



## سینتیک اکسایش میکروبی در فرایند فروشویی زیستی اورانیم در یک زیست رآکتور هوا-بالارونده با حلقه جریان داخلی

محمد رضا ذوالعلی<sup>۱</sup>، سید جابر صفدری<sup>۲</sup>، علی حقیقی اصل<sup>۱</sup>، عباس رشیدی<sup>۳\*</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی: ۳۵۱۳۱۹۱۱۱، سمنان - ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۳. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه مازندران، کد پستی: ۴۷۴۱۵، بابلسر - ایران

**چکیده:** با استفاده از یک زیست رآکتور هوا-بالارونده با حلقه جریان داخلی و با به کارگیری باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان و سنگ معدن اورانیم آنومالی ۲ ساعت، اکسایش میکروبی آهن فرو، هنگام استخراج اورانیم بررسی شد. برای پیش‌بینی سینتیک اکسایش میکروبی، مدل‌های مونود و مدل‌های اصلاح شده برای بازدارندگی محصول و ماده‌ی اصلی در نرخ‌های هوادهی مختلف مورد استفاده قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده بیش‌ترین مقدار استخراج اورانیم با باکتری برابر با ۹۷/۱٪ و بدون باکتری برابر با ۲۱٪ بود. برازش داده‌های تجربی با مدل‌های پیش‌گفته نشان داد که در تمام نرخ‌های هوادهی در رآکتور، مدل اصلاح شده برای بازدارندگی ماده‌ی اصلی تطابق بیش‌تری با داده‌های تجربی داشت و مقدار  $R^2$  در نرخ‌های هوادهی ۰/۰۰۶۵، ۰/۰۰۸۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۱۵ متر بر ثانیه، به ترتیب، برابر با ۰/۹۸، ۰/۹۷، ۰/۹۴ و ۰/۹۴ محاسبه شد.

**کلیدواژه‌ها:** فروشویی زیستی، اورانیم، رآکتور هوا-بالارونده، اکسایش میکروبی، سینتیک

## Kinetics of Microbial Oxidation in Uranium Bioleaching at an Internal Loop Air-Lift Bioreactor

M.R. Zolala<sup>1</sup>, S.J. Safdari<sup>2</sup>, A. Haghghi-Asl<sup>1</sup>, A. Rashidi<sup>3\*</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Semnan University, P.O.Box: 3513119111, Semnan - Iran

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

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mazandaran, Postcode: 47415, Babolsar - Iran

**Abstract:** To study microbial oxidation of ferrous ions through the uranium bioleaching process, experiments were carried out in the internal loop air-lift reactor by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The microbial oxidation kinetics was evaluated with the Monod correlation and modified models for the substrate and product inhibition. The maximum recovery of uranium in the biological and control tests were 97.1% and 21%, respectively. Evaluation of the experimental data with the mentioned models showed that the modified model for the substrate inhibition gave a good fitting for all aeration rates. The  $R^2$ -values were found to be 0.98, 0.97, 0.94 and 0.94 for the air superficial velocity of 0.0065, 0.0085, 0.01 and 0.015 m/s, respectively.

**Keywords:** Bioleaching, Uranium, Air-Lift Reactor, Microbial Oxidation, Kinetics

\*email: rashidi@umz.ac.ir

**۱. مقدمه**

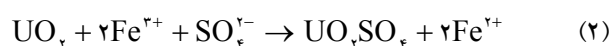
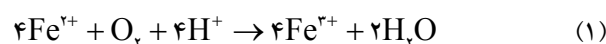
براساس مطالعه‌های انجام شده، سینتیک رشد باکتری در سیستم فروشویی زیستی اورانیم تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، اما پژوهش‌های متعددی بر روی سینتیک اکسایش آهن توسط ریزجانداران اسید دوست در محیط کشت انجام شده است که تعدادی از آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

بیشتر مطالعه‌های انجام شده در زمینه‌ی فروشویی در فلاسک‌های لرزان یا تانک‌های هم‌زن‌دار انجام شده است. تانک‌های هم‌زن‌دار معایبی هم‌چون مصرف بالای انرژی و اشغال فضای زیاد دارند [۲۱، ۲۲]. رآکتورهای هوا-بالارونده در مقایسه با تانک‌های هم‌زن‌دار مکانیکی دارای سادگی ساختار، ظرفیت انتقال گرمای بالا، نرخ انتقال جرم مناسب، ایجاد اختلاط مناسب برای فازها با مصرف انرژی پایین، عملکرد دو گانه‌ی فاز گاز برای هوادهی و اختلاط فازها هستند. ناچیز بودن تنش اعمالی به ریزجاندار، ایجاد شرایط آسان برای فرایندهای پایین دستی در جداسازی فازها و تأمین اکسیژن مورد نیاز فرایند با صرف هزینه‌ی ثابت و جاری پایین از مزایای دیگر رآکتورهای هوا-بالارونده هستند [۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰]. پژوهش‌های متعددی در زمینه‌ی فروشویی زیستی فلزها در رآکتورهای هوا-بالارونده انجام شده است [۳۱، ۳۲، ۳۳، ۳۴]. این مقاله سینتیک اکسایش میکروبی یون فرو به وسیله باکتری *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان* برای استخراج اورانیم از یک نمونه سنگ معدن در یک زیست رآکتور هوا-بالارونده را مورد بررسی قرار می‌دهد. نتایج تجربی به دست آمده برای نرخ رشد ویژه‌ی باکتری با پیش‌بینی مدل‌های مونود<sup>(۴)</sup> و مدل‌های اصلاح شده برای بازدارندگی محصول و بازدارندگی ماده‌ی اصلی مقایسه می‌شود.

**۲. مواد و روش پژوهش****۲.۱ سنگ معدن**

سنگ معدن اورانیم مورد استفاده از آنومالی ۲ ساغند یزد در ناحیه‌ی مرکزی ایران تهیه شد. نتایج تجزیه‌ی فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) نمونه‌ی تهیه شده در جدول ۲ داده شده است. اندازه‌ی ذرات سنگ معدن اورانیم در آزمایش‌ها حدود  $106\mu\text{m}$  ( $d_{80}=106\mu\text{m}$ ) بود.

