

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра «Металлургия и обогащения полезных ископаемых»

Әскербек Ғазиза Бақытбекқызы

Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного
выщелачивания урана

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ОП 7М07223 - Metallургия и обогащение полезных ископаемых

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащения полезных ископаемых»

УДК 622.75/.77(043)

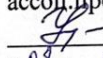
На правах рукописи

Әскербек Ғазиза Бақытбекқызы

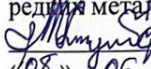
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

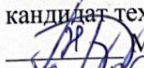
На соискание академической степени магистра

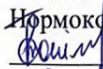
Название диссертации	Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана
Направление подготовки	7M07223-Металлургия и обогащение полезных ископаемых

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
ассоц. проф., кафедры «МиОПИ»
 Г.С. Турысбекова
«08» 06 2023 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент:
Доктор PhD, СНС лаборатории
редукции металлов РГП «НЦ КПМС РК»
 Ф.К. Малдыбаев
«08» 06 2023 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой «МиОПИ»,
кандидат технических наук, ассоц. проф.
 М.Б. Барменшинова
«08» 06 2023 г.

Нормоконтроль:
 А.Н. Таймасова
«08» 06 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАО Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева


Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Металлургия и обогащения полезных ископаемых»

7М07223 – Metallurgy and enrichment of useful minerals

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой «МиОПИ»,
кандидат технических наук, ассоц.проф.

 М.Б. Барменшинова
«08» 06 2023 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Эскербек Газиза Бакытбековне

Тема: Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана

Утверждена приказом Ректора Университета № 1779-М-п от «02»11.2023 г.

Срок сдачи законченной диссертации « 12 » июнь 2023 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Изучение процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана. Методы исследований: Физико-химические, титриметрические, микробиологические.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Подземно-скважинное выщелачивание урана;*
- б) Технология бактериального окисления железа;*
- в) Проведение опытно-промышленных испытаний технологии бактериальной окисление железа с добавлением серной кислоты;*
- г) Опытнo-промышленного внедрения метода бактериального окисления железа в растворах на месторождении «Семизбай».*

Перечень графического материала: 20 слайдов

Рекомендуемая основная литература:

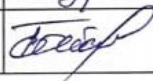
1. «Гидрометаллургия урана» - Турысбекова Г.С. Бектай Е.К., Меретуков М.А. Бектаев М.Е. - НАО КазННТУ, Алматы, 2020. — 630 с.
- Zammit C., Brugger J. Southam G., Reith F. // Hydrometallurgy. 2014. V. 150. P. 236–244. 2.
- Копбаева М. П., Панова Е. Н., Принзин Н. А., Карманов Е. М. Оптимизация технологии пероксидного осаждения урана // Горный журнал, 2016. № 5. С. 90–94.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	07.01.2023	У-
Аналитический обзор литературы	19.01.2023	У-
Методика исследований	23.02.2023	У-
Экспериментальная часть	03.03.2023	У-
Заключение	07.05.2023	У-

Подписи

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

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	подпись
Введение	Турсыбекова Г.С. канд.техн.наук, ассоц. профессор кафедры «МиОПИ»	07.01.2023	У-
Аналитический обзор литературы		19.01.2023	У-
Методика исследований		23.02.2023	У-
Экспериментальная часть		03.03.2023	У-
Заклучение		07.05.2023	У-
Нормоконтролер	А.Н. Таймасова маг.техн.наук		

Научный руководитель У- Турсыбекова Г.С.

Задание принял к исполнению обучающийся Ажур Эскербек Ф.Б.

Дата «08» 06. 2023 г.

АНДАТПА

Уранды жерасты-ұңғымалық сілтісіздендіру үшін темірдің (БОЖ) бактериялық тотығуын анықтау жұмысы "Ирколь" кенішінде, ЖШС "Семизбай-У" жүргізілді. Ирколь кен орнында уран өндіру жерасты-ұңғымалы шаймалау әдісімен жүргізіледі. Уранды кендерден жерасты-ұңғымалы шаймалау үшін жер бетінен ұңғымаларды бұрғылау және айдау әдістері қолданылады. Жер астынан айдалғаннан кейін ерітінді тікелей өндірістік кешенге түседі. Одан дайын өнім сорбциялық концентрация, тұндыру және сүзу тізбегі арқылы өндіріледі. Уранның ион алмасу процесі, ион алмасу шайырларының сілтіленгеннен кейін ерітінділер мен целлюлозалардан уранды селективті және сандық түрде сіңіру қабілетіне негізделген. Темірдің бактериялық тотығу технологиясы-сілтілеу ерітінділерінің тотығу-тотықсыздану потенциалын (ТПП) арттыру және белсендірілген сілтілеу ерітіндісіндегі темірдің үш валентті құрамын арттыру үшін ілеспе жабдықтары бар биореакторларда темір тотықтырғыш бактерияларды қолдануға негізделген технология.

Негізгі сөздер. уран, темірдің бактериялық тотығуы, биореактор, биомасса, биотасымалдаушы, тотығу-тотықсыздану потенциалы, зерттеу, сілтілеу ерітіндісі, бактериялар.

АННОТАЦИЯ

Определение бактериального окисления железа (БОЖ) для подземно-скважинного выщелачивания урана в руднике «Ирколь» ТОО «Семизбай-У».

В месторождений добыча урана проводится способом подземно-скважинного выщелачивания. Для подземного скважинного выщелачивания урана из руд, применяют системы откачных-закачных скважин, пробуренных с поверхности. После выкачивания из под земли раствор поступает непосредственно на производственный комплекс. Из него через цепочку сорбционного концентрирования, осаждения и фильтрации производят готовый продукт. Процесс ионообменного извлечения урана основан на способности ионообменных смол селективно и количественно поглощать уран из растворов и пульп после выщелачивания. Технология бактериального окисления железа (БОЖ) для ПСВ урана – технология, основанная на применении железooksисляющих бактерий в биореакторах с сопутствующим оборудованием для повышения окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) выщелачивающих растворов и повышения содержания трехвалентного железа в активированном выщелачивающем растворе.

Ключевые слова. уран, бактериальное окисление железа, биореактор, биомасса, бионоситель, окислительно-восстановительный потенциал, исследования, выщелачивающий раствор, бактерии.

ABSTRACT

Determination of bacterial oxidation of iron (BOI) for underground borehole leaching of uranium in the mine "Irkol", LLP "Semizbay-U".

In the fields, uranium mining is carried out by the method of underground well leaching. For underground borehole leaching of uranium from ores, systems of pumping-injection wells drilled from the surface are used. After pumping out of the ground, the solution goes directly to the production complex. The finished product is produced from it through a chain of sorption concentration, precipitation and filtration. The process of ion-exchange extraction of uranium is based on the ability of ion-exchange resins to selectively and quantitatively absorb uranium from solutions and pulps after leaching. The technology of bacterial oxidation of iron (BOI) for underground borehole leaching uranium is a technology based on the use of iron-oxidizing

bacteria in bioreactors with associated equipment to increase the redox potential (ORP) of leaching solutions and increase the content of trivalent iron in activated leaching solution.

Key words: uranium, bacterial oxidation of iron, bioreactor, biomass, biological carrier, redox potential, research, leaching solution, bacteria.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1 Аналитический обзор	11
1.1 Общие сведения о месторождениях урана	11
1.2 Добыча урана способом подземно-скважинного выщелачивания	12
2 Бактериальное окисление железа	15
2.1 Общие сведения о бактериальном окислении железа	15
2.2 Механизмы биокисления сульфидных минералов	16
3 Физико-химическая лаборатория рудника «Ирколь», ТОО «Семизбай-У»	23
3.1 Определение свободной кислотности раствора	23
3.2 Способы определения массовой концентрации двух и трехвалентного железа комплексонометрическим методом	26
3.3 Определение pH среды	28
3.4 Определение массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом	29
4 Бактериальное окисление железа в ПСВ урана	32
4.1 Трехвалентное железо полученное биологическим путем	34
5 Исследование роста <i>A.FERROOXIDANS</i> и интенсификация процесса окисления железа	36
5.1 Материалы и методы исследований	37
5.2 Восстановление биомассы и адаптации бактерий в установках БОЖ	38
5.3 Объекты исследований	41
5.4 Проведение исследований на блоке с добавлением серной кислоты	42
5.5 Проведение исследований на блоке с добавлением БОЖ	44
5.6 Анализ данных работы БОЖ	44
5.7 Анализ данных на период проведения испытаний с добавлением серной кислоты	48
5.8 Анализ исследований	51
6 Технико-экономический расчет проведенных испытаний и рекомендации по использованию технологии БОЖ	52
7 Радиационная безопасность при ПСВ урана и переработке продуктивных растворов	53
Заключение	54
Термины и определение	55
Список использованной литературы	58
Приложения А	60

ВВЕДЕНИЕ

Уран – самый эффективный ископаемый энергоноситель планеты. 1 килограмм урана с изотопным обогащением до 4%, что используется в ядерном топливе, при полном выгорании выделяет энергию, эквивалентную сжиганию примерно 100 тонн высококачественного каменного угля. Дефицит сырья в настоящее время и на ближайшую перспективу покрывается складскими запасами и вторичными ресурсами. Поэтому в сложившейся ситуации важнейшей задачей геологической отрасли является выявление крупных урановорудных объектов с приемлемыми параметрами руд, экономически заслуживающих создания новых горнодобывающих предприятий.

Обоснование необходимости проведения НИР. Геотехнологическая схема добычи урана из месторождений осадочного типа различными скважинными системами включает следующие взаимосвязанные технологические процессы:

1) Собственно сернокислотное выщелачивание урана из рудных тел на месте их залегания с получением продуктивных урансодержащих растворов;

2) Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов ионитами с получением насыщенного уранового ионита и обедненных по урану возвратных растворов (маточников сорбции), возвращаемых в цикл подземного выщелачивания после доукрепления серной кислотой;

3) Регенерация насыщенного ионита с получением товарного уранового концентрата и регенерированного ионита в исходной солевой форме, возвращаемого на сорбцию урана из продуктивных растворов.

Для подземного скважинного выщелачивания урана из руд, залегающих в рыхлых осадочных обводненных отложениях с горизонтальным или слабонаклонным залеганием пластов в продуктивном горизонте, применяют различные системы откачных-закачных скважин, пробуренных с поверхности.

Растворы из общего магистрального трубопровода поступают в технологический узел закисления, где доукрепляются до заданной концентрации подаваемой насосом из расходной емкости концентрированной серной кислоты. Далее выщелачивающие растворы подаются в схему обвязки блока.

Продуктивные растворы из откачных скважин выдаются на поверхность погружными насосами или эрлифтами и поступают в блочный коллектор продуктивных растворов, по которому транспортируются в отстойник продуктивных растворов блока. Осветленные растворы из отстойника насосами подаются в общий коллектор продуктивных растворов для транспортировки растворов на перерабатывающую установку.

Обработку блока осуществляют при выполнении следующих требований: • соблюдение баланса откачки-закачки растворов по блоку, рядам и ячейкам скважин; суммарные расходы ПР и ВР должны быть

одинаковыми; • закачивание в скважины только осветленных, то есть очищенных от механических примесей растворов; предельно допустимая концентрация механических примесей в ВР составляет 50 мг/л; • подача на подкисление ВР кислоты, очищенной от механических примесей; • при ремонтно-восстановительных работах в скважинах откачиваемые растворы направляются в специальную емкость для отделения механических примесей, после чего осветленные растворы подаются в общий коллектор ПР.

Отработка эксплуатационного блока подразделяется на три периода: а) подготовка блока к добыче; б) отработка; в) отключение (погашение) блока или участка с выводом из цикла ПСВ с последующей ликвидацией скважин блока согласно инструкции «о порядке производства консервации и ликвидационного тампонажа в скважинах различного назначения на объекте ТОО «Семизбай-У» месторождения «Ирколь».

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. В процессе проведения комплекса научно-исследовательских работ метрологическое обеспечение определялось наличием физико-химической лаборатории, использующей в работе сертифицированные методики; лаборатории физических методов анализа; метрологические измерения выполнялись на контрольно-измерительных приборах, поверенных в соответствии с нормативными документами.

Актуальность работы. В пересчете на моли для окисления 112 грамм двухвалентного железа требуется соответственно 98 грамм серной кислоты. То есть, для окисления 2,7 г/л двухвалентного железа требуется соответственно 2,3 г/л ($= 2,7 / 112 * 98$) серной кислоты. Содержание серной кислоты в ВР составляет в среднем 3,5 г/л. Если реакция пройдет полностью, то в растворе практически не останется серной кислоты (1,2 г/л).

Таким образом, чем больше двухвалентного железа переходит в трехвалентное, тем выше повышается ОВП раствора, тем не менее содержание серной кислоты уменьшается. В этой связи требуется добавление «дополнительной» серной кислоты для обеспечения проведения бактериального окисления железа. Аналогичная ситуация имеет место при окислении двухвалентного железа химическими окислителями. Для подземного скважинного выщелачивания используется обычно растворы серной кислоты (выщелачивающий раствор - ВР). Водородный потенциал - рН составляет обычно 1-2.

Научная новизна заключается в том, что содержание серной кислоты варьируется в зависимости стадии ПСВ урана от 1-3 г/л на стадии пассивного выщелачивания до 20-25 г/л на стадии закисления блока). При этом ОВП ВР составляет до 350 мВ. Для эффективного окисления урана, железа и других металлов находящихся в составе минералов необходимо более высокий ОВП (окислительно-восстановительный потенциал). Установлено, что повышенное содержание трехвалентного железа в ВР приводит к росту ОВП ВР, что положительно сказывается на содержании

урана в продуктивных растворах. С этой целью используются различные окислители. Однако окислители - химические реагенты является дорогостоящим и требуется постоянный расход его в течение всего года. При этом стоимость химических окислителей более чем в 10-20 раз выше стоимости серной кислоты. Ранее в отчетах отмечалось, что в условиях рудника Семизбай требуется до 4000 тонн химических окислителей в случае окисления всего объема ВР находящихся в годовом их кругообороте. При этом резко увеличивается содержание трехвалентного железа в растворе и повышается ОВП раствора. .

Цели и задачи работы. Целью исследований проекта является, достичь повышения ОВП на 15% и содержания урана в ПР на блоке 62 за счет применения технологии БОЖ. Изучить влияние технологии БОЖ при кислотности 10 г/л (в целях промывки и активации иммобилизаторов) и 2-6 г/л на блоке 62 (на стадии довыщелачивания) и выдача рекомендации применения данной технологии на этапе довыщелачивания.

В задачи исследований входят:

- 1 Повышения содержания трехвалентного железа в активированном выщелачивающем растворе;
- 2 Бактериальное окисление железа в подземно-скважинного выщелачивание урана;
- 3 Восстановления биомассы и адаптация бактерий установок бактериальное окисление железа;
- 4 Проведение исследований с добавлением серной кислоты;
- 5 Анализ данных на период проведения испытаний с добавлением серной кислоты;
- 6 Анализ данных продуктивных растворов на блоке; .
- 7 Повышение содержания урана в ПР на блоке.

1 Аналитический обзор

1.1 Общие сведения о месторождениях урана

Урана в Казахстане много - 14 процентов мировых запасов. Металл добывают методом подземного скважинного выщелачивания. Эксперты утверждают, что это экологически безопасный и самый низкзатратный способ добычи. Его используют почти на всех месторождениях страны. Казахстан поставляет уран в Китай, Южную и Восточную Азию, Европу, Северную и Южную Америку. Так мы и стали лидерами в мире. К 2011 году Казахстан считался крупнейшим производителем урана в мире. Разведка урана в Казахстане началась в 1943 году. Позже, в 1970 году, добыча началась с положительными результатами, что привело к дальнейшим исследованиям. Некоторые подземные рудники 1950-х годов остались, но близки к истощению. В последние полвека Казахстан был основным источником урана для мировых ядерных программ. За десятилетие с 2001 по 2011 год добыча урана в Казахстане увеличилась на 17 428 тонн. На долю Казахстана приходится 15% мирового урана, а в 2011 году на долю Казахстана приходилось 35% мировой добычи. В стране 17 урановых рудников, однако максимальная добыча ограничена 20 000 тонн в год. В настоящее время 50 месторождений расположены в шести провинциях. Ответственность за разведку урана ложится на две дочерние организации Министерства геологии, «Степгеология» в северном Казахстане и «Волковгеология» в южной части страны. Несмотря на отсутствие государственной электросети, в северных районах Казахстана электричество поступает из России, а на юге - из Узбекистана и Кыргызстана.

