

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

«Биотехнология» кафедрасы

Майдин Дильнара Ришатқызы

Сульфидті кен қалдықтарынан мыс алудың биологиялық технологиясы

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B070100 – «Биотехнология»

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

«Биотехнология» кафедрасы



КОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

БТ кафедра меңгерушісі

PhD профессор

З.К. Туйебахова

«*6*» *мамыр* 2019 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Сульфидті кен қалдықтарынан мыс алудың биологиялық технологиясы»

5B070100 – «Биотехнология»

Орындаған

Майдин Д. Р.

Ғылыми жетекші

биол.ғыл.д-ры, ассоц.профессор

Г.В. Курбанова Курбанова Г.В.

«*6*» *мамыр* 2019 ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

«Биотехнология» кафедрасы

5В070100 – «Биотехнология»



БЕКІТЕМІН

БТ кафедра меңгерушісі

Р.Б. профессор

З.К. Түйебахова

«06» Маусым 2019 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Майдин Дильнара Ришатқызы

Тақырыбы: Сульфидті кен қалдықтарынан мыс алудың биологиялық технологиясы

Университет Ректорының 2018 жылғы «16» қазан №1163 - бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы «19» сәуір

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Диплом алды өнеркәсіптік практикада алынған материалдар

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Сульфидті кендерді флотациялық байыту қалдықтарын микробиологиялық зерттеу;

б) Сульфидті кендерден мысты сілтілеу кезінде Acidithiobacillus ferrooxidans микроорганизмдерінің қабілетін зерттеу;

в) Acidithiobacillus ferrooxidans (Acidithiobacillus ferrooxidans ИБ-12 және Acidithiobacillus ferrooxidans ИБ-1) инокулянтты алудың технологиялық параметрлерін зерттеу;



г) Пайдаланылған кендердегі биологиялық сілтілеу ерітінділерінен мысты бөлу алу.

Ұсынылатын негізгі әдебиет: 21 атау

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдебиетке шолу	Қаңтар	
Материалдар мен әдістер	Ақпан	
Зерттеу нәтижелері	Наурыз	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	биол. ғыл. д-ры, ассоц. профессор Курбанова Г.В.	06.05.2019	
Зерттеу объектісі және әдісі			
Зерттеу нәтижелері			
Норма бақылау	Абильдаева А.Ж ғылыми магистрі	06.05.2019 з.	

Ғылыми жетекші _____



Курбанова Г.В.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____



Майдин Д. Р.

Күні

« 06 » Мамыр 2019 ж.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдеби шолу	10
1.1 Биологиялық сілтілеудің жалпы сипаттамасы	10
1.2 Кенді биосілтілеуге қатысатын ацидофильді және ацидотолерантты микроорганизмдер	10
1.3 Кеннен металдарды сілтілеу механизмдері	12
1.4 Кендерді, кен концентраттарын және қалдықтарды өңдеудің биогидрометаллургиялық технологиялары	14
2 Зерттеу материалдары мен әдістер	19
2.1 Зерттеу объектілері және зерттеу әдістері	19
3 Нәтижелер және талқылаулар	22
3.1 Сульфидті кендерді флотациялық байыту қалдықтарын микробиологиялық зерттеу	22
3.2 Сульфидтердің тотығуына қабілетті микроорганизмдердің скринингі, фенотиптік сипаттамасы және идентификациясы	23
3.3 Сульфидті кендерден мысты сілтілеу кезінде <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> микроорганизмдерінің қабілетін зерттеу	27
3.4 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ИБ-12 және <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ИБ-1) инокулянтты алудың технологиялық параметрлерін зерттеу	30
3.5 Биологиялық мысты сілтілеу кезінде технологиялық параметрлерді оңтайландыру	33
3.6 Пайдаланылған кендердегі биологиялық сілтілеу ерітінділерінен мысты бөлу алу	36
Қорытынды	38
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	39

ТҮЙІНДЕМЕ

Дипломдық жұмыстың мақсаты - Оңтүстік Қазақстан облысы Балқаш тау-кен байыту комбинатының сульфидті кендерін флотациялық байыту қалдықтарынан мысты бактериялық сілтілеу процесін зерттеу.

Зерттеу объектілері өңделген мыс-мырыш кендерінің үлгілері болды. Жұмыста микробиологиялық, биохимиялық зерттеу әдістері қолданылды.

Жүргізілген зерттеу нәтижесінде хемолитотрофты микроорганизмдер анықталды, оларда кендегі сульфидтерді белсенді тотықтыру қабілеті бар болды. Оларға *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 микроорганизмдерінің штаммдары жатады. Микроорганизмдердің биомассасының жиналуы аэрация үшін қоспада көмірқышқыл газының концентрациясы 1-5 %-ға дейін ұлғайған және қоректік орта құрамына темір сульфатын қосқан кезде ынталандырылады. Қалдықтардан мыс алудың биогеотехнологиясы әзірленді, олардың негізгі параметрлерінің температурасы 20° - 30 °С, пульпадағы қатты және сұйық фазалардың арақатынасы 1:2 - 1:5 бастапқы титрі 10² жасуша/мл.

Дипломдық жұмыс 31 беттен, 10 кесте, 5 сурет, 21 пайдаланылған әдебиеттен тұрады.

АННОТАЦИЯ

Целью дипломной работы является изучение процесса бактериального выщелачивания меди из отходов флотационного обогащения сульфидных руд Балхашского горно-обогатительного комбината Южно-Казахстанской области.

Объектами исследования служили образцы отработанных медно-цинковых руд. В работе были использованы микробиологические, биохимические методы исследования.

В результате проведенного исследования были выделены хемолитотрофные микроорганизмы, которые имели способность активно окислять сульфиды, содержащиеся в рудах. К ним относятся штаммы микроорганизмов *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 и *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12. Накопление биомассы микроорганизмов стимулируется при увеличении концентрации углекислого газа в смеси для аэрации до 1 – 5 % и включением в состав питательной среды сульфата железа. Разработана биогeотехнология извлечения меди из отходов, основными параметрами которых являются температура 20° - 30 °С, соотношение твердой и жидкой фаз в пульпе, 1:2 - 1:5 с исходным титром 10² клеток /мл.

Дипломная работа изложена на 31 странице, содержит 10 таблиц, 5 рисунков, 21 литературных источников.

ANNOTATION

The aim of the thesis is to study the process of bacterial leaching of copper from the waste of flotation enrichment of sulfide ores Balkhash mining and processing plant of South Kazakhstan region.

The objects of the study were samples of spent copper-zinc ores. Microbiological and biochemical methods of research were used in the work.

As a result of the study, chemolithotrophic microorganisms were isolated, which had the ability to actively oxidize sulfides contained in ores. These include strains of microorganisms *Acidithiobacillus ferrooxidans* IB-1 and *Acidithiobacillus ferrooxidans* IB-12. The accumulation of biomass of microorganisms is stimulated by increasing the concentration of carbon dioxide in the mixture for aeration to 1 - 5% and the inclusion in the composition of the nutrient medium of sulphate of iron. The biogeotechnology of copper extraction from waste, the main parameters of which are the temperature of 20° - 30 °C, the ratio of solid and liquid phases in the pulp, 1:2 - 1:5 with an initial titer of 10² cells /ml.

The thesis is presented on 31 pages, contains 10 tables, 5 figures, 21 literature sources.

КІРІСПЕ

Өнеркәсіптік өндірісті өсіру нәтижесінде жер бетінде көптеген техногендік жаңа мысы бар объектілер құрылды. Бұл тау-кен байыту және металлургия өндірісінің қалдықтары: кендердің үйінділері, байыту қалдықтары, металлургиялық өндірістің шлактары мен шламдары, өнеркәсіптік ағындар. Қазіргі уақытта олар дәстүрлі технологиялық схемалар шеңберінде қайта өңделе алмайды. Сульфидтердің бетінде түсті металдар кендерінің қалдықтарын ұзақ сақтау кезінде және ілеспе кен емес минералдардың жаңа фазалары түзіледі, бұл флотация процесінің селективтілігінің бұзылуына алып келеді. Тау-кен байыту кәсіпорындарының жанындағы кенді байыту қалдықтары, табиғи орта үшін төтенше экологиялық қауіптілік көзі болып табылады. Олардың табиғи сілтіленетін сулары жоғары минералды, құрамында ауыр металл иондары бар. Қалдықтар мен шлактарды қайта пайдалану қосымша мыс алуға, құрылыста сілтіленетін шөгінділерді пайдалануға және олардың экологиялық қауіптілігін азайтуға мүмкіндік береді.

Кенді флотациялық байыту қалдықтарын қайта өңдеу мүмкіндіктерінің бірі - биогеотехнологиялармен байланысты: кен жыныстарынан металдарды таңдап алу үшін микроорганизмдер мен олардың метаболиттерін қолдану. Мұндай инновациялық технологияларды әзірлеу бірқатар елдерде, мысалы Испанияда, Оңтүстік Америка елдерінде, Австралия.

Биоценоздың түрлік құрамы мен тотығу белсенділігі - кендердің биологиялық сілтілеу жылдамдығы мен тереңдігін анықтайтын негізгі факторлардың бірі [1,2]. Өз кезегінде литотрофты бактериялар үшін ортаның маңызды факторы энергетикалық субстрат болып табылады, оның сипаты мен саны белгілі бір генотипі бар штамдарға артық мүмкіншілік береді [7].

Жұмыстың мақсаты - Оңтүстік Қазақстан облысы Балқаш тау-кен байыту комбинатының сульфидті кендерін флотациялық байыту қалдықтарынан мысты бактериялық сілтілеу процесі арқылы зерттеу.

Жұмыстың барысы:

1 Оңтүстік Қазақстан облысы Балқаш тау-кен байыту комбинатының флотация қалдықтарынан сульфидті минералдардың белсенді тотығуына қабілетті микроорганизмдерді зерттеу.

2 Балқаш тау-кен байыту комбинатының байыту қалдықтарынан мыс алу үшін, хемолитотрофты микроорганизмдер сульфидтерінің белсенді тотығуына байланысты, қолданудың мүмкіндігі мен шарттарын бағалау.

3 Сульфидті мыс - мырыш кендерін флотациялық байыту қалдықтарынан, оны биологиялық сілтілеу арқылы мыс алу технологиясын әзірлеу.

Алғаш рет мыс ұнтағын және темір оксиді пигментін ала отырып, мыс-мырыш кендерін байыту қалдықтарын биологиялық сілтілеу үшін оларды пайдалану мүмкіндігі көрсетілді.

1 Әдеби шолу

1.1 Биологиялық сілтілеудің жалпы сипаттамасы

Әдетте, металдарды алу кезінде микроорганизмдерді пайдалану принципі екі мақсаттың бірін көздейді: металдардың ерімейтін сульфидтерінің еритін сульфаттарға айналуы (немесе тотығуы) немесе химиялық заттардың минерал беттерімен жақсы өзара әрекеттесуі және қажетті металды еріту үшін жағдай жасау болып табылады. Бірінші процес – бұл ковеллин (CuS) немесе халькозин (Cu_2S) сияқты мыс қосылыстарының ерімейтін қосылыстарының еритін сульфаттарға айналуы. Екінші процес – бұл алтынды арсенопириттен (Fe) темір, мышьяк және күкіртті алу, соның салдарынан минералда қалған алтынды цианирлеу арқылы жеңіл алынады. Осы екі процесс тотығу болып табылады. Егер өндірілетін металл ерітіндіге ауыстырылса, бұл биосілтілеу болып табылады. Металл кенде болған жағдайда, онда ол биототығу болып табылады. Дегенмен, жиі "биосілтілеу" термині екі жағдайда да қолданылады [3].

1.2 Кенді биосілтілеуге қатысатын ацидофильді және ацидотолерантты микроорганизмдер

Ацидофильді хемолитотрофты микроорганизмдер тобы таксономиялық тұрғыдан өте біркелкі емес. Пайдалану көздері бойынша ацидофильді хемолитотрофтардың энергиясын үш топқа бөлуге болады.

Бірінші топ пайдаланылатын энергетикалық субстраттардың кең спектрі бар микроорганизмдерді қамтиды.

Ацидофильді микроорганизмдердің екінші тобы Fe-ды тотықтырады, және де *Nitrospirae*, *Actinobacteria* және *Euryarchaeota*. *Leptospirillum ferrooxidans*, *Leptospirillum thermoferrooxidans*, *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Ferroplasma acidiphilum*, *Ferroplasma acidarmanus* филумдарының ацидофильді өкілдерін қамтиды [4].

Ацидофильді хемолитотрофтардың үшінші тобы, тек элементті күкіртті және оның қалпына келтірілген қосылыстарын тотықтыратын және *Proteobacteria* мен *Crenarchaeota* филумдарына жататын микроорганизмдерді қамтиды.

