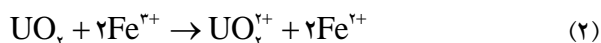
*email: arashidi@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۱۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۰/۵



۱. مقدمه

اما اورانیم چهار ظرفیتی ابتدا باید به حالت شش ظرفیتی اکسید شود. در محیط اسیدی و در حضور یون‌های فریک، اکسایش سریع چنین روی می‌دهد [۲]



برای بازتبدیل یون فرو به فریک، در فرایندهای شیمیایی از اکسندهی دیگری مانند منگنز دی اکسید (پیرولوسیت)، سدیم کلرات و یا کارو اسید^(۲) و در فرایندهای زیستی از میکروب‌های اکسندهی آهن استفاده می‌شود [۴]. برای انحلال مؤثر اورانینیت (UO₂)، معمولاً یک تا دو گرم بر لیتر آهن فریک کافی است [۵].

در فرایندهای شیمیایی، غلظت آهن فریک در محلول فروشویی، با تنظیم پتانسیل اکسایش- کاهش از طریق افزودن اکسنده کنترل می‌شود و در فرایندهای زیستی، فعالیت میکروب‌ها این مهم را انجام می‌دهد. بنابراین ایجاد رابطه‌ای بین پتانسیل محلول و غلظت یون‌های فعال الکتروشیمیایی از جمله فریک، سهم بسزایی در درک فرایندهای الکتروشیمیایی خواهد داشت.

سومر^(۳) و همکارانش رابطه بین پتانسیل اکسایش- کاهش (ردوکس)^(۴) و غلظت یون‌های فرو و فریک را به صورت زیر ارائه کردند [۶]

$$E = E_0 + 0.1984T \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (3)$$

که در آن E پتانسیل محلول (برحسب mV)، E₀ پتانسیل استاندارد (که برای زوج فرو/ فریک نسبت به الکتروکد کالومل اشباع در ۳۵°C برابر ۳۹۷mV است)، [Fe^{۳+}] غلظت یون فریک در محلول، [Fe^{۲+}] غلظت یون فرو در محلول و T دما (برحسب K) است. معادله‌ی (۳) نشان می‌دهد که در پتانسیل ۴۰۰mV، حدود ۵۰٪ آهن به حالت فریک است، در حالی که در ۵۰۰mV تنها ۲٪ از آن به صورت یون فرو می‌ماند.

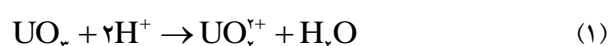
در گزارشی از آژانس بین‌المللی انرژی اتمی، مدل زیر برای پتانسیل پالپ فروشویی ارائه شده است [۴]

$$E = E_0 + 0.14T \log A + 0.21T \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (4)$$

هیدرومتالورژی زیستی روشی است که در آن فلزات به وسیله ریزجانداران از سنگ معدن بازیابی می‌شوند. امروزه این روش برای بازیابی اورانیم، مس، طلا، و ... در مقیاس صنعتی به کار برده می‌شود [۱]. در حال حاضر زمینه‌های اصلی هیدرومتالورژی زیستی عبارت‌اند از «فن‌آوری زیستی بازیابی فلز» و «فن‌آوری زیستی کنترل محیط زیست». تجارب تجاری نشان می‌دهد که فن‌آوری‌های فرآوری زیستی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و از نظر زیست محیطی نیز مناسب‌تر هستند [۲، ۳]. فروشویی یک مرحله‌ی مهم در فرآوری سنگ معدن اورانیم است. این فرایند موارد زیر را کنترل می‌کند [۴]:

- میزان انحلال اورانیم موجود در سنگ معدن؛
- مقدار مواد مصرفی مورد نیاز برای حفظ شرایط مناسب برای فروشویی؛
- غلظت ناخالصی‌ها در محلول که تأثیر مهمی بر واحدهای عملیاتی بعدی دارند؛
- ملزومات خردایش، عملکرد تجهیزات جداسازی جامد- مایع، تأثیر روی گزینه‌های مرتبط با باطله‌ها.