هیدرومتالورژی زیستی یکی از روش‌های مناسب برای استخراج فلزها از سنگ‌های معدنی است [۱]. در روش‌های متعارف، اورانیم با استفاده از اسیدهای قوی استخراج می‌شود که این، با مشکل‌های زیست محیطی و صرف انرژی زیاد همراه است [۲، ۳]. یکی از روش‌های مناسب برای استخراج اورانیم از منابع کم عیار، روش فروشویی زیستی، و یکی از مهم‌ترین ریزجاندارانی که در این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان*<sup>(۱)</sup> است [۲، ۳، ۴، ۵]. در فرایند فروشویی زیستی باکتری *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان* اکسایش یون فرو به فریک و در نتیجه استخراج اورانیم چنین انجام می‌شود [۶]



در واکنش اکسایش آهن فرو به وسیله باکتری (رابطه‌ی (۱)) اکسیژن به عنوان الکترون گیرنده‌ی نهایی و یون فرو به عنوان الکترون دهنده عمل می‌کند. نقش باکتری استمرار اکسایش یون فرو به فریک است [۷، ۸، ۹]. اکسایش میکروبی آهن را می‌توان در سیستم‌های پیوسته و ناپیوسته مورد مطالعه قرار داد [۱۰]. معادله‌ی سینتیکی برحسب رشد سلولی و مصرف ماده‌ی اصلی<sup>(۲)</sup> چنین بیان می‌شود

$$r_x = \frac{dx}{dt} = \mu X \quad (۳)$$

که در آن،  $\mu$  نرخ رشد ویژه‌ی باکتری در لحظه‌ی  $t$  و  $X$  غلظت سلولی است. چنانچه ماده‌ی اصلی محدودکننده در عملیات فروشویی زیستی  $\text{Fe}^{2+}$  باشد، نرخ اکسایش آهن فرو چنین به دست می‌آید

$$r_s = -\frac{ds}{dt} = -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dx}{dt} \quad (۴)$$

که در آن،  $Y$  ضریب بهره<sup>(۳)</sup> بوده و چنین محاسبه می‌شود

$$Y = \frac{\Delta x}{\Delta s} = \frac{x_t - x_0}{s_0 - s_t} \quad (۵)$$



## جدول ۱. معادله‌های سینتیکی انتخاب شده برای اکسایش یون فرو در پژوهش‌های مختلف

نویسندگان	شرایط آزمایش‌ها	مدل مورد استفاده
لسی و لاوسون [۱۱]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، $T=25-30^{\circ}C$ ، $pH=2-3.2$ ، رآکتور هم‌زن‌دار	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{Y_{sx} K_m + [Fe^{2+}]}$
کلارک و مک دونالد [۱۲]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، رآکتور هم‌زن‌دار پیوسته، $T=28^{\circ}C$ ، $pH=2.2$	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{K_m + [Fe^{2+}]}$
لیو [۱۳]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، رآکتور هم‌زن‌دار، $T=30^{\circ}C$ ، $pH=1.8$	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{K_s (1 + K_i [Fe^{2+}] + [Fe^{2+}])}$
گومز [۱۴]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، رآکتور هم‌زن‌دار پیوسته، $pH$ بین ۳ تا ۶، $T=30^{\circ}C$	$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S + K_{i,P}}$
موسوی [۱۵]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، فلاسک متحرک، $pH$ متغیر، $T=33^{\circ}C$	$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i^*}}$
کانترو و کابرا [۱۶]	فلاسک متحرک، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، $T=30^{\circ}C$ ، $pH=2$	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{K_m + [Fe^{2+}]}$
پرو و کانبرا [۱۷]	لیتوسپیریلیم، زیست رآکتور هوا-بالارونده، $pH=1.05-1.8$	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{K_m + [Fe^{2+}]}$
پینا [۱۸]	سولفوباسیلوس ترموسولفیداکسیس، زیست رآکتور هم‌زن‌دار، $pH=1.5$	$\mu = \frac{\mu_{max} [Fe^{2+}]}{K_m + [Fe^{2+}]}$
براداک [۱۹]	اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، هم‌زن‌دار پیوسته، $T=22^{\circ}C$	$\mu = \frac{\mu_{max} ([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t)}{K_m + ([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t)}$
مانول گومز [۲۰]	$pH$ بین ۱.۲۵ و ۲.۳، فلاسک متحرک، تیوباسیلوس فرواکسیدان	

## ۳.۲ آزمایش‌های فروشویی زیستی

طرح‌واره‌ی رآکتور هوا-بالارونده با حلقه جریان داخلی استفاده شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این رآکتور از جنس شیشه به ارتفاع کلی ۶۰ cm، شامل جداکننده‌ی گاز-مایع به قطر داخلی و ارتفاع، به ترتیب، ۲۰ و ۱۰ cm، ستون (رآکتور) با قطر داخلی و ارتفاع، به ترتیب، ۱۵ و ۴۰ cm، بالابر به ارتفاع و قطر داخلی، به ترتیب، ۴۲ و ۷ cm بود. عمل هواده‌ی از پایین رآکتور به داخل بالابر، از درون پخش‌کننده‌ی هوا با ۱۶ سوراخ به قطر ۱ mm به انجام رسید. حجم کاری رآکتور ۸ L چگالی پالپ در همه‌ی آزمایش‌ها ۵٪ وزن به حجم و دما  $25 \pm 2^{\circ}C$  در نظر گرفته شد. تغییرات  $pH$  به طور روزانه کنترل و با استفاده از سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱۰ N در مقدار ثابت ۲ ننگه داشته می‌شد. غلظت باکتری، مقدار پتانسیل اکسایش-کاهش، غلظت آهن فرو و فریک و میزان استخراج اورانیم هر روز مورد اندازه‌گیری قرار می‌گرفت. معادل آب از دست رفته‌ی روزانه از رآکتور، آب مقطر و به ازای هر نمونه‌گیری روزانه، همان مقدار محیط کشت به رآکتور اضافه می‌شد.

## جدول ۲. نتایج تجزیه‌ی فلورنورسانی پرتو ایکس سنگ معدن آنومالی ۲

ترکیب	مقدار (%)	ترکیب / عنصر	مقدار (%)
SiO <sub>2</sub>	۲۴.۸۳	MnO	۰.۰۲
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱.۴۹	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰.۲۳
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۹.۶۷	Cl	۰.۶۰۱
CaO	۱.۰۳	S	۰.۷۵۲۷
Na <sub>2</sub> O	۰.۱۸	Co	۰.۱۵۸
MgO	۱۹.۰۳	Ni	۰.۳۵۷
K <sub>2</sub> O	۰.۳۴	V	۰.۳۵۴۷
TiO <sub>2</sub>	۰.۰۸	U	۰.۰۶۵

## ۲.۲ ریزجاندار

ریزجاندار مزوفیل اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان استفاده شده در این کار، بومی معدن گچین بندرعباس بوده و محیط کشت مناسب برای رشد آن شامل ۲ گرم بر لیتر  $(NH_4)_2SO_4$ ، ۰.۵ گرم بر لیتر  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ، ۰.۵ گرم بر لیتر  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، ۰.۱ گرم بر لیتر  $KCl$ ، ۰.۱ گرم بر لیتر  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، و ۲۰ گرم بر لیتر  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  بود [۳۵]. آزمایش‌ها با غلظت اولیه‌ی سلولی  $1.6 \times 10^9$  بر لیتر انجام شد.