Ацидофильді хемолитотрофты микроорганизмдердің жекелеген топтарының эволюциясы, белгілі бір ерекше табиғи эконишаларда екі негізгі бағыт бойынша өтті: энергетикалық метаболизмнің ерекше түрінің дамуы, температураны (мезофилдердің хемолитотрофтарының, қалыпты термофилдердің және термофилдердің пайда болуы) және энергияның минералдық көздерін (электрондар донорлары) пайдалануға негізделген.

Белсенді вулканизмдар бар аудандарында, күкірті бар термдерде, күкіртті қышқылдандыру қоғамдастықтары қалыптасты. Кен орындары мен сульфидті гидротермаларда Fe^{2+} тотықтыратын микроорганизмдердің эволюциясы,

сульфидті минералдар, сондай-ақ күкірт үшін неғұрлым қолайлы жағдайлар қалыптасты [5,6].

Қазіргі уақытта кенді сілтілеуге қатысатын хемолитотрофты бактериялар қатары белгілі. Ацидофильді және алкалифильді гетеротрофты бактериялар қызығушылық тудырады, оларды өнеркәсіптік процестерде пайдалану перспективалары аз зерттелген. Мысалы, *Acidiphilium cryptum.*, *Ac.angustum* және *Ac. facilis* металдарды сілтілеуге көмектесетін хемолитотрофты бактериялар. Бактериялардың *Arthrobacter oxydans*, *Microbacterium sp.*, *Dietzia natronolimnaea*, *Promicromonospora sp.*, *Pseudonocardia autotrophica* штамдары, химиялық технологиялармен салыстырғанда, силикатты қалдықтардан магний мен марганецті сілтілеу кезінде жоғары тиімділігін көрсетті. Құрамында сульфидтер аз кендерден алынатын металдарды сілтілеу үшін, тіпті көмірсутекті қышқылдайтын бактерияларды қолдану ұсынылды.

Ferropasmaceae отбасы өкілдерін биосілтілеу тәжірибесінде қолдану перспективті. Бұл *Sulfobacillus* және мезофильді архей өкілдеріне жақын *Acidithiobacillus sp.* және *Leptospirillum spp.*, бактериялары төмен РН деңгейіне, Fe және басқа металдардың жоғары концентрациясына, жоғары температураға тез бейімделеді. Мысалы, *Ferroplasma acidiphilum*, *Ferroplasma acidarmanus*, *Ferroplasma cupricumulans* түрлері [7,8].

Металдарды биосілтілендіруді экстремофильді термоацидофилдер - *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Metallosphaera* түрлерінің өкілдері табысты жүзеге асыра алады. Пайдаланудың әлеуетті артықшылығы мезофильді бактериялар мен салыстырғанда биоацидофилдерді сілтілендіруде мыналар көрсетіледі:

1) жоғары температура кезінде жүйенің әсері (70-90 °C), Fe микробтары түзетін, минералдардың химиялық тотығу жылдамдығы арқылы арттырады;

2) салқындатқыш жүйелерді пайдаланбастан, және жасушалардың жоғары концентрациясы кезінде процесс жүруі мүмкін.

Аталған артықшылықтар температурасы реттелетін чандық реакторлар кезінде айқын көрінеді. Алайда, алтынды кенді сілтілеу үшін колонналарда жүргізілген сынақтар, мезофильді және орташа термофильді бактерияларды пайдаланудың шамамен тең әсерін және экстремалды термофилдердің сәл ғана үлкен тиімділігін көрсетті. Алынған нәтижелер колонналардағы температурдың режимінің мезгіл-мезгіл өзгерістеріне, осыған байланысты енгізілген бактериялар, сілтісіздендіруге бөлінген шектеулі уақыт аралығында ғана белсенді болады [9].

Литотрофты микроорганизмдердің түрішілік әртүрлілігін зерттеу бойынша кешенді жұмыстар РАН микробиология институтының литотрофты микроорганизмдер зертханасында жүргізілді. Ацидофильді хемолитотрофты микроорганизмдер үшін өсу жылдамдығы, энергия көзінің тотығу жылдамдығы, рН және температураның энергетикалық процестері мен өсуі үшін, металл иондарына тұрақтылық сияқты белгілері бойынша штамдық әртүрлілік белгілі болды. *A. ferrooxidans* штамдар арасындағы әртүрлілік, сондай-ақ жаңа энергетикалық субстраттарға бейімделуі, жылдамдығы мен тиімділігі бойынша, рН төмен және ауыр және улы элементтер иондарының

жоғары концентрациясымен ерекшеленеді. Штамдардың дамуында - *A. ferrooxidans* штамдарының арасындағы айырмашылықтарды байқасақ, сульфидті минералдардың тотығу белсенділігінің әртүрлілігі байқалады. Мысалы, О.В.Тупикинаның (2005) деректері бойынша *A. ferrooxidans* штаммы күрделі минералды құрамы бар субстраттан бөлінген, кедей кенінің құрамы бойынша, қарапайым үйіндіден бөлінген штаммға қарағанда пириттің әртүрлі түрлерінің өсуі мен тотығуының жоғары жылдамдығымен сипатталды [9].

A. ferrooxidans штамының әртүрлілігінің негізі - олардың генетикалық полиморфизмі: хромосомалық және плазмидтік ДНК. *A. ferrooxidans* түрлі штаммдарының жасушаларында плазмид мөлшері 1-ден 7-ге дейін өзгеруі мүмкін. Хромосомалық ДНК құрылымында өзгерісті тудыратын ортаның негізгі факторларының бірі, қайтымды да, қайтымсыз да энергетикалық субстрат болып табылады.

Ацидофильді хемолитотрофты микроорганизмдердің басқа өкілдері *A. Ferrooxidans*-пен салыстырғанда осы тұрғыдан аз зерттелген, алайда пульс-электрофорез әдісімен *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *s.Sibriern*, *Ferroplasma acidiphilum* штаммының хромосомды ДНК-сы бірегей құрылымына ие екендігі көрсетілді. *S.sibiricus* түріндегі штаммдар үшін энергетикалық субстраттардың тотығуы, оның ішінде кен минералдарының түрлі жылдамдығы мен артықшылығы көрсетілген. Осылайша, литотрофты микроорганизмдер штаммдарының қасиеттеріндегі айырмашылықтары, олардың биотехнологиялық негіздегі айырмашылықты анықтайды және оларды сульфидті кендер мен концентраттардың, оларға кіретін минералдардың сапалық және сандық құрамымен ерекшеленетін тиімді тотығу үшін пайдалануға мүмкіндік береді.

Кендерден металдарды сілтілеуге қатысты белсенді микроорганизмдер сульфидті кендердің әртүрлі түрлерінің тотығуы есебінен өмір сүруге қабілетті. Қамаған кен орнының массивті колчеданды кендерін, Албазин тұратын пиритті және арсенопиритті алтынды кендерін, мыс-мырыш пиритті кендерін, кен концентраттарын және Учалы байыту фабрикасының флотация қалдықтарын бактериялық сілтілеу көрсетілген [10,11].

1.3 Кеннен металдарды сілтілеу механизмдері

Бактериялар мынадай сульфидті минералдары тотықтырады: пирит және марказит (FeS_2), пирротин (FeS), халькопирит (CuFeS_2), борнит (Cu_5FeS_4), ковеллин (CuS), халькозин (C_{112}S), тетраэдрит (CuS), энаргит ($3\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_5$), арсенопирит (FeAsS), реальгар (AsS) және аурипигмент (As_2S_3), кобальтин (CoAsS), пентландит ($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$), виоларит (NiFeS), бравоит (Ni,FeS_2), милперит (NiS), полидимит (N_{1384}), антимонит (Sb_2S_3), молибденит (MoS_2), сфалерит (ZnS), марматит (ZnS), галенит (PbS), геокронит $\text{Pb}_5(\text{Sb, As}_2)\text{S}_8$, Ga_2S_3 , сондай-ақ CuSe . Тотығуға сульфидті күкірт, пирит, халькопирит, арсенопирит, C_{112}S -

мыс (Си) және күкірт, CuSe - селен және темір сияқты минералдар жатады [12,13].

Сульфидті минералдардың бактериялық – химиялық тотығуы, электрохимиялық (коррозиялық) модельдің заңдары бойынша, дәлірек айтқанда, биоэлектрохимия заңдары бойынша жүзеге асырылады.

Кендер және олардан алынатын концентраттар әрқашан полиминералды ассоциация болып табылады. Сульфидті минералдар пульпада немесе кендерде электрохимиялық өзара әрекеттесуде, яғни олардың арасында гальваникалық токтар пайда болады. Сульфидті минералдардың қоспасында ОВГТ-сы неғұрлым төмен минерал тотығады, яғни сульфид-анод, оның тотығу белсенділігі сульфид-анод пен сульфид-катодтың электродтық потенциалдарының әртүрлілігіне байланысты. Мысалы, пирит сфалерит пен халькопириттің коррозиясына ықпал етеді, бұл биогидрометаллургиялық технологияларды сынау нәтижелерімен расталады [14].

Минералдардың тотығу сипаты, олардың электрондық өткізгіштігінің түріне байланысты болуы мүмкін. Өткізгіштіктің электрондық түрі бар пирит үшін биосілтілеу процесінде, темір мен күкіртті ерітіндіге пропорционал бөліп алу тән, ал өткізгіштік түрі тесігі бар пирит үшін темірге қарағанда күкірттің белсенді бөлінуіне тән. Алайда, эксперименттік деректер электрондық өткізгіштіктің түрі бактериялық сілтілеу үшін минералдың қол жетімділігін анықтайтын негізгі фактор болып табылмайды.

Жасушалар бөлетін заттар тасымалдаушы молекулалар болуы мүмкін. Зерттеушілер сілтісіздендіру қоспасына аз концентрациядағы амин қышқылдарын (цистеин және гомоцистеин) қосу, металдарды пириттен тез шығаруға ықпал ететінін анықтады. Осы қосылыстардың тиол топтары сілтілеуге ықпал етеді. Цистеин күкіртті экстракциялауға және аэрацияланатын аймақтарға көшіруге ықпал етеді, және де цистеин темір үшін хелатациялаушы агент ретінде әрекет етеді. Негізінен, бактериялар минералдың барлық бетіне бірдей жабыса бермейді, кристалды тордағы ақаулардың ерекше бөліктеріне жабысуды қалайды. *Sanhueza et al. (1999)* жұмысында, синтетикалық пириттің бетіне тиобациллдің бекітілу орны мен дәрежесі сульфидті үлгілердің кристалдану дәрежесіне қатаң тәуелді екендігі көрсетілген. Аморфты пириттің тілімдерінде, тығыз оралған бактериялардан жасалған ұзынша кластерлер қалыптасты. Жоғары кристалды пиритте оқшауланған бактериялар немесе інжу тізбегінің қысқа ұқсас жіптері басым болды. Бактериямен жабылған пирит бетінің пайыздық қатынасы кристалданған үлгілерде азайды. Осылайша, бактериялар пирит үлгілерінде аморфты аймақтарға бекітілуді жөн көрді, оларға сульфидті иондардың жақсы қолжетімділігін қамтамасыз етті [15-17].

Микроорганизмдердің пирит бетіне бекітілу ерекшеліктерін және сілтісіздендірудің бастапқы сатыларында тікелей микробиологиялық тотығуын зерттеудің көп мөлшеріне қарамастан, биосілтісіздендірудің тікелей механизмінің "маңыздылық дәрежесін" бағалауда күмән бар. Кейбір зерттеушілер тікелей биосілтісіздендірудің болуын жоққа шығарады және тікелей емес тотығуды осы процестің жалғыз механизмімен мойындайды. Boon

et al. (1998) жұмысында, құрамында темір мен қышқыл иондарының бірдей мөлшері бар, мырыштың синтетикалық сульфидін бактериялардың қатысуымен және қатыспағандығымен ортада тотықтырды. Бактериясыз тәжірибеде екі валентті темір тотықтырғыш ретінде сутегі пероксиді қолданылды. Тәжірибенің екі нұсқасында бірдей нәтижелер алынды және мырыш сульфидінің тікелей емес тотығу механизмінің басымдылығы туралы қорытынды жасалды [16].

Испан микробиологтары өз эксперименттері мен басқа ғалымдардың зерттеулерінің нәтижелері негізінде пиритті биосілтілеу екі сатылы процесстен тұрады деген қорытындыға келді. Бірінші кезеңде тотығу минералдың қатты бетіне бекітілген микроорганизмдердің көмегімен, байланыс механизмі арқылы жүреді. Екінші сатыда пиритті ерітудің негізгі факторы болып, ерітіндіде микроорганизмдерді регенерацияланатын, Fe^{3+} арқылы тікелей емес механизм болып табылады. Демек, сульфид бетіне микроорганизмдердің бастапқы бекітілуі, минералдың екінші сатыда еруінің жоғары жылдамдығына жетуде маңызды рөл атқарады, яғни биосілтілеу екі қатар жұмыс істейтін механизмді (тікелей емес және контактілі) қамтиды және олардың әрқайсысының тиімділігі жасушалардың бекітілу дәрежесіне және ерітіндідегі темір тотықтырғыш бактериялардың концентрациясына байланысты [18].