Второе место по запасам урана принадлежит Казахстану. В стране находится 11,81% мировых запасов топлива, что равняется 629 тыс. тонн урана. В Казахстане 16 разработанных месторождений, где добывают ценный ресурс. В Чусарайской и Сырдарьинской урановых провинциях расположены крупнейшие месторождения Южный Инкай, Ирколь, Харасан, Западный Мынкудук и Буденовское.

Рудник «Ирколь» ТОО «Семизбай-У»

Историческая справка ТОО «Семизбай-У» основано в декабре 2006 г. в рамках программы «15 тыс. т к 2010 г.», разработанной АО НАК «Казатомпром». Участвует в выполнении плана мероприятий государственной программы развития урановой промышленности Республики Казахстан на 2004–2015 гг., утвержденного постановлением Правительства РК №78 от 23.01.2004 г.

Главной целью создания ТОО «Семизбай-У» является реализация проектов разработки урановых месторождений Семизбай, расположенного в районе Биржан сал Акмолинской области, и Ирколь в Шиелийском районе Кызылординской области.

Участниками ТОО «Семизбай-У» с декабря 2008 г. являются: АО НАК «Казатомпром» – 51 % и BeijingSino-KazUraniumResourcesInvestment Company Limited (КНР) – 49 %. Запасы месторождения Ирколь рассматривались и утверждались: 16 - протокол № 10142 от 11.03.1987 г. Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых Республики Казахстан об утверждении запасов месторождения Ирколь; - экспертное заключение от 04.01.2005 г. Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых Республики Казахстан. Ресурсная база предприятия состоит из запасов категорий В, С1 и С2.

По запасам урана месторождение Ирколь является крупным. Запасы месторождения утверждены протоколом ГКЗ СССР № 10142 от 11.07.1987 г. в количестве: 29541 т со средним содержанием урана 0,0422 %, в том числе: - по категории В – 2145 т со средним содержанием 0,0541 %; - по категории С1 - 14643 т. со средним содержанием 0,0410 %; - по категории С2 - 12 753 т со средним содержанием 0,0420 %. Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых Республики Казахстан подтвердила, что на государственном балансе по состоянию на 01.01.2004 г. по месторождению Ирколь числятся запасы в вышеуказанном количестве (экспертное заключение № 200 от 04.01.2005 г).

Месторождение (рудник) Ирколь расположено на территории Шиелийского района Кызылординской области Республики Казахстан. В настоящем проекте рассмотрено сооружение скважин на территории залежей 1, 2 и 3, расположенных на правом берегу реки Сырдарья.

Среднее содержание урана в рудах 0,042 %.

Проектная мощность рудника – 750 тонн в год.

1.2 Добыча урана способом подземно-скважинного выщелачивания и технология урана по получению готового продукта

Территорию месторождений можно условно поделить на две части: это полигон, где расположены скважины, и производственный комплекс, где из полученного с полигона раствора извлекают уран в виде готового продукта – жёлтого кека.

Глубина погружения труб на Ирколе – более 300 метров. На бурение одной скважины уходит в среднем 15 дней. После выкачивания из-под земли раствор поступает непосредственно на производственный комплекс. Из него через цепочку сорбционного концентрирования, осаждения и фильтрации производят готовый продукт – жёлтый кек.

Геотехнологическая схема добычи урана из месторождений осадочного типа различными скважинными системами включает следующие взаимосвязанные технологические процессы:

1 Собственно сернокислотное выщелачивание урана из рудных тел на месте их залегания с получением продуктивных урансодержащих растворов;

2 Сорбционное извлечение урана из продуктивных растворов ионитами с получением насыщенного уранового ионита и обедненных по урану возвратных растворов (маточников сорбции), возвращаемых в цикл подземного выщелачивания после доукрепления серной кислотой;

3 Регенерация насыщенного ионита с получением товарного уранового концентрата и регенерированного ионита в исходной солевой форме, возвращаемого на сорбцию урана из продуктивных растворов.

Для подземного скважинного выщелачивания урана из руд, залегающих в рыхлых осадочных обводненных отложениях с горизонтальным или слабонаклонным залеганием пластов в продуктивном горизонте, применяют различные системы откачных-закачных скважин, пробуренных с поверхности.

Растворы из общего магистрального трубопровода поступают в технологический узел закисления, где доукрепляются до заданной концентрации подаваемой насосом из расходной емкости концентрированной серной кислоты. Далее выщелачивающие растворы подаются в схему обвязки блока.

Продуктивные растворы из откачных скважин выдаются на поверхность погружными насосами или эрлифтами и поступают в блочный коллектор продуктивных растворов, по которому транспортируются в отстойник продуктивных растворов блока. Осветленные растворы из отстойника насосами подаются в общий коллектор продуктивных растворов для транспортировки растворов на перерабатывающую установку.

Обработку блока осуществляют при выполнении следующих требований: соблюдение баланса откачки-закачки растворов по блоку, рядам и ячейкам скважин; суммарные расходы ПР и ВР должны быть одинаковыми; закачивание в скважины только осветленных, то есть очищенных от механических примесей растворов; предельно допустимая концентрация механических примесей в ВР составляет 50 мг/л; подача на подкисление ВР кислоты, очищенной от механических примесей; при ремонтно-восстановительных работах в скважинах откачиваемые растворы направляются в специальную емкость для отделения механических примесей, после чего осветленные растворы подаются в общий коллектор ПР. Обработка эксплуатационного блока подразделяется на три периода: 1) подготовка блока к добыче; 2) отработка; 3) отключение (погашение) блока или участка с выводом из цикла ПСВ с последующей ликвидацией скважин блока согласно инструкции «о порядке производства консервации и ликвидационного тампонажа в скважинах различного назначения на объекте ТОО «Семизбай-У» месторождения «Ирколь».

2 Бактериальное окисление железа

2.1 Общие сведения о бактериальном окислении железа

Биогеотехнология металлов – это процесс извлечения металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов вод воздействием микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности при нормальном давлении и физиологической температуре (от 5 до 90°C).

Бактериальное выщелачивание - известный процесс и применяется для извлечения различных видов металлов, золота, медь и другие. Применение биологических методов интенсифицирует процессы добычи минерального сырья, снижает себестоимость и исключает применение экологически эффективно, снижает применение дорогостоящих реагентов. Свыше 20 предприятий в мире используют бактериальное выщелачивание различных видов руд.

Процесс бактериального выщелачивания применяют для получения меди и золота. Этот метод применяется и для интенсификации процесса выщелачивания урана. На основании многочисленных исследований установлено, что бактериальное выщелачивание является перспективным процессом для внедрения в горнодобывающую промышленность.

В Казахстане проведены предварительные исследования и производится в 2021 году подготовка медьсодержащей руды для обработки методом кучного бактериального выщелачивания на сернокислых растворах в объеме 18 млн тонн, с ежегодным наращиванием дополнительно 18 млн тонн. Объем кучного бактериального выщелачивания меди планируется довести до 90 млн тонн ежегодно. Окисленные руды частично содержат сульфидную часть и применение бактериального выщелачивания позволит повысить извлечение меди из окисленных медных руд.

Для бактериального окисления железа используются железоокисляющие бактерии. Они окисляют сульфиды и другие минералы, что приводит к растворению металлов. Гидрометаллургический метод окисления проходит в низкотемпературном режиме, при этом отсутствуют высокотемпературные выбросы характерные при обжиге (окислительный обжиг). Выделены и описаны другие микроорганизмы, участвующие в процессах окисления сульфидных минералов.

Бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* очень широко распространены в природе, они встречаются там, где идут процессы окисления железа или минералов. Широко известны *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *T. acidophilus* и другие, который также относятся к классу железоокисляющих бактерий. Для всех этих микроорганизмов процессы окисления неорганических субстратов являются источником энергии. Железо и сульфид окисляются микроорганизмами с образованием трехвалентного железа и серной кислоты, и эти химические вещества превращают нерастворимые сульфиды металлов, таких как медь,

никель и цинк, в растворимые сульфаты металлов, которые можно легко извлечь из раствора.

2.2 Механизмы биоокисления сульфидных минералов

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).

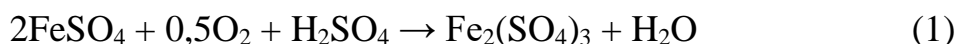
Этот процесс, основанный на химической активности микроорганизмов, экономически оправдан по отношению к бедным, забалансовым рудам и отвалам уранового производства, т. е. в случаях, когда неприменим стандартный процесс.

С точки зрения химии эти организмы для получения энергии используют разницу редокс-потенциалов^[1] 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).

Тионовые (*Thiobacillus*) бактерии, способные окислять железо (II) (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. ferrooxidans*), впервые были идентифицированы в кислых водах угольных шахт. 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 железобактерий 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*) и *Thiobacillus caldus* (*T. caldus*).

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

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 тепло¹.

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

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.

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.

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.

Бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans* устойчивы по отношению к воздействию ионов таких металлов, как хром, медь, цинк, никель, 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*.

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

¹ Так как окисление сульфидов является экзотермичным, в промышленных условиях реакторы охлаждают.

горячих источников и работающие при температурах 30-40 °С, оказались наиболее пригодными при исследованиях и промышленном использовании.

В этой температурной зоне наиболее важными микроорганизмами, пригодными для выщелачивания урана из хвостовых отвалов, являются грамм-отрицательные бактерии: сероокисляющие *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* и железоокисляющие *Leptospirillum ferrooxidans* и *Leptospirillum ferriphilum*.

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

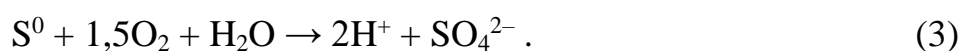
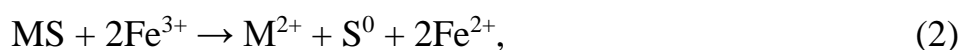
Отвалы горно-обогажительного производства с низким содержанием серы и высоким – хлоридов, имеющие исходное значение рН = 9, являются средой для функционирования бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, эти же бактерии активны в дренажных растворах при рН = 7,2.

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.

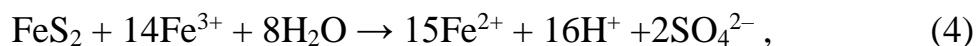
Показано, что в условиях австралийских месторождений при кучном бактериальном выщелачивании использование принудительного аэрирования (расход воздуха 8 т/т твердого, степень утилизации кислорода 25 %) существенно снижает время выщелачивания.

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).

Недостаток диоксида углерода останавливает рост автотрофных бактерий и может резко снизить скорость и полноту их взаимодействия с сульфидными минералами. Реакциями, в общем виде характеризующими процесс биоокисления сульфидного минерала являются:



Взаимодействие бактерий с пиритом соответствует реакциям:



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

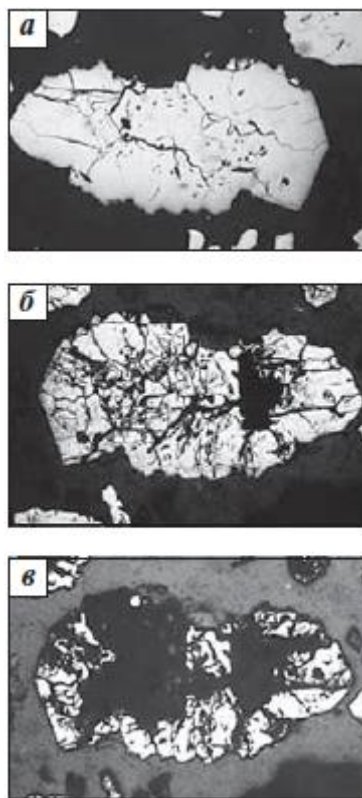


Рисунок 1 - Серия микрофотографий, иллюстрирующих стадии последовательного биоразложения пирита: *а* — исходное зерно; *б* — промежуточная стадия, характерная окислением в зоне природных микротрещин; *в* — стадия почти полного окисления

Имеется два альтернативных механизма окисления сульфидов – прямой и непрямой (рисунок 2)².

Первый механизм (рисунок 2, *а*) 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 (рисунок 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.

² Возможен и «кооперативный» вариант, когда часть бактерий находится у поверхности сульфида (в ВПВ-слое), а другая – в виде суспензии в растворе, где жизнедеятельность бактерий поддерживается переносчиками энергии (веществами, образовавшимися при биоокислении).

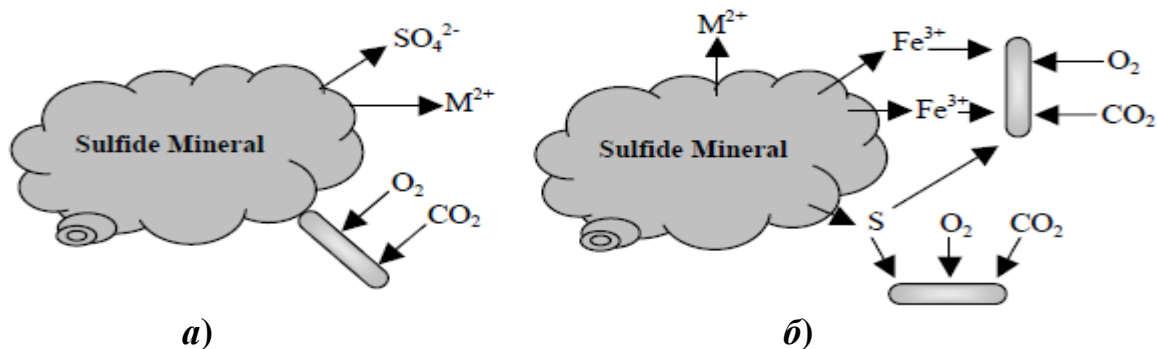
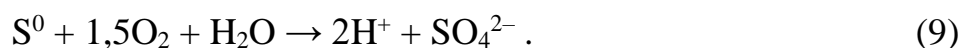
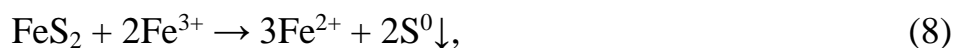
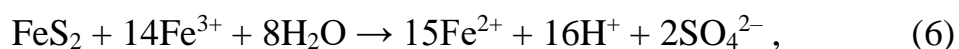
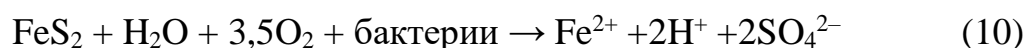


Рисунок 2 - Прямой (а) и непрямой (б) механизмы бактериального окисления пирита

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:



Было установлено, что бактерии участвуют в реализации реакции (3), а также являются ее катализатором, увеличивая скорости окисления пирита по сравнению с чисто химическим взаимодействием. 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 Fe³⁺, основной составляющей органической части этих комплексов является глюкуроновая кислота, СНО-(СНОН)₄-СООН. Комплексы определяют суммарный положительный заряд клетки (на три положительных заряда приходится два отрицательных) и создают возможность ее электростатического прикрепления к отрицательно заряженной поверхности пирита. 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 рисунке 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 рисунке 3, б приведено АСМ-изображение, иллюстрирующее тот факт, что адгезия клетки к поверхности сульфида является специфической с отчетливой привязкой к неровностям зон дислокаций.

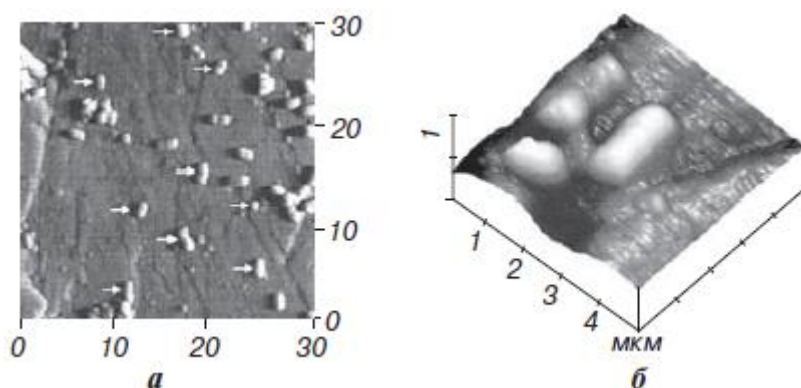


Рисунок 3 - АСМ-изображения клеток *T. ferrooxidans* на поверхности пирита: а — клетки, «разбросанные» по поверхности (некоторые отмечены стрелками); б — клетки, избирательно закрепляющиеся в площади дислокаций

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: 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:



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.