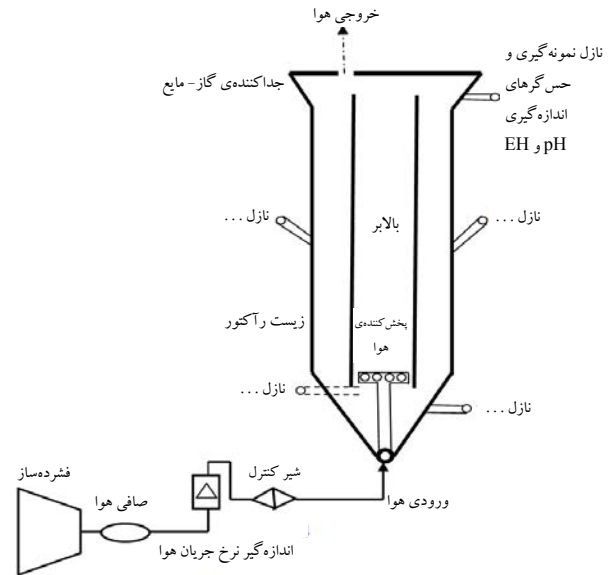


دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی مدل پرکین المر ۲۰۰۰ و طیف نورسنجی اندازه‌گیری شد. مقدار pH و Eh در دمای اتاق، به وسیله‌ی pH/Eh متر مترآهم مدل ۸۲۷ اندازه‌گیری شد. الکتروود مرجع در اندازه‌گیری پتانسیل Ag/AgCl بود.

### ۳. یافته‌ها و بحث

#### ۱.۳ درصد بازیابی اورانیم

از آن‌جایی که هدف اصلی این پژوهش بررسی معادله‌ی سنتتیک اکسایش میکروبی بود، لذا ابتدا آزمایش‌هایی در نرخ‌های هواده‌ی ۰/۰۰۶۵، ۰/۰۰۸۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵، متر بر ثانیه، در دو حالت با و بدون باکتری انجام و در هر آزمایش درصد بازیابی اورانیم، پتانسیل اکسایش - کاهش، غلظت باکتری، غلظت آهن فرو و فریک با زمان اندازه‌گیری شد. شرایط عملیاتی هر آزمایش و مشخصات پارامترهای اندازه‌گیری شده در هر آزمایش در جدول‌های ۳ و ۴ داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با استفاده از رآکتور هوا-بالارونده می‌توان به بازیابی بیش از ۹۰٪ رسید. درصد بازیابی بیشینه، در نبود باکتری حدود ۲۰٪ بود. دلیل افزایش استخراج اورانیم در حضور باکتری، افزایش پتانسیل اکسایش - کاهش محلول به دلیل اکسایش یون فرو به فریک به وسیله‌ی باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان بوده است.



شکل ۱. طرح‌واره‌ی سیستم به کار رفته در آزمایش‌ها.

#### ۴.۲ تجزیه

تعداد باکتری در محلول، مطابق استاندارد ASTM D ۴۴۵۵-۸۵ از طریق شمارش مستقیم تعیین شد. در این روش از یک لام توما به ضخامت ۰/۱mm و مساحت ۰/۰۰۲۵mm<sup>۲</sup> همراه با یک میکروسکوپ با بزرگ‌نمایی (۱۰۰۰) استفاده شد [۳۶]. مقدار اورانیم و گونه‌های آهن در محلول پس از عبور محلول از صافی استات سلولز با اندازه‌ی حفره‌های ۰/۲μm، به ترتیب، به وسیله‌ی

جدول ۳. نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها در نرخ‌های هواده‌ی مختلف و در حضور باکتری

نرخ هواده‌ی (m/s)							
۰/۰۱۵		۰/۰۱۰		۰/۰۰۸۵		۰/۰۰۶۵	
Eh(mV)	بازیابی (%)	Eh(mV)	بازیابی (%)	Eh(mV)	بازیابی (%)	Eh(mV)	بازیابی (%)
۳۸۶	۰	۳۸۶	۰	۳۸۶	۰	۳۸۶	۰
۴۰۴	۱۱٫۹	۴۰۷٫۶	۱۲	۴۰۰	۱۱٫۰۵	۴۰۲	۱۱٫۰۵
۴۱۰	۱۳٫۶	۵۴۰	۲۱	۵۰۰	۱۲٫۲۳	۴۸۰	۱۳٫۶
۴۳۰	۱۴٫۴۵	۵۸۰	۲۵٫۵	۵۵۰	۱۹	۵۲۰	۱۷
۴۹۸	۱۵٫۸	۶۰۸	۳۹	۵۸۰	۳۰	۵۸۰	۲۹٫۷۵
۵۴۰	۱۷٫۶	۶۲۰	۵۰	۶۱۱	۴۴	۶۰۵	۴۲٫۵
۵۸۰	۲۱	۶۳۰	۶۵	۶۱۷	۵۳	۶۱۲	۵۱
۶۰۰	۲۸	۶۴۰	۷۲	۶۲۱	۵۴	۶۲۰	۵۱٫۸۶
۶۳۳	۴۴٫۲	۶۴۶٫۵	۷۵	۶۳۰	۵۵	۶۲۷	۵۵٫۲۵
۶۴۵	۶۵٫۴۵	۶۵۵	۸۳	۶۴۵	۶۱	۶۳۱	۵۹٫۵
۶۵۰	۷۳٫۱	۶۶۰	۸۶٫۷	۶۴۷	۶۵	۶۴۰	۶۳٫۷۵
۶۵۲	۷۹٫۰۵	۶۷۰	۹۰٫۹۵	۶۵۰	۷۰	۶۴۱	۶۴٫۴
۶۷۰	۹۳٫۵	۶۷۵	۹۶٫۹	۶۵۴	۷۶	۶۴۴	۶۸٫۳
۶۷۱	۹۵٫۲	۶۷۶	۹۷٫۱	۶۶۰	۸۷	۶۵۰	۸۰