در فرآوری سنگ معدن اورانیم، ابتدا باید عامل فروشویی را انتخاب کرد و پس از آن در خصوص سیستم فروشویی («راکتوری (اتمسفری یا تحت فشار)»، «کپه‌ای»، و یا «برجا») تصمیم‌گیری نمود. یک فروشونده‌ی آبی^(۱) ماده‌ای است که همه یا بخشی از یک سنگ معدن یا کنسانتره را حل می‌کند. در فروشویی متالورژیکی، فروشونده‌های آبی شامل آب، اسیدها، بازها و محلول‌های آبی نمک‌ها هستند. برای بازیابی اورانیم، بسته به عوامل مختلف از فروشونده‌های متنوعی استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین فروشونده‌ها در بازیابی اورانیم، آهن فریک است. در این حالت یون‌های فریک به عنوان اکسنده عمل می‌کنند. اورانیم در حالت‌های اکسایشی (III) تا (VI) وجود دارد و عمده‌ترین گونه‌های پایدار آن در طبیعت، U(VI) و U(IV) هستند. اورانیم شش ظرفیتی به راحتی در محیط اسیدی حل می‌شود





خالص الکترون وجود ندارد [۱۱]. با فرض برگشت‌ناپذیر بودن اکسایش کانی، در پتانسیل ترکیبی رابطه‌ی زیر برقرار است

$$i_a + i_m = -i_c \quad (7)$$

که در آن i_a جریان جزیی اکسایش آهن (II)، i_m جریان آندی ناشی از اکسایش کانی، و i_c جریان جزیی کاهش آهن (III) است.

طبق معادله‌ی باتلر-والمر^(۶) [۱۲]

$$i_m = k_m \exp(b_m E_m) \quad (8)$$

$$i_a = k_a [\text{Fe}^{2+}] \exp(b_a E_m) \quad (9)$$

$$-i_c = k_c [\text{Fe}^{3+}] \exp(-b_c E_m) \quad (10)$$

که در آن‌ها k_m ، k_a و k_c ثابت‌های نرخ الکتروشیمیایی و یکای آن‌ها به ترتیب، «آمپر بر متر مربع»، «آمپر بر متر گرم» و «آمپر متر بر گرم» هستند. b_m ، b_a و b_c پارامترهای تعریف شده با رابطه‌ی $b_i = \frac{\alpha_i F}{RT}$ ضریب انتقال) و برحسب «بر ولت» هستند. در تعیین یکای کمیت‌های ذکر شده، یکای غلظت یون‌ها «گرم بر مترمکعب» و یکای پتانسیل ولت در نظر گرفته شده است.

با جاگذاری روابط ۸، ۹ و ۱۰ در رابطه‌ی (۷) و حل آن برای

E_m با فرض $b_m = b_a = b_c = b$ چنین به دست می‌آید [۱۳]

$$E_m = \frac{1}{2b} \ln \frac{k_c}{k_a} + \frac{1}{2b} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\frac{k_m}{k_a} + [\text{Fe}^{2+}]} \quad (11)$$

اگر فرض شود i_m که متناسب با نرخ فروشویی است، در مقایسه با جریان‌های تبدلی ناشی از زوج آهن، کوچک باشد، به عبارت دیگر، پتانسیل ترکیبی (E_m) عمدتاً با زوج آهن تعیین شود نه با ویژگی آندی کانی، می‌توان آن را با پتانسیل تعادلی تخمین زد [۱۳]. در این حالت با ناچیز فرض کردن k_m در رابطه‌ی (۱۱)، پتانسیل تعادلی (E_H) برای زوج فرو و فریک در سطح کانی چنین به دست می‌آید

$$E_H = \frac{1}{2b} \ln \frac{k_c}{k_a} + \frac{1}{2b} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (12)$$

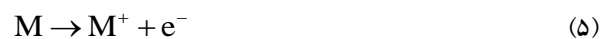
که در آن، A غلظت سولفوریک اسید (برحسب gr/l) است.

لذا، از پتانسیل اکسایش-کاهش می‌توان برای پیش‌نرخ کاهش آهن (III) و نیز کنترل نرخ اکسایش کانی بهره گرفت. این مقاله رابطه‌ی پتانسیل محلول با اجزای موجود در آن در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کم‌عیار و نحوه‌ی تغییرات آن در طی فرایند را مورد بررسی نظری و تجربی قرار داده است.

۲. تئوری

به اکسایش کانی‌ها به وسیله‌ی یک اکسنده‌ی شیمیایی یا زیستی می‌توان به صورت یک واکنش الکتروشیمیایی نگاه کرد که در آن کاهش کاتدی عامل اکسنده و اکسایش آندی عامل کاهنده انجام می‌شود [۷]. برای نمایش فعالیت اکسایشی و رشد باکتری در فرایند فروشویی زیستی می‌توان از پتانسیل ردوکس بهره گرفت. هم‌ه‌ی زوج‌های اکسایش-کاهش، در مقدار کلی پتانسیل ردوکس سهم دارند، ولی در زیست راکتور اکسنده‌ی آهن، پتانسیل ردوکس غالباً با غلظت آهن تعیین می‌شود و وابستگی اندکی به pH محلول دارد [۸]. پتانسیل ردوکس نه تنها به نسبت فریک و فروی حل شده بستگی دارد بلکه به غلظت آهن کل و قدرت یونی محلول نیز وابسته است و باید برای هر غلظت آهن کل و در هر محیط، منحنی درجه‌بندی جداگانه تهیه شود [۹]؛ البته در برخی پژوهش‌ها، تغییرات پتانسیل ردوکس در غلظت‌های مختلف آهن کل یکسان و تنها تابع نسبت فرو به فریک بوده است [۱۰].