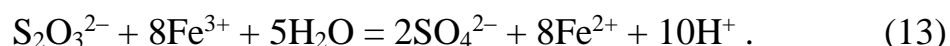
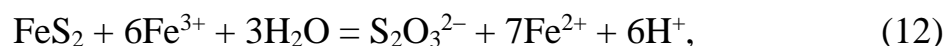
Эти механизмы реализуются при массообмене между сульфидами и железоокисляющими бактериями, в результате их совместного воздействия происходит разрушение минерала и рециркуляция ионов H^+ , Fe^{3+} и Y^+ (за счет бактериального метаболизма).

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.

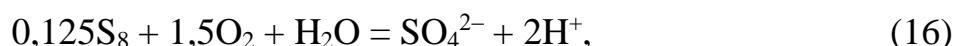
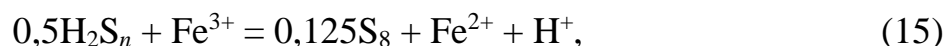
Межфазная активность сульфидов при биоокислении может определяться несколькими факторами: значением электрохимического потенциала поверхности, характеристиками их электронного и энергетического состояния, величиной энергии связи и особенностями электронообменных свойств. Поэтому электрохимическое поведение 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. 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 % полиотионатов, в составе продуктов биоокисления халькопирита содержится свыше 90 % элементной серы (в виде полимера). Так как ключевыми промежуточными соединениями при биоокислении этих минералов являются тиосульфат- и полисульфид-ионы, эти термины характеризуют различные механизмы взаимодействия.

При тиосульфатном механизме:



При полисульфидном механизме:



Таким образом, 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 околонейтральных 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.

3 Физико-химическая лаборатория рудника «Ирколь», ТОО «Семизбай-У»

Физико-химическая лаборатория является структурным подразделением рудника «Ирколь».

ФХЛ имеет следующие задачи:

- проведение физико-химических испытаний продукции, с целью обеспечения лабораторного контроля соответствия качества сырья, материалов, полуфабрикатов и готовой продукции (ГП) в пределах области аттестации;

- выдача результатов в виде отчета, заверенного печатью и подписью начальника лаборатории. Заполнение электронных таблиц с внесением данных по добывающему и перерабатывающему комплексу.

Химические анализы выполняют при следующих условиях:

- температуре окружающего воздуха (20 ± 5)⁰С:

- относительной влажности (65 ± 15)% :

- атмосферном давлении от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.)

3.1 Определение свободной кислотности раствора

Свободную кислотность растворов технологических урансодержащих определяют объемным методом, основанным на кислотно-основном титровании раствора пробы в присутствии смешанного индикатора, с визуальной регистрацией конечной точки титрования перехода окраски раствора от сине-фиолетовой в зеленую.

Результат измерений свободной кислотности представляют в пересчете на массовую концентрацию серной кислоты.

Аликвоту пробы 1 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ воды,



Рисунок 4 - Коническая колба

Две капли смешанного индикатора и титруют раствором калия гидроокиси ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) до перехода окраски раствора от сине -фиолетовой к зеленой.



Рисунок 5 – Индикатор и раствор калий гидрооксида

Вычисление и оформление результатов измерений

Свободную кислотность раствора, выраженную в единицах массовой концентрации серной кислоты X , г/дм^3 , вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 * T * 1000}{V} \quad (17)$$

где V_1 – объем раствора калия гидроокиси , израсходованный на первое титрование, см^3 ;

V_2 – объем раствора калия гидроокиси , израсходованный на второе титрование

V – аликвота анализируемой пробы, см^3 ;

T – титр раствора калия гидроокиси, г/см^3

Результаты выполнения химического анализа по определению свободной кислотности:

где объемы раствора калия гидроокиси, израсходованных на титрование составляют

$$V_1 = 2,64 \text{ см}^3$$

$$V_2 = 2,62 \text{ см}^3$$

1) Определяем массовую концентрацию урана X_1 , г/дм^3 ,

$$X_1 = \frac{2,64 * 0,0049 * 1000}{1} = 12,94 \quad (18)$$

2) Определяем массовую концентрацию урана X_2 , г/дм^3

$$X_2 = \frac{2,62 \cdot 0,0049 \cdot 1000}{1} = 12,84 \quad (19)$$

3) Определяем общую средю

$$\frac{X_1 + X_2}{2} = \frac{12,94 + 12,84}{2} = 12,89 \quad (20)$$

3.2 Способы определения массовой концентрации двух и трехвалентного железа комплексонометрическим методом

Метод измерений. Метод основан на образовании трехвалентным железом с сульфосалициловой кислотой, окрашенного в малиновый цвет комплекса и разрушении этого комплекса при прибавлении Трилона Б с образованием более прочного комплекса железа (III) с Трилоном Б, окрашенного в желтый цвет. При этом эквивалентная точка характеризуется переходом окраски раствора из малиновой в желтую. Находящееся в растворе двухвалентное железо окисляют до трехвалентного состояния аммонием надсерноокислым (персульфат аммония). Мешают определению цирконий, торий, висмут, индий, талий, скандий, ртуть.

Необходимые растворы к выполнению измерений

- 1 Кислота серная, раствор разбавленный в соотношении 1:9
- 2 Кислота соляная, раствор разбавленный в соотношении 1:2
- 3 Водный аммиак, раствор разбавленный в соотношении 1:10
- 4 Кислота сульфосалициловая, раствор с массовой долей 20 %.
- 5 Серебро азотнокислое, раствор с массовой долей 3 %.
- 6 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N¹,N¹ - тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б), Раствор с молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Выполнение измерений;

Для получения результата измерений выполняют два параллельных определения. Аликвоту анализируемой пробы объемом (5-10) см³, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³., нейтрализуют в случае щелочной среды – раствором аммиака 1:10 до окисления осадка гидрата окиси, в случае щелочной среды – раствором соляной кислоты 1:2 рН=2 с проверкой по универсальной индикаторной бумаге. Затем добавляют горячей воды 50 см³, 2 см³ раствора сульфосалициловой кислоты массовой долей 10% и титруют раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³(V₁) до перехода малиновой окраски раствора в зеленую.



Рисунок 6 - Раствор аммония надсернокислый

В этот же раствор добавляют приблизительно 0,1 г аммония надсернокислового и перемешивают. Если окраска раствора стала малиновой, значит, в растворе присутствует железа (II) и титруют далее раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

(V₂) до исчезновения малиновой окраски. 4. вычисление и оформление результатов измерений

Массовую концентрацию железа трехвалентного ($X_{Fe^{3+}}$), г/дм³, вычисляют по формуле

$$X_{Fe^{3+}} = \frac{V_1 * T * 1000}{V_3} \quad (21)$$

Массовую концентрацию железа двухвалентного ($X_{Fe^{2+}}$), г/дм³ вычисляют по формуле

$$X_{Fe^{2+}} = \frac{V_2 * T * 1000}{V_3} \quad (22)$$

где V₁ – объем раствора Трилона Б, израсходованный на первое титрование, см³;

V₂ - объем раствора Трилона Б, израсходованный на второе титрование, см³;

V₃ – аликвотная часть анализируемой пробы, см³;

T – титр раствора Трилона Б, г/см³, рассчитывают по формуле:

$$T_{\text{трилонБ}} = \frac{M_{\text{трилонБ}} * \mathcal{E}_{Fe}}{1000}, \quad (23)$$

где M_{ТрилонБ} – молярная концентрация раствора Трилона Б, моль/дм³;

Э_{Fe} – молярный эквивалент железа, равный половине его молекулярного веса 27,9235 г.

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений (X), удовлетворяющих условию.

3.3 Определение pH среды на приборе pH-метр MettlerToledo

Подготовка к работе

- 1.1 Проверить заземление прибора.
- 1.2 Произвести осмотр – pH-метра, электродов, соединительных проводов, блока питания.
- 1.3 Включить прибор в сеть.
- 1.4 Прогреть прибор в течение 30 минут.
- 1.5 Проверить работоспособность прибора, точность показания по буферным растворам(1,65; 4,01, 6,86, 9,108).



Рисунок 7 - pH-метр MettlerToledo

Порядок работы

- 2.1 Проводить проверку и корректировку показаний по буферным растворам.
- 2.2 Промыть электроды дистиллированной водой.
- 2.3 Погружать электродную систему в раствор так, чтобы шарик стеклянного электрода был полностью в растворе.
- 2.4 Отчет показаний проводился по индикатору. Время установления показаний 3 минуты. В растворах слабой концентрации, а также при измерении pH в сильноокислых и сильнодействующих растворах при температуре близких к 0°C, время установления показаний до 10 минут.
- 2.5 Перед каждым измерением и по окончании работ вывели электроды из ячейки, промыли ячейку, стержень, электрод 3 раза дистиллированной водой.
- 2.6 По окончании работ с прибором, оставить электрода погруженным в дистиллированную воду.



Рисунок 8 - Буферные растворы

Результаты выполнения химического анализа по определению рН среды

- | | | | |
|---|--------------------------|---------|--------------------------|
| 1 | Буферный раствор ТУ 2642 | рН=1,67 | продолжительность 3 мин. |
| 2 | Буферный раствор ТУ 2642 | рН=4,01 | продолжительность 1 мин. |
| 3 | Буферный раствор ТУ 2642 | рН=6,87 | продолжительность 3 мин. |
| 4 | Буферный раствор ТУ 2642 | рН=9,18 | продолжительность 2 мин. |

3.4 Определение массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом

Метод измерений

Измерение массовой концентрации урана выполняется объемным методом, основанным на окислительно-восстановительных свойствах урана (IV) и урана (VI) и реакциях его восстановления и окисления:

- восстановление урана в фосфорнокислой среде до четырехвалентного состояния треххлористым титаном;
- избирательным окислением примесей натрием азотистокислым (уран при этом остается в четырехвалентном состоянии);
- последующем титровании урана (IV) аммонием ванадиевокислым.

Выполнение измерений

Для получения результата измерений выполняют два параллельных определения.

а) для получения результата измерений выполняют два параллельных определения, в качестве холостой пробы используют дистиллированную воду.

б) Аликвоту пробы, в зависимости от предполагаемого содержания урана, по Таблице 1 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ или 250 см³, добавляют;

- воду до общего объема 10 см³;
- 1-2 капли раствора карбамида по 1.5 перемешивают;
- 10 см³ раствора фосфорной кислоты по 1.3 перемешивают;
- по каплям титан треххлористый до появления ясной фиолетовой окраски, перемешивают.

Раствор охлаждают в холодильнике или под проточной водой, до температуры (10-15)⁰С, добавляют 3 см³ раствора натрия азотистокислого по 1.4, энергично перемешивают в течение 15-20 сек, добавляют 5 см³ раствора карбамида по 1.5, перемешивают до исчезновения пузырьков газа, добавляют 3-4 капли раствора наполовину окисленного ДФАСNa. Перемешивают и титруют до появления фиолетового окрашивания соответствующим раствором NH₄VO₃.

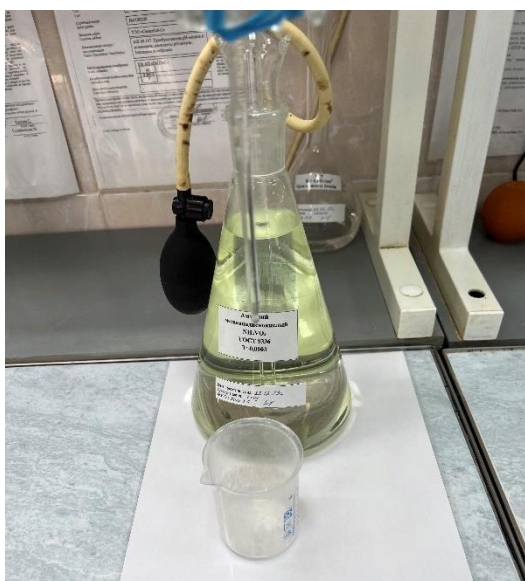


Рисунок 9 - Раствор NH₄VO₃

Вычисление и оформление результатов измерений

Массовую концентрацию урана X, г/дм³, в растворе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{T * (V_2 - V_1) * 1000}{A} \quad (24)$$

где V₁ – объем раствора NH₄VO₃ израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

V₂ – объем раствора NH₄VO₃ израсходованный на титрование урана, см³;

A – аликвота анализируемой пробы, см³;

T – титр раствора NH₄VO₃ по урану, г/см³, рассчитывают по формуле:

$$T_{NH_4VO_3} = \frac{M(NH_4VO_3) * \mathcal{E}_U}{1000} \quad (25)$$

где \mathcal{E}_U - молярная масса эквивалента урана в реакции его окисления, равна 119,0145 г/моль; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерения. Результаты выполнения химического анализа по определению массовой концентрации урана. Определяем массовую концентрацию урана $X_1, \text{г/дм}^3$

$$X_1 = \frac{0,001 * (4,6 - 0,04) * 1000}{10} = 0,046 \quad (26)$$

Определяем вторую массовую концентрацию урана $X_2, \text{г/дм}^3$

$$X_2 = \frac{0,001 * (4,4 - 0,04) * 1000}{10} = 0,044 \quad (27)$$

Определяем общую среднюю

$$\frac{X_1 + X_2}{2} = \frac{0,046 + 0,044}{2} = 0,045 \quad (28)$$

Конечный продукт - продуктивный раствор (ПР)

4 Бактериальное окисление железа в ПСВ урана

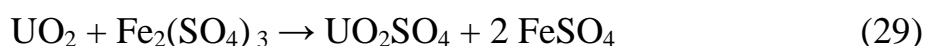
Для подземного скважинного выщелачивания используется обычно растворы серной кислоты (выщелачивающий раствор - ВР). Водородный потенциал - рН составляет обычно 1-2. Содержание серной кислоты варьируется в зависимости стадии ПСВ урана от 1-3 г/л на стадии пассивного выщелачивания до 20-25 г/л на стадии закисления блока). При этом ОВП ВР составляет до 350 мВ. Для эффективного окисления урана, железа и других металлов находящихся в составе минералов необходимо более высокий ОВП (окислительно-восстановительный потенциал). Установлено, что повышенное содержание трехвалентного железа в ВР приводит к росту ОВП ВР, что положительно сказывается на содержании урана в продуктивных растворах. С этой целью используются различные окислители. Однако окислители - химические реагенты является дорогостоящим и требуется постоянный расход его в течение всего года. При этом стоимость химических окислителей более чем в 10-20 раз выше стоимости серной кислоты. Ранее в отчетах отмечалось, что в условиях рудника Семизбай требуется до 4000 тонн химических окислителей в случае окисления всего объема ВР находящихся в годовом их кругообороте. 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.

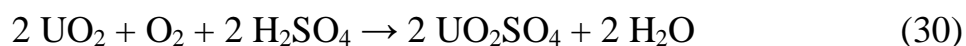
Бактериальное окисление железа (БОЖ) является одним из важных направлений повышения показателей ПСВ урана. Железоокисляющие бактерии позволяют окислять двухвалентное железа до трехвалентного. На этом механизме и основано использование БОЖ.

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

Химическая реакция процесса описан ниже



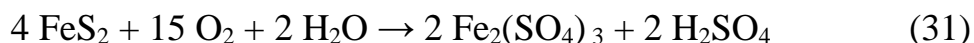
Следует отметить, что возможно также прямое окисление урана бактериями:



В ПР 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 (FeS₂) и других, сульфидом, который имеется в обрабатываемом рудном теле по геологическим данным с содержанием свыше 2%.

Общий химическая реакция 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 размножение бактерий и текущее обеспечение их роста. Нет необходимости постоянной подачи химических реагентов, кроме подачи воздуха из окружающей среды в биореакторы.

Таблица 2 - Сравнение использования БОЖ и серной кислоты

	БОЖ	Подача серной кислоты
Подача реагентов	Возможна только подпитка питания (минимально)	Серная кислота
Оборудование	Биореактор	Через ТУЗ
Затраты на реагенты	Подача воздуха из атмосферы компрессором	Подается на стадии закисления и активного выщелачивании, на стадии доработки остаточная кислота
Затраты в течение 25 лет эксплуатации	Единовременные затраты на оборудование, эксплуатационные затраты	Затраты на подачу кислоты

В результате проведенных лабораторных исследований до начала работ на базе собственной лаборатории в рамках других научно-исследовательских работ была показана высокая кинетика процесса окисления железа до 20 г/л/час и выше при оптимальных температурах. При температуре около 8⁰С активность бактерий снижается в 2-3 раза, то есть может превышать 5-10 г/л/час. При температуре ВР около 10-14⁰С БОЖ в условиях рудника «Семизбай» представляется достаточно эффективным.