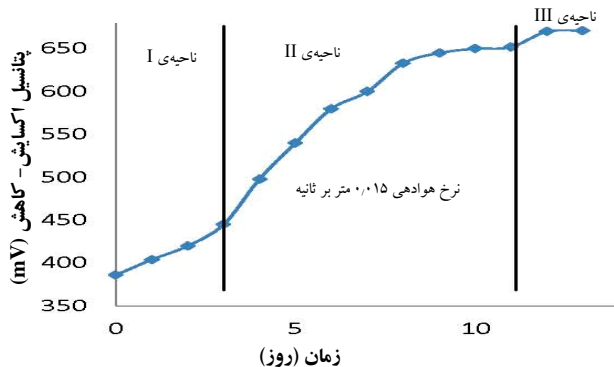
**جدول ۴.** نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها در نرخ‌های هوادهی مختلف در نبود باکتری

زمان (روز)	نرخ هوادهی (m/s)			
	۰٫۰۱۵	۰٫۰۱۰	۰٫۰۰۸۵	۰٫۰۰۶۵
۱	۵	۵	۵	۵
۲	۷	۶٫۷	۶٫۵	۶٫۳
۳	۱۰	۹٫۵	۹	۸٫۵
۴	۱۳٫۰۸۴	۱۲٫۸۹	۱۲	۱۱٫۵
۵	۱۵٫۲۴	۱۵٫۱	۱۴٫۸	۱۴
۶	۱۷٫۰۲	۱۷٫۸	۱۷٫۲	۱۷
۷	۱۸٫۵۲	۱۸٫۱	۱۷٫۹	۱۷٫۵
۸	۱۹٫۱	۱۹٫۱	۱۸٫۹	۱۸٫۲
۹	۱۹٫۹۹	۱۹٫۳	۱۹	۱۹
۱۰	۲۰	۱۹٫۵	۱۹٫۳	۱۹٫۳
۱۱	۲۳	۲۰	۱۹٫۵	۱۹٫۵
۱۲	۲۰٫۹	۲۰٫۴	۲۰	۱۹
۱۳	۲۱	۲۰٫۵	۲۰٫۸۰	۱۹٫۳

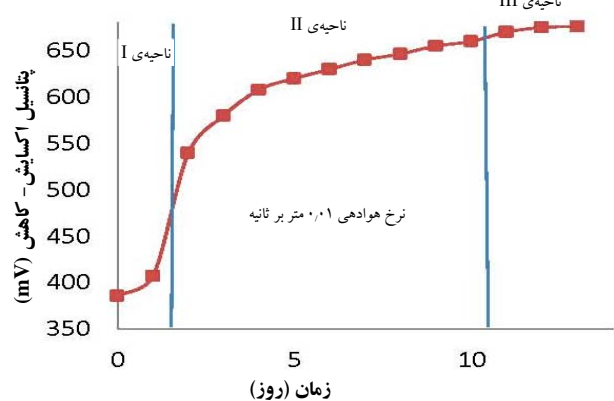
### ۲.۳ تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش

در شکل ۲ تغییرات زمانی پتانسیل اکسایش-کاهش در نرخ‌های هوادهی مختلف نشان داده شده است. مطابق این شکل مقدار پتانسیل اکسایش-کاهش با گذشت زمان افزایش می‌یابد؛ دلیل این افزایش می‌تواند افزایش یون فریک در محلول باشد، چرا که نرخ تولید یون فریک در اثر اکسایش میکروبی یون فرو از نرخ کاهش آن به وسیله اورانیم چهار ظرفیتی بیش تر است. هم‌چنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که منحنی تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش با زمان را می‌توان به سه ناحیه I، II و III تقسیم نمود. شیب منحنی تغییرات در ناحیه I نسبت به ناحیه II، به دلیل پایین بودن نرخ تولید یون فریک و فعالیت کم و غلظت پایین باکتری کم است. در ناحیه II شیب منحنی تغییرات Eh نسبت به نواحی I و III بیش تر است که می‌تواند ناشی از بالا بودن نرخ تولید یون فریک به دلیل فعالیت و غلظت بالای باکتری باشد. در ناحیه III شیب منحنی تغییرات Eh تقریباً صفر است که می‌تواند ناشی از اکسایش کامل یون فرو به فریک به وسیله باکتری‌ها و کاهش شدید مصرف یون فریک در واکنش کاهش باشد.

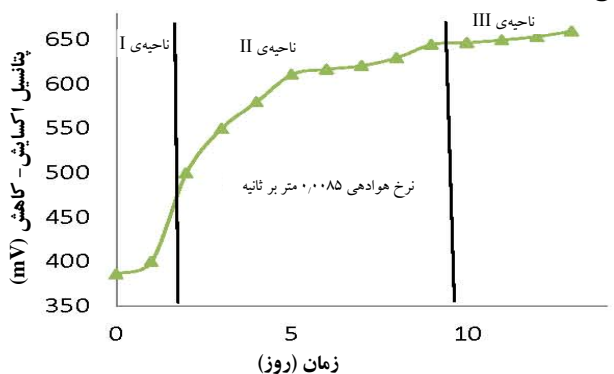
(الف)



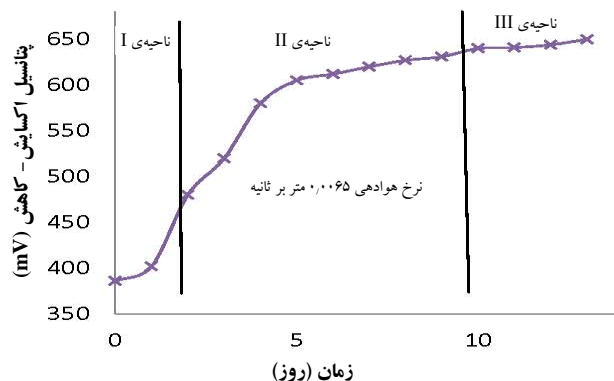
(ب)



(ج)



(د)



**شکل ۲.** تغییرات پتانسیل اکسایش-کاهش با زمان در شرایط عملیاتی مختلف.

**۳.۳ تغییرات مقدار باکتری**

در شکل ۳ تغییرات زمانی مقدار باکتری نشان داده شده است. در این شکل مقدار اولیه باکتری ( $10^{12} \times 1/6$  cells/m<sup>3</sup>) است. از این شکل مشاهده می‌شود که با گذشت زمان مقدار باکتری افزایش می‌یابد. منحنی تغییرات زمانی مقدار باکتری را می‌توان به سه ناحیه I، II و III تقسیم نمود. در ناحیه I باکتری در حال سازگار شدن با محیط بوده، و در نتیجه فعالیت و تکثیر کمی دارد؛ نرخ رشد این ناحیه نسبت به ناحیه II کم‌تر است. در ناحیه II رشد و فعالیت باکتری، با سازگار شدن آن با محیط، به شدت افزایش می‌یابد. در ناحیه III با کاهش شدید منبع انرژی (یون فرو)، باکتری وارد فاز سکون می‌شود. دلیل کاهش یون فرو در نواحی I، II و III، اکسایش آن در طول فرایند است.