Ұқсас деректер суда ерімейтін басқа субстраты күкірттің *A.ferrooxidans* тотығу динамикасын зерттеу кезінде алынды. Күкірттің тотығуына субстратта адсорбцияланған және еркін бактериялар қатысатыны көрсетілген. Бастапқы кезеңде оттегі тек адсорбцияланған жасушалармен сінеді. Күкірттің тотығуының экспоненциалды фазасы кезеңінде орныққан және бос жасушалардың оттегін пайдалану үлесі тең болды. Бос жасушалардың тыныс алуы күкіртте адсорбцияланған бактерияларды бөлгеннен кейін күрт төмендеді [19].

1.4 Кендерді, кен концентраттарын және қалдықтарды өңдеудің биогидрометаллургиялық технологиялары

Үйінділердегі кендерден мыс өндірудің биогидрометаллургиялық тәсілі шикізат бар дамыған елдердің көпшілігінде пайдаланылады. Тек АҚШ-та мыс өндірудің жалпы көлемінің шамамен 20 %-ы осы әдіспен алынады. Түсті металдар кендерін өнеркәсіптік масштабта биосілтілеу тәсілі арқылы, негізінен қайта өңдеуші Чили болып табылады. Чилиде 2001 жылы сульфидті кендерді сілтілеу технологиясын 30 компания пайдаланды, олардың 13-і бактерия дақылдарын қолданған. Чилидің 30 %-ға жуығы сілтілеу арқылы алынды, осы шаманың үштен бірі билсілтілеу арқылы алынған. АҚШ пен Чилиден басқа сульфидті кендерді биосілтілеуге мамандандырылған компаниялар табысты жұмыс істейтін елдер бар. Мысалы; Испания, Австралия, Мексика, Бразилия, Гана. Бактериялық сілтілеу қазіргі уақытта алтын, мыс, никель, кобальт, мырыш және уранды қайта өңдеу жөніндегі коммерциялық кәсіпорындарда қолданылады.

Ресейде тион бактерияларын зерттеуген кезде, кәсіпорындарда биосілтілеу технологиясын енгізу жағдайлары сирек болған. Мысалы, ол Краснояр өлкесіндегі Олимпиадалық кен орнының алтынды кен концентраттарын өңдейтін "Полюс" ЗДК енгізілді. Зауытта қолданылатын технологияның негізінде, Ресей Ғылым Академиясының микробиология институты және Мәскеу институты бірігіп жасаған болат және қорытпалары, және де Орталық Геологиялық барлау Институты - түсті және асыл металдар және Иркутск институты жасаған сирек металдардың бірлескен әзірлемелері жатыр [20,21].

Микроорганизмдердің геологиялық қызметіне негізделген технологиялардың әртүрлілігі өте үлкен. Биосілтілеудің негізгі тәсілдері 1-кестеде көрсетілген.

1 Кесте – Сульфидті материалдарды өнеркәсіптік биосілтілеу тәсілдері

Сілтілеу	Өткізу тәсілі	Шикізат	Микроорганизмдер
Чандық (<i>Agitated or reactor leaching</i>)	Материал мәжбүрлі араластыру немесе аэрациясы бар сыйымдылықтарға тиеледі	Бай кендер және кендер концентраттары	Көп жағдайда термофилдер
Үймелер (<i>Heap leaching</i>)	Материалдан ерітінділердің ағу және ағу жүйелері бар арнайы түрде құрылған үймелер қалыптасады	Алғаш рет өңделетін байытылмаған кендер	Термофилдер және мезофилдер
Үйінділерді сілтілеу (<i>Dump leaching</i>)	Кенді өндіру және өңдеу кезінде себілген үйінділер сілтілеу ерітінділерімен суарылады	Кедей кендер, байыту қалдықтары	мезофилдер
Жер -асты (<i>in-situ leaching</i>)	Микроорганизмдер өңделген ертінділерді сорып алатын регенрация үшін қолданылады	Кедей кендер	мезофилдер

Үймеленген және жер асты сілтілеу. Түсті металдарды бактериялық - химиялық сілтілеу, кедей кеннің үйінділерінен (үйінді) және кен жатқан жерде (жер асты) жүргізіледі. Көпбіне таралған түрі - мысты үймелеп сілтілеу.

Үйіндіде немесе кен бетінде ұнтақталған кенді суландыру үшін, H_2BO_2 құрамында BO_2 су ерітінділері және бактериялар бар. Ерітінділер металдарды жер астында сілтілеу кезінде, ұңғыма арқылы немесе шашырату немесе металдарды үймелеп сілтілеу кезінде, үйінділердің бетінде тоған құру жолымен беріледі. Қалыпты және төмен температурада, рН 1,0 - 2,0 кезінде сульфидті минералдардың тотығу процестері хемолитотрофты бактерияларды *A.ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *I. ferrooxidans* және *F. acidophilum* катализдейді. Экзотермиялық тотығу процестерінің нәтижесінде, 55°C температурада кенді

қыздыру аймақтарында *P. Sulfobacilliis* және *A. caldus* орташа - термофильді бактериялар кең таралған. 50 °С жоғары 80 °С температураға дейін тотығу процестеріне термофильді *P. Acidiamis* және *Métallo sphaera* бактериялары қатысады. Микробтық қоғамдастықтардың үйіндісінің қызуына қарай бір-бірін ауыстыратын мүмкіндіктерді барынша пайдалану үшін, оған 45-60 °С дейін үйменің ішкі аймағын қыздырылғаннан кейін миксотрофты орташа термофильді бактериялар үшін, автотрофты немесе органикалық көміртек үшін карбонаттар мен көміртек диоксидін енгізуге болады [21].

Алтынды жыныстарды цианидті сілтісіздендіру алдында, алдын-ала өңдеу үшін бактерияларды қолдану кеңінен белгілі. РАН микробиология институтының, ЦНИГРИ, Мәскеудің болат және қорытпалар институтының қызметкерлері, 18 жыл ішінде РФ және ТМД 11 кен орнының (Коклатас, Дауғызтау, Бақыршық, Май, Нежданинское, Кумтор, Олимпиадис, Перевальное, Тохтаров, Талдыбұлақ, Дарасун) алтын кендерін алдын-ала бактериялық сілтілеу мүмкіндігін тексерді. Барлық зерттелген кен орындары үшін бактериялық сілтілеу технологиясының жоғары тиімділігі көрсетілген (алтын алу 77-95 %).

Реакторларда кендер мен концентраттарды өңдеу (Чанды сілтілеу).

Бактерияларды пайдалана отырып, концентраттардан металдарды шығару процесі арнайы аппараттарда жүзеге асырылады. Ол Чан деп аталады. Әдетте концентраттардың бактериялық - химиялық тотығуы (кенді байыту өнімі) үздіксіз жүрген кезде, мезофилдер үшін 30 °С, орташа термофилдер үшін 45 – 40 °С және облигациялық термофилдер үшін 60 – 70 °С араластыру және аэрациялау арқылы тізбектей қосылған реакторлар сериясында жүргізіледі.

Кенді биосілтілеу үшін реакторларды жетілдіру процесінде қазіргі заманғы биотехнологиялық әзірлемелер енгізілуде. Мысалы, иммобилизация - реактордан бактериялардың жуылуын болдырмауға мүмкіндік беретін және олардың жоғары тығыздығын қамтамасыз ететін жасушалар. *Acidithiobacillus ferrooxidans* көбіктенген полиуретаннан жасалған бөлшектерде, сондай-ақ органикалық полимерлердің ішінде, сәтті иммобилизация жүргізілді. *Acidithiobacillus ferrooxidans* жасушаларын 30-40 °С және рН 1,4-2,0 никель қорытпасының жіптерінде иммобилизациялау кезінде жақсы нәтижелер алынды. Тасушылардағы тиобацилл клеткаларын имобилизациялау, олардың жоғары тығыздығын ұстап қана қоймай, тотығу белсенділігіне де ықпал етуі мүмкін. Полиурит көбікті шариктердегі биопленка түріндегі *Acidithiobacillus ferrooxidans* жасушаларын имобилизациялау, олардың оңтайлы температураларда өсірген кезде оң әсерін алды.

Биологиялық сілтілеу кезінде пайда болатын проблемалардың бірі - пульпада бактериялардың тотықтырғыш сульфидтерін тежейтін органикалық немесе минералдық қосылыстардың жиналуы болып табылады. Мұндай заттар болып микроорганизмдердің тіршілік ету өнімдері, металдарды алу үшін ауыр металдар немесе экстрагенттер пайдаланылатын болуы мүмкін. Атап айтқанда, Lix 984N 20 % мыс экстрагентінің бактериялар белсенділігіне теріс әсер ету мысалдары белгілі. Барлық түрлердің ішінен *Acidithiobacillus ferrooxidans* ғана

тек автормен сыналған 250 мг/л концентрациясында экстрагенттің жұмысына төзімді болды. Басқа түрлердің тотығу белсенділігі, мысалы, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, осы реагенттің 50 мг/л қатысуымен бастапқы реагенттің 0 – 12 % дейін басылды. Ингибиторлар-заттардың проблемасын шешу үшін пульпаны үнемі сұйылтып, кері осмос, уытты компоненттерді байланыстыру немесе экстракциялау жүргізіледі.

Сілтілеу үшін биореакторлар ретінде қолданылатын аппараттардың да өз ерекшеліктері бар. Мысалы, реакторда қарқынды араластыру (әсіресе ұсақ ұсақталған кен) бактериялық жасушалардың зақымдануына әкеледі. Сондықтан биосілтілеу аппараттары ретінде колонналар жиі пайдаланылады.

Пульпада кен концентраттарының үлкен тығыздығы бар, биологиялық реакторлардың жұмыс істеу процесінде шығарылуын талап ететін артық жылу генерациялануы мүмкін. Мұндай жылуды жылу сыйымдылықты сұйықтықтардың көмегімен, жақын маңда орналасқан кенмен үйіп, онда оңтайлы температураны ұстау ұсынылды [20].

Кенді өндеудің аралас технологиялары, әдетте, оларды сілтілеудің бірнеше түрлі тәсілдерін бір мезгілде қамтиды.

Біріктірілген процестің бір нұсқасы - тікелей емес биологиялық сілтілеу. Бұл жағдайда сілтілеу процесі екі тәуелсіз сатыға бөлінеді: жоғары температура кезінде кенді күкірт қышқылымен және темір иондарымен химиялық сілтілеу және оны кен материалына қайта беру алдында пайдаланылған ерітіндіде екі валентті темірдің бактериялық тотығуы.

Сілтісіздендірудің екі сатысының арасындағы температураның айырмашылығын азайту және осылайша ерітінділерді қыздыруға арналған экономикалық шығындарды қысқарту үшін, екінші сатыда темір тотықтыратын микроорганизмдердің қалыпты - термофильді түрлерін пайдалану ұсынылды. Мысалы, 50-55°C температурада екі валентті темірді белсенді тотықтыратын *p. sulfobacillus* термофильді бактериялары.

Соңғы онжылдықта испандық ғалымдар BRISA деп аталатын өндірісінде биосілтілеу процесі (Biolixiviación indirecta con Separación de Acciones: Fast Indirect Bioleaching with Actions Separation) өңделіп, табысты енгізді. BRISA процесі сульфидті минералдардың тотығу жылдамдығын арттыру мақсатында жасалды. Ол тікелей емес биосілтісіздендіру механизміне негізделеді және екі сатыдан тұрады: сульфидті концентраттардың Fe^{3+} иондарымен химиялық тотығуы және осы иондарды темір бактерияларымен биототықтыру арқылы регенерациялау. Процестің ерекшелігі, оның химиялық сатысында тотығу активаторларын пайдалану болып табылады. Мысалы, күмістің каталитикалық механизмі және халькопириттің химиялық тотығу процесіне әсері. Romero et al. (2003) халькопиритті сілтілеудің биологиялық процесінде күмісті, ал Palencia et al. (2002) - халькозитті биосілтілеу және ковеллитті пайдалану ұсынылды. Күмістің темір бактерияға бактерицидтік әсерін болдырмау үшін, оны сілтілеудің биологиялық емес сатысынан өткеннен кейін ерітіндіден толығымен бөледі. Алайда, күміс халькопириттің тотығуына ғана селективті әсер етпейді. Бір мезгілде ол қайталама сульфидтердің

сілтісіздендіру кинетикасына, әсіресе сфалеритке теріс әсер етуі мүмкін. Бұл әсерді болдырмау үшін сілтісіздендірудің химиялық сатысы өз кезегінде жеке жүргізілетін екі процеске бөлінеді: катализаторсыз қайталама сульфидтерде 70-90 °С алдын-ала сілтісіздендіру және халькопиритті сілтісіздендіруді жеделдету үшін күміс иондарын қосу. Мұндай жағдайларда Carranza et al. (2004) алты түрлі концентраттар үшін 20 сағат ішінде 96 % - дан астам мыс алуға қол жеткізілді.