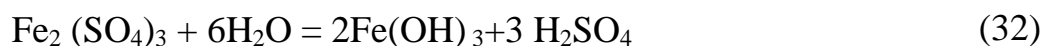
Непосредственно на ВР были показаны рост бактерий и их эффективность окисления железа. Биореакторы были установлены в ЦППР и в течение года получены данные зависимости ОВП раствора от содержания

трехвалентного железа в растворе. При этом установлено, что трехвалентное железо - полученное биологическим путем на 20 % более эффективно, чем трехвалентное железо - полученное химическим путем (например, при использовании химических окислителей). Этот факт был установлен при проведении лабораторных исследований. Более высокая активность биологического железа объясняется образованием комплекса состоящего из атома трехвалентного железа и двух прикрепленных к нему аминных групп.

4.1 Трехвалентное железо полученное биологическим путем

Современные исследования БОЖ показывает, что в процессе окисления образуется трехвалентное железо - снабженное двумя аминными группами. Активность такого биоагента (железо с аминными группами) выше обычного трехвалентного железа на 20%. Трехвалентное железо, полученное в результате биоокисления меньше выпадает в осадок при pH до 3,5 в отличие от трехвалентного железа, полученного химическим путем. Железо, полученное биологическим путем не выпадает в осадок при повышении температуры до 80⁰С. Этот эффект особенно актуален, так как выпавшие в осадок гидроокислы железа образует ярозиты и покрывают корочкой минералы, ограничивая доступ выщелачивающих растворов, к урану в том числе.

Образование осадка гидроокислов железа:



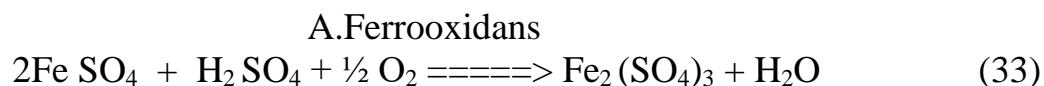
Образование гидроокислов железа является одним из факторов, который может вызывать коагуляцию в рудоносном слое. Железо, полученное биологическим путем менее склонно к выпадению в осадок, что является еще одним аргументом в пользу бактериального окисления железа.

Особенности процесса БОЖ.

Полученные продукты реакции при БОЖ находятся в растворах, вредные побочные продукты отсутствуют, процесс не зависит от масштабов. Поддержание процесса в эффективном состоянии требует соблюдения технологических условий проведения процесса. Необходимо поддержание активной биомассы в биореакторах. Эффект достигается за счет иммобилизации бактерий на твердом носителе, что создает возможность разработки проточного для получения трехвалентного железа.

При проведении первого и второго этапа «Опытно-промышленного внедрения метода бактериального окисления железа в растворах на месторождении «Семизбай». Были получены результаты, подтверждающие влияние бактериального окисления железа на содержание урана в ПР на 10-20 %. При этом ОВП ВР возросло до 430мВ. Исследования проводили в проточном режиме на блоке.

Уравнение описывающее бактериальное окисление двухвалентного железа:



В соответствии с данным уравнением для окисления двух молекул двухвалентного сульфата железа требуется одна молекула серной кислоты.

В пересчете на моли для окисления 112 грамм двухвалентного железа требуется соответственно 98 грамм серной кислоты. То есть, для окисления 2,7 г/л двухвалентного железа требуется соответственно 2,3 г/л ($= 2,7 / 112 * 98$) серной кислоты. Содержание серной кислоты в ВР составляет в среднем 3,5 г/л. Если реакция пройдет полностью, то в растворе практически не останется серной кислоты (1,2 г/л).

Таким образом, чем больше двухвалентного железа переходит в трехвалентное, тем выше повышается ОВП раствора, тем не менее содержание серной кислоты уменьшается. В этой связи требуется добавление «дополнительной» серной кислоты для обеспечения проведения бактериального окисления железа. Аналогичная ситуация имеет место при окислении двухвалентного железа химическими окислителями.

5 Исследование роста *A.FERROOXIDANS* и интенсификация процесса окисления железа

Для оптимизации процесса бактериального выщелачивания, необходимо создание математической модели процесса. Выщелачивание металлов из руд представляет процессы химической и биологической природы и физическими процессами диффузии. Нами рассмотрены теории роста и развития микроорганизмов и построения на ее основе математической модели процесса окисления с участием микроорганизмов.

В основе математического моделирования лежит уравнение Ж.Моно, где установлен гиперболический характер зависимости удельной скорости микроорганизмов $T. Ferrooxidans$ от концентрации субстрата:

$$u(S) = dx / dt = u_s * S / (K_s + S)$$

где $u(S)$ - удельная скорость роста микроорганизмов
 x – концентрация биомассы в хемеостате
 u_m – максимальная удельная скорость микроорганизма достигаемая при бесконечно большой концентрации лимитирующего субстрата
 t – время
 S – концентрация лимитирующего субстрата (или концентрация доступной поверхности в модели)
 K_s - Константа насыщения характеризующая сродство к субстрату, равна концентрации субстрата при которой $u = 1/2 u_m$

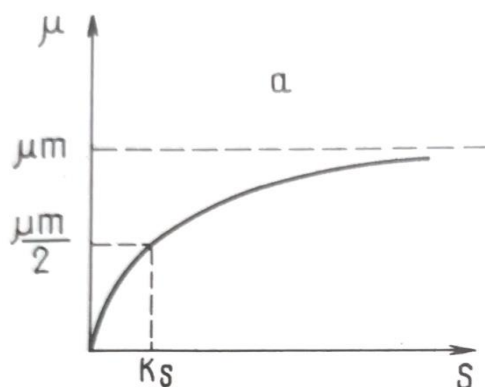


Рисунок 10 - Зависимость удельной скорости роста от концентрации лимитирующего субстрата в модели МОНО

Теоретически, кривая роста полученная из модели Моно имеет фазу экспоненциального роста, фазу замедления роста и стационарную фазу (рисунок 11)

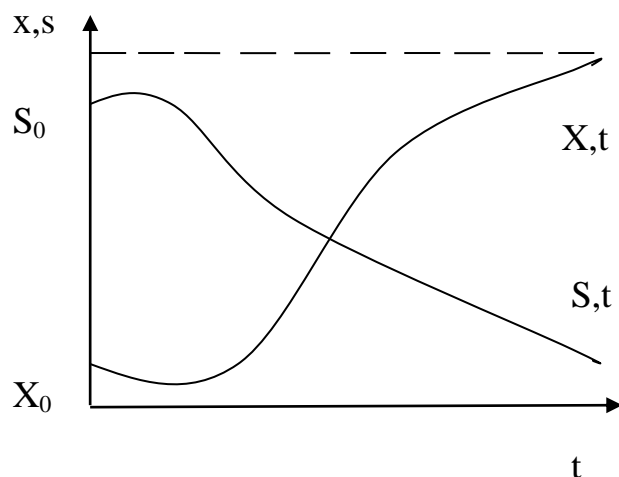


Рисунок 11 - Изменение концентрации субстрата и количества бактерий в растворе

5.1 Методы исследований

Биомасса *A.Ferrooxidans* выращивалась в культиваторе. Концентрация биомассы выращенной в культиваторе на модифицированной среде 9Ж может достигать 5 г/л и выше. Использовались адаптированные и неадаптированные штаммы *A.Ferrooxidans*.

Бактериальное окисление железа в растворах подземного выщелачивания проводилось в периодическом режиме в реакторе емкостью 1л при подаче воздуха 4л/мин с автоматическим регулированием pH при температуре 25⁰С.

Кинетика изучалась на производственных и модельных растворах подземного выщелачивания. Состав раствора: FeSO₄ * 9H₂O 4г/л, Al₂(SO₄)₃ – 3,8 г/л, Mg SO₄ - 6 г/л, CaCl₂ -1,37 г/л, NaNO₃ – 0,6 г/л, Na₂SO₄ -10 г/л pH – 1,5

Количество биомассы определялось по центрифужному объему (г/л сырой биомассы).

Сухой вес вычислялся с использованием экспериментально полученного коэффициента 0,25, содержание сухого вещества в сырой массе бактерий. Активность бактерий определялась по скорости окисления двухвалентного железа в воронках емкостью 50 мл с барботером на среде 9Ж с 9г/л железа (15 мл среды +5 мл раствора).

Скорость окисления железа прямо связана с концентрацией бактерий

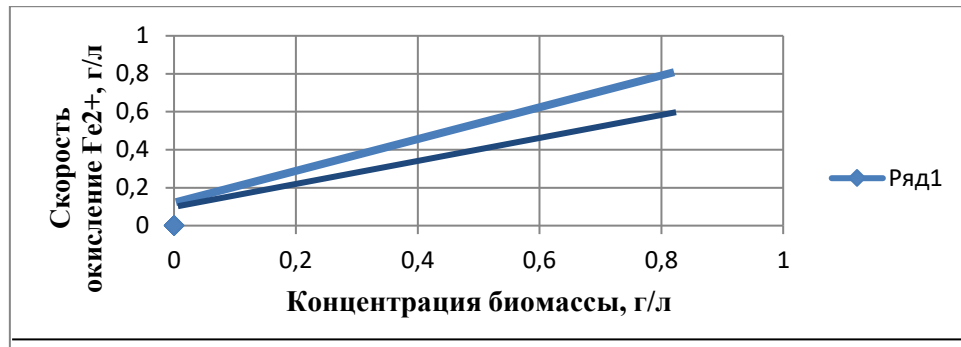


Рисунок 12 - Зависимость скорости окисления железа от концентрации биомассы

На рисунке 12 представлена зависимость скорости окисления двухвалентного железа в зависимости от концентрации биомассы.

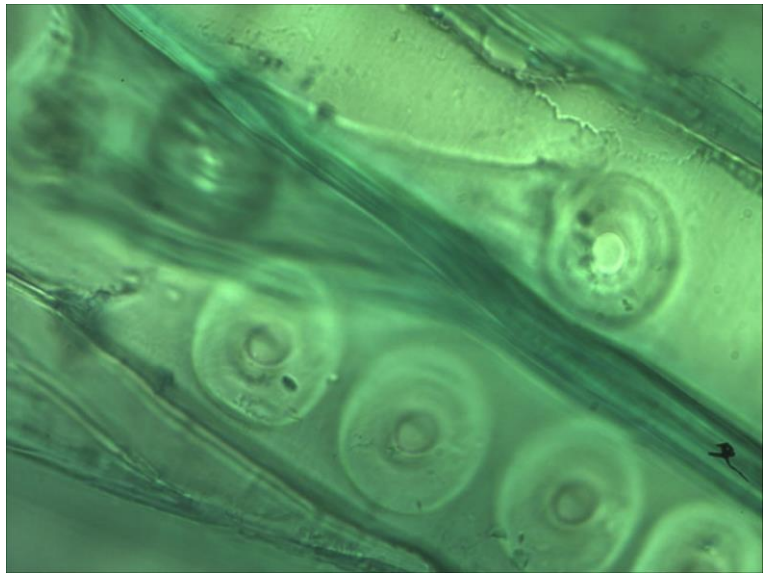
Окислительная активность бактерий выращенных на среде 9Ж с исходной биомассой 0,0025 г/л показали, что в растворах подземного выщелачивания скорость окисления в 5 раз ниже чем скорость окисления на среде 9Ж. Это связано с присутствием ингибирующих факторов в растворе.

Применение концентрированной культуры с месторождения Семизбай дает возможность существенно повысить скорость бактериального окисления железа и устранить ингибирующее влияние ионов среды на окислительную способность бактерий.

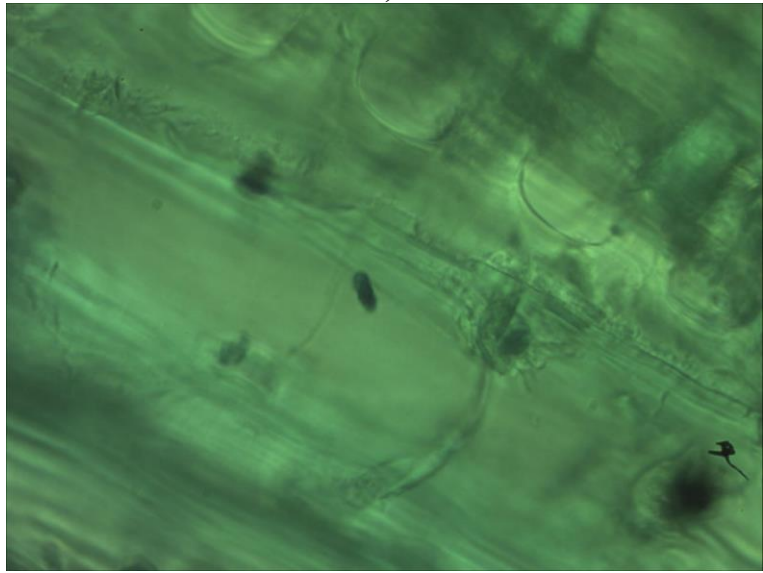
5.2 Восстановления биомассы и адаптации бактерий в установок БОЖ

Установки БОЖ-1 и БОЖ-2 простаивали длительное время в зиму. В этой связи требовалось восстановление биомассы и проведение адаптации бактерий. С этой целью подавался ВР в биореакторы установки БОЖ-1 и БОЖ-2 и проведена аэрация растворов. Это позволило восстановить работоспособность биомассы. Соответственно ОВП растворов было доведено до 500 мВ в установке БОЖ-1 и БОЖ-2. Восстановление биомассы определялось по замерам ОВП раствора. Биомасса частично восстановилась после достижения ОВП раствора до 500 мВ в каждом из биореакторов. Восстановление биомассы производилось в течение месяца.

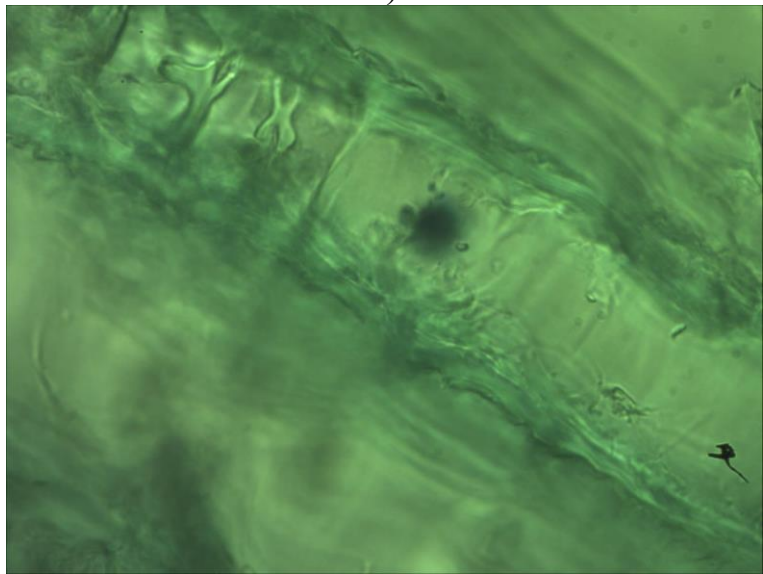
При проведении работ были взяты технологические пробы.



