

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им.
К.И.Сатпаева
Институт металлургии и промышленной инженерии
Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

Алтынбек Ақмұрат Дүйсенбайұлы

Разработка технологии бактериального окисления железа при подземном
скважинном выщелачивании урана

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M07204 - Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет им.
К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии
Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

УДК 669.094.3:669.822 (043)

На правах рукописи

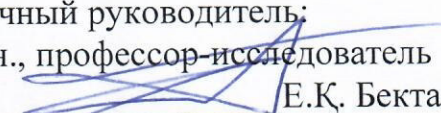
Алтынбек Акмұрат Дүйсенбайұлы

На соискание академической степени магистра

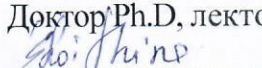
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации Разработка технологии бактериального
окисления железа при подземном скважинном выщелачивании урана

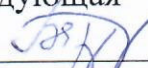
Направление подготовки 7М07204 - Металлургия и обогащение
полезных ископаемых

Научный руководитель:
к.т.н., профессор-исследователь
 Е.К. Бектай

Рецензент:
Доктор Ph.D, старший научный сотрудник
ЛПМ РГП «НЦ КТМС РК»
 Ф.К. Малдыбаев

Нормоконтролер:
Доктор Ph.D, лектор
 Г.М. Койшина

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

кандидат технических наук,
заведующая кафедрой МиОПИ,
 М.Б.Барменшинова
«15» 06 2021г.

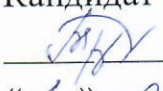
Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им.
К.И.Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии
Кафедра «металлургии и обогащения полезных ископаемых»

7M07204 - Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МиОПИ,
Кандидат технических наук
 М.Б.Барменшинова
« 1 » 02 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской работы

Магистрант: Алтынбек Акмұрат Дүйсенбайұлы

Тема: *Разработка технологии бактериального окисления железа при подземном скважинном выщелачивании урана*

Утверждена приказом Ректора Университета №435-М от «12» 03.2019 г.

Срок сдачи завершённой работы «16» июня 2021г.

Исходные данные к дипломной работе: Технологические растворы месторождения «Семизбай»

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Введение. Литературный обзор;

б) Исследовательская часть;

в) Заключение;

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены 10 слайдов презентации работы.

Рекомендуемая основная литература:

1. Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Золото: Инновации в химии и металлургии. Алматы, 2015 г. 632 стр
2. Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Недра, 1982. 286 с.

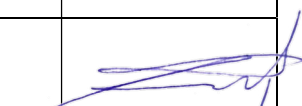
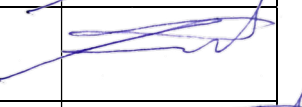
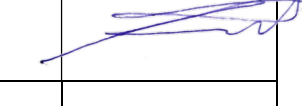
ГРАФИК

подготовки магистерской
работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор и обоснование направления магистерской диссертации.	25.08.2019- 20.05.2020	
Исследовательская работа.	25.08.2020- 29.03.2021	
Оформление магистерской диссертации. Заключение.	30.03.2021- 05.06.2021	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую
диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты (ФИО, уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Теоретическая часть	Бектай Е.Қ. к.т.н., профессор- исследователь		
Исследовательская часть			
Заключение			
Нормоконтролер	Койшина Г.М. Доктор Ph.D. лектор		

Научный руководитель:  Бектай Е.Қ.

Задание принял к исполнению: _____ Алтынбек А.Д.

Дата: _____ «__» _____ 2021г.

АННОТАЦИЯ

В магистерской диссертации представлены результаты проведенных исследований по применению бактериального окисления железа (БОЖ) при подземном скважинном выщелачивании (ПСВ) урана. Целью исследований было повышение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) выщелачивающих растворов подаваемых в закачные скважины. Исследования показали возможность повышения ОВП раствора с 360мВ до 450мВ. Исследованы дикие штаммы бактерий месторождения «Семизбай», наработана биомасса и проведена адаптация к растворам данного месторождения. Изучено влияние скорости подачи раствора, объема подаваемого воздуха, системы диспергации раствора и системы аэрации. Впервые достигнута скорость перевода двухвалентного железа в трехвалентное на уровне 5 г/л/час в пилотной установке на маточных растворах в цехе переработки продуктивных растворов (ЦППР). Отработаны режимы проведения бактериального окисления железа, включая различные способы аэрации растворов, оптимальной скорости подачи раствора и способы его подачи. Изучены особенности работы биореакторов в проточном режиме. Установлена взаимосвязь ОВП растворов и содержания трехвалентного железа при работе проточных биореакторов для месторождения Семизбай, что позволяет оценивать состояние работы биореакторов по значению ОВП раствора. Проведенные исследования показали высокую эффективность процесса благодаря использованию проточных биореакторов инновационного типа. Проведен технико-экономический расчет на основе пилотного варианта установки, который показал снижение расхода химических окислителей (пероксида водорода) за счет использования бактериального окисления железа в проточных биореакторах. Экономический эффект за счет снижения использования химических окислителей составляет свыше 2 млн долларов США. Исследования показали применимость и эффективность системы БОЖ в условиях рудника «Семизбай».

АНДАТПА

Магистрлік диссертацияда уранды жерасты ұңғымаларын шаймалау кезінде (ЖҰШ) темірдің бактериялық тотығуын (ТБТ) қолдану бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Зерттеудің мақсаты айдау ұңғымаларына берілетін шаймалау ерітінділерінің тотығу-тотықсыздану әлеуетін (ТТӘ) арттыру болды. Зерттеулер ерітіндінің ТТӘ мөлшерін 360 мВ-тан 450 мВ-ға дейін арттыру мүмкіндігін көрсетті. «Семізбай» кен орнының бактерияларының жабайы штамдары зерттелді, биомасса жинақталды және осы кен ерітінділеріне бейімделу жүргізілді. Ерітінді беру жылдамдығының, берілген ауа көлемінің, ерітіндінің дисперсиялық жүйесінің және аэрация жүйесінің әсері зерттелді. 5 г/л/сағ деңгейінде екі валентті темірді үш валентті темірге айналдыру жылдамдығына алғашқы рет өнімді ерітінділерді қайта өңдеу цехындағы (ӨЕКӨЦ) туынды ерітінділерді шығаратын қондырғыда қол жеткізілді. Ерітінділерді аэрациялаудың әртүрлі тәсілдерін, ерітіндінің оңтайлы берілу жылдамдығын және оны беру әдістерін қоса, темірдің бактериалды тотығу режимдері әзірленді. Биореакторлардың ағын режимінде жұмыс істеу ерекшеліктері зерттелді. Семізбай кен орны үшін ағынды биореакторлардың жұмыс істеуі кезіндегі ерітінділердің ТТӘ және үш валентті темірдің арасындағы байланыс орнатылды, бұл биореакторлардың жұмыс күйін ерітіндінің ТТӘ мәні бойынша бағалауға мүмкіндік береді. Жүргізілген зерттеулер инновациялық ағынды биореакторларды қолданудың арқасында процестің жоғары тиімділігін көрсетті. Қондырғының пилоттық нұсқасы негізінде техникалық-экономикалық негіздеме жасалды, ол ағынды биореакторларда темірдің бактериалды тотығуын қолдану есебінен химиялық тотықтырғыштарды (сутегі асқын тотығын) тұтынудың төмендеуін көрсетті. Химиялық тотықтырғыштарды пайдалануды қысқартудың экономикалық тиімділігі 2 миллион АҚШ долларынан асады. Зерттеулер ТБТ жүйесінің «Семізбай» кеніші жағдайында қолданылуы мен тиімділігін көрсетті.

ANNOTATION

The master's thesis presents the results of research on the use of bacterial oxidation of iron (BOI) in underground borehole leaching (ISL) of uranium. The aim of the research was to increase the redox potential (ORP) of leaching solutions supplied to injection wells. Studies have shown the possibility of increasing the ORP of the solution from 360mV to 450mV. Wild strains of bacteria from the "Semizbay" deposit were investigated, the biomass was accumulated and adaptation to the solutions of this deposit was carried out. The influence of the solution feed rate, the volume of supplied air, the solution dispersion system and the aeration system has been studied. For the first time, the rate of conversion of ferrous iron to ferric iron at the level of 5 g / l / h was achieved in a pilot plant on mother liquors in a productive solutions processing shop (CPPR). The modes of carrying out bacterial oxidation of iron have been worked out, including various methods of aeration of solutions, the optimal feed rate of the solution and methods of its supply. The features of the operation of bioreactors in a flow-through mode were studied. The relationship between the ORP of solutions and the content of ferric iron during the operation of flow-through bioreactors for the Semizbay field has been established, which makes it possible to assess the state of operation of bioreactors by the value of the ORP of the solution. The studies carried out have shown the high efficiency of the process due to the use of innovative flow-through bioreactors. A feasibility study was carried out on the basis of a pilot version of the installation, which showed a decrease in the consumption of chemical oxidants (hydrogen peroxide) due to the use of bacterial oxidation of iron in flow-through bioreactors. The economic effect due to the reduction in the use of chemical oxidants is over USD 2 million. Studies have shown the applicability and effectiveness of the BOZH system in the conditions of the Semizbay mine.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1 Литературный обзор в области биогeотехнологии	5
1.1 Механизмы биоокисления сульфидных минералов	8
1.2 Мировой опыт применения технологии бактериального выщелачивания	13
1.3 Бактериальное окисление железа в процессах ПСВ урана	14
2 Методы и методика исследований	16
3 Лабораторные исследования бактериального окисления железа	19
3.1 Лабораторные исследования биореакторов в проточном режиме	19
3.2 Результаты лабораторных исследований	20
4 Технологические исследования на пилотной установке бож на месторождении Семизбай	24
4.1 Особенности работы биореакторов в проточном режиме	24
4.2 Определение оптимальной скорости подачи раствора и способы его подачи	25
4.3 Процессы роста бактерий и их влияние на процесс БОЖ	26
4.4 Режимы аэрации в биореакторах в проточном режиме	27
4.5 Влияние механических взвесей (ил, песок, бой ионита и др.) на БОЖ	28
4.6 Исследование зависимости ОВП от содержания трехвалентного железа в растворе полученное при БОЖ.	29
5 Технико-экономический расчет эффективности бактериального окисления железа	30
Заключение	33
Список литературы	33
Приложение А	37
Приложение Б	42

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Республика Казахстан занимает первое место в мире по добыче урана. Практически весь уран добывается с использованием технологии подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) урана. Переработка отдельного блока на месторождении занимает 5 и более лет. В этой связи интенсификация процесса ПСВ урана является актуальной задачей. Особенностью ПСВ урана является наличие в рудоносном слое слаборастворимого четырехвалентного урана, что вызывает необходимость использования дорогостоящих химических окислителей (пероксида водорода и др.).

Объекты исследования:

Объектом исследования являются технологические растворы на месторождениях урана «Семизбай». Представлены научные подходы основанные на изучении теоретических основ различных методов интенсификации геотехнологических процессов протекающие при ПСВ урана на месторождениях «Семизбай». Изложены результаты экспериментов, где изучение основ биотехнологических методов и практического испытания выбранной технологии подтверждаются публикациями.

Цель работы. Цель работы заключается в научном и техническом обосновании способа совершенствования процесса бактериального окисления железа (БОЖ) в урановых выщелачивающих растворах на основе интенсификации синтеза биореагента в проточных биореакторах. Экономический эффект достигается за счет повышения ОВП выщелачивающих растворов.

Данная работа направлена на исследование вопросов связанных с активацией выщелачивающих растворов для повышения окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Научная новизна работы. В работе впервые научно обосновано применение тионовых бактерий для бактериального окисления железа в урановых растворах получаемые при подземном скважинном выщелачивании в условиях действующего производства и дано научное обоснование расчётам экономической эффективности от применения технологии бактериального окисления железа в растворах вместо химического реагента - пероксида водорода, что создает условия для промышленного применения технологии.

Проведены лабораторные и технологические исследования которые показали эффективность применения бактериального окисления железа непосредственно на выщелачивающих растворах с высоким содержанием солей. Получены высокие скорости окисления железа до 5г/л/час за счет использования разработанного состава иммобилизаторов на реальных выщелачивающих растворах в условиях уранового рудника.

Практическая значимость работы. Нарботана биомасса в количестве необходимом для проведения опытно-промышленных испытаний технологии БОЖ, показано применимость и эффективность технологии для

месторождения Семизбай. Установлены оптимальные технологические параметры (температура, время контакта, способы аэрации, методы подачи раствора) для выщелачивания в проточных биореакторах. Представлен экономический и экологический эффект

Методы исследования: Физико-химические, титриметрические, микробиологические.

Известно, что трехвалентное железо в выщелачивающих растворах (ВР) при подземном скважинном выщелачивании (ПСВ) урана является сильнейшим окислителем четырехвалентного урана. При этом слабо растворимый четырехвалентный уран переходит в шестивалентную – растворимую форму. В выщелачивающих растворах в большинстве месторождений Казахстана присутствует двухвалентное железо. Существуют различные методы окисления двухвалентного железа до трехвалентного в выщелачивающих растворах (далее – ВР): химические, электрохимические, биотехнологические. В силу сложности геологических и геотехнологических свойств месторождения «Семизбай», на керновых пробах данного месторождения были рассмотрены ранее и исследуются по сегодняшний день различные методы окисления двухвалентного железа в ВР в ходе проведенных и проводимых научно-исследовательских работ (НИР). В настоящее время внедрен в промышленном масштабе метод окисления двухвалентного железа в ВР пероксидом водорода. Однако данный метод основан на применении дорогостоящего химического окислителя, что ограничивает его применение в целом по месторождению. Данный метод используется в основном для проблемных блоков.

В этой связи поставлена задача по возможности применения бактериального окисления железа в условиях месторождения Семизбай, а также определению оптимальных технологических параметров процесса для достижения высокой скорости окисления двухвалентного железа.

1 Литературный обзор в области биогеотехнологии

В 30-х гг. XX в. микробиологи из Виргинского университета, США заметили, что окисление железа в кислых рудничных водах происходит более интенсивно и предположили, что этот процесс связан с деятельностью какого-то вида микроорганизмов (бактерий). Эти бактерии, способные окислять двухвалентное железо, впервые были идентифицированы в кислых водах угольных шахт США, а затем – в кислых водах медного карьера Биндхэм (США) [1, 2].

Подобные бактерии впоследствии были обнаружены на руднике Рио-Тинто в Испании, где уже ~ 300 лет осуществляется выщелачивание меди. На территории России такие бактерии присутствуют, например, в кислых рудничных водах сульфидных месторождений Урала, Алтая и Кольского полуострова [3].

При микробиологическом выщелачивании бактерии окисляют сульфидные минералы, что обуславливает образование в водной фазе железа (III) и серной кислоты – набора реагентов, растворяющих уран. Если уран в руде присутствует в восстановленном состоянии, то редокс-реакция позволяет трансформировать U(IV) в U(VI). Этот процесс, основанный на химической активности микроорганизмов, экономически оправдан по отношению к бедным, забалансовым рудам и отвалам уранового производства, т. е. в случаях, когда неприменим стандартный процесс [2]¹.

Первые исследования, установившие возможность бактериального выщелачивания урана из бедного сырья в коммерческом масштабе, были проведены в начале 1950-х гг., а в 1952-1953 гг. в *Urgeirica* (Португалия) началось промышленное использование процесса на основе кучного выщелачивания (с применением железooksисляющих бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* [4, 5]. Позже этот процесс был реализован на Эллиот Лэйк Майн (Канада) с использованием в качестве бактериальной среды - раствор серной кислоты и сульфата железа (III) [6, 7].

Комплексное изучение руд канадских и испанских месторождений, где уран входит в состав коффинита, уранинита и др., позволило установить, что на расход кислоты (меньший, чем при стандартном выщелачивании) влияет не только исходное содержание пирита, но и его соотношение с халькопиритом [6, 8]. В ряде исследований были также установлены оптимальные параметры процесса (pH, температура и время перемешивания) [3].

