

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

عباس رشیدی\*<sup>۱و۲</sup>، سیدجابر صفدری<sup>۱</sup>، رضا روستا آزاد<sup>۲</sup> ۱. پژوهشکدهی چرخهی سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق یستی: ۸٤۸۳–۱۳۲۵، تهران ـ ایران ۲. دانشکدهی مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق یستی: ۹٤٦٥-۱۱۳٦٥، تهران ـ ایران

**چکیدە:** پتانسیل اکسایش- کاهش در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کمعیار به وسیلهی باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان در شرایط مختلف به روش تجربی اندازه گیری 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 پیش بینی پتانسیل اکسایش– کاهش محلول در فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معـدن آنومالي ۱ ساغند از دقت بسیار بالایی برخوردار بوده و درصد خطای نسبی حاصل از به کارگیری این مدل در فر آوری سنگ معدن استفاده شده، کمتر از ۴٪ است. مقدارهای میانگین ثابتهای koka ،km/ka و b (مربوط به نرخهای الکتروشیمیایی) در آزمایش های با چگالی پالپ ۵ و ٪۱۰ به ترتیب، برابر ۲۶۰، ۲۰۶۹، و ۰۱،۱۰ 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 (γ<sub>i</sub>=1) کمتر از ٪۴۵ و برای حالت دوم (γ<sub>i</sub>≠۱) کمتر از ٪۳۵ است.

**کلیدواژه ها:** پتانسیل اکسایش- کاهش، فروشویی زیستی، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدان، اورانیم

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

A. Rashidi<sup>\*1,2</sup>, S.J. Safdari<sup>1</sup>, R. Roosta-Azad<sup>2</sup> 1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran 1. 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 predictes 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  $k_m/k_{\alpha}$ ,  $k_c/k_{\alpha}$  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

هیدرومتالورژی زیستی روشی است که در آن فلزات به وسیلهی ریزجانداران از سنگ معدن بازیابی میشوند. امروزه این روش برای بازیابی اورانیم، مس، طلا، و ... در مقیاس صنعتی به کار برده میشود [1]. در حال حاضر زمینههای اصلی هیدرومتالورژی زیستی عبارتاند از «فن آوری زیستی بازیابی فلز» و «فن آوری زیستی کنترل محیط زیست». تجارب تجاری نشان میدهد که فن آوریهای فر آوری زیستی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و از نظر زیست محیطی نیز مناسب تر هستند [۲، ۳]. فروشویی یک مرحلهی مهم در فر آوری سنگ معدن اورانیم است. این فرایند موارد زیر را کنترل می کند [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 گزینه های مرتبط با باطله ها.

در فرآوری سنگ معدن اورانیم، ابتدا باید عامل فروشویی را انتخاب کرد و پس از آن در خصوص سیستم فروشویی («رآکتوری (اتمسفری یا تحت فشار)»، «کپهای»، و یا «برجا») تصمیم گیری نمود. یک فروشوینده ی آبی<sup>(۱)</sup> ماده ای است که همه یا بخشی از یک سنگ معدن یا کنسانتره را حل می کند. در فروشویی متالورژیکی، فروشوینده های آبی شامل آب، اسیدها، بازها و محلول های آبی نمکه ها هستند. برای بازیابی اورانیم، بسته به عوامل مختلف از فروشوینده های متنوعی استفاده می شود. یکی از مهم ترین فروشوینده ها در بازیابی اورانیم، آهن فریک

اورانیم در حالتهای اکسایشی (III) تا (VI) وجود دارد و عمدهترین گونههای پایدار آن در طبیعت، (U(VI و (IV) هستند. اورانیم شش ظرفیتی به راحتی در محیط اسیدی حل میشود

$$UO_{r} + rH^{+} \rightarrow UO_{r}^{r+} + H_{r}O$$
 (1)

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

$$UO_{r} + rFe^{r_{+}} \rightarrow UO_{r}^{r_{+}} + rFe^{r_{+}}$$
(r)

برای بازتبدیل یون فرو به فریک، در فرایندهای شیمیایی از اکسندهی دیگری مانند منگنز دی اکسید (پیرولوسیت)، سدیم کلرات و یا کارو اسید<sup>(۲)</sup> و در فرایندهای زیستی از میکروبهای اکسندهی آهن استفاده میشود [۴]. برای انحلال مؤثر اورانینیت (IO<sub>7</sub>)، 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 در ک فرایندهای الکتروشیمیایی خواهد داشت.