در فروشویی زیستی، اکسایش آندی کانی و کاهش کاتدی اکسنده (Fe^{3+}) به طور هم‌زمان در سطح کانی روی می‌دهند و می‌توان نوشت



یون‌های فروی تولید شده، مجدداً توسط میکروب‌های اکسنده‌ی آهن به یون‌های فریک تبدیل می‌شوند. فرایندهای آندی و کاتدی به پتانسیل وابسته‌اند و فرایند کلی در پتانسیل ترکیبی^(۵) یا پتانسیل خوردگی، E_m ، روی می‌دهد و در آن شرایط، جریان ناشی از فرایندهای آندی و کاتدی برابرند و تولید



که در آن d_s چگالی حلال (kg m^{-3}) و I قدرت یونی است. اگر حلال آب باشد، در دمای 25°C مقدار d_s برابر 0.997 g cm^{-3} و مقدار ϵ_r برابر 78.41 است [۱۵].

قدرت یونی محلول نیز چنین به دست می آید

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (17)$$

که در آن z_i بار یون i و m_i غلظت مولال یون i (تعداد مول در 1 kg حلال) است.

معادله دیویس برای تعیین ضریب فعالیت این است

$$-\log \gamma = 0.5083 z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (18)$$

۳. مواد و روش کار

۱.۳ کانسنگ اورانیم استفاده شده

کانسنگ اورانیم از آنومالی ۱ ساغند تهیه شد. نتایج تجزیه فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) نمونه نماینده این کانسنگ به شرح جدول ۱ است. برای آزمایش های فروشویی زیستی، نمونه معدنی تا اندازه $d_p = 80 \mu\text{m}$ تحت عملیات خردایش قرار گرفت. مطالعات کانی شناسی نشان داد که اورانیم در کانسنگ آنومالی ۱ عمدتاً به صورت اورانینیت است.

۲.۳ ریزجاندار و محیط کشت استفاده شده

گونه ای از باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان بومی معادن اورانیم بندرعباس در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت. رشد و فعالیت این باکتری، محیط کشت APH با ترکیب زیر به کار رفت [۱۷]

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 2\text{g/l}; \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 0.5\text{g/l}; \text{K}_2\text{HPO}_4, 0.5\text{g/l};$
 $\text{KCl}, 0.1\text{g/l}; \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, 0.1\text{g/l}; \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, 4\text{g/l}$

جدول ۱. نتایج تجزیه فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) نمونه معدنی مورد استفاده

| MnO | K ₂ O | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Cl | S | U |
|-------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|---------|--------|
| 0.05% | 0.23% | 27.89% | 29.92% | 29.75% | 270.6ppm | 4755ppm | 490ppm |
| P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | Cu | V | Cr |
| 0.09% | 0.17% | 0.04% | 1.45% | 1.85% | 127ppm | 3448ppm | 575ppm |

با فرض این که پتانسیل اکسایش- کاهش محیط عمدتاً به تعادل فریک- فرو بستگی داشته باشد، و اگر از معادله نرنست برای پیش بینی پتانسیل محلول استفاده شود، خواهیم داشت [۱۰]

$$E_H = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (13)$$

که در آن

$$E' = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (14)$$

E_H و پتانسیل ردوکس محیط، E' پتانسیل ظاهری ^(۷) زوج فریک/ فرو که به شرایط وابسته است، E_0 پتانسیل استاندارد زوج فریک/ فرو (770 mV) نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن، R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T دمای مطلق (K)، F ثابت فارادی (96485 C mol^{-1})، n تعداد الکترون های مبادله شده در واکنش، و γ ضریب فعالیت است.

برای کاربرد رابطه نرنست، ضریب های فعالیت یون های فرو و فریک در محیط آبی لازم است. برای تعیین ضریب های فعالیت، مدل هایی از قبیل مدل برهم کنش یونی پیتزر [۱۴]، مدل دبای- هوکل [۱۵] و مدل دیویس [۱۶] را می توان به کار برد.