Существенным моментом явилось обнаружение колоний аэробных и анаэробных бактерий в отвалах двух немецких заводов, содержащих 0,05 % урана и от 0,5 до 7 % карбонатов [9]. Результаты опробования отвалов

¹ Сидерофоры, генерируемые бактериями, способны растворять сильно выветрившиеся породы, что делает возможным их использование для переработки упорных урановых руд (*Kalinowski B. et al. // Geomicrobiol. J. 2006. V. 23. P. 157–164*).

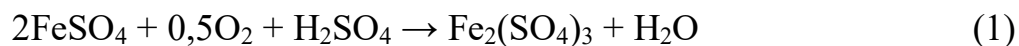
показали, что на глубине отвала 1,5–2,0 м и более 99 % всех культур было представлено бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* [9].

Наличие серовосстанавливающих бактерий обнаружено в урансодержащих рудничных водах на ряде бразильских предприятий [10]. В водных растворах бактерии способны образовывать Fe^{3+} и H_2SO_4 , необходимые для реализации химических реакций, сопровождающихся растворением минералов. Такими химически активными микроорганизмами являются железо- и сероокисляющие аэробные хемолитотрофные бактерии. Их жизнедеятельность реализуется автотрофно – с помощью фиксирования CO_2 , содержащегося в атмосфере, что позволяет обходиться без использования энергии метаболизма, выделяющейся при разрушении соединений, содержащих органический углерод. В отличие от автотрофных организмов, использующих солнечную энергию, аэробные хемолитотрофы получают энергию, используя Fe(II) и/или восстановленные неорганические соединения серы в качестве доноров и кислород – в качестве акцептора электронов. С точки зрения химии эти организмы для получения энергии используют разницу редокс-потенциалов донорной пары ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ или $\text{S}^0/\text{SO}_4^{2-}$) и акцепторной пары ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). При выделении серной кислоты (за счет окисления неорганической серы) эти микроорганизмы размножаются при низких значениях pH. Так как большинство процессов биоокисления минералов реализуется при pH 1,4–1,6, это позволяет микроорганизмам использовать водный цикл железа, так как при низких значениях pH Fe(II) и Fe(III) растворимы. В то время как Fe(III) является донором электронов для окислителей железа, многие сероокисляющие организмы вместо кислорода в качестве акцептора электронов способны использовать Fe(II) [11].

Тионовые (*Thiobacillus*) бактерии, способные окислять железо (II) (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. ferrooxidans*), впервые были идентифицированы в кислых водах угольных шахт [12, 13]. Позже выяснилось, что некоторые тионовые бактерии способны окислять тиосульфатный ион, поэтому они были отнесены к роду *Thiobacillus thiooxidans* (*T. Thiooxidans*).

При переработке руд, содержащих тонкодисперсное золото в арсенопирите и пирите, тионовые бактерии, окисляя, разрушают кристаллическую решетку этих сульфидов, и вскрывают золото, обеспечивая его извлечение при последующем цианировании на уровне ~ 90 %, тогда как без бактериальной обработки извлечение из некоторых руд прямым цианированием не превышает 30–50 %.

Наиболее доступным источником энергии для железоокисляющих бактерий является железо (II), окисляющееся в кислой среде:



Бактерии *T. ferrooxidans* способны также использовать в качестве энергетического источника восстановленные соединения серы: тритионаты $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, тетратионаты $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тиосульфаты $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и элементарную серу,

конечным продуктом окисления которых является серная кислота. Автотрофные бактерии способны усваивать соединения азота и фосфора, необходимые для их жизнедеятельности, из неорганических соединений. От наличия этих элементов в бактериальной клетке зависят их активность и скорость окисления сульфидных минералов. Другими представителями автотрофных бактерий являются *Leptospirillum ferrooxidans* (*L. ferrooxidans*) [6] и *Thiobacillus caldus* (*T. caldus*) [13].

Оптимальными для развития бактерий являются значения pH 1,7–2,4, pH внутри самих клеток составляет 4,8–5,0 [3]. Оптимальной температурой для развития и жизнедеятельности бактерий *T. ferrooxidans* является 28–30 °C.

Среди главных факторов, определяющих эффективность бактериального выщелачивания урана, находится содержание в руде пирита, чье разложение не только обуславливает поступление в зону реакции окислителя и комплексообразователя, но и генерирует тепло².

Удобными для переработки являются руды месторождений восточной Канады, в которых пириты ассоциированы с ураном. Если в руде пирита мало, его можно добавлять [14].

Другим важным фактором является характер минерализации урана, так как его оксидные, фосфатные, сульфатные и карбонатные минералы вскрываются достаточно легко, в то время как силикатные формы – трудно или вообще не вскрываются [15].

Показатели биовыщелачивания также зависят от генезиса месторождения, определяющего тип и минералогические характеристики породообразующих минералов. Если эти породы по составу щелочные, это может обусловить образование осадков, снижающих фильтрационную способность слоя руды, через который просачивается раствор и способствует образованию участков, изолированных от него. Наличие кислых пород снижает потребление кислоты, менее расходуемой на взаимодействие с минеральными примесями [15, 16].

Еще одним фактором является количество питательных веществ, добавляемых искусственно или выделяемых минералами, достаточного для роста бактериальной культуры. В частности, обычным технологическим приемом является добавление в реакторы биоокисления азота в составе сульфата аммония [17].

Бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans* устойчивы по отношению к воздействию ионов таких металлов, как хром медь, цинк, nickel, торий, уран и ртуть. В то же время, наличие в окружающей среде некоторых металлов и органических соединений (например: грибных экстрактов) может заблокировать окисление пирита бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* [4, 15].

Параметром, обусловившим многообразие микробиологических популяций, является температура [18]. Умеренно термофильные железо- и сероокисляющие бактерии, первоначально выделенные из рудничных вод и

горячих источников и работающие при температурах 30-40 °С, оказались наиболее пригодными при исследованиях и промышленном использовании [19–21].

В этой температурной зоне наиболее важными микроорганизмами, пригодными для выщелачивания урана из хвостовых отвалов, являются грам-отрицательные бактерии:

сероокисляющие *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* и железоокисляющие *Leptospirillum ferrooxidans* и *Leptospirillum ferriphilum* [17].

Для популяции *Acidithiobacillus ferrooxidans* оптимальными значениями pH являются 2–3, однако при значительном содержании в руде пирита это значение может снизиться до единицы и менее [15]. Менее ацидофильные бактерии группы *Thiobacillus*, такие, как *Thermithiobacillus tepidarius*, *T. aquaesulis*, *T. denitrificans*, *T. thioparus*, в течение 10 сут. могут снизить значение pH до 1.4–1.6 [22].

Отвалы горно-обогачительного производства с низким содержанием серы и высоким – хлоридов, имеющие исходное значение pH = 9, являются средой для функционирования бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* [23], эти же бактерии активны в дренажных растворах при pH = 7,2 [24].

Во всех процессах выщелачивания с участием ацидофильных бактерий важным параметром является степень насыщения раствора или пульпы кислородом. В условиях принудительного перемешивания падение концентрации кислорода ниже 0,5–1,0 мг/дм³ обуславливает остановку процесса.

Показано, что в условиях австралийских месторождений при кучном бактериальном выщелачивании использование принудительного аэрирования (расход воздуха 8 т/т твердого, степень утилизации кислорода 25 %) существенно снижает время выщелачивания [25].

Вместе с тем, популяция аэробных бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* способна расти на поверхности восстановленных неорганических серосодержащих минералов без участия кислорода, используя в качестве акцептора электронов железо (III) [25].

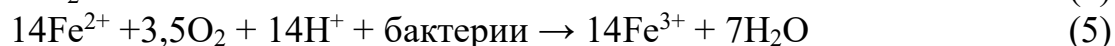
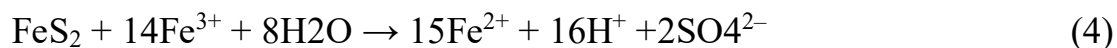
Недостаток диоксида углерода останавливает рост автотрофных бактерий и может резко снизить скорость и полноту их взаимодействия с сульфидными минералами [27].

1.1 Механизмы биоокисления сульфидных минералов

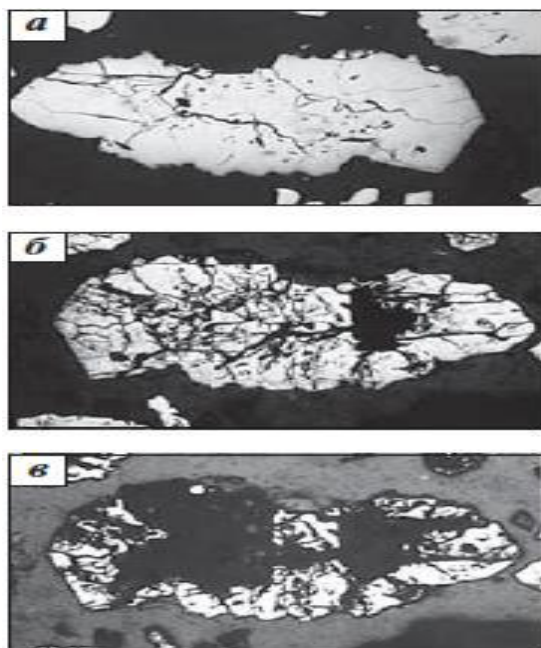
Реакциями, в общем виде характеризующими процесс биоокисления сульфидного минерала являются [25]:



Взаимодействие бактерий с пиритом соответствует реакциям:



В качестве примера на рис. 1 показаны стадии последовательного бактериального окисления зерна пирита.



a — исходное зерно; *б* — промежуточная стадия, характерная окислением в зоне природных микротрещин; *в* — стадия почти полного окисления

Рисунок 1 - Серия микрофотографий, иллюстрирующих стадии последовательного биоразложения пирита [11]

Имеется два альтернативных механизма окисления сульфидов — прямой и непрямой (рис. 2 [28])³.

— Первый механизм (рис. 2, *a*) допускает наличие бактериальных клеток, закрепленных непосредственно на поверхности сульфида или дисульфида металла и окисляющих минерал с помощью выделяемых ферментов (в присутствии кислорода) до сульфатного аниона и катиона металла (М).

— При непрямом механизме (рис. 2, *б*) бактерии в объеме раствора окисляют Fe(II) до Fe(III), в свою очередь окисляющего минерал. Этот

механизм не требует непосредственного присоединения бактериальных клеток к сульфидному минералу.

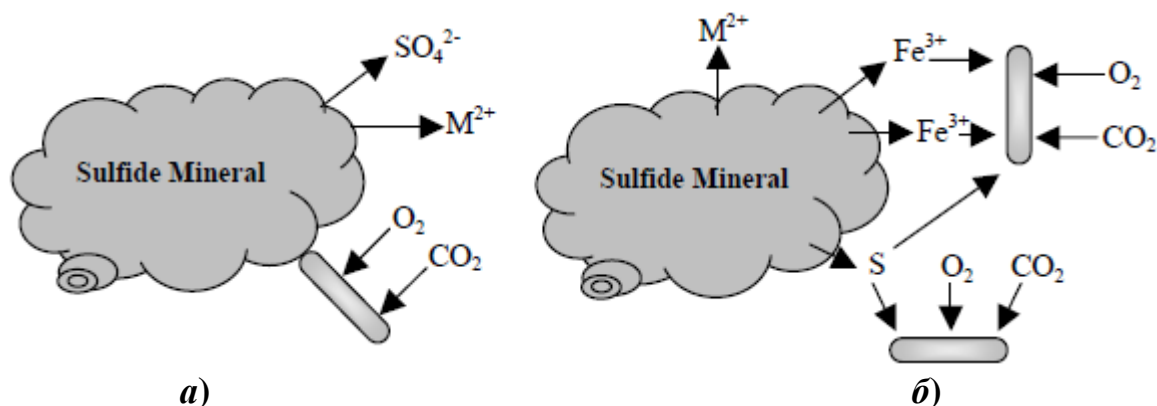
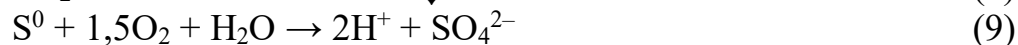
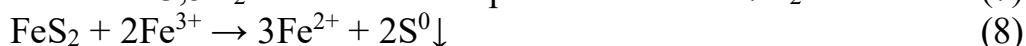
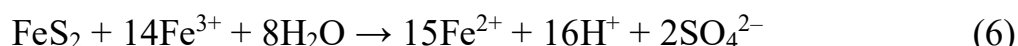
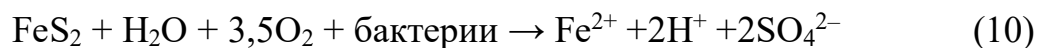


Рисунок 2 - Прямой (а) и непрямой (б) механизмы бактериального окисления пирита

В настоящее время при описании процесса биоокисления сульфидов чаще используют механизм непрямого взаимодействия, при котором проявляется окислительное воздействие акваионов Fe(III) , растворяющих металлосодержащий сульфид (MS). В результате этого химического взаимодействия образуются акваионы Fe(II) и элементарная сера, затем биологически окисляющиеся до Fe(III) и сульфат-иона. Этот механизм не требует непосредственного присоединения бактериальных клеток к сульфидному минералу, ниже приведены реакции, характеризующие процесс биоокисления пирита [8]:

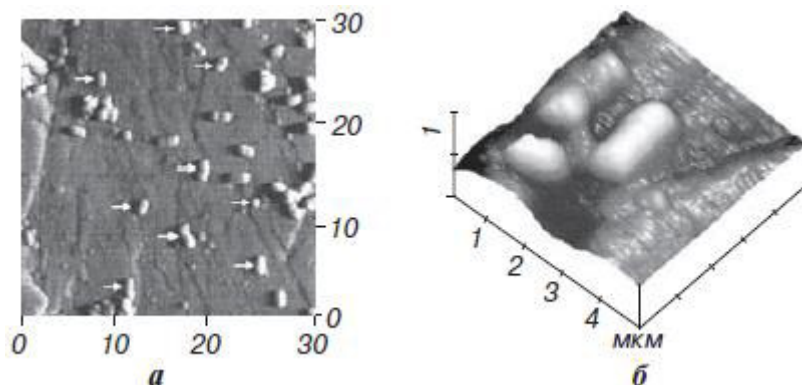


Было установлено, что бактерии участвуют в реализации реакции (3), а также являются ее катализатором, увеличивая скорости окисления пирита по сравнению с чисто химическим взаимодействием [29]. Катализатором служит образуемое бактериальной клеткой и контактирующее с поверхностью минерала внеклеточное полимерное вещество (ВПВ). Прикрепление ВПВ к минералу достигается с помощью полимерных комплексов, содержащих ионы Fe^{3+} , основной составляющей органической части этих комплексов является глюкуроновая кислота, $\text{CHO}-(\text{CHON})_4-\text{COOH}$. Комплексы определяют суммарный положительный заряд клетки (на три положительных заряда приходится два отрицательных) и создают возможность ее электростатического прикрепления к отрицательно заряженной поверхности пирита [25]. Такое «контактное» взаимодействие характеризуется реакцией:



При непрямом контактном взаимодействии бактерии окисляют железо (II) внутри ВПВ-слоя, после чего ион Fe^{3+} окисляет сульфидный материал. В случае прямого контактного механизма бактерии окисляют минерал биологическим путем без какого-либо участия ионов Fe^{3+} или Fe^{2+} .

На рис. 3, а приведено изображение, полученное с помощью атомно-силового микроскопа и показывающее, что поверхность пирита лишь частично колонизируется бактериями *T. ferrooxidans*, в основном на участках с дефектами кристаллической структуры (в зоне дислокаций и микротрещин). На рис. 3, б приведено АСМ-изображение, иллюстрирующее тот факт, что адгезия клетки к поверхности сульфида является специфической с отчетливой привязкой к неровностям зон дислокаций [28].