سومر<sup>(۳)</sup> و همکارانش رابطه بین پتانسیل اکسایش– کاهش (ردوکس)<sup>(۴)</sup> و غلظت یونهای فرو و فریک را به صورت زیر ارایه کردند [۶]

$$E = E_{\circ} + \cdot_{/} \text{ign} T \log \left( \frac{[Fe^{\text{T}+}]}{[Fe^{\text{T}+}]} \right) \tag{(7)}$$

که در آن E پتانسیل محلول (برحسب mV)، E پتانسیل استاندارد (که برای زوج فرو/ فریک نسبت به الکترود کالومل اشباع در C ۳۵° برابر ۳۹۷m۷ است)، [Fe<sup>۳+</sup>] غلظت یون فریک در محلول، [Fe<sup>۲+</sup>] غلظت یون فرو در محلول و T دما (برحسب K) است. معادلهی (۳) نشان میدهد که در پتانسیل ۴۰۰m۷ حدود ٪۵۰ آهن به حالت فریک است، در حالی که در N۰۰m۷ تنها ٪۲ از آن به صورت یون فرو می ماند.

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

$$E = E_{\circ} + \frac{1}{7} \operatorname{Ver} \operatorname{T} \log A + \frac{1}{7} \operatorname{Ver} \operatorname{T} \log \left( \frac{[\operatorname{Fe}^{r_{+}}]}{[\operatorname{Fe}^{r_{+}}]} \right)$$
(F)

که در آن، A غلظت سولفوریک اسید (برحسب gr/l) است. لذا، از پتانسیل اکسایش – کاهش می توان برای پایش نرخ 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 کانی ها به وسیله ی یک اکسنده ی شیمیایی یا زیستی می توان به صورت یک واکنش الکتروشیمیایی نگاه کرد که در آن کاهش کاتدی عامل اکسنده و اکسایش آندی عامل کاهنده انجام می شود [۷]. برای نمایش فعالیت اکسایشی و رشد باکتری در فرایند فروشویی زیستی می توان از پتانسیل ردو کس بهره گرفت. همه ی زوجهای اکسایش - کاهش، در مقدار کلی پتانسیل ردو کس سهم دارند، ولی در زیست رآکتور اکسنده ی آهن، پتانسیل ردو کس غالباً با غلظت آهن تعیین می شود و وابستگی اند کی به PH محلول دارد [۸]. پتانسیل ردو کس نه تنها 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 ردو کس 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<sup>۳</sup>) به طور همزمان در سطح کانی روی میدهند و میتوان نوشت

$$\mathbf{M} \to \mathbf{M}^+ + \mathbf{e}^- \tag{(b)}$$

$$\mathrm{Fe}^{\mathbf{r}_{+}} + \mathrm{e}^{-} \to \mathrm{Fe}^{\mathbf{r}_{+}} \tag{($$$$$$

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<sup>(۵)</sup> یا پتانسیل خوردگی، E<sub>m</sub>، روی میدهد و در آن شرایط، جریان ناشی از فرایندهای آندی و کاتدی برابرند و تولید

$$\mathbf{i}_{a} + \mathbf{i}_{m} = -\mathbf{i}_{c} \tag{V}$$

که در آن i<sub>a</sub> i<sub>a</sub> جریان جزیی اکسایش آهن (II)، i<sub>m</sub> جریان آندی ناشی از اکسایش کانی، و i<sub>c</sub> جریان جزیی کاهش آهن (III) است. طبق معادلهی باتلر – والمر<sup>(6)</sup> [۱۲]

$$\mathbf{i}_{\mathrm{m}} = \mathbf{k}_{\mathrm{m}} \exp(\mathbf{b}_{\mathrm{m}} \mathbf{E}_{\mathrm{m}}) \tag{A}$$

$$\mathbf{i}_{a} = \mathbf{k}_{a} \left[ \mathbf{F} \mathbf{e}^{\mathsf{Y}_{+}} \right] \exp\left(\mathbf{b}_{a} \mathbf{E}_{m}\right) \tag{9}$$

$$-i_{c} = k_{c} \left[ F e^{r_{+}} \right] \exp\left(-b_{c} E_{m}\right)$$
 (1.)