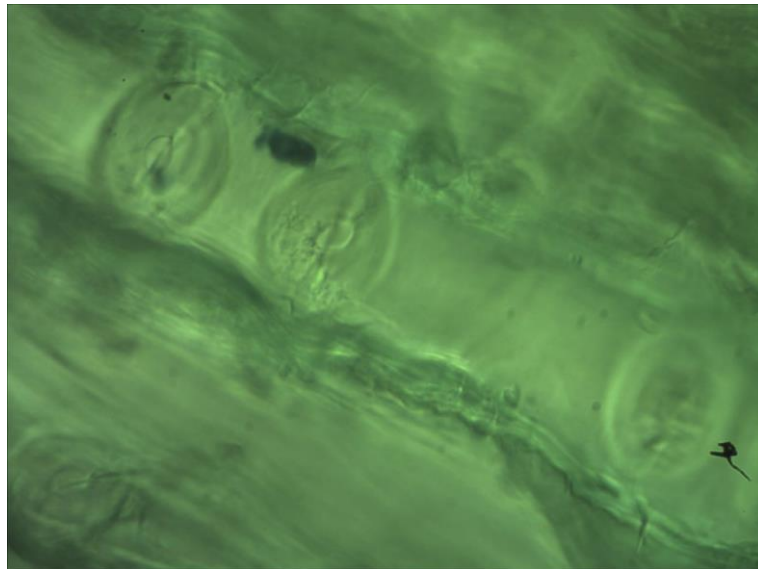
a)



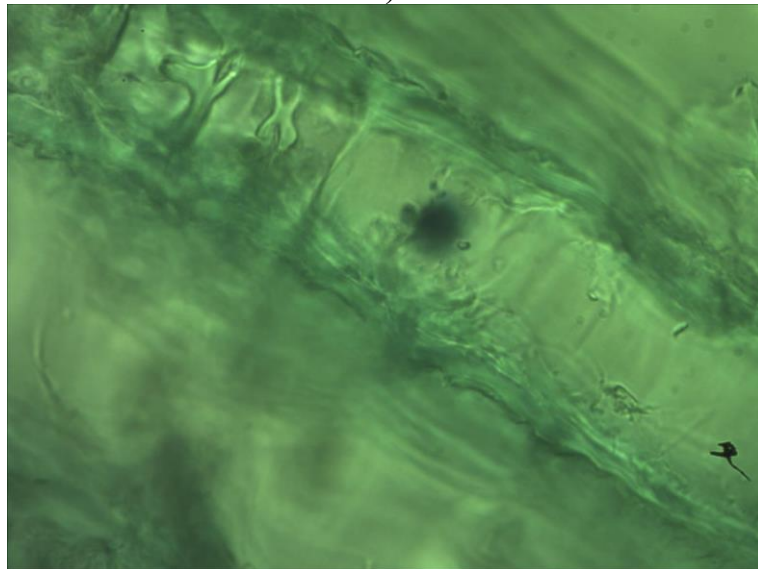
b)



B)



г)



д)

Рисунок 13 - а) б) в) г) д) Фотографии с бактериями на иммобилизаторе (затемнения размером до 1 мкр железоокисляющие бактерии)

Подсчет содержания бактерий в растворе

Для определения количества бактерий в растворах в установке БОЖ брали технологические пробы для последующего анализа. Объем пробы составлял 0,5 литра.

Цель анализа выделение хемолитотрофных железоокисляющих бактерий из проб в установке БОЖ. Задачей была определение концентрации бактерий в растворах БОЖ и на иммобилизаторе в биореакторе.

5.3 Объекты исследований

В качестве поддерживающей среды используют питательную среду 9К, состава г/л:

I раствор: KH_2PO_4 – 3,0; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01;

II раствор: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 44,2; 10н H_2SO_4 – 1мл.

Среду стерилизуют при температуре 110°C в течение 30 мин. рН среды после стерилизации 2,5.

Технологическую пробу анализируют под микроскопом с увеличением 1000х. Количество бактерий на твердой фазе определяют путем двойного центрифугирования с отделением твердой фазы с последующим определением содержания бактерий в остаточном растворе. Расчет на твердой фазе делают путем приведения объема твердой фазы к объему жидкой фазы.

В последующем проверить дополнительно культуры бактерий в качалочные колбы, содержащие 50 мл питательной среды 9К, вносить 5 мл технологической пробы и культивировать на качалке со скоростью вращения 220 об/мин при температуре $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$. О развитии бактерий судили по появлению бурой окраски, вызванной образованием трехвалентного железа, что подтверждало наличие бактерий данного типа.

Рост и развитие изолятов и культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans* шт. М оценивали по концентрации клеток в растворе, наиболее вероятное число (НВЧ) которых определяли методом серийных разведений на среде 9К.

Таблица 3 - Характеристика образцов технологических проб

№ Проб	Наименование проб	Матрица (тип пробы)	Кол-во	рН	Тем-ра, °С	Микроскоп	г/л
1/07	биореактор БОЖ- 2	Раствор	1	2,0	5,0	1-3 подвижных клеток в поле зрения	0,1
2/07	биореактор БОЖ- 2	Иммобилизатор	1	2,0	5,0	7-10 подвижных клеток в поле зрения	1,2
3/10	биореактор БОЖ- 2	Раствор	1	2,0	5,0	2-6 подвижных клеток в поле зрения	0,2
4/10	биореактор БОЖ- 2	Иммобилизатор	1	2,0	5,0	15-20 подвижных клеток в поле зрения	2

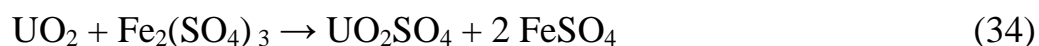
Титр клеток $n \cdot 10^{12}$ (НВЧ) Наиболее вероятное число - что соответствует 1 г/л. ($4 \cdot 10^{12}$)

Количество бактерий на массу иммобилизатора привели к объему. Для этого подсчитали сколько бактерий находится в единице объема иммобилизатора.

5.4 Проведение исследований на блоке с добавлением серной кислоты

Проведение опытно-промышленных испытаний технологии БОЖ с добавлением серной кислоты.

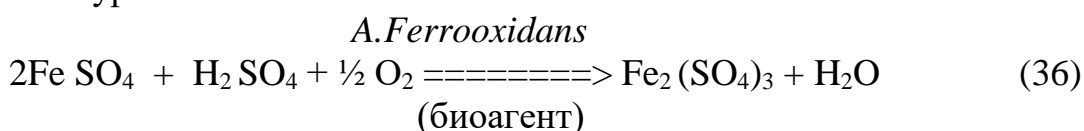
В разделе 1 представлены основные химические реакции, описывающие процесс бактериального окисления железа и процесс растворение четырехвалентного урана. Окисление четырехвалентного до шестивалентного описывается следующим уравнением



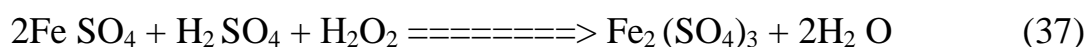
При этом возможно также прямое окисление урана бактериями:



В ВР растворов «Семизбай» имеется двухвалентное железо в среднем около 2,7-2,8 г/л. Переход двухвалентного железа в трехвалентное описывается по уравнению:



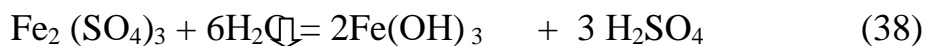
По аналогичному уравнению описывается окисление двухвалентного железа в трехвалентное с участием химического окислителя.



Анализ данного уравнения из соотношений показывает, что для окисления 112 граммов железа требуется 16 грамм кислорода (соотношение между количеством кислорода и двухвалентным железом). Таким образом для окисления 2,8 граммов железа в литре ВР потребуется соответственно 0.4 грамма кислорода. Аэрация проводимая в биореакторах позволяет обеспечить необходимое количество кислорода. В случае с химическими окислителями для образования железа проходит по аналогичной химической реакции. При этом кислород, который вступает в реакцию (3) при ферментативном катализе бактерий. Подача 0,2 г/л кислорода в ВР позволяет получить 1,4 г/л трехвалентного железа, что следует из стехиохимического баланса уравнения (37).

С другой стороны, для окисления 112 граммов железа потребуется соответственно 98 граммов серной кислоты. Соответственно, при содержании железа в 2,8 г/л потребуется добавлять соответственно 3.2 г/л серной кислоты. В самом растворе содержится 3,5-4,5 г/л серной кислоты. И хотя анализы показывают наличие кислоты в ВР в таком количестве, но молекулы серной кислоты находятся в различных комплексных соединениях (при содержании различных солей в ВР свыше 20 г/л) и требуется дополнительные механизмы для высвобождения серной кислоты, которая могла бы участвовать в уравнении (4).

При высоких рН (выше 2.5) имеет место образование осадка гидроокислов железа, что может вызвать коагуляцию в рудоносном слое обволакивая минералсодержащие частицы слоем, который затрудняет доступ окисляющих агентов к урану. Этот процесс можно представить по следующему уравнению



Следует отметить, что трехвалентное железо, полученное биологическим путем менее склонно к выпадению в осадок, что является еще одним аргументом в пользу бактериального окисления железа.

Анализ использования химического окислителя показал, что для эффективного проведения процесса требуется подача значительного объема дополнительной серной кислоты (до 12 г/л). Высокие содержания серной кислоты позволяют растворять гидроокисиды железа (и других металлов), что сопровождается образованием дополнительного трехвалентного железа.

Данная последовательность химических реакций в рудоносном слое определяется физико-химической обстановкой в рудоносном слое, создаваемой выщелачивающими растворами. По мере извлечения урана в течение длительного срока, концентрация урана в рудоносном слое снижается, затрудняется доступ выщелачивающих агентов к минералам урана, в том числе за счет образования различных оболочек вокруг минеральных частиц (ярозиты, гидроксиды). И если на начальных этапах (стадия закисления, стадия активного выщелачивания) в основном выщелачивается шестивалентный уран, что обуславливает высокие концентрации урана в продуктивном растворе, то на стадии пассивного выщелачивания концентрация урана снижается и требуется выщелачивание (растворение) четырехвалентного урана, что ведет к тому, что процесс выщелачивания урана замедляется.

5.5 Проведение исследований на блоке с применением БОЖ

В соответствии с планом работ планировалось подача ВР до 25 м³/час, но при проведении испытаний БОЖ работал в режиме подачи только 10 м³/час, что было обусловлено режимом работы на данном блоке.

Регулировка подачи кислоты в ТУЗ-16 (технологический узел закисления), где проходит ВР на блок осуществлялась через электромагнитный расходомер. Регулировка подачи кислоты осуществлялась вручную каждый час.

В среднем подача осуществлялась в количестве 2 г/л, а через 20 дней в объеме 6-7 г/л. При подаче был выявлен эффект, что «ручная» подача неэффективна при подаче кислоты в объеме 6-7 г/л. При «ручной» подаче кислоты в течение 15 секунд протекало 30 литров кислоты (или 2-3 л/сек). Объемы подачи ВР на БОЖ составлял 10 м³/час, или 2.8 л/сек. Из-за неравномерной подачи серной кислоты в БОЖ в ручном режиме, то имело место перекрытие потока ВР концентрированной серной кислотой в БОЖ из ТУЗ, что отрицательно влияло на работу биореактора. Это происходило из-за разницы давления в коллекторе кислоты и коллекторе ВР. Бактерии достаточно устойчивы к серной кислоте при содержании кислоты до 50 г/л, но не к раствору с очень высоким содержанием серной кислоты свыше 100 г/л. Имеет место ингибирование работы бактерий при таких концентрациях серной кислоты.

В этой связи была изменена схема подачи серной кислоты в БОЖ. По-прежнему подавалась каждый час 10 л/час (что соответствовало концентрации 1,8-2 г/л на ВР). Оставшиеся 30 л/час (54 кг/час) подавали непосредственно в закачные скважины в ручном режиме. Для этого перекрывали подачу ВР на установку БОЖ, открывали кран для подачи серной кислоты, которая поступала в этом случае непосредственно в коллектор ВР, далее в закачные скважины. После этого кран подачи серной кислоты закрывали и вновь открывали подачу ВР в установку БОЖ. После этого процесс значительно улучшился и процесс БОЖ восстановился.

5.6 Анализ данных работы БОЖ

Из представленных данных следует, что повышение ОВП в проточном режиме достигало 430-440 мВ, что соответствовало целевым задачам проекта.

Для анализа полученных данных был проведен углубленный статистический анализ взаимосвязи параметров.

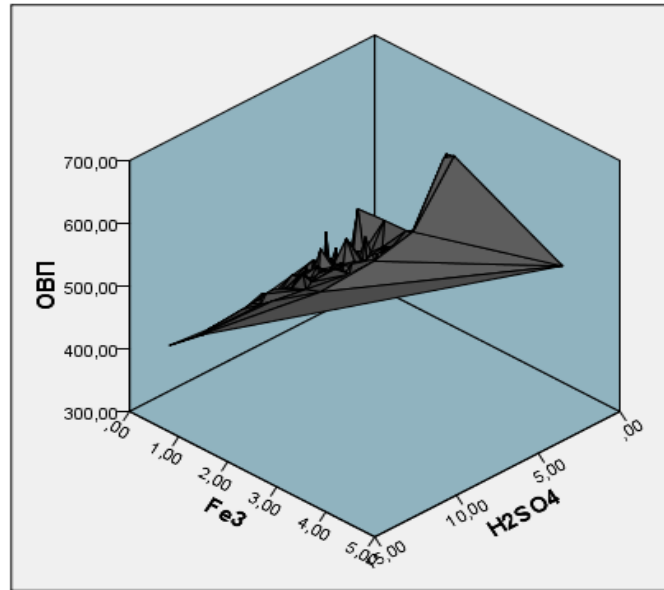


Рисунок 15 - Трехмерное представление связей показателей ОВП, Fe³⁺, H₂SO₄.

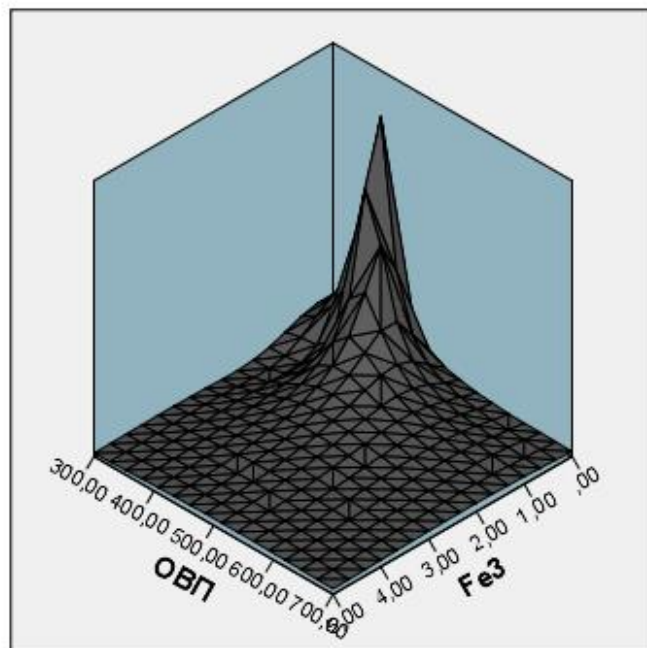


Рисунок 16 - Частота замеров проб с показателями ОВП и Fe³⁺.