Сілтісіздендіру технологиялық процесін химиялық және биологиялық сатыға бөлуге, гетеротрофты микроорганизмдерге де қатысты қолданылады. Мысалы, каолинді темір қоспасынан босату процесі сипатталған, онда щавель қышқылының ерітіндісін сілтісіздендіру, осы калин ерітіндісімен өңделіп және *Aspergillus niger* саңырауқұлақ синтезі есебінен толтыру кезеңдері бөлінген [21].

2 Зерттеу материалдары мен әдістері

2.1 Зерттеу объектілері және зерттеу әдістері

Зерттеу объектісі - Балқаш қаласынан 12 км қашықтықта орналасқан Балқаш тау-кен байыту комбинатының үйінділерінен өңделген мыс кендерінің үлгілері болып табылады. Микроорганизмдерді бөлу мақсатында кен үлгілерін жарты жылдан, сегіз жылға дейін бұрынғы үйінділерден 20-70 см тереңдіктен алынды. Биогeотeхнологияларды әзірлеу кезінде сілтілеу субстраты ретінде бір-екі жыл бұрын жуылған, мұқият араластырылған кен үлгілері қолданылды.

Балқаш тау-кен металлургиялық комбинатының өңделген кендерінде мынандай минералогиялық құрамдары болды: пирротин мен пирит өсінділерінің 75 %, кварц 20 %, пирротин 3 %, халькопирит 1 %, пирит 1 %; мыстың орташа құрамы: $2,24 \pm 0,52$ г/кг.

Зерттеу барысында бөлінген және "Қазмеханобр" ГНПО микроорганизмдер коллекциясында сақтауға берілген штамдармен салыстыру үшін, объект ретінде *Acidithiobacillus ferrooxidans* типтік штамдарының коллекциясынан пайдаланылған.

Acidithiobacillus текті микроорганизмдерді сақтау және қолдау үшін Сильверман мен Лундгрениң қоректік ортасы 9к және келесі құрамдағы DSM 14882 ортасы, мг/л: FeSO_4 - 20000; NH_4SO_4 - 132; KH_2PO_4 - 27; MgCl_2 - 53; CaCl_2 - 147; MnCl_2 - 0,062; ZnCl_2 - 0,68; CoCl_2 - 0,064; H_3BO_3 - 0,031; Na_2MnO_4 -0,01; CuCl_2 - 0,067 (H_2SO_4 рН - 1,8 дейін).

Литотрофты микроорганизмдерді скрининг жасау және зерттеуді "Қазмеханобр" мемлекеттік ғылыми-өндірістік бірлестігінің «Биотeхнология» зертханасында жүргіземіз. Дақылдардың культуралдық және физиологиялық-биохимиялық сипаттамаларын анықтау, сондай-ақ микробиология бойынша практикумдарда сипатталған стандартты әдістемелер бойынша жүргізілді.

Жасушалардың морфологиясын жарық микроскопиясын пайдалана отырып, Dsm 882 ортасында Эрленмейер колбаларында өсірілген 7 күндік дақылдардың препараттары да зерттелді.

ИБ1 және ИБ12 микроорганизмдер штамдарын идентификациялауды, бактерияларды анықтауыш келтірілген кілт негізінде жүргізілді.

Acidithiobacillus ferrooxidans ИБ-1, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 бактерияларымен мысты сілтілеу қабілетін зерттеу, үйінді сулардан және кен үлгілерінен және *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882 типтік штаммынан алынған, коллекциядан кенді үймелеп сілтілеу, көлемі 20 °С моделдейтін зертханалық қондырғыда жүргізілді.

Инкубация 14-30 күн бойы жүргізілді, одан кейін шекті еріту әдісімен бактериялардың титрі, сондай-ақ кен үлгілеріндегі және ерітіндідегі мыс пен темірдің қалдық құрамы анықталды.

Сынамалардағы мыстың құрамы алдын-ала ерігеннен кейін ААС-3 маркалы атомдық-абсорбциялық спектрофотометрде анықталды.

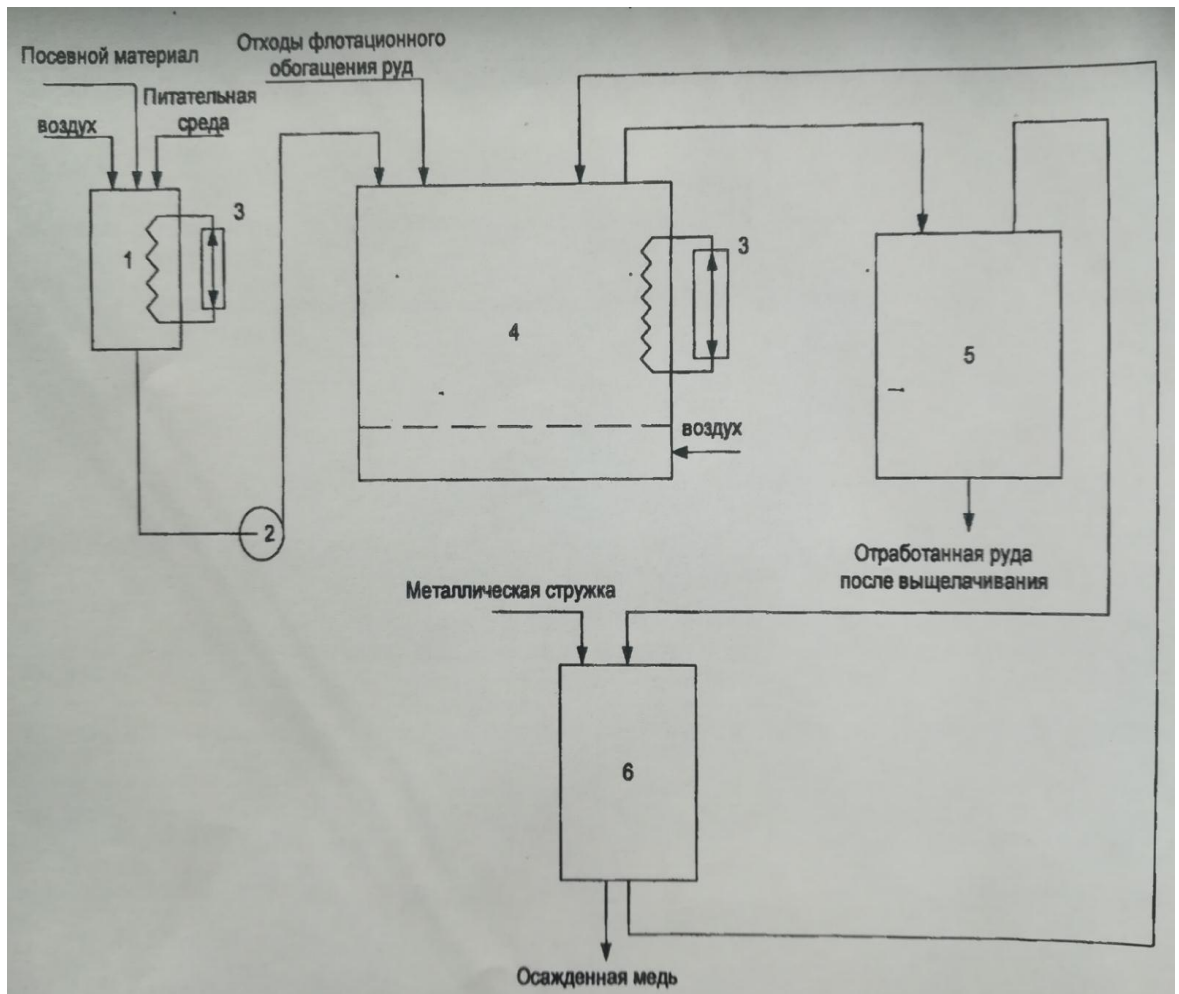
Штаммдардың өсу жылдамдығына температураның әсерін анықтау үшін модельді зертханалық тәжірибе салынған. 1 мл *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 10^6 кл/мл және 10^5 кл/мл тирі бар және DSM 882 қоректік ортасынан 100 мл колбаға тасымалданды және 160 айн/мин кезінде тербелмеде термостатталған, және де 7 күн бойы 15, 20, 25, 30, 35°C температураларда инкубацияланды.

Көмірқышқыл газының *Acidithiobacillus ferrooxidans* бактерияларының өсу жылдамдығына әсерін зерттеуді, зертханада 500 мл DSM 882 қоректік ортасымен толтырылған және құрамында көмірқышқыл газы әртүрлі газ қоспасымен үрленетін 5л герметикалық ыдыстарда жүргіземіз. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 бактериялық культурасының биомассасын 72 сағат бойы 25 °С өсіру үшін эксперимент жасалды. Бұл үшін бөлме ауасына 0,5 %, 1 % , 5 % және 10 % көлемді концентрацияларына, газ тәрізді CO₂ қосылды. Тәжірибе төрт мәрте қайталануы қажет.

Берілетін сілтісіздендіру ерітіндісінің мөлшеріне ИБ-1 және ИБ-12 штаммдарымен тереңдігіне байланысты мысты сілтілеуді зерттеу Балқаш КБК өңделген кенімен және DSM 882 қоректік ортасының негізінде сілтісіздендіру ерітіндісімен модельдік тәжірибе жүргізілді. Тәжірибе 30°C температурада, төрт рет қайталанған 0,5л шыны ыдыстарда, ұзақтығы екі апта, төрт рет қайталанып қойылды. Кен мен сілтілеу ерітіндісінің арақатынасы 1:20, 1:10, 1:5, 1:1, 2:1. Биологиялық сілтілеу процесінің табыстылығының көрсеткіші болып, бөлінген мыстың саны және темір бактериялардың қолайлы ортада өсу қабілеттілігі болды.

ИБ-1 және ИБ-12 штаммдарымен инокулят санына байланысты, тереңдігіне байланысты мысты сілтілеуді зерттеу, Балқаш КБК өңделген кенімен және қоректік орта негізінде сілтілеу ерітіндісімен және де модельдік тәжірибеде де қарастырылды. Тәжірибе 30 °С температурада, 0,5 л шыны ыдыстарда төрт рет қайталана отыра, ұзақтығы екі апта, төрт рет қайталануы қажет. Бастапқы титрі 10^6 жасуша/мл, саны 0,2-20 мл болатын экспоненттік өсу фазасында бактерия дақылы қолданылды. Биологиялық сілтілеу процесінің табыстылығының көрсеткіші болып, бөлінген мыстың саны және темір бактериялардың қолайлы ортада өсуге қабілеттілігі болды.

ИБ-1 және ИБ-12 штаммдарымен тереңдігіне байланысты мысты сілтілеу зерттеу Балқаш КБК өңделген кенімен және DSM 882 қоректік ортасының негізінде, сілтілеу ерітіндісімен модельді тәжірибеде жүргізілді. Тәжірибе 0,25 л колбада төрт рет қайталанып, температурасы 15 °С, 20 °С, 25 °С, 30 °С, кен мөлшері 20 г/л, екі апта ұзақтығында жүргізілді. Биологиялық сілтілеу процесінің табыстылығының көрсеткіші болып, бөлінген мыстың саны және темір бактериялардың қолайлы орталарда өсуге қабілеттілігі болды (1-сурет).



1-ферменттер; 2-сорғы; 3-термостат; 4-сілтілеуге арналған аппарат; 5-тұндырғыш; 6-бөлу

1 Сурет – Флотациялық байыту қалдықтарын биологиялық сілтілеу қондырғысының принциптік схемасы

3 Нәтижелер және оларды талқылау

3.1 Сульфидті кендерді флотациялық байыту қалдықтарын микробиологиялық зерттеу

Сульфидті кендерді биологиялық сілтілеу процестерінің негізгі агенттері, кендегі органикалық емес қосылыстардың тотығуы есебінен энергия алатын хемоавтотрофты бактериялар болып табылады. Сондықтан, Балқаш КБК өңделген кендерінің үлгілерінде және жер асты суларында Fe(II), элементарлық күкірт және S²⁻ тотығуға қабілетті микроорганизмдердің, сондай-ақ, гетеротрофты микроорганизмдердің санын жеке бағалады.

Алынған деректерді талдау үйінділердегі микроорганизмдердің саны мен оларды қоймалаудың тәуелділігін көрсетті (2-кесте).