که در آنها  $k_a$   $k_a$  و  $k_c$  ثابتهای نرخ الکتروشیمیایی و یکای آنها به ترتیب، «آمپر بر متر مربع»، «آمپر متر بر گرم» و «آمپر متر بر گرم» هستند.  $b_a$  و  $b_a$  و  $b_c$  پارامترهای تعریف شده با رابطهی b\_i =  $\frac{\alpha_i F}{RT}$ تعیین یکای کمیتهای ذکر شده، یکای غلظت یونها «گرم بر 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 Em با فرض  $b_m = b_a = b_c = b_c$ 

$$E_{m} = \frac{\gamma}{\gamma b} \ln \frac{k_{c}}{k_{a}} + \frac{\gamma}{\gamma b} \ln \frac{\left[Fe^{\gamma + 1}\right]}{\frac{k_{m}}{k_{a}} + \left[Fe^{\gamma + 1}\right]}$$
(11)

اگر فرض شود mi، که متناسب با نرخ فروشویی است، در مقایسه با جریانهای تبادلی ناشی از زوج آهن، کوچک باشد، به عبارت دیگر، پتانسیل ترکیبی (Em) عمدتاً با زوج آهن تعیین شود نه با ویژگی آندی کانی، میتوان آن را با پتانسیل تعادلی تخمین زد [17]. در این حالت با ناچیز فرض کردن km در رابطهی (۱۱)، پتانسیل تعادلی (E<sub>H</sub>) برای زوج فرو و فریک در سطح کانی چنین به دست میآید

$$E_{\rm H} = \frac{\gamma}{rb} \ln \frac{k_{\rm c}}{k_{\rm a}} + \frac{\gamma}{rb} \ln \frac{[{\rm Fe}^{r_{\rm +}}]}{[{\rm Fe}^{r_{\rm +}}]}$$
(17)

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

$$E_{\rm H} = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{r_+}]}{[Fe^{r_+}]}$$
(17)

که در آن

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_{\circ} - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \frac{\gamma_{\mathbf{Fe}^{*+}}}{\gamma_{\mathbf{Fe}^{*+}}}$$
(14)

برای کاربرد رابطهی نرنست، ضریبهای فعالیت یونهای فرو و فریک در محیط آبی لازم است. برای تعیین ضریبهای فعالیت، مدلهایی از قبیل مدل برهم کنش یونی پیتزر [۱۴]، مدل دبای- هو کل [۱۵] و مدل دیویس [۱۶] را می توان به کار برد.

در بررسی حاضر، ضرایب فعالیت یونهای فرو و فریک به صورت نظری و براساس رابطهی دبای- هوکل به دست آمده و مدل حاصل با نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. برای مقایسهی نتایج ضریبهای فعالیت، این ضریبها از رابطهی مقایسهی نیز محاسبه شدهاند. طبق رابطهی دبای- هوکل برای ضریب فعالیت یک یون با بار iZ در یک محلول رقیق با قدرت یونی I داریم

$$\ln \gamma_{i}^{c} = -Z_{i}^{r} \frac{e^{r} N_{A}}{\lambda \pi \varepsilon_{o} \varepsilon_{r} R T} k$$
(10)

که در آن <sup>۲</sup><sub>i</sub> ضریب فعالیت مولاریته ای، e بار بنیادی k ،(۱٫۶۰×۱۰<sup>۳۳</sup> mol<sup>-1</sup>) که دد آووگادرو (<sup>(-1</sup>mol)×۱۰<sup>۳۲</sup> ×۱۰<sup>۲</sup>) عکس طول دبای، ۵۰ گذردهی خلاء (<sup>۲</sup>m<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>) ۲ ×۱۰<sup>-۱</sup>×۱۰×۵۸)، ε<sub>r</sub> گذردهی نسبی یا ثابت دیالکتریک، R ثابت گازها (K) است.

رابطهی طول دبای این است

$$\mathbf{k}^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_{\rm s}\varepsilon_{\rm r}RT}{\tau d_{\rm s}e^{\tau}N_{\rm A}^{\tau}I}\right)^{1/\tau}$$
(19)

که در آن ds چگالی حلال (<sup>۳</sup> kg m<sup>-۳</sup>) و I قدرت یونی است. اگر حلال آب باشد، در دمای ۲۵<sup>°</sup>C مقدار ds برابر <sup>۳</sup> ۹۹۷ g cm<sup>-۴</sup> و مقدار ۶۳ برابر ۷۸/۴۱ است [۱۵]. قدرت یونی محلول نیز چنین به دست می آید

$$I = \frac{\gamma}{\gamma} \sum_{i} m_{i} z_{i}^{\gamma}$$
(1V)

که در آن z<sub>i</sub> بار یون i و m<sub>i</sub> غلظت مولال یون i (تعداد مول در ۱kg حلال) است.