а — клетки, «разбросанные» по поверхности (некоторые отмечены стрелками); б — клетки, избирательно закрепляющиеся в площади дислокаций

Рисунок 3 - АСМ-изображения клеток *T. ferrooxidans* на поверхности пирита [11, 28]

Биоокисление сульфидов металлов определяется растворимостью образующихся продуктов взаимодействия (величиной рН раствора) и последующим использованием нескольких механизмов, приводящих к разрушению химических связей в кристаллической решетке данного минерала. Эти механизмы включают [30]: во-первых, «извлечение» электронов и разрушение химических связей ионами Fe^{3+} ; во-вторых, извлечение серы путем образования полисульфидов и активированных комплексов железа $[\text{Y}^+]$, и, в-третьих, электрохимическое растворение за счет поляризации сульфида (при высокой концентрации Fe^{3+}).

Таким образом, химико-каталитический процесс, с помощью которого бактерии окисляют сульфидные минералы, в общем виде может быть представлен реакцией [30]:



где, $X = H^+$ (кислотное выщелачивание) или Fe^{3+} (окислитель), $2X = Y^+ + H^+$ (переносчик заряда).

В результате каталитические реакции могут протекать самопроизвольно с участием различных переносчиков энергии или бактерий.

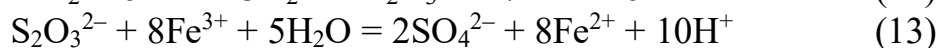
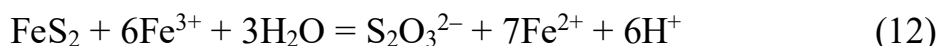
Эти механизмы реализуются при массообмене между сульфидами и железоокисляющими бактериями, в результате их совместного воздействия происходит разрушение минерала и рециркуляция ионов H^+ , Fe^{3+} и Y^+ (за счет бактериального метаболизма).

В случае использования бактерий *T. ferrooxidans* повторяющиеся циклы, сопровождающиеся переносом энергоносителя (Y^+) через ВПВ-слой, разрушают пирит, в то время как *L. ferrooxidans* накапливают ионы Fe^{3+} до таких значений потенциала, которые приводят к деполяризации пирита и определяют возможность электрохимического окисления серы до сульфат-иона [11].

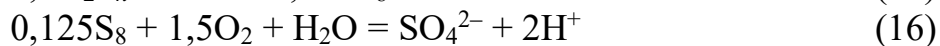
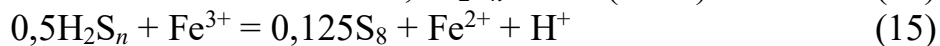
Межфазная активность сульфидов при биоокислении может определяться несколькими факторами: значением электрохимического потенциала поверхности, характеристиками их электронного и энергетического состояния, величиной энергии связи и особенностями электронообменных свойств. Поэтому электрохимическое поведение сульфидов, а также состав продуктов их электрохимической коррозии могут быть совершенно разными. В то время как многие сульфиды (ZnS , PbS , CuS , $CuFeS_2$) в качестве продукта окисления выделяют элементную серу, другие (в том числе FeS_2) – выделяют сульфат. Это различие в основном определяется электронным состоянием валентной зоны сульфида, с которой электролит обменивается электронами при растворении [30]. Когда валентная зона характеризуется S^{2-} -состоянием, удаляемый электрон способен разрушить химические связи в сульфиде, в то время как эти связи не разрываются, когда валентная зона определяется d -состоянием металла. В этом последнем случае передача электрона приводит к повышению окислительного состояния поверхностных активных центров на межфазной границе и определяет возможность образования координационной связи. Увеличение положительного значения электрохимического потенциала приводит к смещению энергетических зон и определяет трансформацию: $S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$.

В то время как продукты окисления пирита содержат более 80 % сульфат-ионов и около 2 % политионатов, в составе продуктов биоокисления халькопирита содержится свыше 90 % элементной серы (в виде полимера) [28]. Так как ключевыми промежуточными соединениями при биоокислении этих минералов являются тиосульфат- и полисульфид-ионы, эти термины характеризуют различные механизмы взаимодействия [31–33].

При тиосульфатном механизме:



При полисульфидном механизме:



Анаэробное окисление U(IV) также может реализоваться с использованием прямого и непрямого механизма. Гетеротрофные и автотрофные нитратовосстанавливающие бактерии способны окислить Fe(II) и U(IV), когда нитрат в околонеutralных условиях выполняет роль акцептора электронов. Бактерии этого вида для анаэробного окисления U(IV) могут использовать внеклеточные протеины. Кроме того, энергия, выделяемая при окислении U(IV), используется не для клеточного роста, а для восстановления нитрата [34].

1.2 Мировой опыт применения технологии бактериального выщелачивания

Промышленное применение бактериального выщелачивания начато в 60-х годах с кучного и подземного извлечения металлов из бедных забалансовых медных и урановых руд и отвалов в США, Канаде, Болгарии, СССР и других странах. В СССР в 70-х годах кучное бактериальное выщелачивание медно-цинковых руд испытывалось на Николаевском руднике, подземное выщелачивание на Блявинском руднике (Урал). С использованием бактериально-химического метода добывается около 20% меди и значительная часть урана (США, Канада, Мексика, Перу, Испания, Австралия, Югославия и др.), работают два предприятия по кучному выщелачиванию никелевых руд (Австралия и Финляндия). Свыше 20 предприятий в мире используют бактериальное выщелачивание различных видов руд.

По данным следующих источников приведены примеры промышленного использования биовыщелачивания урана [35–40].

Канадская фабрика Рио Элгом испытывала процесс периодического орошения стенок очистных забоев кислыми рудничными водами; в результате в 1964-1965 гг. удалось извлечь около 57 т урана. В настоящее время на фабрике используют кучное бактериальное выщелачивание.

На фабрике Эгню Лэйк (Канада), начиная с 1969 г., проводились испытания бактериального выщелачивания урана из рудной массы в очистном забое. После восьмимесячного контакта с 50 т руды извлечение

урана в раствор составило 57 %. В настоящее время процесс используют в промышленном масштабе.

На канадской фабрике Денисон с 1984 г. испытывались три варианта подземного выщелачивания урана с помощью бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*: с использованием шести колонн диаметром 0,6 м и высотой 3 м при суммарном количестве загруженной руды 9 т, орошением в очистных забоях, а также с помощью их полного затопления (после взрывной отпалки руды) [35]. При использовании последнего варианта раствор принудительно накислоороживали и при необходимости вводили питательное вещество (15–20 мг/дм³ фосфорной кислоты).

На фабрике Денисон часть рудных тел содержит зоны (диабазовые дайки), подвергшиеся хлоритизации, это обуславливает упорность 4 млн. т руды по отношению к стандартному гидрометаллургическому процессу. Испытания колонного варианта подземного бактериального выщелачивания хлоритовой руды показали возможность извлечения до 70 % урана. Наличие в этой руде апатита удовлетворяет потребность бактерий в питательных веществах. В течение 1988 г. с помощью подземного выщелачивания на этой фабрике было извлечено около 300 т урана (при извлечении 69–86 %) стоимостью свыше 25 млн. долл. [16, 35]. Начиная с 1988 г., когда в разной степени готовности находилось 90 очистных забоев, этот процесс находится в промышленной эксплуатации.

Другими примерами промышленного использования биовыщелачивания урана являются фабрики, использующие кучный вариант (Фигуэрия в Бразилии, Рэйнджер в Австралии, Степногорская в Казахстане и Сент Пьер во Франции) и скважинный вариант (Олимпик Дэм и Биверли в Австралии). Имеются отдельные сведения, что биовыщелачивание используется в Китае применительно к извлечению урана из хвостовых отвалов [41–43].

1.3 Бактериальное окисление железа в процессах ПСВ урана

Для подземного скважинного выщелачивания используется обычно растворы серной кислоты (выщелачивающий раствор). Водородный потенциал- рН составляет обычно 1-2. Содержание серной кислоты варьируется в зависимости стадии ПСВ урана от 3 г/л на стадии пассивного выщелачивания до 25 г/л на стадии закисления блока). ОВП раствора составляет до 350мВ. Для эффективного окисления урана, железа и других металлов находящихся в составе минералов необходимо более высокий ОВП. Установлено, что повышенное содержание трехвалентного железа в растворе приводит к росту ОВП раствора, что положительно сказывается на содержании урана в продуктивных растворах. С этой целью используются различные окислители, в том числе пероксид водорода. Однако данный химический реагент является дорогостоящим и требуется постоянный расход

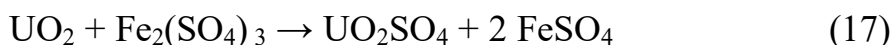
его в течение всего года. При этом стоимость пероксида водорода более чем в 10 раз выше стоимости серной кислоты. Ранее в отчетах отмечалось, что в условиях рудника Семизбай требуется до 4000 тонн пероксида водорода. При этом резко увеличивается содержание трехвалентного железа в растворе и повышается ОВП раствора.

Трехвалентное железо является эффективным окислителем четырехвалентного урана до шестивалентного. Уран в четырехвалентной форме плохо растворим в сернокислых растворах. Шестивалентный уран хорошо растворяется.

Бактериальное окисление железа (БОЖ) является одним из важных направлений повышения показателей ПСВ урана. Железоокисляющие бактерии позволяют окислять двухвалентное железо до трехвалентного. На этом механизме и основано использование БОЖ.

Ион трехвалентного железа, образующийся в результате окисления бактериями двухвалентного железа, служит сильным окисляющим агентом, переводящим в раствор многие минералы в том числе уранинит.

Химизм процесса описан ниже:



Следует отметить, что возможно также прямое окисление урана бактериями:



В выщелачивающих растворах месторождения «Семизбай» содержание железа достигает 2,7-3,0 г/л. Это относительно высокое содержание железа в растворах характерное для руд месторождения «Семизбай».

Высокие содержания железа в растворах месторождения «Семизбай» связаны с пиритом и другими сульфидными минералами в рудоносном слое. Двухвалентное железо образуется в основном за счет выщелачивания пирита (FeS_2) и других, сульфидом, который имеется в обрабатываемом рудном теле по геологическим данным с содержанием свыше 2%.

Общий химизм процесса описывается по следующему уравнению:



Исследования в этой области показали, что существует и биологический механизм окисления пирита.

Основное отличие БОЖ заключается в том, что требуется лишь единовременная подача бактерий и текущее обеспечение их роста. Нет необходимости постоянной подачи химических реагентов, кроме подачи воздуха из окружающей среды в биореакторы.

2 Методы и методика исследований

Питательная среда. Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в растворе минеральных солей, прежде всего содержащих азот, фосфор и калий, используемых клетками в энергетическом метаболизме. Для окисления железа (II) бактериями вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* применялась питательная среда Сильвермана и Лунгрена [7], называемая также средой 9К, имеющая следующий состав на 1 литр воды: 1 мл 1 н серной кислоты, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 1г; KCl - 0,1 г; K_2HPO_4 - 0,5 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5 г; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01 г, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - до требуемой концентрации. Предыдущими исследованиями установлено, что процесс БОЖ на растворах месторождения «Семизбай» может идти без добавок питательных солей, что значительно упрощает систему организацию БОЖ. Дальнейшие испытания проводили без добавок питательных солей.

Для активизации роста бактерии и ускорения периода адаптации наработанной биомассы добавляли некоторые питательные вещества в тестовом режиме. После выхода процесса на оптимальный режим работы – БОЖ в условиях рудника «Семизбай» питательные вещества не добавляются, так как раствор насыщен необходимым солевым составом.

Определение физико-химических параметров. Значения водородного показателя (рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) раствора определялись с помощью иономера И-160МИ.

Концентрация серной кислоты в растворе определялась кислотно-основным методом титрования. Концентрация железа в растворе определялась трилонометрическим методом с погрешность измерения 5 %.

Замер температуры растворов производили лабораторным термометром.

Учет численности микроорганизмов в растворе осуществляли методом предельных десятикратных разведений и методом прямого счета клеток под микроскопом с фазово-контрастным устройством. Учет производили в лаборатории «Биогеотехнология золота, урана и полиметаллических руд» НАО «КазНИТУ им. К.И Сатпаева»

Оборудование и установки для лабораторных исследований. Культивирование бактерий и получение бактерий для иммобилизации биомассы на материалах-носителях и орошения руды проводилось в колбах Эрленмейера с использованием термостатических шейкеров со скоростью качания 120 об/мин, обеспечивающих перемешивание, аэрацию и необходимую температуру.

Для исследований иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях использовались биореактор НИЛ БГТ объемом 1,1л, высотой 1000 мм и внутренним диаметром 45 мм. Схема установки состоит из емкости с исходным раствором (1), насоса (2) для подачи раствора снизу (3) или сверху биореактора, биореактора (4) - заполненного материалом-носителем. (5) компрессор

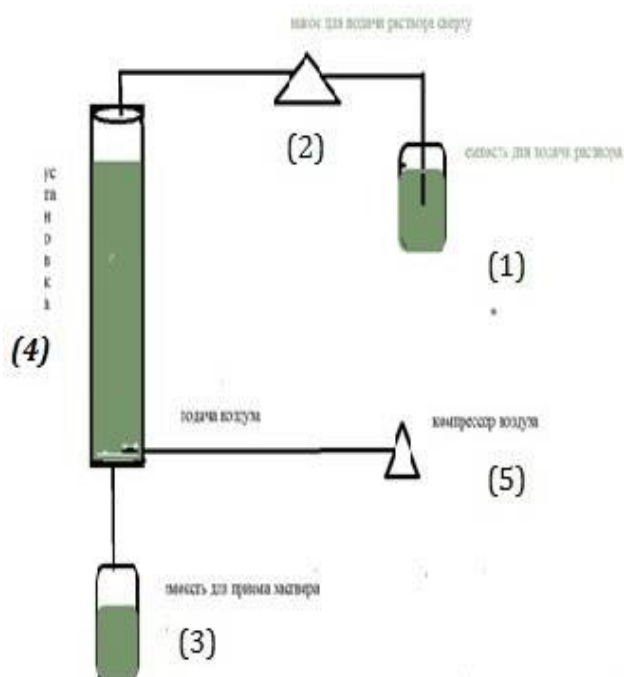


Рисунок 4 - Принципиальная схема лабораторной установки БОЖ

Раствор поступает сверху биореактора насосом (2) из емкости с исходным раствором (1), протекает через биореактор сверху- вниз и вытекает снизу, вытекающий раствор сливается в емкость с исходным раствором (1). Воздух для аэрации подается в нижнюю часть (4) биореактора из компрессора (5). На этом оборудовании была достигнута удельная скорость БОЖ до 20 г/л/ч, что позволило рекомендовать этот процесс для испытаний в производственных условиях.

Способ иммобилизации микроорганизмов. Для иммобилизации микроорганизмов материалы-носители загружались в биореакторы, через которые насосом подавался и многократно прокачивался исходный выщелачивающий раствор. Для обеспечения жизнедеятельности адсорбированных микроорганизмов в исходный раствор или биореактор подавался воздух.

При работе в тестовом режиме достигалась полное окисление двухвалентного железа, после чего периодически подавался свежий раствор. После перевода биореакторов в проточный режим, накопление бактерий происходило на иммобилизаторе естественным путем. Контроль за процессом осуществлялся путем определения содержания трехвалентного железа в выходящих растворах. При достижении полного окисления двухвалентного железа, скорость потока увеличивали.

Показатели процессов иммобилизации микроорганизмов. Показателями эффективности иммобилизации бактерий на материалах-носителях является количество иммобилизованной биомассы бактерий, прочность прикрепления

микроорганизмов и ее окислительная активность, которые определяются окислением железа Fe^{2+} в растворе при его протекании через аппарат с материалом. Количество клеток в течение цикла иммобилизации и в каждом следующем цикле может увеличиваться, поэтому показатель иммобилизации бактерий определялся по средней скорости окисления железа Fe^{2+} .