2 Кесте – Балқаш тау-кен байыту комбинатында әр түрлі энергия көздерін пайдаланатын өңделген мыстағы микроорганизмдер саны, жасуша/г

Сақталу уақыты, жыл	Өсуге арналған энергия көзі			
	Fe (II)	S	S ²⁻	пептон
1-6	1,7±0,2 (5,2±0,4)·10 ²	(3,6±0,5)·10 ³	(8,7±0,4)·10	3,3±0,9 (7,7±1,1)·10 ²
7-8	(7,2±1,1)·10 ⁴ (2,8±0,5)·10 ³	(6,4±0,5)·10 ² (2,2±0,4)·10 ²	(6,6±0,8)·10 ³ (7,9±0,5)·10 ⁴	(9,7±1,3)·10 ³ (5,5±0,4)·10 ⁴

Төгілген кендердегі зерттелген топтардың микроорганизмдері 1-10 КОЕ/г мөлшерінде бөлінді. Бірнеше жыл бойы сақталған кендегі бактериялардың саны әлдеқайда жоғары болды, ал күкірт пен темірдің әр түрлі қосылыстарын пайдалануға қабілетті топтардың ара қатынасы әрбір тексерілген алаң үшін ерекше болды. Осылайша, бастапқыда, құрамында микроорганизмдер жоқ флотация қалдықтарында, оларды сақтау процесінде литоавтотрофты және гетеротрофты бактериялары біртіндеп жиналды.

Литоавтотрофты темір тотықтыратын микроорганизмдердің аса жоғары титрі, жазғы кезеңде сарқынды суларда тіркеліп, 10³-тен 10⁶-ға дейін жасуша/мл құрады.

Сонымен, кен үлгілеріндегі микробиологиялық талдаулармен қатар металдардың (мыс, мырыш) құрамы бағаланды. Өңделген мыс-мырыш кендеріндегі металдардың жалпы мөлшері аз болды және зерттелген кен үлгілерінің көпшілігінде 2-3 г/кг-ға жуық болды. Бұны кедей кендердегі металдардың құрамымен салыстыруға болады, оларды пайдалану технологияларын әзірлеу қазір өзекті мәселе деп танылған.

Сульфидті минералдардың көпшілігінің құрамына кіретін металдар сұйылтылған қышқылда нашар еритін болады, ал металдардың еркін иондары

ерітіндіге оңай ауысады және одан әрі өңдеу үшін осылайша алынуы мүмкін (3-кесте). Ескі үйінділерде 1н. күкірт қышқылымен алынатын металдардың үлесі барынша жоғары болды.

Бұған дәлел сапалы реакциялардың көмегімен сілтісіздендірудің типтік өнімдері: түсті металл иондары, сульфаттар және темір табылған үйінділердегі сарқынды сулардың болуы да дәлел болады. Флотация үйінділерінде болып жатқан сілтісіздендіру физикалық-химиялық және биологиялық сипатта болуы мүмкін. Металдарды биологиялық сілтілеу мүмкіндігі сақталған, бірнеше жыл бойы пайдаланылған кендерде және үйінді сарқынды суларда белсенді литоавтотрофты микроорганизмдердің болуымен расталады.

3 Кесте – Күкірт қышқылымен сұйылтылған Балқаш ГОК өңделген кендерінен бөлінетін мыс пен мырыш мөлшері

Сақтау уақыты, жыл	Алынған металдың құрамы, г/кг		Алынған метал, %	
	Мыс	Мырыш	Мыс	Мырыш
1-6	1,8±0,2 2,0±0,3	1,6±0,1 4,4±0,3	0,05 10	1 27
7-8	7,7±0,5 10,2±0,7	5,2±0,1 3,2±0,1	14 15,6	21,-6 6,5

Осылайша, кенді флотациялық байыту қалдықтарының минералдық құрамы, оларды үйінділерде сақтау процесінде айтарлықтай өзгереді. Сондықтан, металдарды алуға арналған шикізат ретінде байытылғаннан кейін, қалған тұқымның кедей кендермен салыстырғанда бірқатар ерекшеліктері бар. Олардың негізгісі салыстырмалы бай микробиоценоздың болуы болып табылады, оның белсенділігін және тіршілік әрекетінің салдарын биосілтісіздендіру тәсілдерін қолдану кезінде ескеру керек.

3.2 Сульфидтердің тотығуына қабілетті микроорганизмдердің скринингі, фенотиптік сипаттамасы және идентификациясы

3.2.1 Микроорганизмдерді бөлу және скрининг

Хемоавтотрофты микроорганизмдер культураларын бөлу көзі болып, жертөлелерде ұзақ сақталатын мыс-мырыш кендерінің үлгілері және үйінді сарқынды сулар жатады, өйткені олар микроорганизмдерге бай.

Зерттелетін топтың микроорганизмдерінің өсуін ынталандыру мақсатында кен мен су үлгілері күкіртпен, темір иондарымен (II), 9к ортаның минералды негізімен байытылды, рН 3 дейін қышқылдандырды және бөлме

температурасында инкубацияланды. Осындай алынған жинақтаушы культуралардың ішінен микроорганизмдер әртүрлі энергетикалық субстраттармен (күкірт, темір (II), пирит қосындыларымен) 9к ортаға бөліп берді. Балқаш КБК сарқынды сулардан және пайдаланылған кендерден микроорганизмдердің 19 культуралары бөлінді.

Барлық бөлінген микробтық штаммдар металл иондары, күкірт және сульфидтер, қант (глюкоза және сахароза) сияқты органикалық емес заттарды минералдық 9к ортасында энергия көзі ретінде қабілеттілігіне тест жұмысы жүргізілді (4-кесте).

Зерттелген штамдардың арасында темір тотықтырғыш бактериялар, рН қышқыл аймағында өсетін типтік серобактериялар, сондай-ақ қантты пайдалануға қабілетті хемоорганиотрофтардың аз мөлшері анықталды.

Алайда, штаммдардың аз ғана саны бірден бірнеше энергия көздеріне биомассаны бірдей белсенді жинақтауға қабілетті болды, бұл сілтісіздендіруге қатысатын бактериялар үшін маңызды. Жаз мезгілінде мұндай үлгілерден анықталған штаммдар іріктеліп, ағындардағы микробтық жасушалардың титрі кемінде 104 КОЕ/мл-ге тең болған кезде, осыған жауап беретін сарқынды сулар жатады.

Сульфид-иондары бар ортада белсенді өсіп келе жатқан сегіз штаммдар, байыту қалдықтарының құрамында пириттің тотығуына және олардың мысты сілтілеу қабілетіне сыналды (5-кесте). Барлық штаммдар энергия көзі ретінде темір сульфатының орнына 100 г/л өңделген кен мен 9к ортасында инкубацияның үш аптасы ішінде 10 жасуша/мл-ден 10-10 жасуша/мл-ге дейін өсіп, өзінің титрін арттырды. Ерітіндіде кеннің тотығу өнімдері ретінде мыс және үш валентті темір иондары табылды.

Нәтижесінде барлық бөлінген микробтық штаммдардың ішінен одан әрі зерттеу үшін сульфидтерде, екі валентті темірде, сондай-ақ кен үлгілерінде бірдей жақсы өсетін төрт металл тандап алынды. Осы штаммдарға кестеде келтірілген реттік нөмірлер бекітілді, атап айтқанда 1, 2, 3, 12.

9к ортасында штаммдарды 5 °С-тан 40 °С-қа дейінгі температура диапазонында және рН 0,5-тен рН 7-ге дейінгі ортаның қышқылдығы, сондай-ақ герметикалық жабық құтыларда өсіру, қатаң ацидофильдер (рН=1-4) және штаммдардың облигатты аэробтар екендігін көрсетті, және де 5 °С-тан 35 °С-қа дейінгі температура диапазонында өседі.

4 Кесте – Кенді байыту қалдықтарынан бөлінген литоавтотрофты микроорганизмдердің энергия көзі ретінде органикалық емес заттарды пайдалану қабілеті

Штамм нөмері	Энергия көзі							
	Fe ²⁺	S	Na ₂ S	CoS	Al ₂ S ₃	MoS	Mn ²⁺	сахароза
Бактериялар	1	2	3	4	5	6	7	8
1	+++	++	++	+	+	+	+	-
2	++	+++	++	+	+	+	++	-
3	+++	+++	+	+	+	+	++	-
4	-	+	-	*	*	*	*	+++
5	+	-	-	-	-	-	+	-
6	+	+	-	-	-	-	-	-
7	+	-	-	-	-	-	-	-
8	+	++	+	+	+	+	+	-
9	+	+	++	*	*	*	*	-
10	++	+	+	*	*	*	*	-
11	+	-	-	-	*	*	*	-
12	+++	+++	+	+	+	+	+	-
13	-	+	-	*	*	*	*	+++
14	-	+++	++	*	*	*	*	-
15	-	++	+	*	*	*	*	-
16	+++	+	-	*	*	*	*	-
17	-	++	+	*	*	*	*	+++
18	-	++	+	*	*	*	*	-
19	-	-	+	*	*	*	*	+++

Ескерту: +++ қарқынды өсу, ++ қалыпты өсу, + нашар өсу, - өсудің болмауы, * тестілеу жүргізілмеген.

5 Кесте – Кенді байыту қалдықтарынан бөлінген литоавтотрофты микроорганизмдердің, Балхаш КБК үйінділерін флотациялық байыту қалдықтарынан мыстың өсуіне және сілтіленуіне қабілеттілігі

Микробтық культура	Ерітіндіге бөлінген, кендегі бастапқы мөлшерден %		Титрі, жасуша/мл
	темір	мыс	
1	1,7	37	10^6
2	2,1	35	10^5
3	1,4	32	10^5
7	0,8	30	10^4
10	1,1	28	10^4
12	1,3	31	10^6
16	1,4	27	10^4
17	0,9	25	10^3

3.2.2 Микроорганизмдердің идентификациясы және фенотипік сипаттамасы

Әр түрлі модификацияларда, 9к ортасында микроорганизмдерді өсіру, штаммдар аммониялық азотты тұтынатынын, бірақ нитраттарды пайдалануға қабілетсіз екенін анықтауға мүмкіндік берді. Пептонда, сахарозада, глюкозада, фруктозада және маннада өседі. Пирит, халькопирит, сфалерит, пирротин тотықтырады. ИБ-12 штаммы 10-20 г/л концентрациясында кальций тұздарымен кері тежелген (ингибикация).

Штаммдардың натрий хлоридімен 9к ортасында өсуге қабілетін зерттеу нәтижелері 6-кестеде көрсетілген. Бактериялардың өсу белгілері, тұздану деңгейі 3% болғанда байқалды, бірақ 4% тұздану кезінде байқалмады (6-кесте).

6 Кесте – NaCl шоғырлануының хемоавтотрофты микроорганизмдердің өсуіне әсері

Штамм	NaCl концентрациясы, г/л				
	10	25	30	35	40
1	++	++	++	+	-
2	++	++	+	+	-
3	++	++	+	-	-
12	++	++	++	+	-

Ескерту: ++ қарқынды өсу, + әлсіз өсу, - өсудің болмауы

Синтетикалық минералды ортада темірмен (II) немесе сульфидтермен өсіру процесінде штаммдардың өсуі микроэлементтердің (Zn, Си, Со, Мп

сульфаттарының) қатысуымен жылдамдатылды. Сондықтан, әрі қарай зерттеу барысында таңдалған штаммдардың биомассасын алу үшін, микроэлементтері бар Dsm 882 қоректік ортасы, литотрофты бактерияларды өсіру үшін German collection of microorganisms and cell cultures ұсынған ортаның бірі қолданылды.

Берджи анықтауышын кілтті пайдалана отыра, барлық төрт іріктелген штамм, *Acidithiobacillus ferrooxidans* түрінің өкілдері ретінде анықталды.

3.2.3 *Acidithiobacillus ferrooxidans* штаммдарының металл иондарына тұрақтылығын анықтау

Өңделген кендерден жасалған түсті металдарды биосілтілеуге арналған микроорганизмдер, осы металдар иондарының әсеріне төзімді болуы тиіс. Орал өңірінде сульфидті кендердің әртүрлі түрлері: темір, мырыш, марганец, кобальт және күшән қоспалары бар. Сондықтан, скрининг нәтижесінде алынған *Acidithiobacillus ferrooxidans* штамдарының мыс, мырыш, темір, марганец, кобальт иондарының өсуіне қабілеттілігі тексерілді.

Металл иондарының штаммдарға әсері бойынша сынаулар DSM 882 ортасында темірмен және түрлі концентрацияларда металл тұзын қосымша енгізумен жүргізілді. Салыстыру үшін объект ретінде, өнеркәсіптік микроорганизмдердің барлық Ресейлік коллекциясынан алынған *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882 типтік штаммдары қолданылды.