معادلهی دیویس برای تعیین ضریب فعالیت این است

$$-\log\gamma = \cdot_{\lambda} \cdot \lambda \mathbf{r} z^{\mathsf{r}} (\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - \cdot_{\lambda} \mathbf{r} I) \tag{11}$$

## ۳. مواد و روش کار

#### ۱.۳ کانسنگ اورانیم استفاده شده

کانسنگ اورانیم از آنومالی ۱ ساغند تهیه شد. نتایج تجزیهی فلوئورسانی پرتو ایکس (XRF) نمونهی نمایندهی این کانسنگ به شرح جدول ۱ است. برای آزمایش های فروشویی زیستی، نمونهی معدنی تا اندازهی d<sub>۸</sub>.=۸۰µ 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

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

 $(\mathrm{NH}_{*})_{v}\mathrm{SO}_{*}, vg/l; Mg\mathrm{SO}_{*}, vH_{v}\mathrm{O}, \iota_{a}g/l; K_{v}\mathrm{HPO}_{*}, \iota_{a}g/l; KCL, \iota_{a}g/l; Ca(\mathrm{NO}_{v})_{v}, \iota_{a}vg/l; Fe\mathrm{SO}_{*}, vH_{v}\mathrm{O}, vg/l; VH_{v}\mathrm{O}, vg/l; Fe\mathrm{SO}_{*}, vH_{v}\mathrm{O}, vg/l; VH_{v}\mathrm$ 

**جدول ۱**. نتایج تجزیهی فلوئورسانسی پرتو ایکس (XRF) نمونهی معدنی مورد استفاده

MnO	Κ <sub>r</sub> O	SiOr	FerOr	MgO	Cl	S	U
•,•۵٪	•,***/.	۲۷٬۸۹٪	۲٩/٩٢٪.	۲۹٫۷۵٪.	۲۷۰۶ppm	۴۷۵۵ppm	۴۹.ppm
$P_{\tau}O_{a}$	ΤiΟ <sub>۲</sub>	Na <sub>r</sub> O	CaO	$\mathrm{Al}_r \mathrm{O}_r$	Cu	V	Cr
•,• <b>٩</b> %	۰,۱۷/.	•,•۴%	١,۴۵%	١,٨۵%	۱۳үррт	<b>**</b> *лррт	۵۷۵ppm



#### ۳.۳ روش انجام آزمایشها

آزمایش های فروشویی زیستی در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلیلیتری حاوی ۹۰ میلیلیتر محیط کشت تازه انجام شدند. پس از افزودن سنگ معدن با چگالی پالپ معین، ۱۰ml مایهی تلقیح با غلظت میکروبی از مرتبهی <sup>۱۰۷</sup> سلول بر میلیلیتر اضافه شد. آزمایش ها در سرعت همزنی ۱۵۰ دور بر دقیقه و دمای ۲°۳ و HH ثابت و برابر ۲ انجام شدند.

#### ٤.۳ روشهای تجزیه

برای انجام تجزیههای عنصری لازم، در زمانهای مختلف از ارلنها نمونه برداری شد و نمونهها به منظور جدا کردن جامدات از صافی ۰٫۲۲۳ عبور داده شدند. مقدار آهن فرو در محلول به روش طیف نورسنجی و با افزودن سدیم فلورید برای کمپلکس کردن آهن فریک اندازه گیری شد [۱۸]. مقدار آهن فریک و آهن کل نیز با همین روش و با ایجاد کمپلکس فریک-سولفوسالیسیلات اندازه گیری شد [۱۹] اورانیم موجود در محلول با دستگاه پلاسمای جفت شدهی القایی (ICP) و پتانسیل اکسایش – کاهش محلول با دستگاه Hf / پتانسیل سنج مدل ۸۲۷ شرکت متراهم اندازه گیری شد. الکترود مرجع در سنسور اندازه گیری پتانسیل، نقره/نقره کلرید با الکترولیت پتاسیم کلرید به غلظت ۳ مول بر لیتر و الکترود اندازه گیری از جنس پلاتین بود.

#### ٥.٣ تعیین ضریبهای فعالیت مربوط به رابطهی نرنست

طبق مباحث مطرح شده در بخش تئوری، قدرت یونی محیط حاوی یونهای فرو (۲+=z) و فریک (۳+=z) براساس رابطهی (۱۷) و با فرض این که غلظت متوسط یونهای فرو و فریک در محیط ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر (معادل با ۰/۰۴۷ مول بر لیتر) باشد، برابر ۰/۴۴۹ مول بر لیتر به دست آمد.