**۴.۳ تغییرات غلظت آهن فرو و فریک**

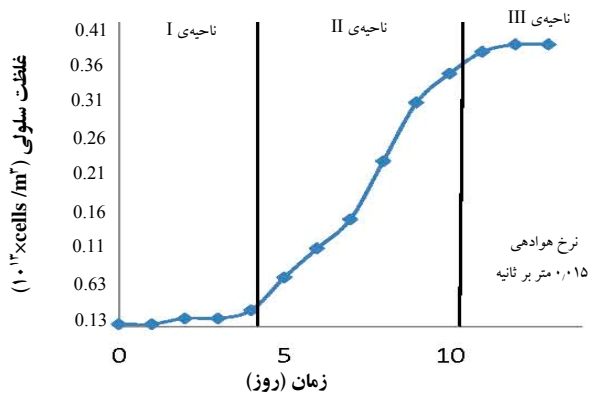
در شکل ۴ تغییرات غلظت محلول آهن فرو و فریک با زمان نشان داده شده است. مقدار آهن فرو با گذشت زمان کاهش یافته و پس از چند روز در تمام نرخ‌های هوادهی به صفر میل کرده است. دلیل این کاهش افزایش سرعت واکنش اکسایش یون فرو به وسیله باکتری در مقایسه با سرعت واکنش کاهش یون فریک به وسیله اورانیم چهار ظرفیتی است. هم‌چنین مقدار یون فریک در روزهای ابتدایی افزایش یافته و به یک مقدار بیشینه رسیده و با گذشت زمان کاهش یافته است. دلیل این افزایش در روزهای اولیه می‌تواند افزایش فعالیت باکتری و در نتیجه اکسایش یون‌های فرو موجود در محلول باشد. کاهش مقدار یون فریک در ادامه آزمایش‌ها می‌تواند ناشی از رسوب یون فریک باشد.

**۵.۳ سنتتیک اکسایش میکروبی**

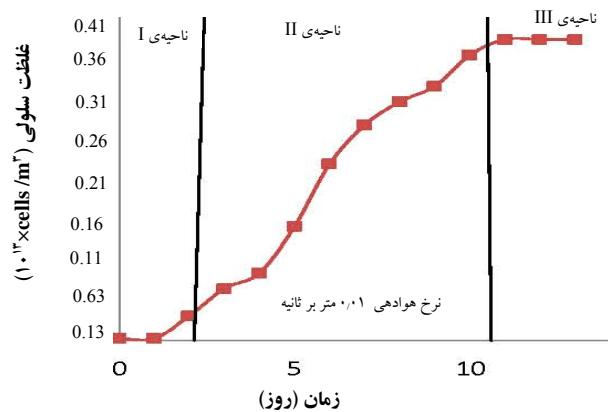
از میان مدل‌های پیشنهاد شده برای بررسی سنتتیک اکسایش یون فرو به وسیله باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در حضور سنگ معدن اورانیم، مدل مونود و مدل اصلاح شده برای بازدارندگی یون فریک و فرو استفاده شد. بیان ریاضی مدل مونود این است

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_S + S} \quad (۶)$$

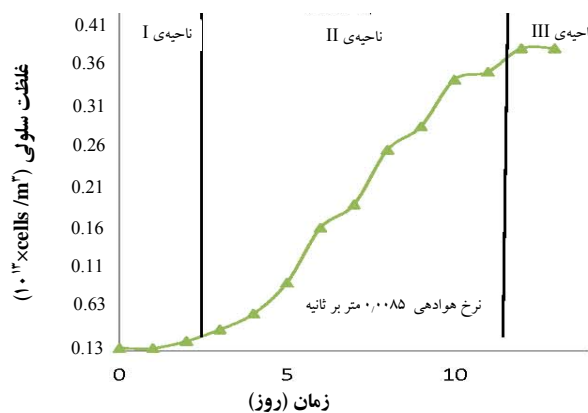
(الف)



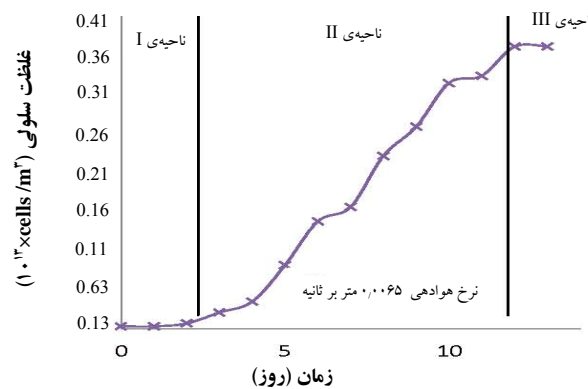
(ب)



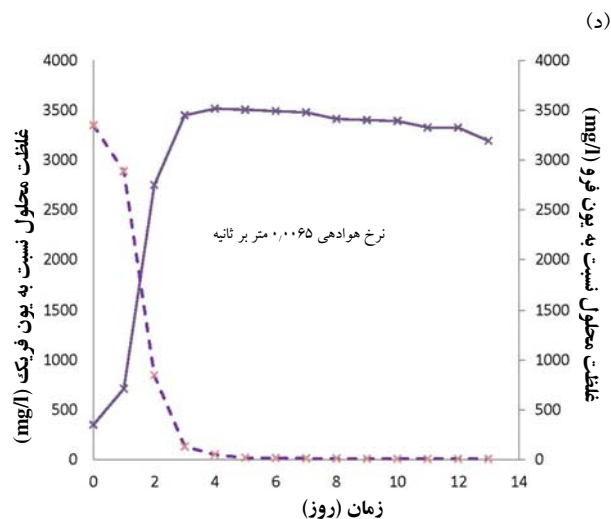
(ج)



(د)



شکل ۳. تغییرات زمانی غلظت باکتری در شرایط عملیاتی مختلف.



شکل ۴. تغییرات هم‌زمان مقدار یون‌های فریک و فرو با زمان در شرایط عملیاتی مختلف (- آهن فریک، ... آهن فرو).