Сынақ нәтижесінде алынған нәтижелер мынандай қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Кенді байыту калдықтарынан бөлінген *Acidithiobacillus ferrooxidans* белсенді штамдары, осы түрдің типтік штаммымен салыстырғанда, металл тұздарының қатысуымен өсуге жақсы бейімделген. Металл иондарына үлкен төзімділігі, салыстырмалы жоғары концентрациядағы металдар бар, өңделген кен үйінділерінде ұзақ өмір сүру процесінде пайда болған микроорганизмдердің бейімделуімен сипатталады. Соңғы жағдай, түсті металдарды өнеркәсіптік биосілтілеу үшін микроорганизмдерді таңдау кезінде алынған штаммдардың артықшылығы болып табылады.

3.3 Сульфидті кендерден мысты сілтілеу кезінде *Acidithiobacillus ferrooxidans* микроорганизмдерінің қабілетін зерттеу

Acidithiobacillus ferrooxidans DSM 14882 типтік штаммымен, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 бактерияларымен мысты сілтілеу қабілетін салыстыру, Балқаш тау-кен байыту комбинатының сульфидті мыс-мырыш кенін флотациялық байыту калдықтарынан мысты үймелеп биосілтілеу зертханалық модельде жүргізілді.

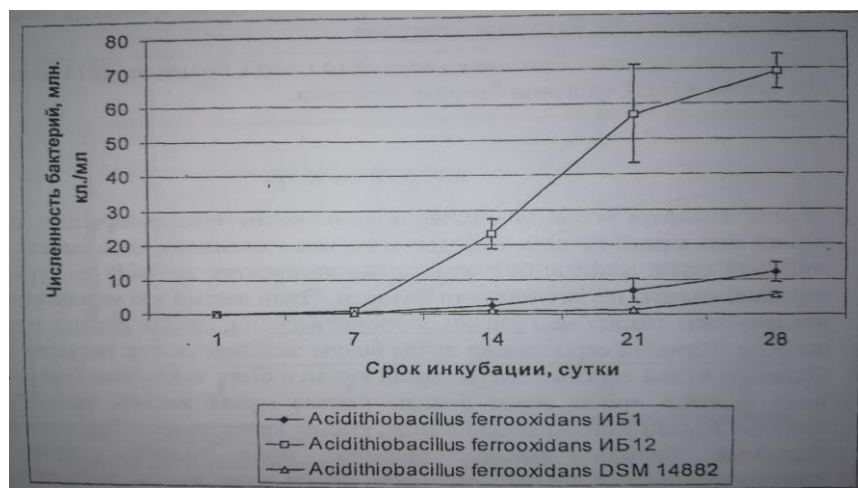
Сонымен қатар, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882 бактерияларының суспензиясы бар тәжірибе нұсқалары қойылды. Ол үшін дайындалған кеннің 2 кг-мы, көрсетілген титрі бар, бактерияларды 50мл сулы

суспензиясыман араластырылып, биосілтілеу үшін зертханалық қондырғыға орналастырылды. Орнату сипаттамасы 2.5 бөлімінде келтірілген. Сыйымдылықтар 25 °С температурада 30 күн бойы еріксіз аэрация, кенді мерзімді араластыру және 1,8-2,5 тең рН ұстап тұру арқылы инкубацияланған. Стерильділік бақылауда формалиннің массасы 1% қосу есебі арқылы көрсетілді. Байыту қалдықтарын сілтілеу қабілеті кен үлгілеріндегі мыстың қалдық құрамы, ерітіндідегі мыстың шоғырлануы және микроорганизмдердің жиналу жылдамдығы бойынша бағаланды.

3.3.1 Балқаш КБК-сында өңделген сульфидті кендерден мысты сілтілеу

Мысты сілтілеу процесінің микробиологиялық сипаты туралы тәжірибе қойылған кезде, инкубация процесінде микроорганизмдермен инокуляцияланған кен үлгілеріндегі *Acidithiobacillus ferrooxidans* титрінің ұлғаюын көрсетті. Микроорганизмдермен инкулирленген кендердің үлгілерінде *Acidithiobacillus ferrooxidans* титрі, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 штаммы 21 тәулікте $(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^7$ кл/мл көрсетті, ал *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 штаммы $(5,7 \pm 0,4) \cdot 10^7$ кл/мл, үлгі штаммы үшін $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^7$ кл/мл (2-сурет). Темір бактерияларының көбею жылдамдығы тәжірибенің жетінші және жиырма бірінші тәуліктерінің арасында белгіленген.

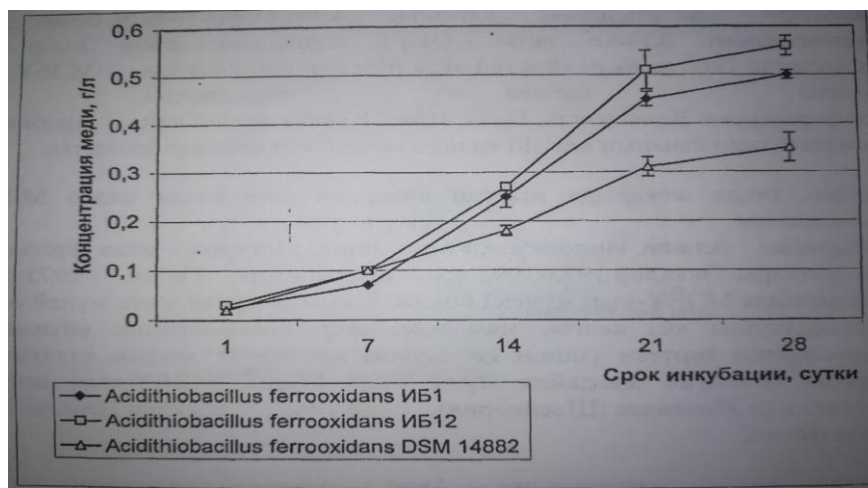
Балқаш КБК сульфидті кендерін байыту қалдықтары *Acidithiobacillus ferrooxidans* бактерияларымен мысты биологиялық сілтілеу үшін жарамды субстрат болып табылатыны көрсетілді.



2 Сурет – Балқаш КБК байыту қалдықтары бар пульпадағы темірбактериялар санының динамикасы

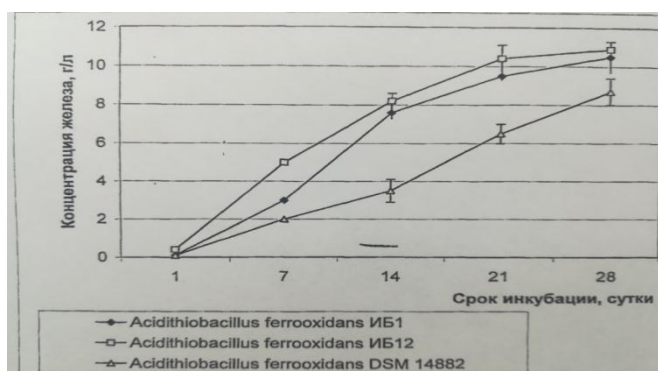
Әр түрлі тәжірибе нұсқаларында ерітіндіде мыстың жиналу динамикасы 3-суретте көрсетілген. Алынған сілтісіздендіру ерітінділеріндегі мыстың құрамы, салыстырмалы түрде жоғары емес, ал оны ерітіндіге бөлу жылдамдығы

эксперимент барысында өзгерді. Мыс жиналуының максималды жылдамдығы эксперименттің екінші және үшінші аптасында тіркелді. Мысалы, *Acidithiobacillus ferrooxidans* штаммы бар нұсқалар үшін ол бірінші апта ішінде 0,03 г/л (тәулік) тең болды, мыс ерітіндіге баяу, ал аталған штаммы бар нұсқада 0,014 г/л (тәулік). Мыстың ерітіндіге түсу жылдамдығы эксперимент соңында да айтарлықтай төмендеді.



3 Сурет – Өңделген кеннен жасалған ерітіндіге мыс иондарын сілтілеу динамикасы

Кенді биологиялық сілтілеуден кейін ерітіндіде 8-11г/л концентрациясында үш валентті темір иондары болды, бұл пириттің белсенді сульфобацилл штаммдарымен тотығу жылдамдығына байланысты Н.С.Варданянның мәліметтерімен (1997) ұқсас болып табылады (4-сурет). Оның үстіне ерітіндіде темірдің жиналуы, мыстың жиналуымен салыстырғанда тез қарқынмен жүреді, ал Балхаш КБК флотация қалдықтарынан мыс сілтілеу белсенділігі 3г/л темір (III) жиналғаннан кейін байқалды, бұл минералдар мен ерітінділер арасында қажетті ЭДС орнатуға мүмкіндік туғызуы мүмкін.



4 Сурет – Өңделген кеннен жасалған ерітіндіде темір иондарын (III) сілтілеу динамикасы

Металдарды сілтілеу және 30 тәулік бойы микроорганизмдердің өсу жылдамдығындағы өзгерістер көрсетілген. Балқаш КБК-нің қалдықтарын биосілтілеу жылдамдығының біртіндеп артуы, оның құлдырауымен байқалып, ең жоғарғы жылдамдық темірбактериялардың экспоненциалды өсу фазасына сәйкес келді. Байқалатын ерекшеліктер *Acidithiobacillus ferrooxidans* қызметінің сілтісіздендіру өнімдерімен тежелуін көрсетеді, олардың концентрациясы Балхаш КБК кенімен пульпада жоғары немесе қарапайым күкірт бөлшектерімен оңай тотықтанатын пирротинді экрандау болып табылады.

Әртүрлі пайдаланылған микроорганизмдердің қатысуымен және оларсыз байыту қалдықтарынан мысты сілтілеу жылдамдығы мен тереңдігін салыстыру, осы көрсеткіштердің мынандай қатарда азаюын көрсетті: *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1, *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882, аборигенді микроорганизмдер. Яғни, жұмыс процесінде бөлінген бактериялар штамдары осы түрдің типтік штаммымен салыстырғанда анағұрлым тиімді болды.

Көбею және тотығу белсенділігі, инокулятсыз, стерильденбеген кенмен жүргізілген тәжірибе нұсқаларындағы аборигенді темір тотықтырғыш микроорганизмдерде байқалады. Алайда, олардың көмегімен алынған мыс саны, біз таңдаған штаммдарға қарағанда, әлдеқайда төмен болып шықты.

Осылайша, бөлінген *Acidithiobacillus ferrooxidans* микроорганизмдерін тестілеу, олардың әртүрлі өңделген сульфидті мыс кендерінің сілтілеу мүмкіндігін көрсетті. Алайда, оларды қолдану мол немесе аз нәтиже әкелуі мүмкін. Жалпы, ұсынылған *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 штамдары *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882 (ВКПМ-9460) үлгілік штаммымен салыстырғанда, құрамында өңделген кендердің сульфидтері бар, олар сілтісіздендіруге байланысты неғұрлым тиімді болды. Сульфидті кендерді байыту қалдықтарына байланысты, жаңадан бөлінген штаммдардың тотығу белсенділігін таза дақылдарға бөлінгенге дейін, бұл қалдықтар табиғи іріктеуден өткен ИБ-1 және ИБ-12 дақылдарының табиғи мекендейтін жері болғанын түсіндіруге болады.

Мәліметтер негізінде: бірнеше штаммдарды тестілеу ең перспективі ретінде Балқаш КБК өңделген кендерін биологиялық сілтілеуді ұсынуға болады.

3.4 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1) инокулянтты алудың технологиялық параметрлерін зерттеу

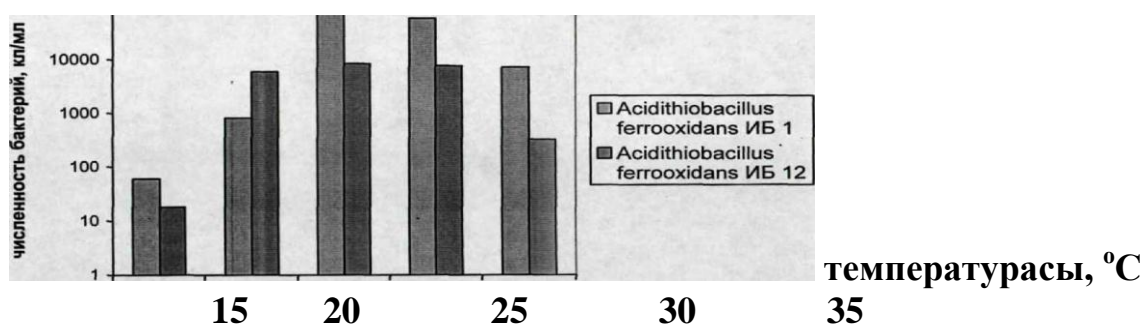
3.4.1 *Acidithiobacillus ferrooxidans* штамының өсу жылдамдығына температураның әсері

Көптеген микробиологиялық процестерде температура маңызды факторлардың бірі болып табылады. Әртүрлі температураларда ИБ1 және ИБ12

штамдарының өсу жылдамдығын сандық бағалау үшін 15°C-тан 35°C-қа дейінгі температура диапазонында тербелгіште 7 тәулік бойы микроорганизмдердің биомассасын өсіруді жүргізді. Тәжірибе қою кезінде ИБ-1 штаммының титрі 9,5-10 кл/мл, ИБ-12 штаммының титрі - 1,1-10 кл/мл.