Оценка образования трехвалентного железа. Для оценки процесса образования трехвалентного железа иммобилизованной биомассой, учитывали разницу концентраций железа в поступающем и вытекающем из биореактора растворе, степень превращения железа в биореакторе и скорость биоокисления железа Fe^{2+} в биореакторе. При полном окислении ионов железа Fe^{2+} в биореакторе степень превращения железа составляет 100%.

Скорость окисления иммобилизованной биомассой определяется скоростью окисления железа в биореакторе после установления постоянной концентрации железа Fe^{2+} в вытекающем из биореактора растворе по разнице концентрации железа Fe^{2+} в поступающем и в вытекающем из биореактора растворе измеренных в данный момент, делённой на время протекания раствора через биореактор:

$$V = \frac{C_0 - C_1}{t} \quad (20)$$

где, V - скорость окисления железа Fe^{2+} в текущий момент, г/л/ч;

t - время, за которое раствор протекает через биореактор, определяется как время прошедшее от начала поступления раствора в биореактор до вытекания из него, ч;

C_0 - концентрация железа Fe^{2+} в растворе поступающем в биореактор, г/л;

C_1 - концентрация железа Fe^{2+} в растворе вытекающем из биореактора, г/л;

$D_c = C_0 - C_1$ - разница концентраций железа Fe^{2+} в поступающем и вытекающем растворе, г/л.

3 Лабораторные исследования бактериального окисления железа

3.1 Лабораторные исследования биореакторов

Из ранее проведенных исследований, установлено, что *A. Ferrooxidans* железоокисляющие микроорганизмы, переводят ионы двухвалентного железа в ион железа (III) и трех кислотных остатков глюкуроновой кислоты. Трехвалентное железо, полученное биологическим путем обладает большей окислительной активностью (примерно на 20%) относительно сульфата железа (III) полученных химическим путем. Применение железоокисляющих бактерий иммобилизованных на твердых носителях позволяет увеличить скорость биоокисления на порядок с 1-2 до 10-15 г/л' железа в час, в некоторых случаях свыше 40г/л/час и более.

Объектом исследования служил образец пробы пластовой воды, отобранной с месторождения «Семизбай». Для выделения ацидофильных тионовых микроорганизмов использовали питательную среду Люндгрена 9К. Культивирование проводили в колбах-качалках вместимостью 750 мл с объемом среды 100 мл, на качалке с числом оборотов 220 мин⁻¹ при температуре (30±2)⁰С. О развитии микроорганизмов судили по появлению бурой окраски среды, вызванной образованием соединений трехвалентного железа. Количественное содержание ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ определяли прямым титрованием стандартным раствором перманганата калия в кислой среде и иодометрией соответственно. Стадию развития культуры оценивали в процессе культивирования методом микроскопии живых препаратов. Титр бактерий определяли методом предельных десятикратных разведений с последующим подсчетом в камере Горяева с пересчетом по следующей формуле:

$$\mu = a * 1000 * n / h * S \quad (20)$$

где, почему опять 20?????

μ - число клеток в 1 мл суспензии;

a – количество клеток в большом или малом квадрате;

h – глубина камеры в мм;

S – площадь квадрата сетки в мм²;

n – разведение исходной суспензии;

1000 – переход с мм³ на мл.

Полученные данные усредняли и выражали, с учетом степени разведения, в количестве клеток в 1 мл суспензии.

3.2 Результаты лабораторных исследований

Отбор пробы воды проводили при температуре окружающей среды, которая выше минимальной температуры роста (10°C - 15°C). Накопительная культура, способная к росту на среде 9К, получена на 12-е сутки культивирования. Исходная кислотность среды варьировала рН 2,5-2,0. В накопительных культурах наблюдалось снижение кислотности среды до рН 1,5 с появлением бурой окраски, свидетельствующей об окислении железа Fe^{2+} до Fe^{3+} . При микроскопировании выявлены микроорганизмы: однородные, подвижные мелкие палочки (рисунок 5).

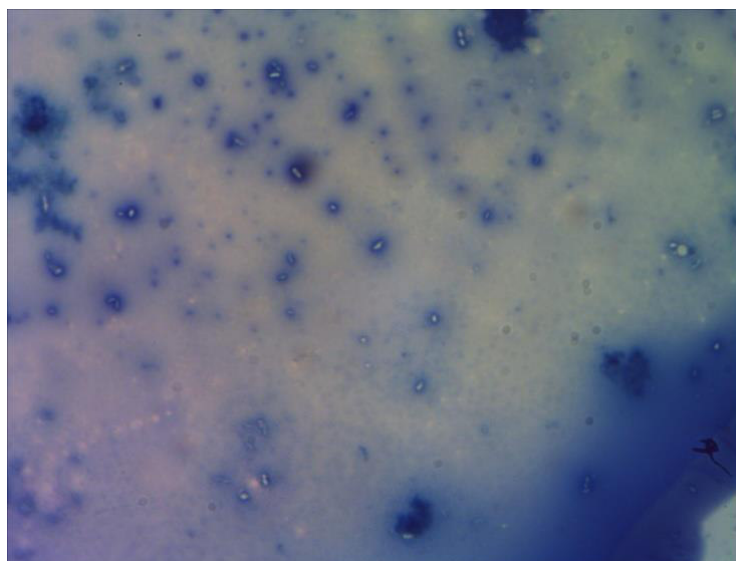


Рисунок 5 - *Acidithiobacillus ferrooxidans* (выделенные из технологического раствора бактерий)

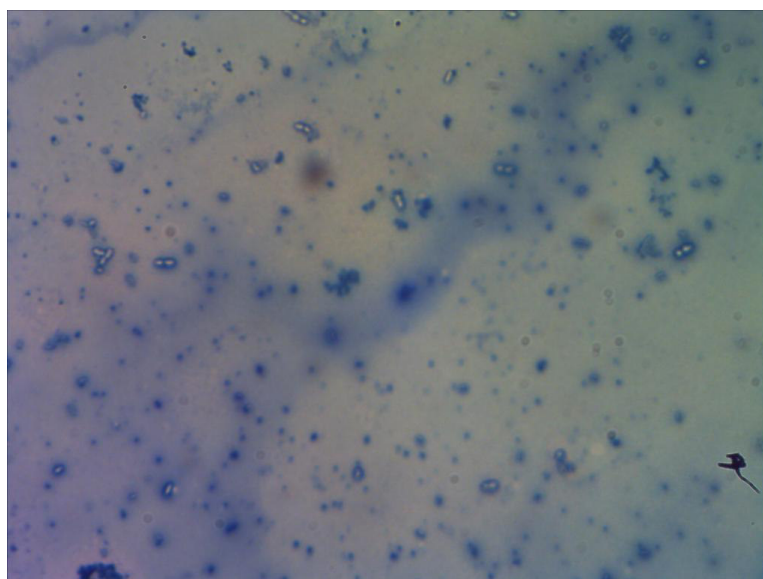


Рисунок 6 - *Acidithiobacillus ferrooxidans* (выделенные селективно из месторождения после концентрирования для подсчета количество бактерий)

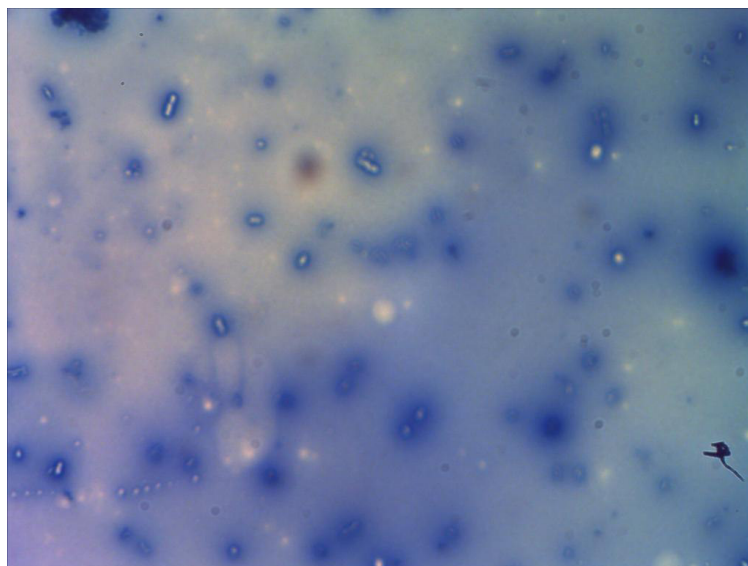


Рисунок 7 - *Acidithiobacillus ferrooxidans* (выделенные бактерии из растворов для активирования бактерий)

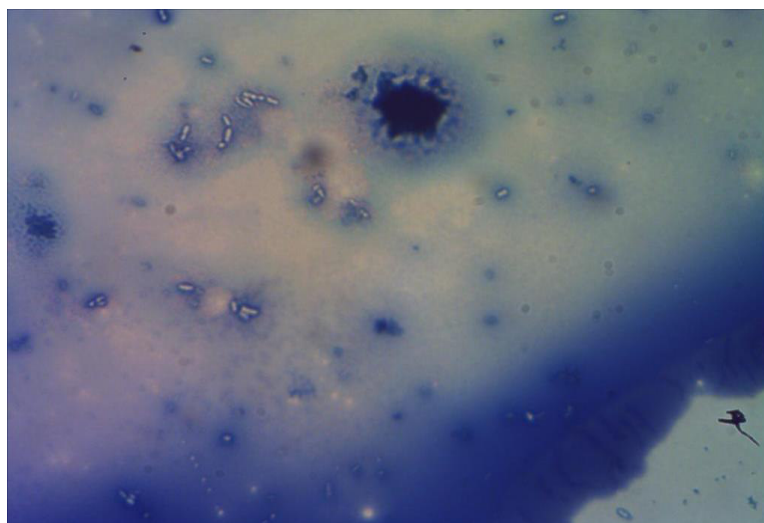


Рисунок 8 - Контрольная проба активной накопительной культуры бактерий

На рисунке 5-8 представлены бактерии под микроскопом. Эти данные использовали для подсчета бактерий по методике подсчета микроорганизмов.

На рисунке 5-8 видны белые округлые комочки представляющие из себя бактерии. На рисунках (фотографиях) прослеживаются скопления (колонии) бактерии. В некоторых случаях видны темные точки, что представляет собой те же бактерии, но расположенные вертикально по отношению к объективу микроскопа.

На этих же растворах изучена активность окисления железа Fe^{2+} до Fe^{3+} , выделенными железooksисляющими бактериями. Эксперимент проведен на среде 9К с добавлением 10% исследуемой культуры (10^8 КОЕ/мл).

Были отобраны две пробы: контроль-проба и изолят-проба с концентрацией двухвалентного железа 6,9г/л. Изолят-проба содержала

бактерии, контроль-проба - без бактерий. Процесс культивации осуществлялся в обеих пробах в термостате и колбах на шейкерах. Воздух в колбы поступал естественным путем.

Анализ концентрации солей железа проводили на 3, 5, 7 сутки роста. Установлено, что концентрация двухвалентного железа в изолят-пробе снижалась уже на 1 сутки роста культуры и составила 1,4 г/л по сравнению с контроль-пробой 6,9 г/л (рисунок 9).

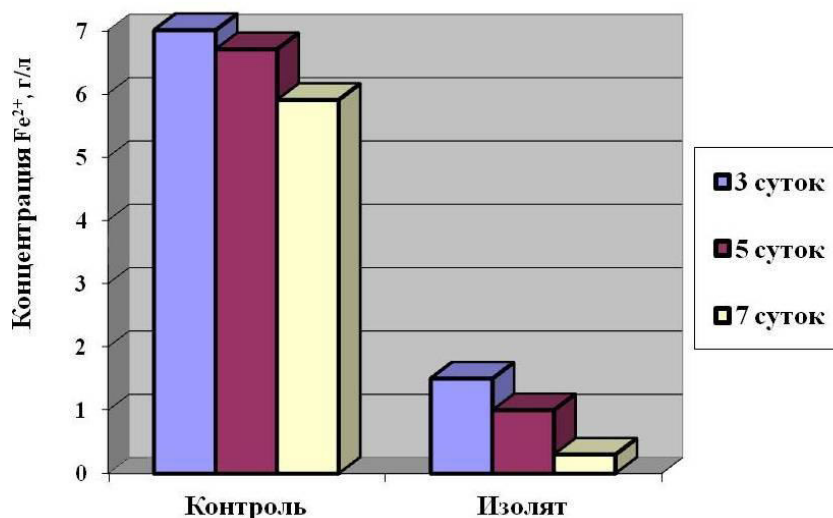


Рисунок 9 - Динамика изменения содержания железа Fe²⁺ и Fe³⁺ в среде культивирования

На 7-е сутки роста концентрация двухвалентного железа составила 0,3 г/л в изолят-пробе и 5,8 г/л в контроль-пробе. Это подтвердило, что процесс окисления двухвалентного железа идет активно именно в присутствии железooksисляющих бактерий.

При работе биореакторов в проточном режиме было также проведено микроскопирование образцов пробы растворов из биореактора БР-1, содержащей иммобилизатор в качестве носителей (абсорбентов) исследуемых бактерий (Рисунок 10).

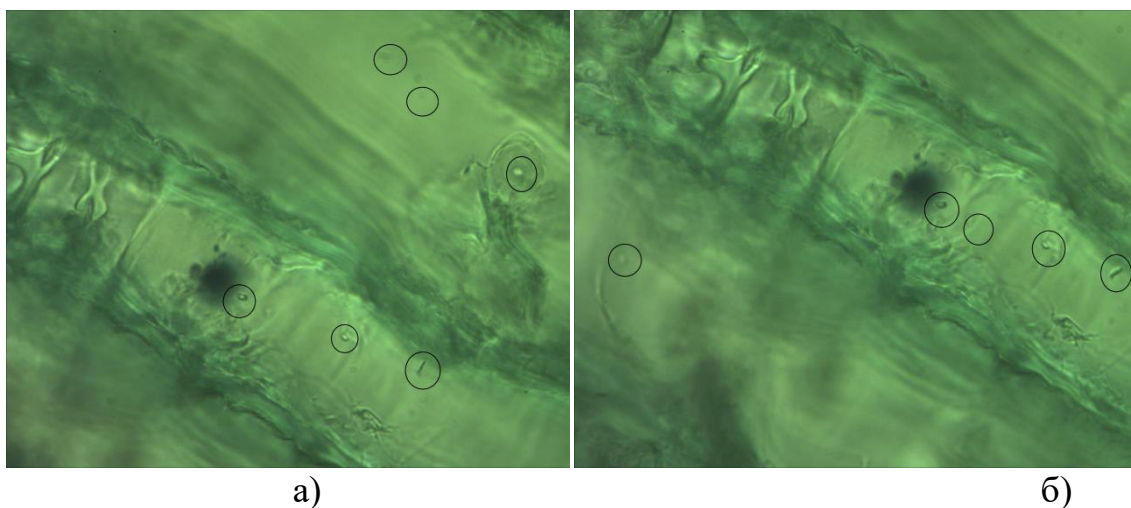


Рисунок 10 - *Acidithiobacillus ferrooxidans* на иммобилизаторе, × 100

(клетки бактерий очерчены овалом)

а) фото бактерий на иммобилизаторе выделенных из БР-1-1,

б) фото бактерий выделенных на иммобилизаторе из БР-6

Из рисунка 10 видно, что бактерии адсорбировались на иммобилизационном материале.

В качестве иммобилизатора использовались различные материалы.