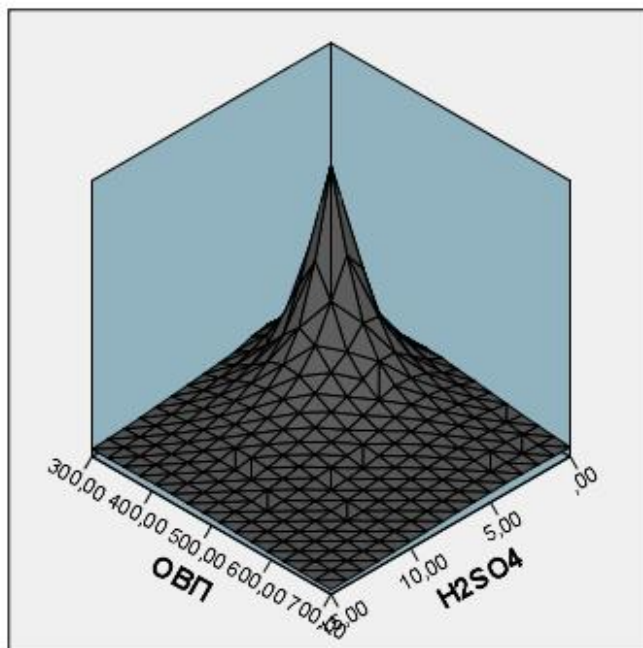


Рисунок 14 - Частота замеров проб с показателями ОВП и кислоты

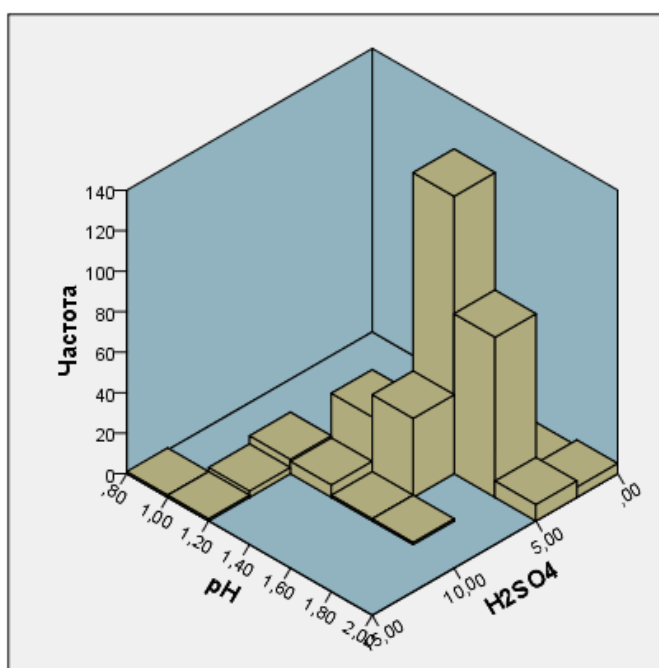


Рисунок 15 - Частота замеров с показателями pH и кислоты

Данный рисунок показывает, что параметры pH и содержание кислоты связаны между собой. Что подтверждается данными корреляции этих показателей растворов

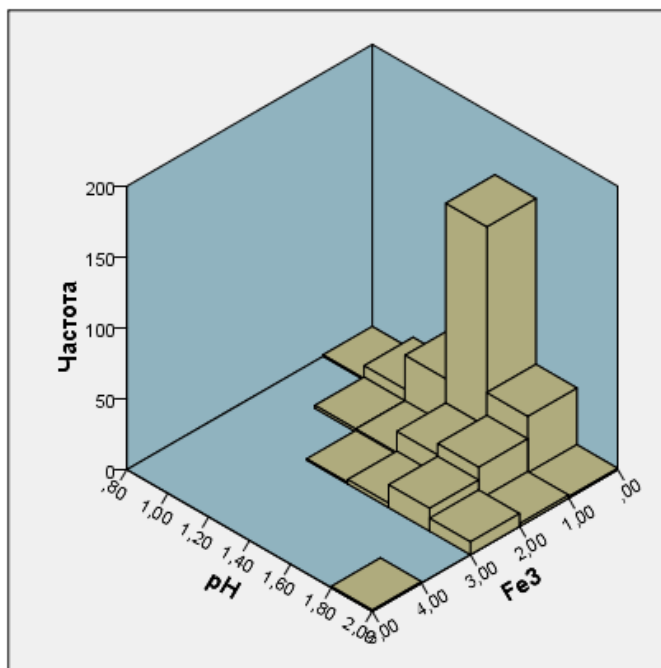


Рисунок 16 -Частота проб с показателями рН и железо 3+

Значительной статистически значимой зависимостью следует связать ОВП раствора с содержанием трехвалентного железа и двухвалентного железа (0.859). Это еще раз подтверждает ранее полученные выводы и зависимости ОВП раствора от содержания трехвалентного железа в растворах месторождения «Семизбай». Связь двухвалентного железа и ОВП раствора связано с тем, что общее содержание железа варьируется в пределах 2,7 г/л, что видно из таблицы в виде корреляции -0.915 между двухвалентным и трехвалентным железом. Взаимосвязь трехвалентного железа и серной кислоты выражена менее явно (корреляция -0,160). Аналогично и для связи двухвалентного железа и серной кислоты в растворах АВР. Также менее слабо выражена связь ОВП раствора и рН раствора, тем не менее она статистически значима (корреляция 0.237). Это означает наличие косвенной связи этих параметров.

Для представления данных на рисунке показана распределение количества показателей раствора АВР на установках БОЖ в разрезе показателей рН и ОВП.

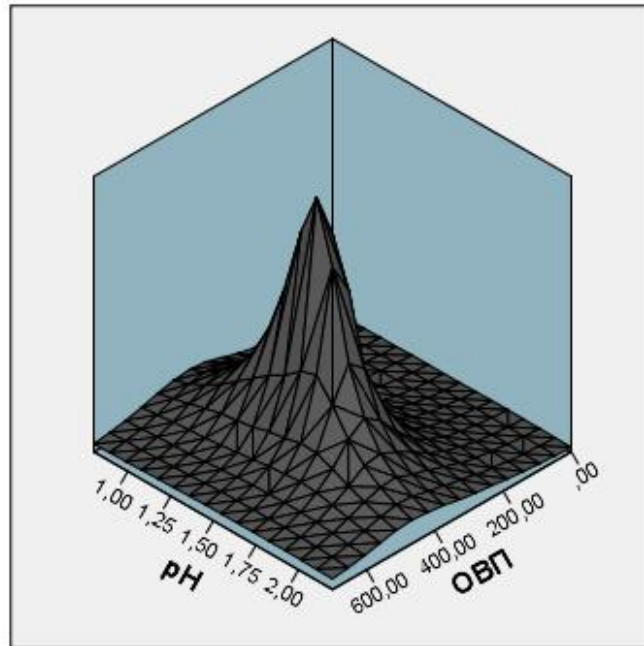


Рисунок 17 - Распределение количества замеров при различных показателях рН и ОВП в АВР в биореакторе

На данном рисунке видно, что при проведении испытаний рН в среднем варьировался около 1,5. Соответственно ОВП раствора от 400-450мВ, что обусловлено общей выборкой данные включая АВР и ВР в целом.

5.7 Анализ данных на период проведения испытаний с добавлением серной кислоты.

Планировалось проведение испытаний при различных режимах производительности подачи ВР на блоки до 20м³/час. Испытания провели в соответствии с установленным режимом на блоке при производительности 10 м³/час в соответствии с обеспеченностью погружными насосами на блоке.

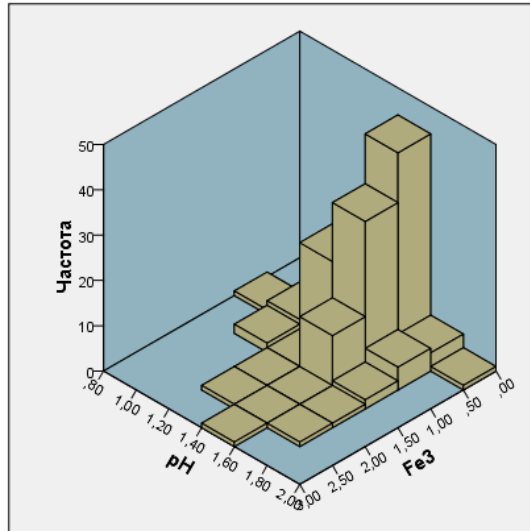


Рисунок 18 - Частота замеров при различных рН и железо 3+

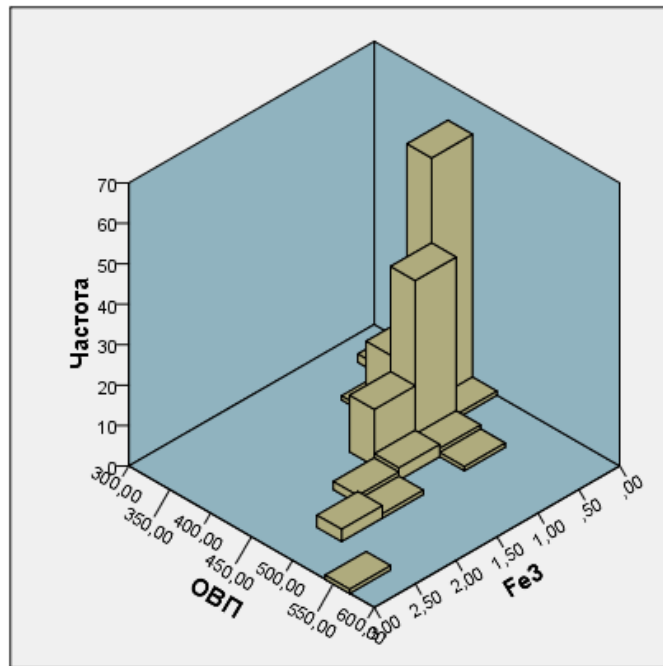
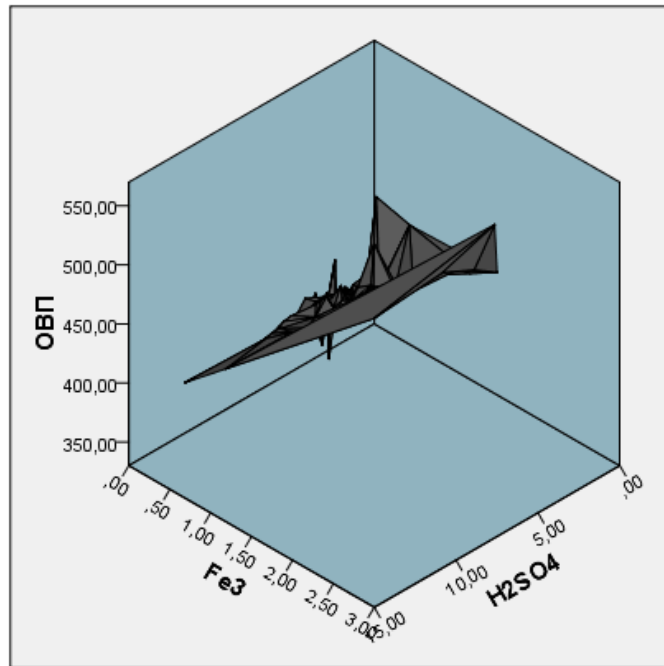


Рисунок 19 - Частота проб с показателями ОВП и железо 3+

Данный рисунок показывает, что существует связь между ОВП и содержанием трехвалентного железа в растворах АВР.



*

Рисунок 20 - Связь ОВП с железом 3+ и содержание серной кислоты

Данный рисунок дает наглядное представление, что ОВП раствора связано с содержанием трехвалентного железа, но связь ОВП с содержанием кислоты выражена слабо.

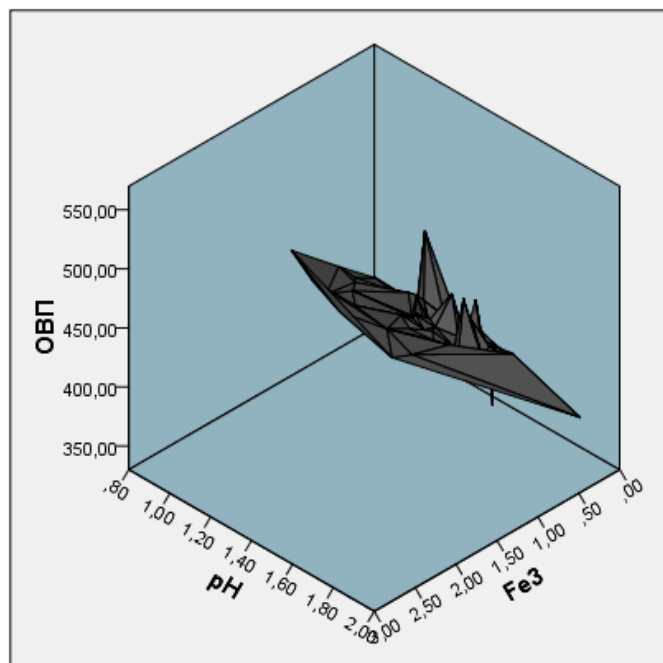


Рисунок 21 - Связь ОВП и pH и железо 3+

Из данного рисунка также видно, что ОВП сильно связано с трехвалентным железом, но слабо связано с pH.

5.8 Анализы исследований

Использование серной кислоты на контрольных блоках не показало существенного влияния на повышение содержания урана в ПР.

Суммируя научно-прикладные аспекты проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

Подача АВР без серной кислотой

Подача АВР без кислоты проводилась при проведении работ по 1-2 этапу. Было обеспечено увеличение ОВП в АВР до 420 мВ. В результате испытаний произошло увеличение содержания урана в продуктивном растворе на 10-20 % (с 11 до 14 мг/л) на блоке. Разовые подачи дополнительной серной кислоты улучшило процесс окисления железа в биореакторах. Более эффективным будет использование технологии БОЖ вместе с подачей серной кислоты, что улучшит как работу биореакторов, так и за счет растворения отложений на поверхности урансодержащих минералов в рудоносном слое..

Подача АВР с серной кислотой

Подача АВР с кислотой показало увеличение ОВП с 360 мВ до 440 мВ при использовании как с кислотой так и без кислоты в биореакторе. Это объясняется стереохимическим уравнением образования трехвалентного железа. Для окисления двух молекул двухвалентного железа необходимо одна молекула серной кислоты и $\frac{1}{2}$ O₂. Дополнительная серная кислота подаваемая непосредственно на блок в присутствии трехвалентного железа в АВР позволяет убрать вторичные образования (отложения) на поверхности минералов обеспечивая доступ трехвалентного железа к урану. Подача небольшого количества кислоты (2-3 г/л) биореактор улучшает режим работы биореактора и его эффективность.

Использование технологии БОЖ возможно в двух вариантах:

А) Локальные установки БОЖ. Инновационные подходы к устройству биореакторов показали возможность организации как для локального использования на блоках находящиеся на стадии довыщелачивания (для выдачи рекомендации и отработки технологии БОЖ на стадиях закисления и активного выщелачивания требуются дополнительные исследования).

Б) Промышленный вариант. Использование технологии БОЖ при обработке основной части ВР или всего ВР позволяют повысить показатели ОВП в ВР по всему месторождению. При этом затраты на эксплуатацию БОЖ снижаются в 2 раза по сравнению с локальными установками (ввиду отсутствия дополнительных насосов для подачи активированного выщелачивающего раствора (АВР) в закачные скважины). Варианты опытно-конструкторских работ и разработки проекта применения промышленного варианта требуют изучения компоновки ЦППР на месте, инженерных изысканий и исследований.

6 Технико-экономический расчет проведенных испытаний и рекомендации по использованию технологии БОЖ

Кислота – 1848,2 кг (32 343,5 тенге).

ВР – 22 080 м³ за период с 27.02.2023 по 18.03.2023.

ПР - 22 080 м³ за период с 27.02.2023 по 18.03.2023.

Затраты на электроэнергию при работе БОЖ составляют 12 (5+7) кВт или 240 тенге/час. В пересчете на производительность 20 м³ АВР затраты составляют 12 тг/м³ АВР. Расчет сделан исходя из расходов на электроэнергию при работе воздушных компрессоров и насосов. Расходы на аэрацию связаны с работой воздушных компрессоров и составляют 5 кВт при протоке АВР 20 м³/час. При стоимости электроэнергии 25 тг/кВт соответственно составляет около 5тг/м³ АВР (активированный выщелачивающий раствор). Затраты электроэнергии при работе насоса для подачи раствора АВР в магистральную сеть составляют около 7 кВт. Насос мощностью 22 кВт при номинальной подаче раствора 60 м³/час работает около 20 минут для того, чтобы подать 20м³/час).

Сравнительный анализ затрат показывает преимущества добычи урана на «проблемных» блоках и при дополнительной подаче серной кислоты 2-4 г/л (за период испытаний в среднем 2 г/л) по сравнению с только подачей серной кислоты.

Расход кислоты на 1 кг добываемого урана 91,606 кг/кг.

Расход серной кислоты на извлечение 1 кг урана, должен составлять для четырехвалентных форм 0,8 кг, а для шестивалентных — 0,4 кг. На практике удельный расход кислоты при выщелачивании урана составляет десятки, и даже первые сотни килограммов на килограмм, что является следствием реакции её с некоторыми порообразующими минералами, как самих руд, так и вмещающих их безрудных проницаемых пород, попадающих в область циркуляции рабочих растворов. Основными 54 кислотоёмкими минералами являются карбонаты (кальцит, доломит, магнезит) и некоторые виды глинистых минералов. При закислении и выщелачивании руды. На данном графике можно увидеть, что расход кислоты на выщелачивание блока 2а (24 месяца) больше на 20,1% чем блока 1а (16мес.) а в закисление наоборот блок 1а (3,3 месяца) больше на 5,1% чем 2а (2месяца)., а по времени на выщелачивание блока 2а больше на 33,3% чем блока 1 а в закисление наоборот блок 1а больше на 39,4% чем 2а. В среднем 1 тонна H₂SO₄ стоит 16 500тг.

7 Радиационная безопасность при подземном выщелачивании урана и переработке продуктивных растворов

1 Безопасность распространяется на участки, цеха, службы рудника, производящие добычу, переработку, транспортировку и хранение природных радиоактивных материалов и радиоактивных отходов, и является обязательной для инструктажа персонала, непосредственно занятого в основном производстве.

2 Все работы, проводимые с источниками ионизирующих излучений должны обеспечивать радиационную безопасность персонала, населения страны, окружающей среды и соответствовать требованиям законодательства Республики Казахстан в области обеспечения радиационной безопасности Государства.

3 При проведении работ с ИИИ запрещается выполнение каких-либо операций, не предусмотренных должностными инструкциями, инструкциями по технике безопасности и другими нормативными документами, если эти действия не направлены на принятие экстренных мер по предотвращению и других обстоятельств, угрожающих здоровью работающих и нормальной работе учреждения.