Инкубация процесі аяқталғаннан кейінгі дақылдық сұйықтықтағы микроорганизмдердің санын талдау нәтижелері 5-суретте көрсетілген.

Алынған бірқатар мәндер, кең оптимум аймағы бар экологиялық фактордың әсерінің типтік қисығының бөлігі болып табылады. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ1 штаммы үшін температуралық оптимум аймағының пайдаланылған градациясына сәйкес температура диапазоны 25- 30°C, ал *Acidithiobacillus ferrooxidans* штаммы үшін - температура диапазоны 20-30°C деп есептеуге болады. *Acidithiobacillus ferrooxidans* штаммының өсу жылдамдығының айтарлықтай төмендеуі 15°C температурада байқалды.



5 Сурет – *Acidithiobacillus ferrooxidans* микроағзаларының өсу жылдамдығына температураның әсері

Осылайша, 25 °C температура - *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 штаммының биомассасын алу мақсатында ферментациялау үшін және 20 °C температура - *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 штаммының биомассасын алу үшін ұсынылған.

3.4.2 *Acidithiobacillus ferrooxidans* штаммының өсу жылдамдығына субстраттың әсері

Әдеби деректерге сәйкес және ерте зерттеулерде көрсетілгендей, *Acidithiobacillus ferrooxidans* штамдарының өсуіне арналған субстрат екі валентті темір иондары, элементарлық күкірт сульфидті кен минералдары бола алады.

Осы субстраттары бар ортада ИБ-1 және ИБ-12 штамдарының өсу жылдамдығын сандық бағалау үшін, модельді зертханалық тәжірибе салынған. Алты күндік инкубациядан кейінгі темірбактериялардың титрі 7-кестеде көрсетілген.

7 Кесте – *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 бактерияларының әртүрлі энергия көздері бар DSM 882 қоректік ортада өсуіне қабілеттілігі.

Энергия көзі	Титрі, кл/мл	
	<i>A. ferrooxidans</i> ИБ-1	<i>A. ferrooxidans</i> ИБ-12
8 5 г/л	$(5,3 \pm 0,9)10^4$	$(4,1 \pm 0,3)10^4$
Fe ₂ S ₀ ₄ 20 г/л	$(2,1 \pm 0,9)10^6$	$(3,0 \pm 1,3)10^5$
Fe ₂ S ₀ ₄ 10 г/л	$(6,9 \pm 1,1)10^6$	$(7,2 \pm 0,5)10^5$
Fe ₂ S ₀ ₄ 10 г/л + S 2,5 г/л	$(5,3 \pm 0,1)10^6$	$(5,6 \pm 0,4)10^5$
Fe ₂ S ₀ ₄ 10 г/л + кен 5 г/л	$(2,8 \pm 0,7)10^7$	$(1,3 \pm 0,9) 10^7$
Балхаш КБК кені 100 г/л	$(6,7 \pm 0,4)10^7$	$(5,7 \pm 0,4)10^7$

Ұсынылған кен емес субстраттардың ішінде *Acidithiobacillus ferrooxidans* өсуінің ең аз жылдамдығы, олардың қарапайым күкіртті ортада инкубациялау кезінде белгілі болған. Өңделген кендер шығу тегіне байланысты темірбактериялардың өсуі әртүрлі қабілетке ие болды. Сондай-ақ, кенді темір тұзымен бірге қосу кезінде ынталандыру әсерін байқауға болады.

3.4.3 *Acidithiobacillus ferrooxidans* микроорганиздерінің өсуіне көмірқышқыл газының әсері

Әдеби мәліметтер бойынша хемоавтотрофты микроорганизмдердің (нитрификациялаушы, серобактериялар және т.б.) өсуіне ортада көмірқышқыл газының шоғырлануы елеулі әсерін көрсетеді. Хемоавтотрофты микроорганизмдер үшін көмірқышқыл газ қоректік ресурс болып табылатындықтан, оның қоректік ортадағы газ фазасындағы микробтық өсуі үшін оңтайлы құрамын анықтау, осы микроорганизмдердің биомассасын өсіру тәсілін дайындау міндетінің құрамдас бөлігі болып табылады.

Acidithiobacillus ferrooxidans ИБ-1 бактерияларының дақылын 72 сағат бойы DSM 882 қоректік ортасында 500 мл-ді 5л-лік ыдыста, 25°C температурада мерзімді режимде өсірді. Атмосферасындағы көмірқышқыл газының құрамын сыйымдылықтарын 0,5; 1,0; 5,0; 10,0% деңгейінде ұстап тұрды. Микроорганизмдерді қоректік ортаға 10 жасуша/мл шамасында енгізді.

Тиобациллдің тіршілік әрекетінің ең көрнекі белгісі - темір иондарының (II) бактерияларымен темір иондарының (III) тотығуы салдарынан ортаның қара-қызыл түске боялуы. *Acidithiobacillus ferrooxidans* өсіру үшін таңдалған жағдайларда көмірқышқыл газын қоспай, ыдыстардағы ортаның құрауы 2-3 күннен кейін, ал ыдыстарға көмірқышқыл газын қосқан кезде — 1,5-2 күннен кейін байқалғаны көрсетілді.

Алынған нәтижелер 8-кестеде көрсетілген. *Acidithiobacillus ferrooxydans* ИБ-1 микроорганизмдерін ферментациялау процесі аяқталғаннан кейін қоректік ортада олардың ең жоғары титрі 5 айн.% тәжірибе нұсқалары үшін белгіленді. ферментация процесі аяқталғаннан кейін *Acidithiobacillus ferrooxydans* ИБ-12 микроорганизмдерінің максималды титрі көмірқышқыл газы 1 айн.% бар тәжірибе нұсқасында тіркелді және 8,0-10 жасуша/мл құрады.

8 Кесте – *Acidithiobacillus ferrooxydans* ИБ-12 және *Acidithiobacillus ferrooxydans* ИБ-1 штаммдарының титріне көмірқышқыл газ концентрациясының әсер етуі, жасуша/мл

Концентрациясы CO ₂ , айн.%	<i>Acidithiobacillus ferrooxydans</i> штаммдары	
	ИБ-1	ИБ-12
Бөлме ауасы	$(7,0 \pm 0,8) 10^5$	$(2,1 \pm 0,5) 10^6$
0,5	$(2,0 \pm 0,3) 10^6$	$(8,9 \pm 0,5) 10^6$
1	$(5,0 \pm 0,6) 10^6$	$(8,0 \pm 0,4) 10^7$
5	$(6,4 \pm 0,4) 10^7$	$(6,0 \pm 1,1) 10^7$
10	$(4,3 \pm 0,7) 10^7$	$(7,4 \pm 0,6) 10^7$

Осылайша, сұйық қоректік ортадағы газ қоспасында 1-5 айн.% көмірқышқыл газының концентрациясын таңдау CO₂ концентрациясы 1 айн.% төмен болған кезде *Acidithiobacillus ferrooxydans* максималды титріне қол жеткізілмейтіндіктен, ал CO₂ концентрациясының 5 айн.% астам жоғарылауы мақсатқа сай емес, өйткені микроорганизмдер титрі, оның 5 айн.% концентрациясымен салыстырғанда жоғарылауын қамтамасыз етпейді.

3.5 Биологиялық мысты сілтілеу кезінде технологиялық параметрлерді оңтайландыру

3.5.1 Мысты алу процесі кезіндегі пульпаның тығыздық әсері

Кен массасының бірлігіне берілетін сілтісіздендіру ерітіндісінің мөлшері пульпада өтетін микробиологиялық және химиялық процестер үшін маңызды болуы мүмкін, себебі ондағы химиялық заттардың концентрациясына әсер етуі мүмкін.

Бұл болжам *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1, Балқаш КБК және DSM 882 қоректік ортасының негізінде сілтілеу ерітіндісін қолдану арқылы

модельдік тәжірибелерде тексерілді. Кен мен сілтілеу ерітіндісінің арақатынасы таңдалған 1:20, 1:10, 1:5, 1:1, 2:1.

Кен және сұйықтық арақатынасы бактериялардың пульпада жиналуына айтарлықтай әсер етті (9-кесте). Микроағзалардың өсуі үшін кем дегенде 2:1 кен/сұйықтық арақатынасын атап өтуге болады. Тәжірибе нұсқалары арасындағы елеулі айырмашылықтар 1:20, 1:10, 1:5 байқалмады. Алынған деректер *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 штаммының тотықтандырылатын субстраттың жоғары емес құрамы бар ортада өсуге қабілеттілігі туралы бұрын айтылған болжамды растайды.

Кеннен мысты сілтілеудің ең үлкен тереңдігі тәжірибе нұсқаларында 1:5 және 1:10 арақатынасымен белгіленген (6-сурет).

9 Кесте – Пайдаланылған кенді сілтілеуге қатысатын бактериялардың титріне сұйық және қатты фазалардың арақатынасының әсері, кл/мл

Инкубация уақыты, тәулік	Кен/сұйықтық арақатынасы				
	1:20	1:10	1:5	1:1	2:1
Балқаш КБК					
612	$(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^5$ $(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^5$ $(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^5$ $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^6$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$ $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$ $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^4$

Мыс сілтілеу тереңдігі кендегі қалдық құрамы бойынша есептелген, осы тәжірибе нұсқаларында Балқаш КБК қалдықтары үшін 40% және 46% құрады.

Пульпадағы кеннің артық болуы да, артық сұйылту да мыстың бөлінуіне қолайлы емес. Егер кен мөлшері сұйық фазаның мөлшерінен екі есе асып кетсе, алынған мыс саны тек 33% - ға тең болды. Кен бөлшектерінің жоғары құрамы бар пульпада сілтісіздендіру өнімдерінің тез жиналуы процестің биологиялық құрауышына кері әсерін тигізді. Тәжірибенің осы нұсқаларында темірдің жиналуы (III) 14 инкубация күніне баяулады, бұл пульпада биологиялық белсенділіктің төмендеуін көрсетеді.

Пульпадағы кеннің жетіспеушілігі (нұсқа 1:20) мыстың ерітіндіге био сілтісіздігін тежеді, екі КБК қалдықтарынан алынған металлдың пайызын 33-34% -ға дейін төмендетті. 50 г/л мөлшерінде кенді қосу 1 г/л жоғары көтерілмеген ерітіндіде темірдің қажетті концентрациясын (III) қамтамасыз етпеуі мүмкін.

Екінші жағынан, неғұрлым қалың пульпаны пайдалану сұйылтылған қойыртпақтарға қарағанда, (0,02-0,03г/л-ге қарсы 0,5-1,3г/л) мыстың концентрациясы жоғары биосілтілеу ерітінділерін алуға мүмкіндік берді, бұл

технологиялық жоспарда артықшылық болып табылады. Сондықтан әрі қарай биосілтілеу қондырғысын сынау кезінде пульпаның құрамындағы 1:2 қатты және сұйық фазалардың арақатынасын пайдалану ыңғайлы деп танылды.

3.5.2 Байыту қалдықтарынан мысты сілтілеу процестеріне микробтық инокулят санының әсері

Балқаш ТБК-нің өңделген кендерінің мысалында қондырғыға бастапқы енгізілетін темірбактериялардың саны анықталды, мыс алу процесінің өтуі үшін қолайлы. Бұл үшін *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 штаммының бинокулятын 10^6 жасуша/мл титрі бар колбаларға кестеде ұсынылған бастапқы концентрацияларды алу үшін енгізді.

Acidithiobacillus ferrooxidans бастапқы титрі мен пульпада бактериялардың кенмен жиналу жылдамдығы арасындағы кері тәуелділік анықталды. 10^5 жасуша/мл бастапқы титріндегі тәжірибе нұсқаларында, олардың көбею кендерінің екі түрі де байқалмады, темір тотықтырғыш бактериялардың көбею процесі көп жағдайда 10^9 жасуша/мл микроорганизмдердің бастапқы ең аз концентрациясы қолайлы болды. 10^3 - 10^4 жасуша/мл аралық бастапқы титр үшін *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 өсіру кезінде біршама жақсы нәтижелер алынды (10-кесте).

Құрамында жоғары микроорганизмдер бар пульпа микроорганизмдердің өсу белгілерінің жоқтығына қарамастан, олардың кен минералдарына қатысты тотығу белсенділігі тіркелді. Бұл туралы қатты фазадағы мыс құрамының азайғанын айтты.