بیان ریاضی مدل اصلاح شده برای بازدارندگی یون فریک (معادله گومز) این است [۱۵]

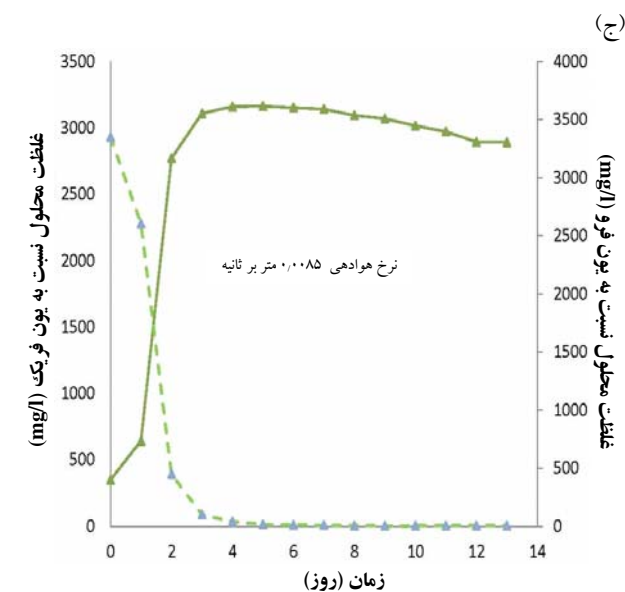
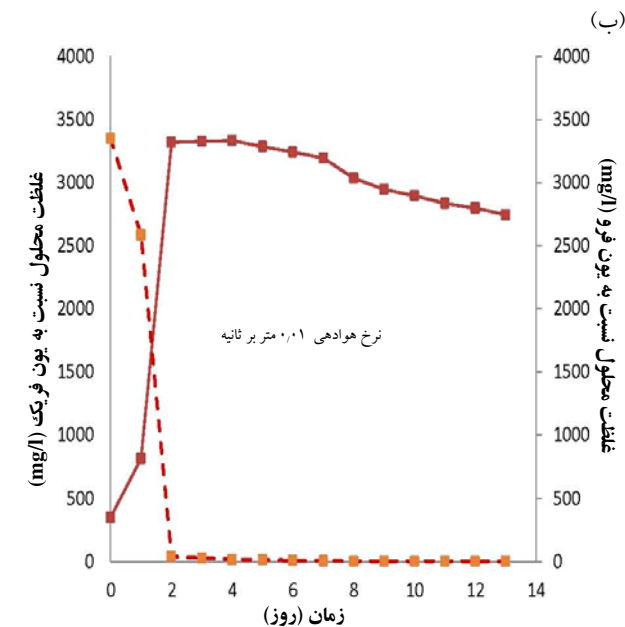
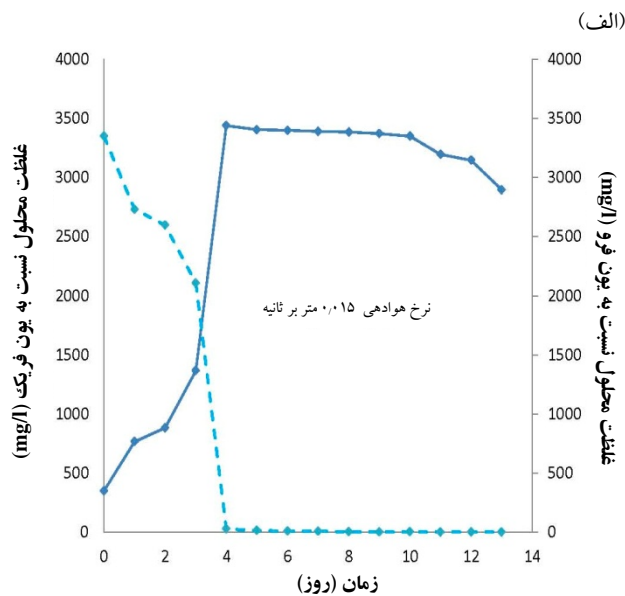
$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_S + S + K_I \cdot P} \quad (7)$$

مدل اصلاح شده برای بازدارندگی یون فرو (معادله اندروز) این است [۱۴]

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I^*}} \quad (8)$$

در مطالعه‌ی حاضر، کارآیی این مدل‌ها با استفاده از معادله‌ی (۳) و داده‌های تجربی به دست آمده برای X و  $P = [Fe^{3+}]$  و  $S = [Fe^{2+}]$  و با کمک نسخه‌ی ۷.۸.۰.۳۴۷ (۲۰۰۹) Matlab و با استفاده از روش تفاضل محدود داده‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده از برازش داده‌های تجربی با معادله‌ی (۳) در جدول ۵ داده شده است. مقادیر  $R^2$  به دست آمده برای معادله‌های (۶) تا (۸) نشان می‌دهد که پیش‌بینی مدل اصلاح شده برای بازدارندگی یون فرو (معادله اندروز) از دو مدل دیگر بهتر است و پیش‌بینی مدل مونود به نوبه‌ی خود از پیش‌بینی مدل بازدارندگی یون فریک (معادله گومز) بهتر است.

در شکل ۵ داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با نتایج معادله‌ی (۸) مقایسه شده است.





**جدول ۵.** مقدارهای ثابت به دست آمده از معادله‌های (۶) تا (۸) و داده‌های آزمایشگاهی

$R^2$	$K_1^*$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$K_1(-)$	$K_s$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$\mu_{max}$ (day <sup>-1</sup> )	نرخ هوادهی ۰,۰۰۶۵ متر بر ثانیه
۰,۹۴	-	-	۴۶۰,۱۴	۲,۴۸	معادله‌ی مونود
۰,۸۲	-	$۲,۷ \times 10^{-12}$	۵۲,۹۷	۳,۹۵	بازدارندگی یون فریک (معادله‌ی گوتمز)
۰,۹۸	۱۷۰,۸۴	-	۹۰۴	۴,۸	بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز)