در بررسی حاضر، ضرایب فعالیت یون های فرو و فریک به صورت نظری و براساس رابطه دبای- هوکل به دست آمده و مدل حاصل با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. برای مقایسه نتایج ضریب های فعالیت، این ضریب ها از رابطه دیویس نیز محاسبه شده اند. طبق رابطه دبای- هوکل برای ضریب فعالیت یک یون با بار Z_i در یک محلول رقیق با قدرت یونی I داریم

$$\ln \gamma_i^c = -Z_i^2 \frac{e^2 N_A}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r RT} k \quad (15)$$

که در آن γ_i^c ضریب فعالیت مولاریته ای، e بار بنیادی ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$)، N_A عدد آووگادرو ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)، k عکس طول دبای، ϵ_0 گذردهی خلاء ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)، ϵ_r گذردهی نسبی یا ثابت دی الکتریک، R ثابت گازها ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، و T دمای مطلق (K) است.

رابطه ی طول دبای این است

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2d_s e^2 N_A I} \right)^{1/2} \quad (16)$$

**۳.۳ روش انجام آزمایش‌ها**

آزمایش‌های فروشویی زیستی در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۹۰ میلی‌لیتر محیط کشت تازه انجام شدند. پس از افزودن سنگ معدن با چگالی پالپ معین، ۱۰ ml مایه‌ی تلقیح با غلظت میکروبی از مرتبه‌ی ۱۰^۷ سلول بر میلی‌لیتر اضافه شد. آزمایش‌ها در سرعت هم‌زنی ۱۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۳۵°C و pH ثابت و برابر ۲ انجام شدند.

۴.۳ روش‌های تجزیه

برای انجام تجزیه‌های عنصری لازم، در زمان‌های مختلف از ارلن‌ها نمونه برداری شد و نمونه‌ها به منظور جدا کردن جامدات از صافی ۰/۲۲m عبور داده شدند. مقدار آهن فرو در محلول به روش طیف نورسنجی و با افزودن سدیم فلورید برای کمپلکس کردن آهن فریک اندازه‌گیری شد [۱۸]. مقدار آهن فریک و آهن کل نیز با همین روش و با ایجاد کمپلکس فریک-سولفوسالیسیلات اندازه‌گیری شد [۱۹]. اورانیم موجود در محلول با دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) و پتانسیل اکسایش- کاهش محلول با دستگاه pH / پتانسیل سنج مدل ۸۲۷ شرکت مترام اندازه‌گیری شد. الکتروود مرجع در سنسور اندازه‌گیری پتانسیل، نقره/نقره کلرید با الکتروولیت پتاسیم کلرید به غلظت ۳ مول بر لیتر و الکتروود اندازه‌گیری از جنس پلاتین بود.

۵.۳ تعیین ضریب‌های فعالیت مربوط به رابطه‌ی نرنست

طبق مباحث مطرح شده در بخش تئوری، قدرت یونی محیط حاوی یون‌های فرو (Z=+۲) و فریک (Z=+۳) براساس رابطه‌ی (۱۷) و با فرض این‌که غلظت متوسط یون‌های فرو و فریک در محیط ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (معادل با ۰/۰۰۷ مول بر لیتر) باشد، برابر ۰/۰۴۶ مول بر لیتر به دست آمد.

با جانشانی مقدار عددی پارامترهای معادله‌ی (۱۶)، طول دبای در ۳۵°C برابر ۱/۴۴×۱۰^{-۹} متر به دست آمد. از رابطه‌ی (۱۵)، مقدار ضریب فعالیت برای یون‌های فرو و فریک به ترتیب ۰/۳۸۲۵ و ۰/۱۱۵۱ محاسبه شد و با جانشانی آن‌ها در رابطه‌های (۱۴) و (۱۳)، رابطه‌ی نظری بین پتانسیل و نسبت غلظت‌های یون‌های فرو و فریک چنین به دست آمد

$$E = E_0 - 0.0318 - 0.0265 \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \quad (19)$$

با توجه به این‌که طبق اطلاعات راهنمای الکتروودهای شرکت مترام، پتانسیل ردوکس استاندارد الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید در دمای ۲۵°C (متوسط دمای محیطی که در آن پتانسیل محلول اندازه‌گیری می‌شد) با الکتروولیت پتاسیم کلرید به غلظت ۳ مول بر لیتر، برابر ۲۰۷ میلی‌ولت و هم‌چنین پتانسیل استاندارد زوج فرو/فریک نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن، ۷۷۱ ولت است، رابطه‌ی (۱۸) به صورت زیر در آمد (پتانسیل برحسب ولت)

$$E = 0.532 - 0.0265 \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \quad (20)$$

با در نظر گرفتن ضریب فعالیت یون‌های فرو و فریک محلول برابر یک، مقدار پتانسیل محلول چنین به دست آمد