4 По данной инструкции проходят инструктаж все вновь принимаемые на предприятие рабочие и инженерно-технические работники, во время их предварительного обучения по технике безопасности труда с обязательной проверкой знаний инструкции.

5 К непосредственной работе с ИИИ допускаются лица не моложе 18 лет.

6 Лица относящиеся к персоналу группы А, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу и ежегодные периодические медицинские осмотры. К работе допускаются лица, не имеющие медицинских противопоказаний. Лица с уровнем предыдущего облучения, при дальнейшей работе не должны подвергаться облучению в дозе свыше 20 мЗв/год.

7 Повторный инструктаж по настоящей инструкции проходит весь персонал группы А, один раз в квартал, а проверку знаний не реже одного раза в год.

8 Несоблюдение требований настоящей инструкции является нарушением правил безопасности, за что виновные лица несут ответственность в дисциплинарном и административном порядке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рудник «Ирколь» располагается в Шиелийском районе Кызылординской области Республики Казахстан. Оператором рудника является совместное предприятие ТОО «Семизбай-У». Основными видами деятельности ТОО «Семизбай-У» являются: добыча и переработка урана и его соединений; производство продукции из урансодержащих руд; реализация продукции, произведенной Товариществом. Производство на руднике «Ирколь» предназначено для переработки урансодержащих руд методом подземного скважинного выщелачивания серноокислыми растворами на месте залегания руд. На физико-химической лаборатории были выполнены несколько химического метода определений. Это определение свободной кислотности объемным методом. Определение массовой концентрации двух и трехвалентного железа комплексометрическим методом в урансодержащих технологических растворах. А также, выполнение химических анализов по определению массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом в урансодержащих технологических растворах. Метод измерений, выполнение измерений, расчеты анализов. Метод ПСВ, в сравнении с традиционными способами, обеспечивает более низкую стоимость добычи, оказывает меньшее негативное влияние на окружающую среду и обеспечивает высокие показатели в сфере безопасности производства и охраны труда. Казатомпром является бесспорным лидером в добыче урана методом ПСВ с производительностью 11,9 тыс. тонн (24% мировой добычи урана в 2021 году), значительно превосходя своих основных конкурентов. Опыт Казатомпрома по добыче урана методом ПСВ и внедрению технических инноваций позволил компании уже в течение 18 месяцев после начала строительства добиться коммерческого производства на рудниках, использующих метод ПСВ. В то время, как в общемировой практике средний период запуска рудника по добыче урана методом ПСВ составляет около 3 лет. Поставленные в данной работы цели и задачи были выполнены, проведены испытания с добавлением серной кислоты на блоке с применением бактериального окисления железа на стадии довыщелачивания и на контрольных блоках с добавлением серной кислоты при этом получены следующие результаты: Выполнены повышение ОВП выщелачивающих растворов до 420-440 мВ (при ОВП ВР 360мВ), что обеспечило увеличение ОВП на 10 % . Выполнены повышение содержания урана в ПР на блоке 62 составило 20 % Повышение содержания трёхвалентного железа в выщелачивающих растворах за счет бактериального окисления железа.

Все процессы добычи урана автоматизированы и постоянно контролируются компанией, техническое оборудование на рудниках Казатомпрома полностью соответствует международным стандартам безопасности и окружающей среды.

Термины и определение

Концентрат урана (КУ) – концентрат, находящийся как в жидком, так и в порошкообразном виде. Имеет низкие уровни активности и является материалом с низкой удельной активностью.

Природный уран – химически выделенный уран, содержащий природную смесь изотопов урана.

Месторождение – часть недр, содержащая природное скопление полезного ископаемого (полезных ископаемых).

Выщелачивание - химический процесс перевода одного или нескольких компонентов твердых тел в жидкость с помощью раствора реагентов.

Подземное скважинное выщелачивание– процесс переработки руд в естественных условиях в рудных телах, вскрытых технологическими скважинами и подготовленных к выщелачиванию

Взаимодействие скважин - взаимовлияние откачки (закачки) воды (растворов) из скважин, выражающееся в том, что воронки депрессии (репрессии), создаваемые откачкой (закачкой), накладываются друг на друга, увеличивая эксплуатационное понижение (повышение) уровня воды (растворов) в скважинах.

Выщелачивающий раствор (ВР)- раствор, содержащий необходимые для извлечения полезного компонента реагенты и подаваемый в закачные скважины.

Продуктивный раствор- раствор, сформировавшийся в недрах в результате физико-химического взаимодействия выщелачивающего раствора с минералами руд и вмещающих пород продуктивного горизонта и содержащий полезное ископаемое (ископаемые) в концентрации выше минимально промышленной.

Скважина - цилиндрическая горная выработка, характеризующаяся малым поперечным сечением по отношению к её длине.

Закачные скважины - скважины, через которые в рудные тела подается выщелачивающий раствор.

Откачные скважины - скважины, через которые из рудного горизонта выдается на поверхность продуктивный раствор. В практике подземного выщелачивания закачные и откачные скважины могут меняться назначением.

Товарный десорбат (ТД) -раствор с содержанием урана (уранового концентрата), полученный при десорбции урана из ионита.

Осаждение - процесс осаждения натриевых или аммонийных солей урана из товарного десорбата.

Ионнообменная смола - это смола или полимер, который действует как среда для ионного обмена.

Маточный раствор - продуктивный раствор, из которого извлечен полезный компонент; используется для приготовления выщелачивающего раствора путем «доукрепления» его реагентами.

Реагент - химическое вещество (обычно в виде водного раствора), используемое для выщелачивания или ускорения извлечения полезного компонента.

Кислотное (сернокислотное) выщелачивание - выщелачивание полезных компонентов растворами серной кислоты из руд, не содержащих значительного количества карбонатов (до 2% по CO_2)

Водородный показатель (pH) - величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворах, численно равная отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов H^+ , выраженной в грамм-ионах на литр: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Окислительно-восстановительный потенциал (ϵ_h) - мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах.

Аликвота - точно отмеренный объем раствора (мл) взятый для титрования. Обычно это раствор, содержащий определяемый компонент, который помещают в колбу для титрования.

Буферные растворы - растворы с определённой устойчивой концентрацией водородных ионов, pH которых мало изменится при прибавлении к ним небольших количеств сильного основания или сильной кислоты, а также при разбавлении и концентрировании.

Титр раствора - отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

Титранты - раствор, имеющий точную концентрацию и вступающий во взаимодействие с определяемым веществом.

Перечень сокращений и обозначений

- ПСВ** – подземное скважинное выщелачивание
ВР – выщелачивающие растворы
ПР – продуктивный раствор
ТД – товарный десорбат
ГП – готовая продукция.
ХКПУ - химического концентрата природного урана
МВИ - методика выполнения измерений
АСК – аттестованные смеси серной кислоты.
АСУ – аттестованные смеси урана.
АСЖ – аттестованные смеси железа.
pH – водородный показатель
ОВП - окислительно-восстановительный потенциал

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Турысбекова Г.С., Алтынбек А.Д., Шидерин Б.Н. «Геохимия урана». – М.: НАО «КазННТУ». – 417 с.
- 2 Турысбекова Г.С., Бектай Е.К., Меретуков М.А., Бектаев М.Е. «Гидрометаллургия урана». – М.: Алматы, НАО «КазННТУ» - 264с.
- 3 Методика выполнения измерений. «Определение свободной кислотности объемным методом». – М.: Астана, 2018 г. - 10с.
- 4 Юсупов К., Абен У., Омиргали А., Рахманбердиев А. «Анализ процесса подземного скважинного выщелачивания урана». – М.: Разработка месторождений полезных ископаемых, 2021. Vol. 15. Iss. 1. P. - 127–133с.
- 5 Середкин М., Заболотский А. «Добыча на месте, альтернатива традиционным методам добычи: разведка, оценка ресурсов, экологические проблемы, оценка проекта и экономика». – М.: Обзоры рудной геологии, 2016.-500–514с.
- 6 Юсупов Х. А., Алиев С. Б., Джакупов Д.А., Ельжанов Е. А. «Применение бифторида аммония для химической обработки скважин при подземном выщелачивании урана». – М.: Горный журнал, 2017. -№ 4. С. 57–60.
- 7 Юсупов Х. А., Алешин А. П., Башилова Е. С., Цой Б. В. «Применение пероксида водорода для интенсификации подземного выщелачивания урана». – М.: Обогащение руд, 2021. -№ 2. С - 21–26.
- 8 Аубакиров Х. Б. «О причинах возникновения проблем при отработке уранового месторождения Семизбай». – М.: // Геология и охрана недр, 2017. - №2-С.80–84.
- 9 Яшин С. А., Дуйсебаев Б. О., Полиновский К. Д., Батыршаева Г. С., Ахметов М. А. «К вопросу о преимуществах малореагентного метода при сернокислотном выщелачивании из руд с высоким содержанием коффинита». – М.://ГИАБ, 2006 №9. –С - 294–301.
- 10 Абен Е., Токтарулы Б., ХайруллаевН., Елузак М. «Анализ изменений насыщения кислородом раствора выщелачивания в процессе скважинной добычи урановой руды». – М.: // Разработка месторождений полезных ископаемых, 2021.-С-39–44.
- 11 Соловьев А. А., Мешков Е. Ю., Бобыренко Н. А., Парыгин И. А. «Определение возможности сорбционного концентрирования скандия и редкоземельных металлов из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана». – М.: // Цветные металлы, 2018. № 7. С. 6–12.
- 12 «Добыча урана методом подземного выщелачивания». под ред. В.А.Мамилова. – М.: // Атомиздат, 1980. –248с.
- 13 Полиновский К. Д. «Закономерности влияния растительного детрита на дин амикупроцесса ПСВ урана». М.: // Актуальные проблемы урановой промышленности, VIII Междунар. науч.-практ. конф. – Астана, 2017.С.33–39.

14 Абен Е. Х., Рустемов С. Т., Бахмагамбетова Г. Б., Ахметханов Д. «Повышение извлечения металла на основе активации выщелачивающего раствора». – М.: // ГИАБ, 2019. - № 12 - С 169–179.

15 Поезжаев И. П., Полиновский К. Д., Горбатенко О. А., Панова Е. Н., Буленова К. Ж. и др. «Геотехнология урана» Алматы, 2017. – 328с.

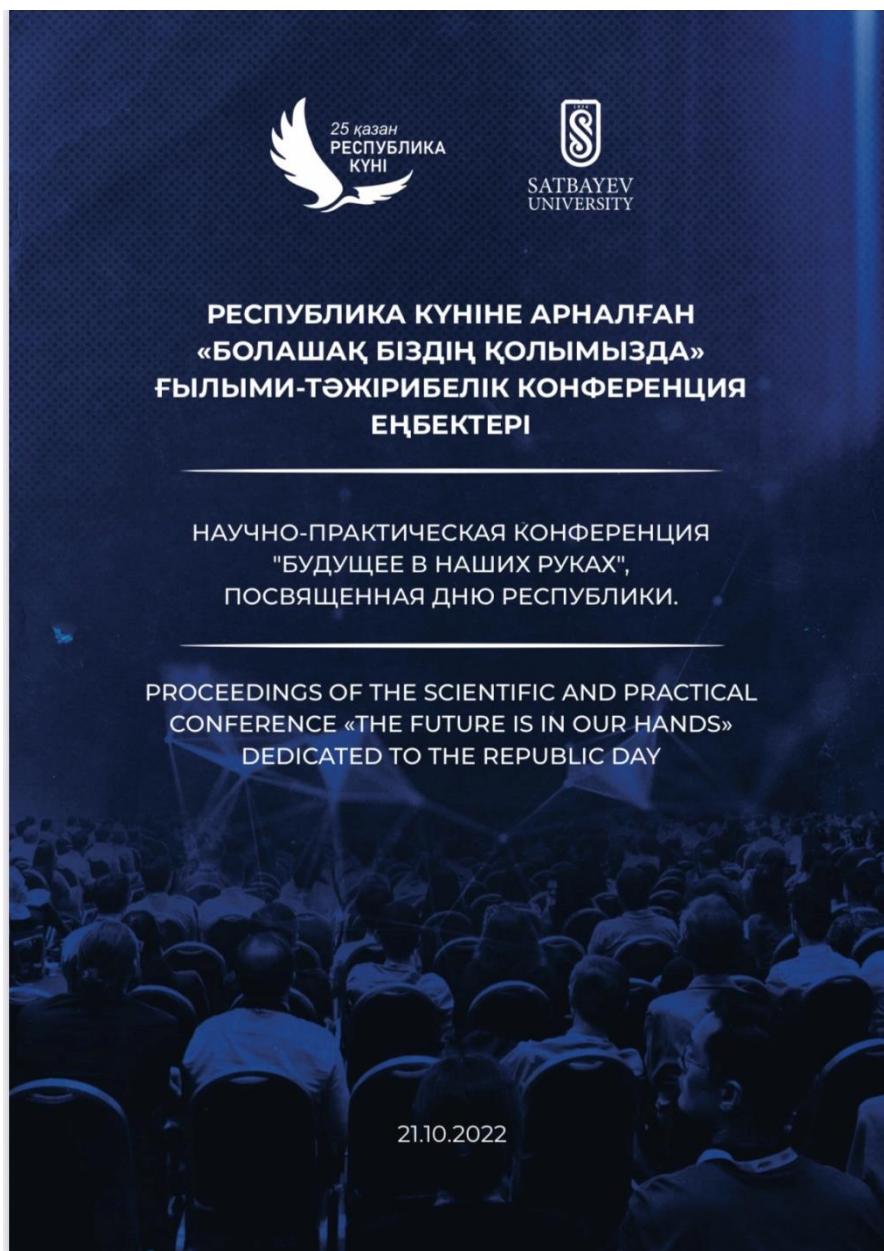
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список опубликованных работ

1 Статья 1. Научно-практическая конференция «Будущее в наших руках», 21.10.2022 год.

Әскербек Ғ.Б., Научный руководитель – Турысбекова Г.С.

Исследование процесса бактериального окисления железа при ПСВ урана.



РЕСПУБЛИКА КҮНІНЕ АРНАЛҒАН
«БОЛАШАҚ БІЗДІҢ ҚОЛЫМЫЗДА»
ҒЫЛЫМИ-ТӘЖІРИБЕЛІК КОНФЕРЕНЦИЯ
ЕҢБЕКТЕРІ

21 қазан 2022 ж.

ТРУДЫ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«БУДУЩЕЕ В НАШИХ РУКАХ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ ДНЮ РЕСПУБЛИКИ

21 октября 2022 г.

PROCEEDINGS OF THE SCIENTIFIC AND PRACTICAL
CONFERENCE «THE FUTURE IS IN OUR HANDS»
DEDICATED TO THE REPUBLIC DAY

21 October 2022

Алматы 2022

Аскербек Г.Б
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА ПРИ ПСВ УРАНА

Научный руководитель - Турысбекова Г.С., к.т.н., профессор
Горно-металлургический институт, Satbayev University,

Алматы, Казахстан.

e-mail: askarbekgaziza96@gmail.com

Аннотация. Технология бактериального окисления железа (БОЖ) для ПСВ урана – технология, основанная на применении железокисляющих бактерий в биореакторах с сопутствующим оборудованием для повышения ОВП выщелачивающих растворов и повышения содержания трехвалентного железа в активированном выщелачивающем растворе. Применение технологии БОЖ позволяет увеличить содержание урана в продуктивном растворе. На третьем и четвертом этапе работ была проведена ревизия и модернизация биотехнологических установок БОЖ1 и БОЖ2 в соответствии с планом работ. Это позволило увеличить производительность установки и обеспечить более стабильную работу. Исследования проводились на геотехнологическом блоке №62 с добавлением серной кислоты, а также на контрольных блоках 64 и 85 по согласованию с Заказчиком.

Ключевые слова: бактериальное окисление железа, биореактор, биомасса, бионоситель, окислительно-восстановительный потенциал, исследования, выщелачивающий раствор.

Настоящая научно-исследовательская работа проведена в соответствии с трехсторонним договором заключенным с ТОО «Семизбай-У», НАО АКФ «Парк инновационных технологий» и НАО «КазНИТУ им. К.И.Сатпаева». В соответствии с Техническим заданием и Календарным планом предусмотрены проведение ревизии установок БОЖ-1 и БОЖ-2 и их частичная модернизация, а также восстановление работоспособности бактерий и их адаптация к выщелачивающим растворам.