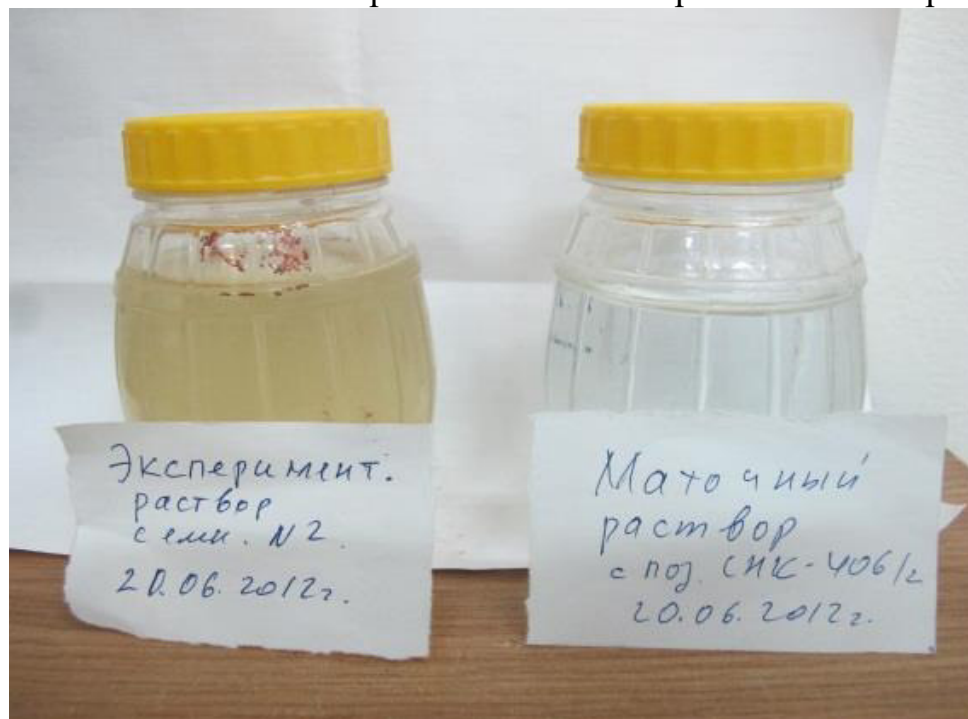


Рисунок 11 - Сравнение проб по изменению цвета окисленных МС с емкости №2 и маточников сорбции.

4 Технологические исследования аспекты испытаний на пилотной установке БОЖ

Для проведения испытаний пилотных установок БОЖ были predeterminedены основные факторы, влияющие на процесс БОЖ:

- выбор бионосителя и определение оптимальной загрузки им биореактора;
- определение оптимальной скорости подачи раствора и способа ее подачи.

4.1 Особенности работы биореакторов в проточном режиме

Работа биореакторов в тестовом режиме (периодическом) значительно отличается от работы биореакторов в проточном режиме. В проточном режиме должна быть обеспечена просачиваемость раствора через слой иммобилизатора с одной стороны и прохождение пузырьков воздуха через слой иммобилизатора с другой стороны. При этом заполнение объема полностью иммобилизатором приводит к снижению времени пребывания раствора в биореакторе при одинаковом протоке раствора. В целях повышения эффективности работы биореакторов, был использован противоточный режим, где раствор подается сверху, а воздух подается снизу, тем самым обеспечивая противоток. Таким образом, в биореакторах имеет место взаимодействие нескольких фаз, что обуславливает сложность проведения исследований:

- Поток раствора сверху вниз.
- Поток воздуха снизу вверх.
- Слой иммобилизатора, как бионоситель бактерий.
- Железоокисляющие бактерии, иммобилизованные на твердом носителе.

В тестовом режиме отсутствует система протока раствора сверху вниз. Перемешивание раствора осуществлялось за счет аэрации.

В данной ситуации одну из важных ролей играет соотношение подаваемого раствора в биореакторы и количество подаваемого воздуха для аэрации.

4.2 Определение оптимальной скорости подачи раствора и способы его подачи

При запуске биореакторов в работу в проточном режиме, параметры процесса БОЖ не сразу вышли на планируемые показатели, что объясняется относительно небольшим количеством бактерий накопленных в биореакторе в тестовом режиме. Хотя бактерии размножаются достаточно

быстро, но лимитирующей стадией их размножения является концентрация двухвалентного железа при необходимой подаче воздуха в биореактор.

В связи с этим было принято решение о постепенном увеличении скорости потока раствора через биореакторы. Такой подход позволял постепенно довести количество биомассы до необходимого объема. В первое время подавали около 60 литров в час в биореакторе. За сутки объем подачи составил 1,4 м³. При достижении показателей, когда в выходящем растворе достигается необходимое ОВП раствора и снижение содержание двухвалентного железа до нуля, увеличивали скорость потока раствора через биореактор. По достижению параметров по трехвалентному железу считалось, что идет постепенное накопление биомассы в биореакторах.

После запуска биореактора в работу в проточном режиме дополнительно была смонтирована система распределения раствора по поверхности биореактора для обеспечения равномерности просачивания раствора через слой иммобилизатора. При увеличении скорости потока наблюдалось размывание слоя иммобилизатора непосредственно по местам истекания раствора. Это обеспечивало равномерность подачи и снижение риска проскока раствора при повышении степени потока через биореактора.

Для уточнения соотношения рабочего объема биореактора и объема бионосителя проводили контрольный слив раствора. Из второго биореактора был слит полностью раствор в контрольную емкость. Слитый объем составлял 600 литров. При этом по меркам биореактора его объем составлял 760 литров. Таким образом общий объем бионосителя составил 160 литров. Общий объем биореактора составил 600 литров. При установке бионосителя внутри биореактора был установлен сетчатый поддон высотой 13 см. Таким образом, суммарный объем биореактора незаполненный бионосителем составил 130 литров. Фактически рабочий объем биореактора составил 470 литров. Этот рабочий объем использовался в дальнейших расчетах.

Согласно плану испытания, через 1 м³ рабочего объема планировалось пропускать от 1 до 2 м³ раствора в час. Таким образом, через биореактор с рабочим объемом 470 литров должно было проходить от 470 до 940 литров в час раствора. Для этого подавали раствор со скоростью подачи 500, 740 л/час и 940 л/час и 1200 л/час.

При подаче раствора 500 и 740 л/час наблюдалась наиболее высокая скорость окисления железа. Содержание двухвалентного железа снизилось с 2,7 г/л до 0,2 г/л. Что соответствует скорости окисления 5,1 г/л/ч. При увеличении скорости потока, концентрация двухвалентного железа в выходящем растворе значительно увеличивалась. Это связано с двумя основными причинами:

а) увеличение скорости потока до 940 л/час уменьшала время пребывания в биореакторе (с рабочим объемом 470 л) до 30 мин. При скорости потока 740 л/час время пребывания раствора в биореакторе составляло растворе 40 мин.

б) при значительном увеличении скорости потока происходит

частичный смыв бактерий с иммобилизатором, что приводит к снижению количества биомассы и соответственно снижению скорости БОЖ.

При подаче раствора 1200 л/час показатели процесса ухудшились, что объясняется взаимным усилением обоих вышеназванных факторов.

4.3 Процессы роста бактерий и их влияние на процесс БОЖ.

Процессы роста бактерий описываются уравнением Михаэлиса-Ментена. Это уравнение описывает кинетику процесса биоокисления в условиях лимитирующей стадии в виде субстрата. Лимитирующей стадией является содержание двухвалентного железа как субстрата для размножения бактерий. Другой лимитирующей стадией является подача воздуха, что обеспечивает конечную стадию окисления двухвалентного железа до трехвалентного.

Для исследования содержания биомассы в растворе были отобраны пробы для определения количества бактерий в растворе. Установлено что содержание бактерий в растворе к моменту запуска процесса в проточном режиме составляло около 10^4 клеток в мл раствора. Постепенное наращивание протока раствора было направлено на контролируемый процесс размножения бактерий в биореакторах за счет постоянной подачи свежей порции раствора содержащего двухвалентное железо.

Количество накопленной биомассы в биореакторе напрямую связано с влиянием на процесс БОЖ. Скорость окисления железа напрямую связано с накопленной биомассой в иммобилизаторе при условии достаточной подачи воздуха в биореактор.

Оптимальным содержанием бактерий в биореакторе по данным исследований составляло свыше 5 г/л раствора без присутствия твердого носителя. Для этого твердый носитель отмывали под водой, с тем чтобы бактерии перешли в раствор. С учетом добавленной воды пересчитывали количество бактерий в объеме биореактора. После контрольных замеров она составляла 2 г/л раствора.

При этих показателях биореакторы вышли на положительную динамику процесса и достигли требуемых оптимальных параметров, при этом было достигнуто содержание биомассы свыше 5 г/литр при постепенном наращивании протока раствора.

Оценка количества бактерий в 1 мл раствора. В среднем бактерии *A.Ferrooxidans* имеют размере 1мкр x 0,5 мкр x 0,5 мкр. При таких размерах максимально в 1мл раствора может находиться $4 \cdot 10^9$ бактерий, что по весу составляет 1 г/л. При содержании 2,5 г/л содержание бактерий составляет $1 \cdot 10^{10}$ бактерий. Теоретически возможно доведение до 10 г/л и выше.

Таблица 1 - Содержание бактерий в биореакторе БР-1-1

Период	Количество клеток в мл	Содержание бактерий г/л
30 дней	$4 \cdot 10^4$	Менее 0,01 г/л
60 дней	$4 \cdot 10^8$	0,1 г/л
90 дней	$3 \cdot 10^9$	0,75 г/л

При выходе биореакторов на необходимые показатели по биомассе достигается дополнительное увеличение скорости БОЖ при достаточном уровне аэрации.

Оптимальное количество биомассы по экспериментальным данным составляет от 5 г/л клеток.

При использовании некоторых бионосителей и оптимальных температурах, при содержании двухвалентного железа 10 г/л и достаточной биомассы кинетика БОЖ по нашим экспериментальным данным доходила 35 г/л/ч в проточном режиме.

Следует отметить, что в лабораторных условиях подавалось постоянное количество воздуха из расчета 1 л/мин, при объёме установки 1 литр. То есть, на 1 литр подаваемого раствора в час подавали до 10 л воздуха в час.

4.4 Режимы аэрации в биореакторах в проточном режиме

При устройстве аэрации биореакторов было предусмотрено два основных способа.

– Способ аэрации через специальные корундовые аэраторы для диспергации воздуха, которые давали пузырьки воздуха размером 1 мм. В кубовые биореакторы были установлены по 3 аэратора в каждый.

– Способ аэрации через пластиковые трубки, на которых были нанесены отверстия размером 0,6 мм. При этом образовывались пузырьки воздуха размером свыше 2 мм.

Обе системы могли работать независимо или синхронно.

Данные по сравнению двух систем аэрации производились на БР-1-1 и представлены в таблице 2 при всех прочих режимах и одном режиме протока раствора

Таблица 2 - Сравнительные данные по двум системам аэрации в кубовых биореакторах

№	Аэраторы (Fe ³⁺ +г/л)	Трубки (Fe ³⁺ +г/л)	Смешанная (50%/50%) (Fe ³⁺ +г/л)
БР1-1	2,1	1,2	2,0
БР1-2	1,9	1,2	2,1
БР1-3	1,5	0,9	1,3
БР6	1,8	1,1	1,3

По этим данным видно, что смешанная система аэрации достаточно эффективна. Аэраторы обеспечивают мелкие пузырьки воздуха, что приводит к более полному растворению кислорода. В то время как аэрация через насечки на трубах обеспечивают равномерное распределение воздуха по объёму биореактора.

При проведении испытаний на пилотной установке на биоокисление железа влияет сам тип раствора, используемый при БОЖ, который отличается от типового состава среды 9К.

4.5 Влияние механических взвесей (ил, песок, бой ионита и др.) на БОЖ

Маточник сорбции, выходящий из колонн сорбции содержит некоторое количество механических взвесей (ил и песок от исходных продуктивных растворов ПР, и бой ионита образующегося при процессе сорбции).

Принимая во внимание, что в биореакторах идет интенсивная аэрация раствора, то механические взвеси не мешают проведению процесса. Однако частично они могут оседать в биореакторе, поскольку размер ячеек нержавеющей сетки составлял 0,5 мм, а нетканая сетка размер пор составлял около 200 мкрн. Нержавистая сетка и фильтрующая сетка из нетканого материала использовались для того чтобы, частицы твердого бионосителя не уносились из биореактора. Механические взвеси такого размера могли оседать на сетке. Но растворы маточника сорбции проходят через фильтрацию на сетке с такими размерами 500 мкрн, что в биореакторы такие взвеси попадают в малом количестве (проскок взвесей).

4.6 Исследование зависимости ОВП от содержания трехвалентного железа в растворе полученное при БОЖ

На основе данных за период исследований (свыше 400 замеров ОВП и содержания трехвалентного железа) была установлена зависимость ОВП раствора от содержания трехвалентного железа при БОЖ.

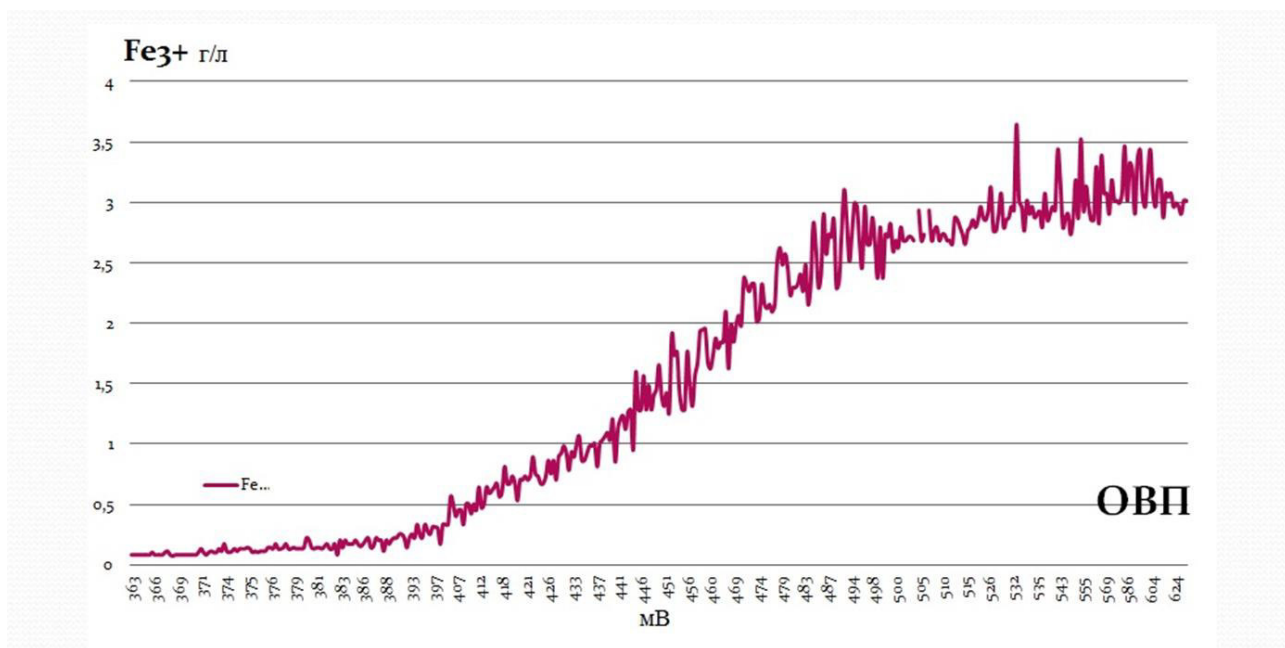


Рисунок 12 - Связь между содержанием трехвалентного железа в растворе с ОВП раствора

Примечание:

Следует отметить, что высокие ОВП (свыше 550) мВ уже не так связаны с содержанием трехвалентного железа в растворе. Это объясняется тем, что когда двухвалентное железо в растворе (основной субстрат питания для бактерий) заканчивается, то бактерии переходят к окислению других веществ для получения энергии, при этом ОВП раствора еще более повышается.

Данный график составлен по данным замеров ОВП и содержания трехвалентного железа за период исследований на выборке из 411 показателей.

Для практических целей данную таблицу можно использовать для оперативного определения содержания трехвалентного железа в растворе на основании показаний ОВП в растворе. Содержание трехвалентного железа определяется по специальной методике трилометрическим методом. ОВП определяется с помощью известных приборов автоматически. Таким образом, ОВП является достаточно точным показателем содержания трехвалентного железа в пределах его ошибки измерения.