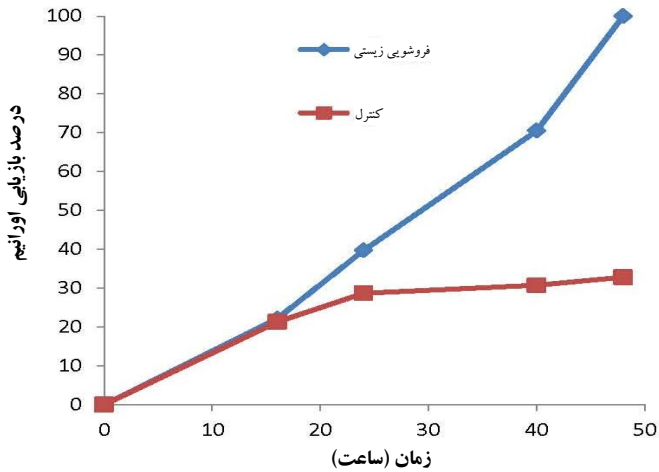
$$E = 0.564 - 0.0265 \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right) \quad (21)$$

لازم به ذکر است حتی اگر قدرت یونی، طول دبای و در نتیجه ضریب فعالیت به صورت متغیر در طی آزمایش محاسبه شوند (یعنی غلظت فرو و فریک در محاسبات فوق برابر مقدار متوسط در نظر گرفته نشوند بلکه ضریب فعالیت به صورت لحظه‌ای در طول آزمایش محاسبه شود)، هرچند ضریب فعالیت یون‌های فرو و فریک از ابتدا تا انتهای آزمایش به ترتیب از ۰/۴۶ تا ۰/۳۴ و از ۰/۱۸ تا ۰/۰۹ به دست می‌آیند ولی با جاگذاری در روابط، خطای پتانسیل محاسباتی نسبت به پتانسیل اندازه‌گیری شده دقیقاً برابر خطای حالت استفاده از غلظت‌های متوسط است.

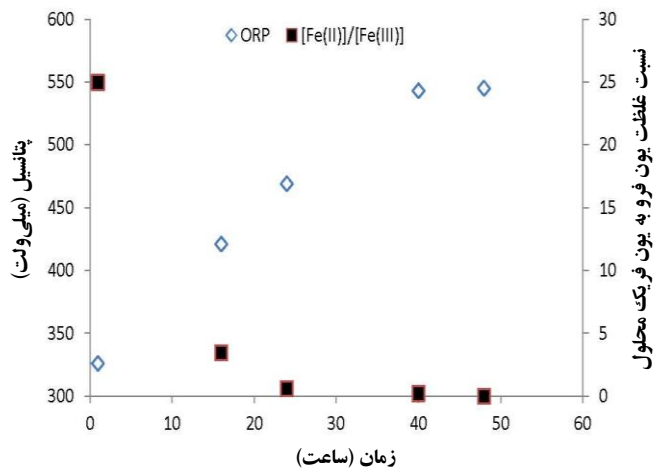
به منظور کنترل مقدار ضریب‌های فعالیت، مقدارهای آن‌ها از معادله‌ی دیویس (رابطه‌ی (۱۸)) نیز به دست آمد که برای یون‌های فرو و فریک به ترتیب برابر ۰/۴۵۷ و ۰/۱۷۲ بود؛ طبق رابطه‌ی (۱۴) مقدار E' در این حالت برابر ۰/۵۳۸ است که نسبت به حالت استفاده از مدل دبای- هوکل (E'=۰/۵۳۲) تفاوت چندانی ندارد.

۴. یافته‌ها و بحث**۴.۱ بررسی تغییرات درصد بازیابی اورانیم با زمان**

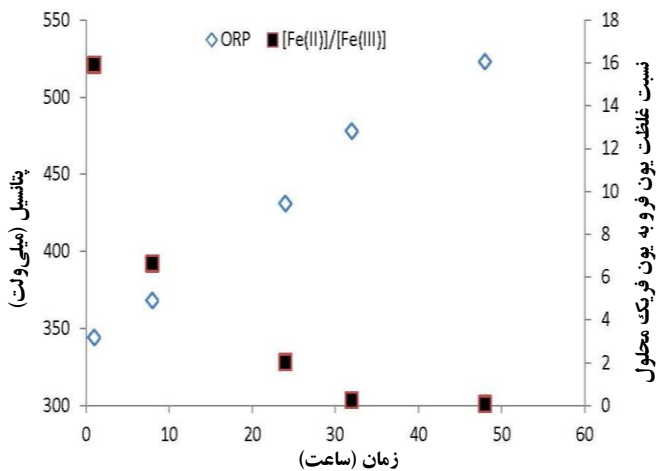
در آزمایش‌های فروشویی زیستی اورانیم آنومالی ۱ ساغند در چگالی پالپ ۵٪، روند بازیابی مطابق



شکل ۱. روند بازیابی اورانیم از سنگ معدن آنومالی ۱ ساغند در آزمایش با چگالی پالپ ۵٪.