Цель этого обзора достичь повышения ОВП на 15% и содержания урана в ПР на блоке 62 за счет применения технологии БОЖ не менее 25%. Изучить влияние технологии БОЖ при кислотности 10 г/л (в целях промывки и активации иммобилизаторов) и 2-6 г/л на блоке 62 (на стадии довыщелачивания) и выдача рекомендации применения данной технологии на этапе довыщелачивания. Технология бактериального окисления железа (БОЖ) для ПСВ урана – технология, основанная на применении железокисляющих бактерий в биореакторах с сопутствующим оборудованием для повышения ОВП выщелачивающих растворов и повышения содержания трехвалентного железа в активированном выщелачивающем растворе. Применение технологии БОЖ позволяет увеличить содержание урана в продуктивном растворе.

Бактериальное выщелачивание-известный процесс и применяется для извлечения различных видов металлов, золота, медь и другие. Применение биологических методов интенсифицирует процессы добычи минерального сырья, снижает себестоимость и исключает применение экологически эффективно, снижает применение дорогостоящих реагентов.

Бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* очень широко распространены в природе, они встречаются там, где идут процессы окисления железа или минералов. Широко известны *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *T. acidophilus* и другие, который также относятся к классу железокисляющих бактерий. Для всех этих микроорганизмов процессы окисления неорганических субстратов являются источником энергии.

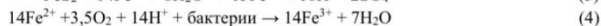
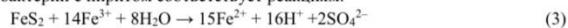
28

Механизмы биоокисления сульфидных минералов

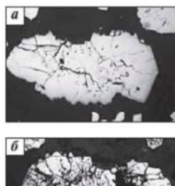
Реакциями, в общем виде характеризующими процесс биоокисления сульфидного минерала являются:



Взаимодействие бактерий с пиритом соответствует реакциям:

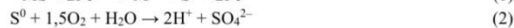


В качестве примера на рис. 1 показаны стадии последовательного бактериального окисления зерна пирита.

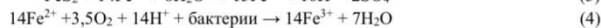
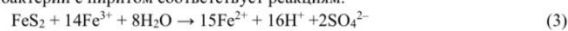


Механизмы биоокисления сульфидных минералов

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



Взаимодействие бактерий с пиритом соответствует реакциям:



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

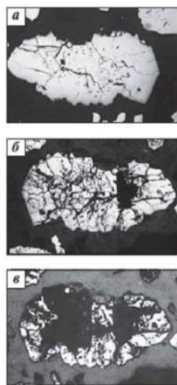


Рис.1 Серия микрофотографий, иллюстрирующих стадии последовательного биоразложения пирита: *a* — исходное зерно; *b* — промежуточная стадия, характерная окислением в зоне природных микротрещин; *c* — стадия почти полного окисления.

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

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 (M).

При непрямом механизме (рис.2, *b*) 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.

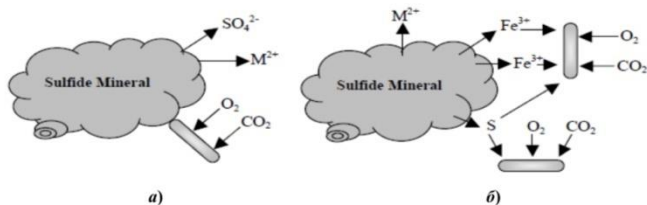
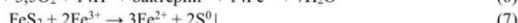
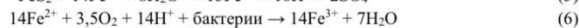


Рис. 2. Прямой (*a*) и непрямой (*b*) механизмы бактериального окисления пирита.

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]:



5. Rawlings D. <http://www.microbialcellfactories.com> (2005).
6. Campbell K., Gallegos T., Landa E. // Appl. Geochem. 2015. V. 57. P. 206–235
7. Watling H. // Minerals. 2015. V. 5. N 1. P. 1–60
8. Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Золото: Инновации в химии и металлургии. Алматы, НАО «КазНИТУ», 630стр.
9. Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектай Е.К. Золото: Новые сырьевые источники, вторичная металлургия и аффинаж. Алматы, НАО «КазНИТУ», 352стр.
10. Турысбекова Г.С., Меретуков М.А., Бектаев М.Е. «Природные ураны». Алматы, НАО «КазНИТУ», 600стр.
11. Турысбекова Г.С., Алтынбек А.Д., Шидерин Б.Н. «Геохимия урана». Алматы, НАО «КазНИТУ», 417стр.
12. Турысбекова Г.С., Бектай Е.К., Меретуков М.А., Бектаев М.Е. «Гидрометаллургия урана». Алматы, НАО «КазНИТУ», 264стр.



33 из 109

Әскербек Ғ.Б.

УРАНЫҢ ЖЕР АСТЫ ШАЙМАЛАУ КЕЗІНДЕГІ ТЕМІРДІҢ БАКТЕРИЯЛЫҚ ТОТЫҒУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Уранды жер асты шаймалау процесі кезінде темірдің бактериялы тотығу процесі, темір тотықтырғыш бактерияларды қолдануға негізделген. Шаймалау процесі ерітінділердің тотықтырғыш дәрежесін жоғарылатуға және белсендірілген шаймалау ерітіндісіндегі темірдің үш валентті құрамын арттыруға арналған. Процесс арнайы жабдықтары бар технологияның көмегімен, ерітіндідегі темірдің құрамын арттыруға мүмкіндік береді. Жұмыстың үшінші және төртінші кезеңінде жұмыс жоспарына сәйкес бактериялы шаймалау және бактериялық шаймалау2 әдістері биотехнологиялық қондырғыларда жүргізілді. Нәтижесінде қондырғылар процесінің өнімділігін арттыруға және тұрақты өнімділікті қамтамасыз етуге мүмкіндік берді. Зерттеулер күкірт қышқылы қосылған №62 геотехнологиялық блокта, сондай-ақ Тапсырыс берушінің келісімі бойынша 64 және 85 бақылау блоктарында жүргізілді.

Негізгі сөздер: темірдің бактериялық тотығуы, биореактор, биомасса, биотасымалдаушы, тотығу-тотықсыздану потенциалы, зерттеулер, шаймалау ерітіндісі.

31

Askerbek G.B.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF BACTERIAL OXIDATION OF IRON DURING UNDERGROUND BOREHOLE LEACHING OF URANIUM

Abstract. The technology of bacterial oxidation of iron (BOI) for uranium PSV is a technology based on the use of iron-oxidizing bacteria in bioreactors with associated equipment to increase the ORP of leaching solutions and increase the content of trivalent iron in activated leaching solution. The use of BOI technology allows to increase the uranium content in the productive solution. At the third and fourth stages of the work, the revision and modernization of the biotechnological plants BOI1 and BOI 2 were carried out in accordance with the work plan. This made it possible to increase the productivity of the installation and ensure more stable operation. The studies were carried out on geotechnological unit. №62 with the addition of sulfuric acid, as well as on control units 64 and 85 in agreement with the Customer.

Keywords: bacterial oxidation of iron, bioreactor, biomass, biological carrier, redox potential, research, leaching solution.

2 Статья 2. “Ғылым және технология” Сәтбаев оқулары-2023.
Әскербек Ғ.Б., Научный руководитель – Турысбекова Г.С.
Определение массовой концентрации урана титано-фосфатным-ванадатным методом. Выпуск 12 апрель 2023.

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

Әскербек Ғазиза

по специальности 7М07223 — Металлургия и обогащение полезных
ископаемых

на тему: «Исследование процесса бактериального окисления железа при
подземно-скважинного выщелачивания урана»

В магистерской диссертации в достаточном объеме выполнен анализ существующих технологий переработки урана по подземно-скважинным выщелачиванием. На основании литературного обзора выполнена постановка задач исследований основанная на применении железобактерий в биореакторах с сопутствующим оборудованием для повышения окислительно-восстановительный потенциал. В работе выполнено определение массовой концентрации урана объемным методом, химический анализ по определению массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом в урансодержащих технологических растворах на физико-химической лабораторий. Основываясь на полученных данных по изучению вещественного состава, проведены испытания с добавлением серной кислоты на блоке с применением бактериального окисления железа на стадии довыщелачивания и с добавлением серной кислоты. Выполнены повышение содержания трёхвалентного железа в выщелачивающих растворах за счет бактериального окисления железа.

Все вопросы, поставленные в магистерской диссертации, решены с достаточной полнотой и на основании этого магистерскую диссертацию можно, считать законченной научно-исследовательской работой.

Основные результаты работы опубликованы в научных журналах.

Статья 1 - Научно-практическая конференция «Будущее в наших руках», Дата выпуска - 21.10.2022 г. На тему – «Исследование процесса бактериального окисления железа при ПСВ урана»

Статья 2 - “Ғылым және технология” Сәтбаев оқулары-2023. Дата конференций - 12.04.2023 г. На тему – «Определение массовой концентрации урана титано-фосфатным-ванадатным методом»

Таким образом, по совокупности признаков магистерская диссертация магистранта Әскербек Ғазиза соответствует предъявляемым требованиям, а автор заслуживает оценки «хорошо» - 92% и присуждения ему ученой степени магистра по специальности 7М07223 — Металлургия и обогащение полезных ископаемых.

Научный руководитель;
кандидат технических наук,
ассоц. проф., кафедры «МиОПИ»

Г.С. Турысбекова
« 08 » 06 2023 г

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
Әскербек Ғазиза Бақытбековны

по специальности 7М07223 – Metallургия и обогащение полезных
ископаемых
на тему: «Исследование процесса бактериального окисления железа при
подземно-скважинного выщелачивания урана».

Выполнено:

- а) графическая часть на 20 листах
- б) пояснительная записка на 67 страницах

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ:

В магистерской диссертации в необходимом объеме выполнен литературный обзор бактериальное окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана.

Проведена грамотная постановка задач исследований.

Изучен добычи урана методом подземно-скважинного выщелачивания, технологии переработки урана и получение готового продукта в виде химического концентрата природного урана.

Достоинство магистерской диссертации заключаются в разработке технологии исследовании урана по подземным-скважинном методом, также проведение опытно-промышленных испытаний технологии бактериальной окисление железа с добавлением серной кислоты.

Результат магистерской диссертации апробированы на научно-практической конференции:

- Научно-практическая конференция «Будущее в наших руках». «Исследование процесса бактериального окисления железа при ПСВ урана» 21.10.2022 г. Әскербек Ғ.Б., Научный руководитель – Турысбекова Г.С.
- «Наука и технологии: от идеи до внедрения». Сәтбаевские чтение - 2023. «Определение массовой концентрации урана титано-фосфатным-ванадатным методом». Әскербек Ғ.Б., Научный руководитель – Турысбекова Г.С. Выпуск 12 апрель 2023.

Методики, использованные в рецензируемой магистерской диссертации и в частности постановки опытов по бактериальном выщелачивании, могут быть использованы в учебном процессе для развития навыков исследовательской работы у студентов.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

К магистерской диссертации имеется ряд замечаний:

По тексту диссертации имеются отдельные опечатки, смещены расшифровки подрисуночного текста. В тексте диссертации имеют место погрешности стилового характера.

Не указаны некоторые ссылки на использованную литературу.

ОЦЕНКА РАБОТЫ

Проведенные исследования в данной диссертации сравнимы с хорошими достижениями в области переработки урана к данному виду научно-исследовательских работ. Исследования проведены на достаточно высоком уровне, заслуживают оценки отлично и присвоения автору – Эскербек Ғ.Б. степени магистра по специальности 7М07223 – Metallургия и обогащение полезных ископаемых.

Рецензент



Малдыбаев Ғалымжан Кенжекеевич

Занимаемая должность: ~~доктор~~ PhD, и.о. начальника производственно-технического департамента РГП «НЦ КПМС РК»

«02» 06 2023 г.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Эскербек Фазиза Бакытбеккызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана

Научный руководитель: Гаухар Турысбекова

Коэффициент Подобия 1: 11.5

Коэффициент Подобия 2: 4

Микропробелы: 13

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата
05.06.2023 г.

Заведующий кафедрой *Моти*
Бермекшикова М.Б.
Бермекшикова

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Эскербек Ғазиза Бақытбекқызы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана

Научный руководитель: Гаухар Турысбекова

Коэффициент Подобия 1: 11.5

Коэффициент Подобия 2: 4

Микропробелы: 13

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

Обоснование:

Дата
05.06.2023 г.

Тажиев Э. Б.
проверяющий эксперт



Метаданные

Название

Исследование процесса бактериального окисления железа при подземно-скважинного выщелачивания урана

Автор

Научный руководитель / Эксперт

Әскербек Газиза Бақытбекқызы






Гаухар Турысбекова

Подразделение

Г_М_И

Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		7
Интервалы		0
Микропробелы		13
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		52

Объем найденных подобиий

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



25



7072



51546

Подобия по списку источников

Просмотрите список и проанализируйте, в особенности, те фрагменты, которые превышают КП №2 (выделенные жирным шрифтом). Используйте ссылку «Обозначить фрагмент» и обратите внимание на то, являются ли выделенные фрагменты повторяющимися короткими фразами, разбросанными в документе (совпадающие сходства), многочисленными короткими фразами расположенные рядом друг с другом (парафразирование) или обширными фрагментами без указания источника (*«криптоцитаты»).

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	Цвет текста
1	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМИПИ)	46	0.65 %
2	https://files.stroyinf.ru/Data1/7/7921/index.htm	42	0.59 %
3	КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В УРАНОВЫХ РАСТВОРАХ 4/2/2021 Satbayev University (ИМИПИ)	39	0.55 %
4	https://hozir.org/mineraleno-sireevaya-baza-urana-v-rossii.html	38	0.54 %

5	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	36	0.51 %
6	https://files.stroyinf.ru/Data1/7/7921/index.htm	33	0.47 %
7	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	25	0.35 %
8	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	25	0.35 %
9	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	24	0.34 %
10	https://allgosts.ru/71/060/gost_7759-73	22	0.31 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	

из домашней базы данных (5.66 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	Бактериальное окисление железа при подземном скважинном выщелачивании урана 6/14/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	218 (10)	3.08 %
2	КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В УРАНОВЫХ РАСТВОРАХ 4/2/2021 Satbayev University (ИМиПИ)	131 (8)	1.85 %
3	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ СЕМИЗБАЙ 4/17/2018 Satbayev University (Г_М_И)	31 (2)	0.44 %
4	Дисс.маг.прав. .doc 12/6/2019 Satbayev University (ИГИНГД)	20 (2)	0.28 %

из программы обмена базами данных (0.23 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	Коллекция КарТУ 3/22/2023 Abylkas Saginov Karaganda Technical University (Karaganda State Technical University)	16 (2)	0.23 %

из интернета (5.60 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	https://files.stroyinf.ru/Data1/7/7921/index.htm	80 (3)	1.13 %

2	https://hozir.org/mineraleno-sireevaya-baza-urana-v-rossii.html	38 (1)	0.54 %
3	http://www.vashdom.ru/gost/50418-92/	37 (6)	0.52 %
4	https://ppt-online.org/715951	30 (2)	0.42 %
5	https://ollimpia.ru/rastvor-ernokislogo-alyuminiya-klass-opasnosti/	30 (4)	0.42 %
6	https://allgosts.ru/71/060/gost_7759-73	29 (2)	0.41 %
7	https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/download/27/368/48	24 (2)	0.34 %
8	https://docplayer.ru/40509398-Metrologicheskoe-obespechenie-teplotehnicheskikh-izmereniy.html	21 (2)	0.30 %
9	https://belbriz.ru/voda/kolichestvennyy-himicheskiy-analiz-vod-magniy/	18 (3)	0.25 %
10	https://classdoc.ru/eksd/01_all/01_rukovoditeli/056/	17 (1)	0.24 %
11	https://weldering.com/gost-23178-78-ilyusy-payalnye-vysokotemperaturnye-ftorboralno-boridno-galogenidnye-tehnicheskie	17 (3)	0.24 %
12	https://docplayer.ru/346381-Tehnologiya-urana-a-a-maslov-g-v-kalyackaya-g-n-amelina-a-yu-vodyankin-n-b-egorov-uchebnoe-posobie.html	15 (3)	0.21 %
13	https://docplayer.ru/49360604-Gost-udobreniya-mineralnye-udabrenni-mineralnyya-gosudarstvennyy-standart-respubliki-belarus-metody-opredeleniya-fosfatov.html	14 (1)	0.20 %
14	http://www.investkz.com/articles/6002.html	12 (1)	0.17 %
15	https://sert-service.ru/trilona-b-dlya-standartizatsii-dannogo-rastvora-ispol-zuyul-rastvor/	9 (1)	0.13 %
16	http://www.law.rufox.ru/view/ohrana_truda/280.htm	5 (1)	0.07 %

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)