С другой стороны, высокий ОВП свидетельствует о высоком окислительном потенциале раствора. В данном случае это связано с наличием окислителя в виде трехвалентного железа. Дальнейшее увеличение ОВП при том же содержании трехвалентного железа или при его небольшом увеличении свидетельствует о дополнительных биологических процессах, что протекают в растворе при нехватке двухвалентного железа. Другими словами, можно предположить, что бактерии переходят на более высокий окислительный уровень, чтобы получить дополнительное энергетическое питание.

Как видно из данного графика между ОВП и содержание трехвалентного железа в растворе существует прямая зависимость до величины ОВП – 500. Свыше 500 ОВП имеет место достаточно высокий разброс показаний ОВП в зависимости от содержания трехвалентного железа, что объясняется тем, тем что в отсутствие двухвалентного железа – питание для бактерий получают за счет окисления других элементов в растворе. Для условий БОЖ установленная зависимость позволяет оценивать содержание трехвалентного железа в растворе по показаниям ОВП в пределах от 360мВ до 500мВ. Когда ОВП превышает 500, то идут вторичные процессы не связанные с трехвалентным железом.

5 Технико-экономический расчет эффективности бактериального окисления железа

Требуемые технологические показатели БОЖ по повышению ОВП растворов от 410 мВ и выше могут быть достигнуты за счет улучшения режимов и конструктивных особенностей биореакторов, что будет определено по результатам опытно-промышленных испытаний установки БОЖ.

5.1 Технологическая схема БОЖ при ПСВ месторождения «Семизбай»

В результате проведенных испытаний на пилотной установке получены данные, которые можно рекомендовать для использования установки БОЖ на руднике «Семизбай».

Растворы маточника сорбции в объеме до 1600 м³/час можно разделить на два потока. Один объемом 600 м³ поступает на установку БОЖ, оставшаяся часть поступает в бассейн ВР. Раствор, прошедший через установку БОЖ, будет содержать раствор, в котором содержание трехвалентного железа составляет до 2,7 г/л. В бассейне накопителе среднее содержание трехвалентного железа будет составлять до 1,23 г/л. Среднее ОВП раствора составит свыше 430 мВ. Этот ВР с такими характеристиками будет поступать на рудное поле.

Ниже приведена технологическая схема потоков растворов

5.2 Расчеты по применению установок БОЖ

Технико-экономический расчет произведен для локальной установки БОЖ при объеме выщелачивающего раствора ВР 20 м³/час.

Проток по выщелачивающему раствору (ВР) - 20 м³/час; за 1 год $20 \cdot 8400 = 168000$ м³.

Остаточная серная кислота в ВР 3 г/л.

Подача дополнительной серной кислоты в 2,1-3,2 г/л при БОЖ.

Расчетная цена электричества - 20т/кВт*час.

Средняя рыночная стоимость серной кислоты 20 000 тг/тн.

Затраты на аэрацию (компрессор): $6 \text{ тг/час} = 20 \text{ тг/кВт*час} \cdot 0,3 \text{ кВт/м}^3\text{/час}$ (компрессор при протоке 20 м³/час); за 1 год $= 6 \text{ тг/час} \cdot 8400 \text{ час} = 50400 \text{ тг}$.

Затраты на насосную станцию: $4 \text{ тг} = 20 \text{ тг/кВт*час} \cdot 0,2 \text{ кВт/м}^3\text{/час}$ (4 кВт на объем 20 м³/час); за 1 год $= 4 \text{ тг/час} \cdot 8400 \text{ час} = 33600 \text{ тг}$

Затраты на обогрев (в зимнее время): за 1 год $= 20 \text{ тг/кВт*час} \cdot 6400 \text{ кВт/час}$ (15 кВт/час * на 3 контейнера * 24 час * 180 суток) $= 1296000 \text{ тг}$.

Затраты на кислоту $7056000 \text{ тг} = 3,2 \text{ кг/м}^3 * 168000 \text{ м}^3 * 20 \text{ тг/кг кислоты}$.
 Прямые затраты на работу установки БОЖ на 1 м^3 раствора составят:
 $50,2 \text{ тг/м}^3/\text{час} = (50400 + 33600 + 1296000 + 7056000) \text{ тг} / 168000 \text{ м}^3$.

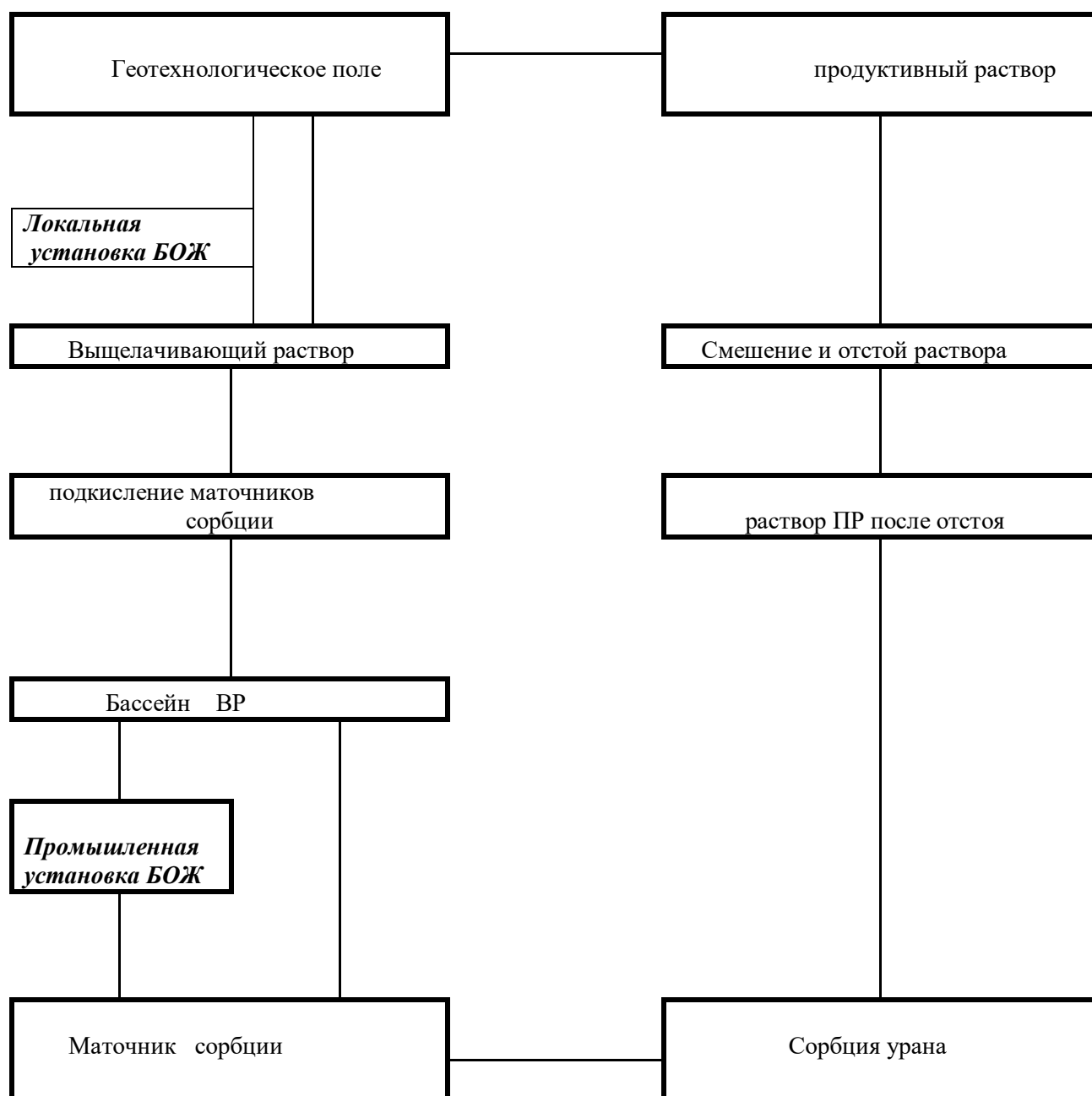


Рисунок 13 - Технологическая схема с применением установки БОЖ (рекомендуемая) (с локальной установкой и промышленной установкой).

5.3 Расчет по пероксиду при объеме ВР $20 \text{ м}^3/\text{час}$.

Проток - $20 \text{ м}^3/\text{час}$; за 1 год $20 * 8400 = 168000 \text{ м}^3$.
 Остаточная серная кислота в ВР 3 г/л .

Подача дополнительной серной кислоты в 8,9-13,2 г/л с пероксидом.

Расчетная цена электричества - 20т/кВт*час.

Средняя рыночная стоимость пероксида 420 000 тг/м³ (60%-ный пероксид водорода).

Средняя рыночная стоимость серной кислоты 20 000 тг/тн.

Затраты на пероксид: 2940 тг/час = 420 тг/л * 0,35 л/м³*20 м³/час; за 1 год = 2940 тг/час *8400 час = 24696000 тг.

Затраты на кислоту 44352000 тг = 13,2 кг/м³ *168000 м³*20 тг/кг кислоты.

Прямые затраты использования пероксида водорода на 1 м³ раствора составят:

$$411 \text{ тг/м}^3/\text{час} = (24696000 \text{ тг} + 44352000 \text{ тг}) / 168000 \text{ м}^3.$$

5.4 Сравнение расчётов по применению БОЖ и пероксида водорода

При подаче пероксида водорода используется до 0,35 л на 1 м³ раствора. При рыночной цене пероксида водорода 420 тыс. тенге, затраты на пероксид водорода составляют 2940 тенге на 1 м³ раствора.

Прямые затраты при подаче пероксида составят 411 тенге /м³ раствора.

Прямые затраты на установку БОЖ составят 50,2 тенге на 1 м³ раствора.

Таким образом, согласно полученных данных, прямые затраты на БОЖ составляют около 50,2 т/м³, что в 6-8 раз ниже, чем при подаче пероксида водорода в комплексе с серной кислотой.

При использовании 2350 тн пероксида водорода в год, чего достаточно для окисления железа только половины объема продуктивных/выщелачивающих растворов находящихся в обороте (из расчета производительности ЦППР 1600 м³/час) экономия складывается за счет отказа от применения в производстве данного объема пероксида водорода. Экономический эффект от использования технологии бактериального окисления железа составляет 980 млн тенге или более 2 млн долларов США ежегодно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проведенные исследования в области БОЖ по месторождению «Семизбай» показали высокие перспективы от использования данной технологии.
- Биореакторы были запущены в проточном режиме и проведены исследования по определению оптимальных параметров работы биореакторов.
- Исследованы дикие штаммы бактерий месторождения «Семизбай».
- Нарботана биомасса, проведена адаптация к растворам данного месторождения.
- Изучено влияние скорости подачи раствора, объёма подаваемого воздуха, системы диспергации раствора и системы аэрации.
- Достигнута скорость перевода двухвалентного железа в трехвалентное на уровне 5 г/л/час в пилотной установке.
- Сделан технологический и экономический расчет на основе пилотного варианта БОЖ. Расчеты показали экономическую эффективность системы БОЖ в условиях рудника «Семизбай».
- По результатам проведенных испытаний пилотных установок рекомендуется провести опытно-промышленные испытания на блоках, которые дадут возможность решить вопрос об использовании БОЖ в технологической схеме ПСВ урана на руднике «Семизбай». По рекомендациям работы в настоящее время проводятся такие испытания с использованием дополнительной серной кислоты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Colmer A., Temple K. Hinkle M. // J. Bacteriol. 1950. V. 59. P. 317–328
- 2 Bryner L., Beck J., Davis D., Wilson D. // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. P. 2587–2592
- 3 Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра. 1982. – 288 с.
- 4 Brandl H. Biotechnology. Ed. H. Rehm. / Wiley. 2001. P. 192–214
- 5 Harrison V., Gow W., Ivarson K. // Can. Miner. 1966. V. 87. P. 64–67
- 6 Hamidian H., Rezai B., Milani S. et al. // Asian J. Chem. 2009. V. 21. P. 5808–5820
- 7 Guay R., Silver M., Torma E. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1976. V. 3. P. 157–167
- 8 Cerda J., Gonzalez S., Rios J., Quintana T. // FEMS Microbiol. Rev. 1993. V. 11. P. 253–260
- 9 Schippers A., Hallmann R., Wentzien S. // Appl. Environ. Microbiol. 1995. P. 2930–2935
- 10 Beneditto J., de Almeida S., Gomes H., Vazoller R. // Miner. Eng. 2005. V. 18. P. 1341–1343
- 11 Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: упорные руды. /М.: Руда и Металлы. 2013. 452 с.
- 12 Каравайко Г. И., Седельникова Г. В., Аслануков Р. Я. и др. // Цв. металлы. 2000. № 8. С. 20–26.
- 13 Hallberg K., Lindstrom E. // Microbiology. 1994. V. 140. P. 3451–3456.
- 14 Tuovinen O., Bhatti T. // Miner. Metall. Proc. 1999. V. 16. P. 51–60
- 15 Munoz. J., Gonzalez F., Blazquez M., Ballester A. // Hydrometallurgy. 1995. V. 38. P. 39–57
- 16 Rawlings D. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. P. 847–859
- 17 Rawlings D. [http://www. microbialcellfactories.com](http://www.microbialcellfactories.com) (2005).
- 18 Kawatra S., Natarajan K. Mineral biotechnology. / SME. 2001. P. 101–119
- 19 Brierley J. // Appl. Environ. Microbiol. 1978. V. 36. P. 523–525
- 20 Brierley J., Norris P., Kelly D., LeRoux N. // Eur. J. Appl. Microbiol. 1978. P. 291–299
- 21 Holmes D. // Miner. Metall. Proc. 1988. May. P. 49–56
- 22 Blais J., Tyagi R., Meunier N., Auclair J. // Process Biochem. 1994. V. 29. P. 475–482
- 23 Twardowska I. // Acta Microbiol. Pol. 1986. V. 35. P. 291–304
- 24 Twardowska I. // Acta Microbiol. Pol. 1987. V. 36. P. 101–107
- 25 Brierley C., Briggs A. Mineral processing plant design, practice and control. Ed. A. Mular,
- 26 D. Halbe, D. Barret. / SME. 2002. P. 1540–1568
- 27 Pronk J., de Bruyn J., Bos P., Kuenen J. // Appl. Environ. Microbiol. 1992. V. 58. P. 2227–2230

- 28 Barrett J., Hughes M., Karavaiko G., Spencer P. Metal extraction by bacterial oxidation of
- 29 Mineral. / Ellis Harwood. 1993. P. 127–134
- 30 Sand W., Gehrke T., Jozsa P., Schippers A. // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 159–175
- 31 Silverman M., Ehrlich H. // Adv. Appl. Microbiol. 1964. V. 6. P. 181–183.
- 32 Tributsch H. // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 177–185.
- 33 Rojas-Chapana J., Baertels C., Pohlman L., Tributsch H. // Proc. Photochem. 1998. V. 33. P. 239–249.
- 34 Rawlings D., Tributsch H., Hansford G. // Microbiology. 1999. V. 145. P. 5–13.
- 35 Schippers A., Sand W. // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 319–321.
- 36 Zammit C., Brugger J. Southam G., Reith F. // Hydrometallurgy. 2014. V. 150. P. 236–244
- 37 McCready R., Gould W. Microbial mineral recovery. Ed. H. Ehrlich, C. Brierley. / McGraw-
- 38 Hill. N. Y. 1990. P. 107–126.
- 39 Cerda J., Gonzalez S., Rios J., Quintana T. // FEMS Microbiol. Rev. 1993. V. 11. P. 253–259
- 40 Garcia Junior O. // FEMS Microbiol. Rev. 1993. V. 11. P. 237–242.
- 41 Dwivedy K., Mathur A. // Hydrometallurgy. 1995. V. 38. P. 99–109.
- 42 Munoz J., Gonzalez F., Blizquez M., Ballester A. // Hydrometallurgy. 1995. V. 38. P. 39–97
- 43 Chadwick J. // Min. Mag. 1997. P. 1–191
- 44 Jianguo Z., Shaoqing C., Sun R., Jing Q. // IAEA-TECDOC-1419. Vienna. 2004. P. 95–105
- 45 Campbell K., Gallegos T., Landa E. // Appl. Geochem. 2015. V. 57. P. 206–235
- 46 Watling H. // Minerals. 2015. V. 5. N 1. P. 1–60
- 47 Мамилов В.А. Добыча урана методом подземного выщелачивания. Москва: Атомиздат 1980. – 248 с.
- 48 Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. «Золото: Инновации в химии и металлургии», Алматы, НАО «КазННТУ им.К.И.Сатпаева», 2015, 632 с.
- 49 Турысбекова Г.С., Алтынбек А.Д. «Применение биотехнологических методов при выщелачивании урана», IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том II. - М. МИСиС, 2013. - С. 596-598.
- 50 Алтынбек А.Д., Турысбекова Г.С., Дуйсенбай А.А., Бектай Е.К., Мухаметкалиев А.К., Кульжанов А.М. «Использование биоокисления для обработки маточных растворов при подземном скважинном

выщелачивании». XII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. - М. МИСиС, 2019, - С. 447-449.