شکل ۲. تغییرات پتانسیل و نسبت غلظت یون فرو به یون فریک با زمان در آزمایش با چگالی پالپ ۵٪.



شکل ۳. تغییرات پتانسیل و نسبت غلظت یون فرو به یون فریک با زمان در آزمایش با چگالی پالپ ۱۰٪.

شکل ۱ بود. مطابق این شکل، بازیابی اورانیم از نمونه‌ی معدنی به طور کامل صورت گرفته است. با بازیابی کامل اورانیم، غلظت اورانیم در محلول به ۲۴,۵ppm رسید. نتایج نشان داد که روند بازیابی به صورت دو مرحله‌ای است؛ در مرحله‌ی دوم نرخ بازیابی از نرخ مرحله‌ی اول بیشتر است، این تفاوت، با افزایش غلظت اکسنده (یون فریک) در اثر فعالیت باکتری‌ها تفسیر می‌شود. نتایج آزمایش با چگالی پالپ ۱۰٪ نیز تقریباً مشابه با نتایج فوق بود با این تفاوت که در آزمایش کنترل، بازده بازیابی اورانیم طی ۴۸ ساعت به ۲۰٪ رسید (نتایج نشان داده نشده‌اند).

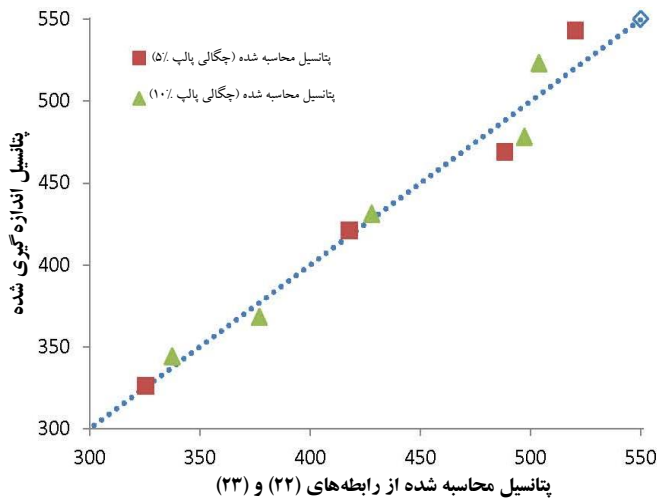
۲.۴ تغییرات پتانسیل اکسایش- کاهش محلول با زمان

تغییرات پتانسیل اکسایش- کاهش و غلظت‌های نظیر یون‌های فرو و فریک با زمان برای آزمایش‌های فروشویی زیستی اورانیم از نمونه‌ی معدنی آنومالی ۱ در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. نحوه‌ی تغییرات پتانسیل و نسبت غلظت‌ها نشان‌دهنده‌ی فعالیت اکسایشی باکتری‌ها در راستای افزایش پتانسیل با اکسایش یون‌های فروی موجود در محلول است.

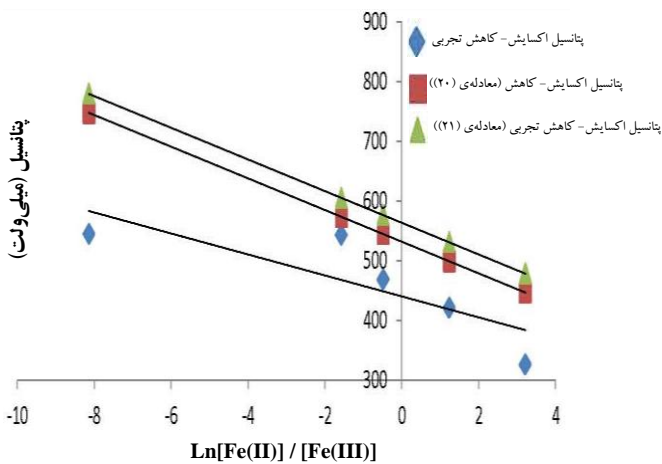
پتانسیل محلول از حدود ۳۳۰ میلی‌ولت در ابتدای آزمایش‌ها به حدود ۵۳۵ میلی‌ولت در زمان متناظر با بازیابی کامل اورانیم رسید. غلظت یون فرو از حدود ۸۰۰ در ابتدای آزمایش به نزدیک صفر و غلظت یون فریک نیز از صفر در ابتدای آزمایش تا حدود ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت؛ بر این اساس غلظت آهن کل در طول آزمایش حدود ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و قدرت یونی متوسط نیز برابر ۰,۰۴۶ مول بر لیتر بوده است.