با جانشانی مقدار عددی پارامترهای معادلهی (۱۶)، طول دبای در C°۲۵ برابر <sup>۹</sup>-۱۰×۱/۴۴ متر به دست آمد. از رابطهی (۱۵)، مقدار ضریب فعالیت برای یونهای فرو و فریک به ترتیب ۱۸۲۵, و 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

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\circ} - \mathbf{1}_{\prime} \cdot \mathbf{r} \mathbf{1} \mathbf{A} - \mathbf{1}_{\prime} \cdot \mathbf{r} \mathbf{S} \ln \left( \frac{[\mathbf{F} \mathbf{e}^{\mathsf{r}_{+}}]}{[\mathbf{F} \mathbf{e}^{\mathsf{r}_{+}}]} \right)$$
(19)

با توجه به این که طبق اطلاعات راهنمای الکترودهای شرکت متراهم، پتانسیل ردوکس استاندارد الکترود مرجع نقره/ نقره کلرید در دمای ۲۵°۲ (متوسط دمای محیطی که در آن پتانسیل محلول اندازه گیری می شد) با الکترولیت پتاسیم کلرید به غلظت ۳ مول بر لیتر، برابر ۲۰۷ میلیولت و همچنین پتانسیل استاندارد زوج فرو/ فریک نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن، ۷۷۱ ولت است، رابطهی (۱۸) به صورت زیر در آمد (پتانسیل برحسب ولت)

$$\mathbf{E} = \mathbf{1}_{\mathbf{A}} \mathbf{T} \mathbf{T} - \mathbf{1}_{\mathbf{A}} \mathbf{T} \mathbf{F} \mathbf{A} \ln \left( \frac{[\mathbf{F} \mathbf{e}^{\mathbf{T}}]}{[\mathbf{F} \mathbf{e}^{\mathbf{T}}]} \right)$$
(Y.)

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

$$E = \cdot \text{, sgr} - \cdot \text{, tgs} \ln \left( \frac{[Fe^{\text{t}}]}{[Fe^{\text{t}}]} \right) \tag{(1)}$$

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 ۱۶۶۰ تا ۳۴،۰ و از ۱۸،۰ تا ۱۰،۰ به دست می آیند ولی با جاگذاری در روابط، خطای پتانسیل محاسباتی نسبت به پتانسیل اندازه گیری شده دقیقاً برابر خطای حالت استفاده از غلظتهای متوسط است.

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

# یافته ها و بحث بررسی تغییرات درصد بازیابی اورانیم با زمان در آزمایش های فروشویی زیستی اورانیم آنومالی ۱ ساغند در چگالی پالپ ٪۵، روند بازیابی مطابق

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 غلظت اکسنده (یون فریک) در اثر فعالیت باکتریها تفسیر می شود. نتایج آزمایش با چگالی پالپ ٪۱۰ نیز تقریباً مشابه با نتایج فوق بود با این تفاوت که در آزمایش کنترل، بازده بازیابی اورانیم طی ۲۸ ساعت به ٪۲۰ رسید (نتایج نشان داده نشده اند).

#### ۲.٤ تغییرات پتانسیل اکسایش- کاهش محلول با زمان

تغییرات پتانسیل اکسایش – کاهش و غلظتهای نظیر یونهای فرو و فریک با زمان برای آزمایش های فروشویی زیستی اورانیم از نمونهی معدنی آنومالی ۱ در شکل های 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 میلی ولت در ابتدای آزمایش ها به حدود ۵۳۵ میلی ولت 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 میلی گرم بر لیتر افزایش یافت؛ بر این اساس غلظت آهن کل در طول آزمایش حدود ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر و قدرت یونی متوسط نیز برابر ۰٬۴۶ مول بر لیتر بوده است.

### ۳.٤ مدل پتانسیل ترکیبی برای پیش بینی 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 می توان به خطاهای آزمایشی مانند تفاوت جزیی در اندازه و توزیع ذرات سنگ معدن در آزمایشهای مختلف، تفاوت جزیی در غلظتهای اولیه مانند غلظت اولیهی یون فرو، خطاهای اندازه گیری و تجزیهها و دیگر موارد اشاره کرد.