51 Turysbekova G., Altynbek A., Bektay E., Shiderin B., Bektaev M. Technology of bacterial oxidation of iron in underground uranium borehole leaching. International Journal of Pharmaceutical Research. Jul –Sep 2020. Vol 12. P.2988-2993.

52 Патент на изобретение Республики Казахстан №34066. Бюл. № 51 от 20.12.2019г.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Алтынбек А.Д., Турысбекова Г.С., Дуйсенбай А.А., Бектай Е.К., Мухаметкалиев А.К., Кульжанов А.М. «Использование биоокисления для обработки маточных растворов при подземном скважинном выщелачивании». XII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. - М. МИСиС, 2019, - С. 447-449.
2. Turysbekova G., Altynbek A., Bektay E., Shiderin B., Bektaev M. Technology of bacterial oxidation of iron in underground uranium borehole leaching. International Journal of Pharmaceutical Research. Jul –Sep 2020. Vol 12. P.2988-2993. (SCOPUS)
3. Патент на изобретение Республики Казахстан №34066. Бюл. № 51 от 20.12.2019г.
4. Бектай Е.К., Алтынбек А.Д., Турысбекова Г.С., Шидерин Б.Н. «Биовыщелачивание в рудоносном слое при ПСВ урана». Международная конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности», год», Сборник материалов. - Алматы. АО «НАК «Казатомпром», 2019, - С. 230-232.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



УДК 622.7

XII Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник
материалов.
– М.: ИТЕП, 2019. – 492 с.

ISBN 978-5-904216-14-8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИООКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПОДЗЕМНОМ СКВАЖИННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Алтынбек А.А., Турысбекова Г.С., Дуйсенбай А.А., Бектай Е.К.,
А.К.Мухаметкалиев, А.М.Кульжанов

Казахский Национальный Исследовательский Технический
Университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы

В настоящее время основная масса минерального сырья с низким содержанием урана перерабатывается методом подземного выщелачивания, однако этот процесс связан со значительными эксплуатационными затратами. В связи с этим проводились исследования по изучению и использованию процесса биохимического выщелачивания при переработке бедных урановых руд [1].

Одним из эффективных методов нами предлагается процесс биохимической обработки маточных растворов. На основании ранее проведенных научно-исследовательских работ в области обработки маточных растворов, определены пути их решения: обработка маточных растворов с помощью перекиси водорода; обработка маточных растворов с использованием тионовых бактерий [2,4].

Объект исследования: Маточный раствор одного из месторождений Казахстана с содержанием Fe^{2+} и Fe^{3+} 2,6 г/дм³ и 0,1 г/дм³ соответственно. Основные методы исследования проводились: химический анализ исходного маточного раствора до и после обработки; статистические и математические методы обработки результатов полупромышленных испытаний.

Табл.1 Сравнительный химический анализ растворов до и после обработки.

Тип раствора	Температура, °C	ОВП, мВ	Содержание		
			Fe^{2+} г/л	Fe^{3+} г/л	pH
Исходный раствор	15	360	2,6	0,1	1,55
Раствор после биообработки	18	420	0,5	2,2	1,71

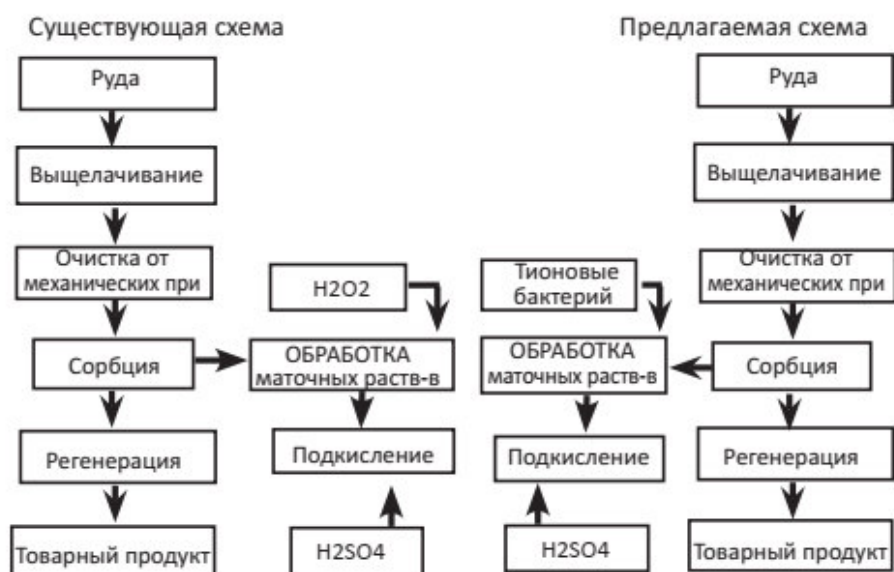


Рис. 1 Технологическая схема (два варианта)

- а) с использованием пероксида водорода
 б) с использованием биокисления

На рис.1 показана технологическая схема обработки растворов с использованием а) пероксид водорода и б) биокисления. В таблице .2 показаны данные химического анализа маточного раствора до и после обработки тионовыми бактериями, что подтверждает эффективность использования данной технологии биокисления. Основное преимущество данной технологии - это снижение затрат при этом нет необходимости постоянной подачи дорогостоящего химического окислителя (пероксид водорода).

Научная новизна проведенных исследования заключается в разработке технологии обработки маточных растворов с помощью тионовых бактерий вместо перекиси водорода [3].

В результате тестовых испытаний по обработке маточных растворов после сорбции урана из сернокислотных растворов подземного выщелачивания бедных урановых руд рудника установлено следующее: 1. Разработана модель процесса обработки маточных растворов с использованием тионовых бактерий. 2. Разработана новая технологии обработки маточных растворов

с использованием тионовых бактерий. 3. Экспериментально показана возможность стабилизации технологии обработки маточных растворов за счет определения оптимальных параметров процесса (температура и pH растворов, время контакта с бактериями). 4. Рассчитана ожидаемая экономическая эффективность новой технологии на сумму около 2 млн.\$.

Литература

Основное оборудование для производства урана. *А. Менлибаев, А.М. Интыкбаев, Б.О. Дуйсебаев*. Издательство «Бастау». Алматы, 2004 г.

Зефилов Н. С. Химическая энциклопедия: в 5 т. — Москва: Большая Российская энциклопедия, 1999. — Т. 5. — С. 41.

Шуколюков Ю. А. и др. Изотопные исследования «природного ядерного реактора». // *Геохимия*, 1977, 7. С. 976—991.

Турысбекова Г.С., Бектай Е.К. «Методика исследования бактериального выщелачивания». Методическое пособие. НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева», 2014 г.

Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Монография «Золото: Новые сырьевые источники, вторичная металлургия и аффинаж», 2016 г., 359 с.

Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Монография «Золото: Инновации в химии и металлургии», 2015 г., 640 с.

Бектай Е.К., Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектаев М.Е. «Природные наночастицы и наноструктуры», 2018, 600с.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



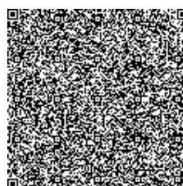
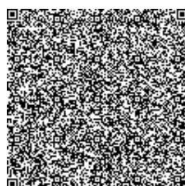
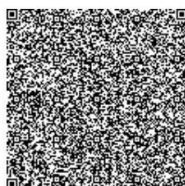
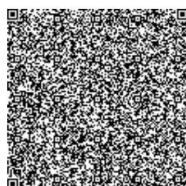
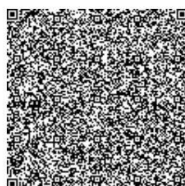
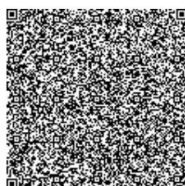
ВЫПИСКА ИЗ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕЕСТРА ИЗОБРЕТЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Статус: Действует

(11) № охранного документа	34066
(12)	Патент на изобретение
(21) Номер заявки	2018/0211.1
(22) Дата подачи заявки	04.04.2018
(51) МПК	C22B 3/18 (2006.01), C22B 3/02 (2006.01), E21B 43/28 (2006.01), C22B 60/02 (2006.01)
(54) Название	Бактериальный способ регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана
(73) Патентообладатель	Товарищество с ограниченной ответственностью «Семизбай-У» (KZ)
(72) Автор(-ы)	Турысбекова Гаухар Сейтхановна Turysbekova Gaukhar Seitkhanovna(KZ); Бектай Еркін Қалдыбайұлы Bektay Yerkin Kaldybayuly(KZ); Алтынбек Ақмұрат Дүйсенбайұлы Altynbek Akmurat Duisenbaiuly(KZ); Батиев Руслан Акатович Batiyev Ruslan Akatovich(KZ)
(74) Патентные поверенные	Имансаева Айжан Мейрхановна
(45) Номер и дата бюллетеня	№ 51 - 20.12.2019
Срок действия	04.04.2021

Дата формирования выписки: 12.05.2020





РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34066

(51) C22B 3/18 (2006.01)

C22B 3/02 (2006.01)

E21B 43/28 (2006.01)

C22B 60/02 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0211.1

(22) 04.04.2018

(45) 20.12.2019, бюл. №51

(72) Алтынбек Акмұрат Дүйсенбайұлы;
Турысбекова Гаухар Сейтхановна; Бектай Еркін
Қалдыбайұлы; Батиев Руслан Акатович

(73) Товарищество с ограниченной
ответственностью «Семизбай-У»

(74) Имансаева Айжан Мейрхановна

(56) EA 201400416 A1, 30.10.2015

EA 028576 B1, 29.12.2017

SU 1557164 A1, 15.04.1990

WO 2001/044519, 21.06.2001

(54) **БАКТЕРИАЛЬНЫЙ СПОСОБ
РЕГЕНЕРАЦИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ПОДЗЕМНОМ СКВАЖИННОМ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНА**

(57) Изобретение относится к биотехнологии и гидрометаллургии и может быть использовано для извлечения урана, благородных и цветных металлов методами чанового, кучного и подземного скважинного выщелачивания, при регенерации растворов, полученных после выщелачивания минерального сырья, в частности для окисления ионов железа.

Задачей изобретения является создание более экономически выгодного при использовании бактериального способа регенерации трехвалентного железа, обеспечение эффективности процесса регенерации трехвалентного железа при подземно-скважинном выщелачивании урана.

Техническим результатом является более эффективное окисление двухвалентного железа путем обеспечения наиболее полного растворения кислорода и распределения воздуха по объему биореактора, исключаящей вымывание микроорганизмов из зоны окисления. Отсутствие

необходимости использования микроорганизмов, выращенных в искусственной среде, сокращение времени обновления и скорости окисления раствора.

Технический результат достигается бактериальным способом регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана, включающим подачу раствора в биореактор выполненном в виде корпуса с устройством для аэрации с компрессором, с помещенным в него носителем в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы железоокисляющие микроорганизмы рода *Acidithiobacillus*. Бактериальное окисление двухвалентного железа в трехвалентную форму проводят с применением микроорганизмов питательной средой для роста которых служит регенерируемый раствор. При подаче раствора в биореактор обеспечивают противоточный режим движения раствора и его просачиваемость через носитель путем подачи раствора с верхней части корпуса биореактора, а воздуха с его нижней части вверх к носителю через устройство со смешанной системой для аэрации с трубками и аэраторами, поочередно расположенными в нижней части корпуса. Носитель в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью помещают в сетчатую емкость и располагают над устройством для аэрации.

Дополнительный технический результат достигается бактериальным способом регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана в котором в качестве носителя в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью используют материалы синтетического, органического или минерального происхождения или их смеси.

(19) KZ (13) B (11) 34066

Изобретение относится к биотехнологии и гидрометаллургии и может быть использовано для извлечения урана, благородных и цветных металлов методами чанового, кучного и подземного скважинного выщелачивания, при регенерации растворов, полученных после выщелачивания минерального сырья, в частности для окисления ионов железа.

Известен способ получения раствора для выщелачивания металлов из руд, содержащий растворитель и окислитель, включающий получение окислителя непосредственно на месте использования путем электролиза растворителя и последующее разбавление отработанного анолита до получения требуемой концентрации растворителя и окислителя в растворе для выщелачивания. В качестве растворителя используют серную кислоту (KZ 19465 B).

Недостатком известного изобретения является то, что литологический и минеральный состав урановых руд регионов Казахстана требует больших расходов серной кислоты на единицу добываемой продукции. Ежегодное увеличение цен на основной применяемый реагент - серную кислоту делает более дорогостоящим процесс добычи урана с использованием в качестве реагента серной кислоты.

Известен способ получения раствора для подземного выщелачивания урана из руд, включающий доукрепление оборотных растворов подземного выщелачивания серной кислотой и введение окислителя для окисления содержащегося в оборотных растворах железа (II) в железо (III), в качестве окислителя используют пероксид водорода (KZ 20817 B).

Недостатком известного изобретения является высокая себестоимость пероксида водорода для перевода двухвалентного железа в трехвалентную форму. Регенерация трехвалентного железа пероксидом водорода ведет к значительным затратам на реагенты, что повышает себестоимость получаемых конечных продуктов.

Известен способ регенерации железобактериями растворов выщелачивания минерального сырья в колонне, в которой раствор под напором насоса подается в колонну с твердым пористым носителем. В качестве носителя может быть использован уголь, керамзит или любая твердая среда с развитой поверхностью, на которой выращены железобактерии рода *Acidithiobacillus*, выращенные и находящиеся в жидкой питательной среде Сильвермана и Люндгрена (9К). Раствор при прохождении через толщу среды бактерий окисляется, в результате двухвалентное железо переходит в трехвалентное. Для поддержания температуры в колонне 35-40°C колонна имеет полую стенку для подачи термостатирующей воды 4 (подогрев может осуществляться и другими методами) (RU 2467081 C1).

Недостатком известного способа регенерации железобактериями растворов выщелачивания минерального сырья является

необходимость поддержания температуры воды путем ее подогрева, что ведет к дополнительным трудовым и материальным затратам на подогрев воды. Кроме того, процесс выращивания железобактерий в жидкой питательной среде Сильвермана и Люндгрена (9К) ведет к увеличению времени закисления железа и требует значительных материальных затрат.

Наиболее близким аналогом изобретения является бактериально-химический способ регенерации трехвалентного железа при подземно-скважинном выщелачивании урана, в котором осуществляют подачу раствора в биореактор, выполненный в виде корпуса с устройством для аэрации с компрессором, с помещенным в него носителем в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы железобактерии.