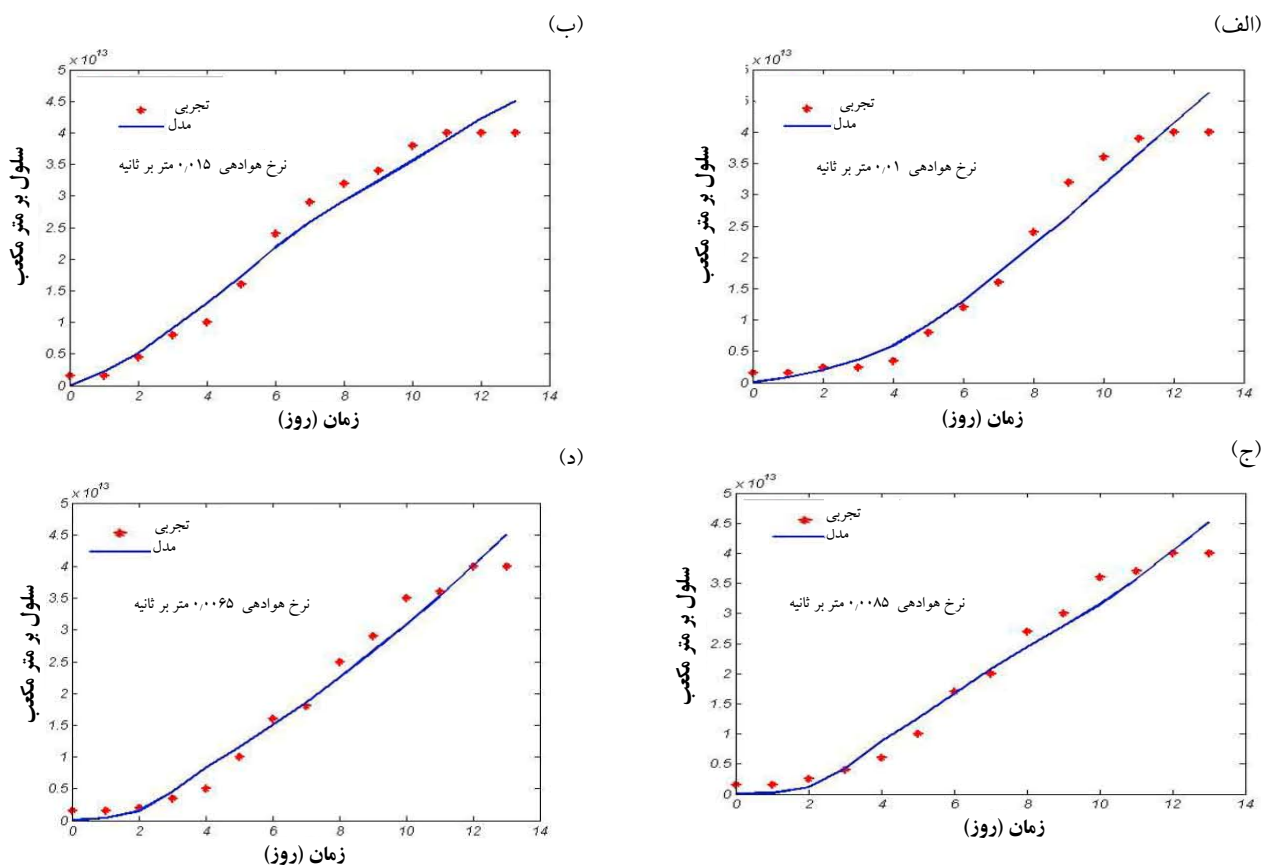
$R^2$	$K_1^*$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$K_1(-)$	$K_s$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$\mu_{max}$ (day <sup>-1</sup> )	نرخ هوادهی ۰,۰۰۸۵ متر بر ثانیه
۰,۹۲	-	-	۹۱,۲۳	۱,۶۷	معادله‌ی مونود
۰,۹۱	-	$۱,۲۷ \times 10^{-12}$	۹۱,۲۳	۱,۶۷۴	بازدارندگی یون فریک (معادله‌ی گوتمز)
۰,۹۷	۱۴۹۴	-	۲۷۵,۱۹	۴,۸	بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز)

$R^2$	$K_1^*$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$K_1(-)$	$K_s$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$\mu_{max}$ (day <sup>-1</sup> )	نرخ هوادهی ۰,۰۱۰ متر بر ثانیه
۰,۸۹	-	-	۱۲۹,۴۰۵	۳,۰۲۹	معادله‌ی مونود
۰,۸۷	-	$۲ \times 10^{-13}$	۱۲۹,۴۰۶	۳,۰۲۹۲	بازدارندگی یون فریک (معادله‌ی گوتمز)
۰,۹۴	۲۵۸۷	-	۲۰۴,۳	۴,۸	بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز)

$R^2$	$K_1^*$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$K_1(-)$	$K_s$ (mg lit <sup>-1</sup> )	$\mu_{max}$ (day <sup>-1</sup> )	نرخ هوادهی ۰,۰۱۵ متر بر ثانیه
۰,۸۹	-	-	۵۵,۵۶	۱,۱۸۷۱	معادله‌ی مونود
۰,۸۶	-	$۴,۳۵ \times 10^{-13}$	۳۵,۵۶۳	۱,۱۸۷۱	بازدارندگی یون فریک (معادله‌ی گوتمز)
۰,۹۴	۱۶۳۸	-	۱۵۵,۴	۴,۸	بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز)



**شکل ۵.** مقایسه‌ی نتایج مدل بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز) با داده‌های تجربی.





## ۴. نتیجه گیری

## مرجع‌ها

1. A. Rubio, F.J. Garcia Frutos, Bioleaching capacity of an extremely thermophile culture for chalcopyritic materials, Minerals Engineering, 15 (2002) 689-694.
2. A.D. Agate, Recent advances in microbial mining, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 12 (1996) 487-495.
3. K. Bosecker, Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, FEMS Microbiology Reviews, 20 (1997) 591-604.
4. D.E. Rawlings, S. Silver, Mining with microbes, Nat Biotechnol. 13 (1995) 773-778.
5. W. Krebs, C. Brombacher, P. Bosshard, Microbial recovery of metals from solids, FEMS Microbiology Reviews, 20 (1997) 605-617.
6. J.A. Munoz, F. Gonzalez, M.L. Blazquez, Study of the bioleaching of a Spanish uranium ore, Part I: a review of the bacterial leaching in the treatment of uranium ores, Hydrometallurgy, 38 (1995) 39-57.
7. J. Hadaddin, C. Dagot, M. Fick, Models of bacterial leaching, Enzyme Microbial Technology, 17 (1995) 290-305.
8. S.R. Shrihari, R. Kumar, K. Gandhi, Modelling of  $Fe^{2+}$  oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*, Applied Microbiology and Biotechnology, 33 (1990) 524-528.
9. F. Crundwell, The kinetics of the chemiosmotic proton circuit of the iron-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 43 (1997) 115-122.
10. M. Nemati, S. Harrison, C. Hansford, Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review of kinetic aspects, Biochem. Eng. J. 11 (1998) 71-90.
11. D.T. Lacey, F. Lawson, Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, Biotechnol. Bioeng, 12 (1970) 29-50.
12. D.G. MacDonald, R.H. Clark, The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*, Can. J. Chem. Eng. 48 (1970) 669-676.