۳.۴ مدل پتانسیل ترکیبی برای پیش‌بینی پتانسیل اکسایش- کاهش محلول

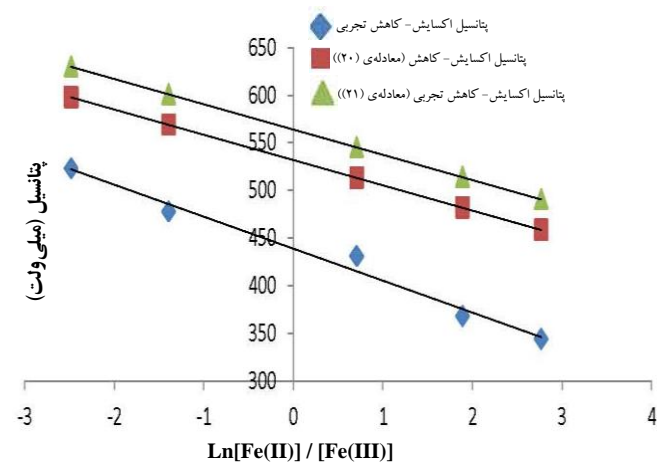
نتایج حاصل از برازش خطی داده‌های تجربی با رابطه‌ی (۱۱) در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. به طور نظری، در صورتی که محدودیتی برای واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد نشود انتظار می‌رود ثابت‌های نرخ‌های الکتروشیمیایی در چگالی پالپ‌های مختلف با هم برابر باشند. در این پژوهش، از دلایل تفاوت اندک در مقدار این ثابت‌ها در آزمایش‌های با چگالی پالپ ۵٪ و ۱۰٪ می‌توان به خطاهای آزمایشی مانند تفاوت جزیی در اندازه و توزیع ذرات سنگ معدن در آزمایش‌های مختلف، تفاوت جزیی در غلظت‌های اولیه مانند غلظت اولیه یون فرو، خطاهای اندازه‌گیری و تجزیه‌ها و دیگر موارد اشاره کرد.



شکل ۴. مقایسه‌ی پتانسیل محاسبه شده به وسیله‌ی مدل پتانسیل ترکیبی با پتانسیل اندازه گیری شده.



شکل ۵. مقایسه‌ی تغییرات پتانسیل اندازه گیری شده با پتانسیل محاسبه شده از رابطه‌ی نرنست در آزمایش با چگالی پالپ ۵٪.



شکل ۶. مقایسه‌ی تغییرات پتانسیل اندازه گیری شده با پتانسیل محاسبه شده از رابطه‌ی نرنست در آزمایش با چگالی پالپ ۱۰٪.

جدول ۲. نتایج برازش خطی داده‌های تجربی با معادله‌ی (۱۱) در فروشویی زیستی اورانیم از کانسنگ آنومالی^{۱*}

| R^2 | K_m / k_a | K_c / k_a | $1/2b$ | |
|-------|-------------|-------------|--------|----------------|
| ۰٫۹۷ | ۲۳۸٫۰۷ | ۲۸۹۵۰٫۶ | ۴۷٫۹۳ | چگالی پالپ ۵٪ |
| ۰٫۹۶ | ۲۸۱٫۹۳ | ۳۲۲۶۱٫۳ | ۴۶٫۳۲ | چگالی پالپ ۱۰٪ |
| - | ۲۶۰ | ۳۰۶۰۶ | ۴۷ | مقدار متوسط |

* در آزمایش‌های فروشویی زیستی، غلظت آهن کل حدود ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و قدرت یونی متوسط ۰٫۰۴۶ مول بر لیتر بود.

طبق نتایج، برای فرآوری کانسنگ آنومالی ۱ ساغند رابطه‌ی بین ثابت‌های میانگین نرخ الکتروشیمیایی عبارت‌اند از

$$k_c = 118 k_m = 30606 k_a$$

براساس رابطه‌ی (۱۱) و نتایج فوق، وابستگی پتانسیل محلول به غلظت‌های یون‌های فرو و فریک محلول در شرایط ذکر شده‌ی

آزمایش‌ها، چنین است

- چگالی پالپ ۵٪

$$E_m = 492.37 + 47.93 \ln \frac{[Fe^{2+}]}{238.07 + [Fe^{2+}]} \quad (22)$$

- چگالی پالپ ۱۰٪

$$E_m = 480.88 + 46.32 \ln \frac{[Fe^{2+}]}{281.93 + [Fe^{2+}]} \quad (23)$$

انحراف مقدارهای پتانسیل اکسایش - کاهش محاسبه شده از رابطه‌های (۲۲) و (۲۳) از مقدارهای تجربی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، حداکثر درصد خطای نسبی پیش‌بینی پتانسیل در فروشویی زیستی اورانیم از کانسنگ آنومالی ۱ برابر ۴٪ است.