Бактериально-химическое окисление двухвалентного железа в трехвалентную форму проводили с применением микроорганизмов рода *Acidithiobacillus* (KZ 31505 A4).

Недостатком известного бактериально-химического способа регенерации трехвалентного железа при подземно-скважинном выщелачивании урана является недостаточно эффективное протекание процесса окисления двухвалентного железа.

Задачей изобретения является создание более экономически выгодного при использовании бактериального способа регенерации трехвалентного железа, обеспечение эффективности процесса регенерации трехвалентного железа при подземно-скважинном выщелачивании урана.

Техническим результатом является более эффективное окисление двухвалентного железа путем обеспечения наиболее полного растворения кислорода и распределения воздуха по объему биореактора, исключаяющей вымывание микроорганизмов из зоны окисления. Отсутствие необходимости использования микроорганизмов, выращенных в искусственной среде, сокращение времени обновления и скорости окисления раствора.

Технический результат достигается бактериальным способом регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана, включающим подачу раствора в биореактор, выполненный в виде корпуса с устройством для аэрации с компрессором, с помещенным в него носителем в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы железобактерии рода *Acidithiobacillus*. Бактериальное окисление двухвалентного железа в трехвалентную форму проводят с применением микроорганизмов питательной средой для роста которых служит регенерируемый раствор. При подаче раствора в биореактор обеспечивают противоточный режим движения раствора и его просачиваемость через носитель путем подачи раствора с верхней части корпуса биореактора, а воздуха с его нижней части вверх к носителю через устройство со смешанной системой для аэрации с трубками и аэраторами, попеременно

расположенными в нижней части корпуса. Носитель в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью помещают в сетчатую емкость и располагают над устройством для аэрации.

Дополнительный технический результат достигается бактериальным способом регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана в котором в качестве носителя в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью используют материалы синтетического или органического или минерального происхождения или их смеси.

Более селективным, вторичным окислителем, являются соли трехвалентного железа. Извлечение урана при концентрациях трехвалентного железа в выщелачивающих растворах более 1 г/литр и окислительно-восстановительном потенциале свыше 407 мВ, составляет 92- 98%. На одном из урановых месторождений Казахстана суммарная концентрация железа составляет 2,7-3,0 г/л. При этом концентрация неактивного восстановленного двухвалентного железа в растворах составляет до 3,0 г/л в начальный период отработки, снижаясь лишь до 2,5- 2,7 г/л в выщелачивающих растворах после многократного процесса циркуляции. Способ осуществляется с помощью биореактора, принципиальная схема которого представлена на фигуре, где:

- 1 - емкость, из которого регенерируемый раствор поступает в корпус биореактора;
- 2 - трубопровод для подачи регенерируемого раствора;
- 3 - насос для подачи регенерируемого раствора,
- 4 - биореактор;
- 5 - твердый пористый носитель с иммобилизованными на нем железобактериями;
- 6 - устройство для аэрации с компрессором;
- 7 - трубки и аэраторы;
- 8 - емкость для регенерированного раствора.

Способ осуществляли путем распределения микроорганизмов между твердой (носитель) и жидкой фазами (регенерируемый раствор). Соотношение составляло от 70% в твердой фазе и 30% в жидкой фазе. При стабилизации режима распределение составляло свыше 90% в твердой фазе и менее 10 % в жидкой фазе в зависимости от вида носителя. Это позволило обеспечить высокую кинетику окисления двухвалентного железа бактериями свыше 5 г/л/час, закрепившимися на носителе и время обновления регенерируемых растворов до 1 часа, а также использовать данный процесс в промышленных условиях.

Исходный раствор из емкости 1 по трубопроводу 2 поступает сверху под давлением создаваемым насосом 3. Протекает через твердый пористый носитель 5 с иммобилизованными на нем железобактериями. Воздух для аэрации подается через трубки и аэраторы 7 устройства для аэрации с компрессором 6 снизу вверх к твердому пористому носителю, помещенному в сетчатую емкость. Размеры отверстий сетки емкости выполнены меньше

размера частиц твердого пористого носителя. Иммобилизованные на твердом носителе железобактерии окисляют двухвалентное железо до трехвалентного при наличии кислорода воздуха и питательной среды, каковым является собственно регенерируемый раствор. Регенерируемый раствор получают из месторождения, в котором рост микроорганизмов проходит в естественной среде, что исключает необходимость их выращивания в искусственной среде. Регенерированный раствор сливается в емкость с исходным раствором.

В качестве твердого носителя с иммобилизованными на нем железобактериями используют материалы синтетического или органического или минерального происхождения или их смеси. В таблице приведены количественные показатели скорости окисления трехвалентного железа с использованием вышеперечисленных носителей. Материал синтетического происхождения является относительно дешевым материалом, который образуется при переработке подобных ему синтетических изделий. По радиусу пор после специальной обработки достигает 800 нм, удельная поверхность составляет около 1000 м²/г. Материал синтетического происхождения в сочетании с материалом органического происхождения создает более лучшие условия для просачивания раствора через твердый пористый носитель.

Материал органического происхождения является дешевым и доступным натуральным материалом, не разрушающийся железобактериями. На материале органического происхождения микроорганизмы адсорбируются интенсивно, для концентрирования биомассы на стружке требуется меньше времени. При этом увеличивается рабочий объем занимаемый раствором, что положительно влияет на время пребывания раствора в биореакторе.

Пример.

Способ осуществляется следующим образом: исходный регенерируемый раствор, содержащий 2,7 г/л двухвалентного железа подавали под напором насоса 3 с верха корпуса биореактора 4 с рабочим объемом 470 л, со скоростью потока 500-940 л/час. Далее раствор попадает в корпус, на расположенный над устройством для аэрации носитель 5 в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы железобактерии рода *Acidithiobacillus*. Воздух для аэрации подается из отверстий трубок и аэратора устройства для аэрации с компрессором 5. Удельная скорость биореактора в проточном режиме 20 г/л/ч. После полного окисления двухвалентного железа периодически подается свежий раствор.

Процесс окисления железа (II) имел место при относительно низких температурах от 4°C до 20°C на выщелачивающих растворах уранового рудника.

Питательной средой для микроорганизмов - штаммов железобактерий служит собственно регенерируемый раствор.

Регенерируемый раствор, получаемый из месторождения урана «Семизбай» имеет состав требуемой концентрации для размножения микроорганизмов.

Процесс биологического окисления железа на растворах рассмотренного месторождения урана без добавок питательных солей значительно упрощает систему организации биологического окисления железа.

После полного окисления двухвалентного железа периодически подавался свежий раствор. При работе биореактора в проточном режиме, накопление бактерий происходит естественным путем. При достижении полного окисления двухвалентного железа, скорость протока увеличивали.

Таблица

Показатели образования Fe^{3+} в биореакторе на различных носителях

Показатель образования Fe^{3+}	Материалы для иммобилизации бактерий			
	Активированный уголь	Материал синтетического происхождения	Материал органического происхождения	Смесь материалов синтетического и органического происхождения
Скорость окисления Fe^{2+} (г/л/ч)	3,0	2,0	4,8	5,1

Из таблицы, где приведены показатели образования Fe^{3+} в биореакторе на различных носителях, следует, что скорость окисления раствора наиболее высокая при использовании в качестве носителя материала органического происхождения или смеси материалов синтетического и органического происхождения.

Аэрация в биореакторе в проточном режиме обеспечивалась прохождением мелких пузырьков воздуха через слой твердого носителя с нижней части биореактора через устройства для аэрации с компрессором, трубками и аэраторами. Применение смешанной системы аэрации, заключающаяся в поочередном расположении трубок и аэраторов по всему периметру дна корпуса биореактора является наиболее эффективным способом диспергации воздуха, т.к. аэраторы обеспечивают выход мелких пузырьков воздуха, что приводит к более полному растворению кислорода, а аэрация через насечки на трубках обеспечивают равномерное распределение воздуха по объёму биореактора.

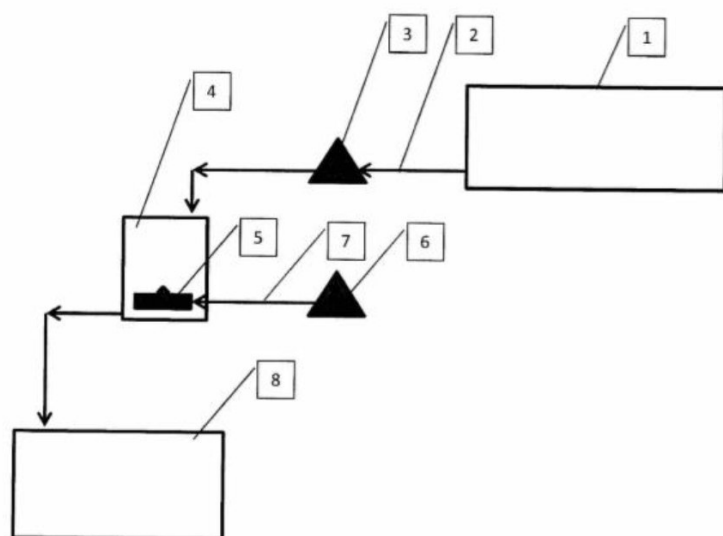
Расход регенерируемого и регенерированного растворов измеряли расходомерами, а расход воздуха подаваемого через трубки и аэраторы измеряли счетчиками расхода воздуха.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Бактериальный способ регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана, включающий подачу

раствора в биореактор выполненном в виде корпуса с устройством для аэрации с компрессором, с помещенным в него носителем в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью, на котором иммобилизованы железоокисляющие микроорганизмы рода *Acidithiobacillus*, бактериальное окисление двухвалентного железа в трехвалентную форму в биореакторе с применением микроорганизмов, **отличающийся** тем, бактериальное окисление двухвалентного железа в трехвалентную форму проводят с применением микроорганизмов питательной средой для роста которых служит регенерируемый раствор, при подаче раствора в биореактор обеспечивают противоточный режим движения раствора и его просачиваемость через носитель путем подачи раствора с верхней части корпуса биореактора, а воздуха с его нижней части вверх к носителю через устройство со смешанной системой для аэрации с трубками и аэраторами, поочередно расположенными в нижней части корпуса, носитель в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью помещают в сетчатую емкость и располагают над устройством для аэрации.

2. Бактериальный способ регенерации трехвалентного железа при подземном скважинном выщелачивании урана по п.1 **отличающийся** тем, в качестве носителя в виде твердого пористого материала с развитой поверхностью используют материалы синтетического или органического или минерального происхождения или их смеси.



Фигура

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Алтынбек Акмурат

Название: Разработка технологии бактериального окисления железа при подземном скважинном выщелачивании урана

Координатор: Еркін Бектай

Коэффициент подобия 1: 7.8

Коэффициент подобия 2: 3.9

Замена букв: 2

Интервалы: 0

Микропробелы: 10

Белые знаки: 0

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

.....
.....
.....
.....
.....
.....

14.06.2021 г.

Дата


Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Алтынбек Акмурат

Название: Разработка технологии бактериального окисления железа при подземном скважинном выщелачивании урана

Координатор: Еркін Бектай

Коэффициент подобия 1:7.8

Коэффициент подобия 2:3.9

Замена букв:2

Интервалы: 0

Микропробелы:10

Белые знаки: 0

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- V обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;

- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;

- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование: *Работа выполнена добросовестно и не содержит заимствований.*

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
SATBAYEV UNIVERSITY**

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
Алтынбек Акмұрат Дүйсенбайұлы

на тему «Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана» представленной на соискание звания магистра по специальности 7M07204-«Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Выполнено:

- а) графическая часть (слайды презентации) на 10 листах;
- б) пояснительная записка на 47-ми страницах и содержит 13 рисунков, 2 таблицы и 2 приложения.

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

1. Соответствие работы специальности и отрасли науки

Представленная для рецензирования магистерская работа соответствует специальности 6M070900-Металлургия и посвящена исследованию бактериального окисления двухвалентного железа в выщелачивающих растворах, а именно на повышение технико-экономических показателей процесса биовыщелачивания технологических растворов месторождения «Семизбай».

2. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники)

Интенсификация процессов ПСВ урана является актуальной задачей. ПСВ урана занимает длительное время 5 и более лет. Для некоторых месторождений процесс усложняется из-за наличия слаборастворимого четырехвалентного урана. Для таких месторождений используются дорогостоящие химические окислители. Затраты на них составляют до 3 млн долларов в год. Бактериальное окисление железа не требует подачи химических реагентов, процесс идет за счет ферментативного катализа при использовании железooksисляющих бактерий. При этом бактерии размножаются в ходе процесса и не требуется их постоянная подача. Затраты на аэрацию раствора на порядок ниже чем стоимость химических окислителей.

Избранная тема магистерской диссертации посвящена актуальной проблеме - изучению применения технологии повышения окислительно-восстановительного потенциала выщелачивающих растворов путем использования бактериального окисления двухвалентного железа в растворах урановых месторождений.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого результата (научного положения), выводов и заключений, сформулированных в магистерской диссертации

Выполненные магистрантом исследования показали, что использование бактериального окисления железа позволяет увеличить ОВП раствора с 360 мВ до 450-500 мВ, что соответствует требованиям для эффективного окисления четырехвалентного урана. При этом содержание урана в продуктивных растворах повышается на 10-20 %, что создает условия для промышленного применения

2

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
SATBAYEV UNIVERSITY

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на диссертацию магистранта Алтынбек Акмұрат Дүйсенбайұлы
«Разработка технологии бактериального окисления железа при
подземном скважинном выщелачивании урана»
представленной на соискание звания магистра
по специальности 7М07204-Металлургия и обогащение полезных ископаемых

В настоящее время Республика Казахстан занимает первое место в мире по добыче урана. Практически весь уран добывается с использованием технологии подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) урана. Переработка отдельного блока на месторождении занимает 5 и более лет. Интенсификация процесса ПСВ урана является актуальной задачей. Сложность ПСВ урана также обусловлена наличием слаборастворимого четырехвалентного урана, что вызывает необходимость использования дорогостоящих химических окислителей (пероксида водорода и др.).

Данная работа направлена на исследование вопросов связанных с активацией выщелачивающих растворов для повышения окислительно-восстановительного потенциала растворов. Проведенные исследования показали, что использование данной технологии позволяет увеличить содержание урана в продуктивных растворах на 10-20 %.

Исследования, проведенные в данной работе показывают, что технология бактериального окисления двухвалентного железа в выщелачивающих растворах может использоваться при ПСВ урана. Тема и поставленные решаемые задачи исследований актуальны для развития практики в области ПСВ урана и биотехнологии металлов.

Соискателем проведен литературный обзор по методам бактериального выщелачивания, химизм и особенности протекания процессов. Проведен анализ практики работы при ПСВ урана. Им выполнены эксперименты по бактериальному окислению железа в выщелачивающих растворах, которые показали практическую возможность повышения ОВП растворов и содержания урана в продуктивных растворах непосредственно на урановом месторождении. На основании этих исследований предложена технологическая схема использования бактериального окисления железа при обработке выщелачивающих растворов перед подачей в закачные скважины при ПСВ урана.

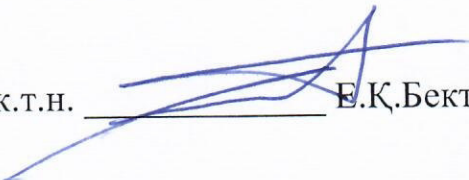
В результате выполненных автором исследований определены технологические параметры процесса и оптимальные условия для повышения ОВП растворов и увеличения содержания трехвалентного железа в растворах. По результатам работы опубликованы 3 статьи, две из которых индексированы

в Скопус. За время работы над магистерской диссертации магистрантом получен один патент.

Считаю, что представленная работа является законченной квалификационной работой, и отвечает требованиям предъявляемым к магистерским работам, а ее автор заслуживает звания магистра по специальности 7M07204-Металлургия и обогащение полезных ископаемых.

Научный руководитель

Профессор-исследователь, к.т.н.



Е.Қ.Бектай