سیتیک اکسایش یون فرو در رآکتور هوا-بالارونده با حلقه‌ی جریان داخلی در فرایند فروشویی زیستی اورانیم با باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در نرخ‌های هوادهی ۰/۰۰۶۵، ۰/۰۰۸۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۱۵ متر بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیش‌ترین میزان بازیابی اورانیم با باکتری، ۹۷/۱٪ و بدون باکتری ۲۱٪ و کم‌ترین میزان بازیابی اورانیم با باکتری ۸۰٪ و بدون باکتری ۱۹/۳٪ بود. نتایج برازش داده‌های تجربی با معادله‌ی مونود و معادله‌های بازدارندگی محصول نشان داد که پیش‌بینی مدل اصلاح شده برای بازدارندگی یون فرو تطابق بیش‌تری با داده‌های تجربی دارد و پیش‌بینی مدل مونود از مدل بازدارندگی محصول بهتر است. مقادیر  $R^2$  برای مدل بازدارندگی یون فرو در نرخ‌های هوادهی ۰/۰۰۶۵، ۰/۰۰۸۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۱۵ متر بر ثانیه، به ترتیب، برابر با ۰/۹۸، ۰/۹۷، ۰/۹۴ و ۰/۹۴ به دست آمد. نتایج نشان داد که مدل بازدارندگی یون فرو (معادله‌ی اندروز) تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد.

## نشانه‌ها

نشانه	توضیحات
$\mu$	نرخ رشد ویژه‌ی باکتری
$\mu^{max}$	بیش‌ترین نرخ رشد ویژه‌ی باکتری
$K_s^*, K_1, K_s, K_m$	ضریب‌های به کار رفته در مدل‌ها
X	غلظت سلولی
$[Fe^{2+}]$	غلظت یون فرو
$[Fe^{3+}]$	غلظت یون فریک
Y	ضریب بهره
$r_x$	نرخ غلظت سلولی
$r_s$	نرخ ماده‌ی اصلی
$Y_{sx}$	ضریب بهره‌ی باکتری در ماده‌ی اصلی
R	بازیابی اورانیم
Eh	پتانسیل اکسایش - کاهش

## پی‌نوشت‌ها

۱. *Acidithiobacillus ferrooxidans*
۲. Substrate
۳. Yield
۴. Monod



13. M.S. Liu, R.M.R. Branion, D.W. Duncan, The effects of ferrous iron, dissolved oxygen, and inert solids concentrations on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*, *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 445-451.
14. J.M. Gomez, I. Caro, Kinetic equation for growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in submerged culture over aqueous ferrous sulphate solutions, *J. Biotechnol.* 48 (1996) 147-52.
15. S.M. Mousavi, S. Yaghmaei, A. Jafari, Influence of process variables on biooxidation of ferrous sulfate by an indigenous *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Part I: Flask experiments, *Fuel*, 85 (2006) 2555-2560.
16. G. Cabrera, J.M. Gomez, D. Cantero, Kinetic study of ferrous sulphate oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metal ions, *Enzyme and Microbial Technology*, 36 (2004) 301-306.
17. P. Kalin, K. Dimitre, Batch kinetics of ferrous iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* at moderate to high total iron concentration, *Biochemical Engineering Journal*, 50 (2010) 54-62.
18. S. Pablo, A. Victor, Kinetics of ferrous iron oxidation by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Biochemical Engineering Journal*, 51 (2010) 194-197.
19. J.F. Braddock, H.V. Luong, E.J. Brown, Growth kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* isolated from arsenic mine drainage, *Appl. Environ. Microbiol.* 48 (1984) 48-55.
20. J. Manuel Gomez, D. Cantero, Modelling of Ferrous Sulphate Oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* in Discontinuous Culture: Influence of Temperature, pH and Agitation Rate, *Journal of fermentation and bio engineering*, 86 (1998) 79-83.
21. Y. Chisti, U.J. Jauregui-Haza, Oxygen transfer and mixing in mechanically agitated airlift bioreactors, *Biochem. Eng. J.* 10 (2002) 143-153.
22. P. Zhou, J. He, Y. Qian, Biofilm airlift suspension reactor treatment of domestic wastewater, *Water Air Soil Pollute*, 144 (2003) 81-100.
23. C. Vial, S. Poncin, G. Wild, Experimental and theoretical analysis of the hydrodynamics in the riser of an external loop airlift reactor, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4745-4762.
24. J.C. Merchuk, M. Gluz, Bioreactors, Airlift Reactors, In the *Encyclopedia of Bioprocess Technology* (Flickinger. M.C. and S.W. Drew, editors). 1, John Wiley & Sons Inc., USA (1999) 320-353.
25. Y. Chisti, *Airlift Bioreactors*, Elsevier Applied Science, London (1989).
26. Y. Chisti, M. Moo-Young, *Airlift Reactors: Characteristics, Applications and Design*, *Chem. Eng. Commun.* 60 (1989) 195-242.
27. M. Moo-Young, Y. Chisti, *Bioreactor Design for Aeration of Shear Sensitive Fermentation Cultures*, *Proceeding of 8 Int. Biotechnol Symp.* (1988) 454-466.
28. Y. Chisti, M. Moo-Young, Improve the Performance of Airlift Reactors, *Chem. Eng. Progress*, 89 (1993) 38-45.
29. F. Benyahia, L. Jones, Scale Effects on Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics of External Loop Airlift Reactors, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69 (1997) 301-308.
30. M. Tobajas, M.H. Siegel, Influence of Geometry and Solid Concentration on the Hydrodynamics and Mass Transfer of a Rectangular Airlift Reactor for Marine Sediment and Soil Bioremediation, *Can. J. Chem. Eng.* 77 (1999) 660-669.
31. S.M. Mousavi, S. Yaghmaei, M. Vossoughi, A. Jafari, Comparison of bioleaching ability of two native *mesophilic* and *thermophilic* bacteria on copper recovery from chalcopyrite concentrate in an Air-lift bioreactor, *Hydrometallurgy*, 80 (2005) 139-144.
32. S. Shaoyuan, Z. Fang, Bioleaching of marmatite flotation concentrate by adapted mixed *mesoacidophilic* cultures in an Air-lift reactor, *Int. J. Miner. Process.* 76 (2004) 3-12.
33. D. Fang, L. Zhou, Enhanced Cr bioleaching efficiency from tannery sludge with co inoculation of *Acidithiobacillus thiooxidans* TS6 and *Brettanomyces* B65 in an Air-lift reactor, *Chemosphere*, 69 (2007) 303-310.
34. S. Chen, J. Lin, Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration, *Water Research*, 38 (2004) 3205-3214.
35. R.M. Atlas, *Handbook of media for environmental microbiology*, second edition, Taylor and Francis (2005).
36. ASTM, D4454 Standard test method for simultaneous enumeration of total and respiring in aquatic systems by microscopy annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials, 11.02 (2009).