۴.۴ استفاده از رابطه‌ی نرنست برای پیش‌بینی پتانسیل اکسایش - کاهش محلول

تغییرات پتانسیل اکسایش - کاهش محلول برحسب $\ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ براساس پیش‌بینی مدل نرنست (معادله‌های (۲۰) و (۲۱)) برای آزمایش‌های فروشویی زیستی با سنگ معدن آنومالی ۱ ساغند و مقایسه‌ی آن‌ها با نتایج تجربی به شرح شکل‌های ۵ و ۶ است. درصد خطای نسبی پیش‌بینی معادله‌ی (۲۰) با مقدار واقعی کم‌تر از ۳۵٪ است.



۵. نتیجه گیری

پتانسیل اکسایش- کاهش محلول در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کم عیار آنومالی ۱ ساغند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که:

- مدل پتانسیل ترکیبی منتج از معادله ی باتلر- والمر از دقت بسیار بالایی در تعیین پتانسیل اکسایش- کاهش محلول برخوردار است. درصد خطای نسبی این مدل در فرآوری سنگ معدن استفاده شده، کم تر از ۴٪ است. مقدارهای میانگین k_c/k_a ، k_m/k_a و b (ثابت های مربوط به نرخ های الکتروشیمیایی) در آزمایش های با چگالی پالپ ۵ و ۱۰٪ به ترتیب، برابر ۲۶۰، ۳۰۶۰۶، و ۰٫۰۱ به دست آمدند.
- معادله ی نرنست برای تعیین پتانسیل اکسایش- کاهش محلول در دو حالت $\gamma_i=1$ و $\gamma_i \neq 1$ به ترتیب، دارای درصد خطای نسبی کم تر از ۴۵ و ۳۵٪ است.

پی نوشت ها:

- ### مرجع ها:
1. G. Rossi, Biohydrometallurgy, McGraw-Hill, New York (1990).
 2. I. G. Petrisor, I. Lazar, T. F. Yen, Bacterial mining, Petroleum Science and Technology, 25 (2007) 1347-1352.
 3. M. J. Crawford, Mining technologies for the new millennium, Mining Voice, 5(5) (1999) 28-34.
 4. IAEA Technical Report No. 359, Uranium extraction technology, International Atomic Energy Agency, Vienna (1993).
 5. P. A. Laxen, Fundamental study of the dissolution in acid solutions of uranium minerals from South African ores, National Institute for Metallurgy, South Africa (1973).
 6. G. Sommer, G. T. W. Omrod, R. P. Chaix, Recent developments in the instrumentation and automation of uranium processing plants, J. S. Afr. Inst. Min. Metall., 74 (1973) 413-420.
 7. E. R. Donati, W. Sand, (Eds.), Microbial Processing of Metal Sulfides, Springer, Netherlands (2007).
 8. A. J. H. Janssen, S. Meijer, J. Bontsema, G. Lettinga, Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor, Biotechnology and Bioengineering, 60 (2) (1998) 147-155.
 9. S. Molchanov, Y. Gendel, I. Ioslvich, O. Lahav, Improved experimental and computational methodology for determining the kinetic equation and the extant kinetic constants of Fe(II) oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans, Applied and Environmental Microbiology, 73 (6) (2007) 1742-1752.
 10. K. Penev, D. Karamanev, Batch Kinetics of ferrous iron oxidation by Leptospirillum ferrooxidans at moderate to high total iron concentration, Biochemical Engineering Journal, 50 (2010) 54-62.
 11. A. P. Chandra, A. R. Gerson, (Review) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective, Surface Science Reports, 65 (2010) 293-315.

۱. Aqueous Lixiviant
۲. Caro's Acid
۳. Sommer
۴. Redox
۵. Mixed Potential
۶. Butler-Volmer
۷. Formal Potential



12. J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, Third Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2004).
13. M. J. Nicol, I. Lazaro, The role of E_H measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals, *Hydrometallurgy*, 63 (2002) 15-22.
14. M. Liu, J. Wen, R. Ruan, Determination of activity coefficients and relative partial molar free energies for copper sulfide mineral bioleaching solutions by ion-selective electrode, *Hydrometallurgy*, 96 (2009) 1-5.
15. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Third Ed., Prentice Hall PTR, New Jersey (1999).
16. J. N. Butler, *Ionic equilibrium: solubility and pH calculations*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
17. R. M. Atlas, *Media for Environmental Microbiology*, Second Ed., Taylor & Francis (2005).
18. L. Herrera, P. Ruiz, J. C. Aguilon, A. Fehrmann, A new spectrophotometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 44 (1989) 171-181.
19. D. G. Karamanev, L. N. Nikolov, V. Mamatarkova, Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 341-346.