**شکل ۱.** روند بازیابی اورانیم از سنگ معدن آنومالی ۱ ساغند 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.

**جدول ۲.** نتایج برازش خطی دادههای تجربی با معادلهی (۱۱) در فروشویی زيستي اورانيم از كانسنگ آنومالي، ١\*

R۲	$K_m/ \; k_\alpha$	$K_c \ / \ k_\alpha$	۱/۲b	
• ٬۹۷	۲۳۸٬۰۷	2200,6	fv,93	چگالی پالپ ٪۵
۰ <sub>/</sub> ۹۶	۲۸۱٬۹۳	87781,8	49/22	چگالی پالپ ٪۱۰
-	26.	8.8.8	41	مقدار متوسط

\* در آزمایش.های فروشویی زیستی، غلظت آهن کل حدود ۸۰۰ میلیگرم بر لیتر و قدرت یونی متوسط ۰٬۰۴۶ مول بر ليتر بود.

$$k_c = NA k_m = r.9.9 k_s$$

براساس رابطهی (۱۱) و نتایج فوق، وابستگی پتانسیل محلول به غلظتهای یونهای فرو و فریک محلول در شرایط ذکر شدهی آزمایش ها، چنین است چگالی پالپ ٪۵

$$E_{m} = \operatorname{Far}_{/}\operatorname{rv} + \operatorname{Fv}_{/}\operatorname{ar} \ln \frac{[\operatorname{Fe}^{*+}]}{\operatorname{rra}_{/} \cdot \operatorname{v} + [\operatorname{Fe}^{*+}]}$$
(YY)

$$E_{m} = \text{FA-}_{M} + \text{FP}_{T} \text{TA} \ln \frac{[Fe^{r_{+}}]}{\text{TA-}_{T} + [Fe^{r_{+}}]} \tag{(YT)}$$

انحراف مقدارهای یتانسیل اکسایش - کاهش محاسبه شده از رابطه های (۲۲) و (۲۳) از مقدارهای تجربی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، حداکثر درصد خطای نسبی پیش بینی پتانسیل در فروشویی زیستی اورانیم از کانسنگ آنومالی ۱ برابر ./۴ است.

## ٤.٤ استفاده از رابطهی نرنست برای پیش بینی پتانسیل اکسایش-كاهش محلول تغییرات پتانسیل اکسایش – کاهش محلول برحسب [Fe<sup>r+</sup>] براساس پیش بینی مدل نرنست (معادله های (۲۰) و (۲۱)) برای آزمایش های فروشویی زیستی با سنگ معدن آنومالی ۱ ساغند و مقایسهی آن ها با نتایج تجربی به شرح شکل های ۵ و ۶ است. درصد خطای نسبی پیش بینی معادلهی (۲۰) با مقدار واقعی کم تر از ٪۳۵ است.





شکل ٤. مقایسهی پتانسیل محاسبه شده به وسیلهی مدل پتانسیل ترکیبی با پتانسیل اندازه گیری شده.



رابطهی نرنست در آزمایش با چگالی پالپ ٪۵.



**شکل ٦.** مقایسهی تغییرات پتانسیل اندازه گیری شده با پتانسیل محاسبه شده از رابطهی نرنست در آزمایش با چگالی یالپ ٪۱۰.

مرجعها:

- 1. G. Rossi, Biohydrometallurgy, McGraw-Hill, New York (1990).
- 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).
- 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.
- E. R. Donati, W. Sand, (Eds.), Microbial Processing of Metal Sulfides, Springer, Netherlands (2007).
- A. J. H. Janssen, S. Meijer, J. Bontsema, G. Lettinga, Application of the redox potential for controling 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.
- 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.

٥. نتيجه گيري

پتانسیل اکسایش- کاهش محلول در فرایند فروشویی زیستی اورانیم از سنگ معدن کمعیار 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، کمتر از ۴٪ است. مقدارهای میانگین معدن استفاده شده، کمتر از ۴٫۰۰ است. مقدارهای میانگین هماره میانگین و ۱٬۰۰ به دست آمدند.
- معادله نن نرنست برای تعیین پتانسیل اکسایش کاهش
   محلول در دو حالت ۱=، ۲ و ۱+، ۲ به ترتیب، دارای درصد
   خطای نسبی کم تر از ۴۵ و ۱۳۵٪ است.

پینوشتھا:

- **1.** Aqueous Lixiviant
- Y. Caro's Acid
- ۳. Sommer
- ۴. Redox
- ۵. Mixed Potential
- Butler-Volmer
- v. 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. Aguillon, 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.
- 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.