10 Кесте – *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 бастапқы титрінің олардың соңғы титрына (жасуша/мл) сульфидті кендерді байыту қалдықтарын сілтілеу кезіндегі 14 күннен кейінгі әсері

Байыту қалдықтары	Суспензиядағы микроорганизмдердің бастапқы титрі, жасуша/мл				
	10^2	10^3	$5 \cdot 10^3$	10^4	10^5
ТБК Балқаш	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$

Темірбактерияларды пульпаға енгізгеннен кейін 14 тәулік ішінде Балқаш ТБК өңделген кенінен ондағы мыстың 37%-ы шығарылды. Алынған деректерді *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1-ге олардың тұрақты өсу фазасында енгізілген активтілігі деп есептеуге болады. Осы сатыда бактериялардың өсуін тежейтін факторлар бактериялардың инокуляторымен бірге сілтісіздендіру пульпасына түсетін метаболиттер болып табылады. Мұндай метаболит - ингибиторлардың бірі үш валентті темір иондары болуы мүмкін, оның құрамы жоғары бастапқы титрі бар нұсқаларда эксперименттің алғашқы күнінен бастап басқа тәжірибе нұсқаларына қарағанда әлдеқайда жоғары болды. Бұл жағдайда инокулятпен бірге түсетін үш валентті темір иондары жоғары тотығу-қалпына келтіру

әлеуетіне ие бола отырып, бактерияларға қарамастан, мыс пен темірді кендерден сілтілеуге белгілі бір үлес қоса алады.

Алайда, бактериялардың белсенді көбеюі тіркелген тәжірибе нұсқаларында мыстың концентрацияланған ерітінділері және кендегі оның аз қалдық құрамы алынды.

3.6 Пайдаланылған кендердегі биологиялық сілтілеу ерітінділерінен мысты бөлу алу

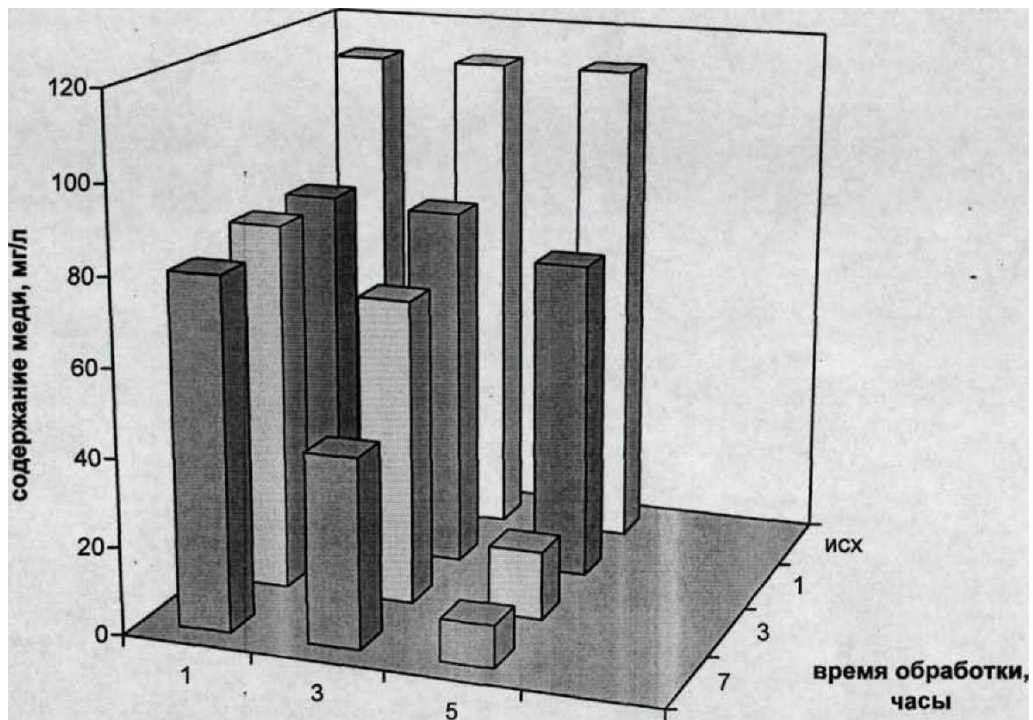
Байыту қалдықтарындағы биосілтілеу ерітінділері, одан әрі өнеркәсіптік қайта өңдеу және олардан тауар өнімдерін алу үшін жарамды болуы тиіс.

Полиметалл ерітінділерінен тауарлық мыс алу үшін қолданылатын бірнеше тәсілдер бар. Олардың негізгілері - бұл электролиз және металл кернеуінің электрохимиялық қатарында сол жақта тұрған металдардағы мысты қалпына келтіру болып табылады. Екінші тәсіл арзан, қарапайым, көбінесе өнеркәсіптің түрлі салаларында қолданылады және төмен концентрациялы мыс ерітінділеріне де қолданылады. Мысты қалпына келтірушілер ретінде ұнтақ немесе жаңқа түріндегі темір немесе мырыш қызмет ете алады. Бұл жұмыста мыс тұндыру үшін ұсақ болат үгінділер қолданылды.

Металл үгінділеріндегі ерітіндіден, мысты тұндыру процесінің динамикасын зерттеу үшін құрамында мыс иондарының бастапқы құрамы 1,418 г/л, 0,136 г/л және 0,032 г/л және темірдің бастапқы құрамы 2,618 г/л, 8,51 г/л және 2,07 г/л бар Балхаш ТБК байыту қалдықтарын биосілтісіздендіргеннен кейінгі ерітінділер қолданылды.

Эксперимент жасау үшін Балхаш КБК-дан кенді сілтілеу ерітінділері пайдаланылды, оның мыс мөлшері 10 есе төмен және темір құрамы жоғары болғандығы 6-суретте көрсетілген.

Сонымен қатар, алдыңғы экспериментте мыстың ең жоғары шөгуі 100 мл ерітіндіге 5 г металл үгінділерін пайдалану кезінде 7 сағат ішінде қол жеткізілді. Аталған жағдайларда Балхаш КБК-дан үлгілерді биосілтілегеннен кейін ерітіндіден шөгілген мыстың үлесі 99% - ды құрады.



6 Сурет – Балқаш ТБК-нің пайдаланылған кендерін биосілтілеу нәтижесінде ерітінділерден алынған металл үгінділерінен мысты тұндыру

Алынған деректер нәтижесінде, мыс сульфидті кендерді флотациялық байыту қалдықтарынан бактериялық сілтілеу нәтижесінде алынған ерітінділер, металл үгінділерге шөгу жолымен мысты алу үшін металл шикізат ретінде табысты пайдаланылуы мүмкін. Құрамында темір иондары бар және құрамында мыс иондары бар сілтісіздендіру ерітінділерін неғұрлым үнемді пайдалану, бұл тұндыру процесінде металл қалдығының шығынын азайтады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Біздің зерттеулеріміз көрсеткендей, биотехнология тау-кен байыту кәсіпорындарында жұмыс істеп тұрған технологиялық циклдарға зиян келтірмей кен шикізатын қайта өңдеудің қосымша кезеңі ретінде қолдану үшін ұсынылуы мүмкін. Мұндай тәсілді қолданудың нәтижесі металл шығынын азайтып, кенді неғұрлым терең өңдеу болуы мүмкін.

1 *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 штамдары анықталды, осы түрдің мысқа, мырышқа, марганецке, кобальтқа төзімділігі және Балқаш КБК сульфидті мыс-мырыш кендерінің флотациясы қалдықтарынан мысты сілтілеу қабілеті бойынша типтік штаммынан асып түседі.

2 *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-1 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* ИБ-12 микроорганизмдерінің биомассасының жиналуы аэрация үшін қоспадағы көмірқышқыл газының концентрациясының 1-5 айн. % дейін ұлғаюымен және бір мезгілде қоректік орта құрамына 5-10 г/л мөлшерінде темір сульфаты (II) мен кендерді қосумен ынталандырылады.

3 Оның негізгі параметрлері: температура 20-30 °С, пульпадағы қатты және сұйық фазалардың ара-қатынасы 1:2 - 1: 5, *Acidithiobacillus ferrooxidans* 10² жасуша/мл бастапқы титрі болып табылады.

4 Әзірленген технологияны тәжірибелік-өнеркәсіптік ауқымда іске асыру кезінде Балқаш КБК қалдықтарынан мыс алу деңгейі 67 % - ды құрады, өнімді ерітіндіден ұнтақ түріндегі мыстың 98-99 %-ы және оның тотығы түріндегі темірдің 91-95 %-ы бөлінді.

ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Башлыкова Т.В., Пахомова Г.А., Калиниченко Л.С., Живаева А.Б., Тельнова О.П. Комплексная безотходная технология переработки шлаков свинцово-цинкового производства// Цветные металлы. - 2007. - №3. - С.68-71.
- 2 Белый А.В., Гуревич Ю.Л., Пустошилов П.П., Кадочникова Г.Г. Окисление элементарной серы бактериями *Thiobacillus ferrooxidans*// Прикладная биохимия и микробиология. — 1997. — Т.33, №5. — С.564- 567.
- 3 Биогeотeхнология металлов: Практическое руководство/ Под ред. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. - М.: ЦМП ГКНТ, 1989. - 378с.
- 4 Варданян Н.С. Окисление пирита и халькопирита смешанными культурами сульфобацилл и железо- или сероокисляющих бактерий// Биотeхнология. - 2003. - №6. - С.79-83.
- 5 Вацурина А.В., Есикова Т.З., Холоденко В.П., Вайнштейн М.Б., Дубкова В.И. Коррозия образцов трубопроводной стали и сопряженная трансформация серных соединений тионовыми бактериями *Halothiobacillus neapolitanus* DSM 15147// Прикладная биохимия и микробиология. - 2005. - Т.41, №5. - С.564-567.
- 6 Гудков С.С., Емельянов Ю.И., Рязанова И.И., Шкетова Л.Е. Биогидрометаллургическая переработка сульфидных руд// Цветные металлы. - 2004. - №8. - С.47-48.
- 7 Живаева А.Б., Башлыкова Т.В., Дорошенко М.В., Горшков Г.В., Горшкова- Т.И., Свиридов Л.И. Бактериальное выщелачивание силикатных никелевых руд// Цветные металлы. - 2007. - №3. - С.65-67.
- 8 Живаева А.Б., Башлыкова Т.В., Тельнова О.П., Калиниченко - Л.С. Биотeхнология нерудного сырья// Цветные металлы. - 2007. - №3. - С.57-60. ;
- 9 Живаева А.Б., Башлыкова Т.В., Пахомова Г.А., Дорошенко М.В., Калниченко Л.С. Воздействие бактерий на массивные медно- цинковые колчеданные руды// Цветные металлы. - 2007. - №3. - С.60- 64.
- 10 Ю.Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондратьева Т.Ф. Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа// Микробиология. - 2006. - Т.75, №5. - С.593-629.
- 11 П.Каравайко Г. И., Седельникова Г. В., Аслануков Р. Я., Савари Е. Е., Панин В. В., Адамов Э. В., Кондратьева Т. Ф. Биогидрометаллургия золота и серебра// Цветные металлы. - 2000. - №8. - С.20-26.
- 12 Каравайко Г.И., Кондратьева Т.Ф., Пивоварова Т.А., Мунтян Л.Н. Физиологические и генетические характеристики некоторых штаммов *Thiobacillus ferrooxidans*, используемых в биогидрометаллургии// Прикладная биохимия и микробиология. - 1997. — Т.33, №5. - С.532- 538.
- 13 Коваленко Э.В., Малахова П.Т. Микробные сукцессии в сульфидных забалансовых рудах// Микробиология. - 1990. - Т.59, вып.2. - С.336-342.

14 Кондратьева Т.Ф., Агеева С.Н., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И. Характеристика рестрикционных профилей хромосомной ДНК у штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans*, адаптированных к разным субстратам окисления// Микробиология. — 2002. — Т.71, №4. - С.514- 520.

15 Кондратьева Т.Ф., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И. Особенности структуры хромосомной ДНК у *Acidianus brierleyi* и *Ferroplasma acidiphilum* в разных условиях культивирования// Микробиология. - 1999. - Т.68, №4. - С.508-513.

16 Кондратьева Т.Ф., Меламуд В.С., Цаплина И.А., Богданова Т.И., Сенюшкин А.А., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И. Особенности структуры хромосомной ДНК у *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, проанализированной методом пульс-электрофореза// Микробиология. - 1998. — Т.67, № 1. С.19-25.

17 Кондратьева Т.Ф., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И. Структурные особенности хромосомной ДНК у штаммов *Thiobacillus ferrooxidans*, адаптированных к росту на средах с пиритом или элементарной серой// Микробиология. - 1996. - Т.65, №5. - С.675-681.

18 Кузякина Т.И., Хайнасова Т.С., Левенец О.О. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд// Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. - 2008. - №2, выпуск № 12. - С.76-86.

19 Меламуд В.С. Перспективы использования умеренно-термофильных сульфидоокисляющих бактерий в биогидрометаллургии золота// Цветные металлы. - 2000. - №8. - С.30-33.

20 Огурцова Л.В., Каравайко Г.И., Авакян З.А. Кореневский А.А. Активность различных микроорганизмов в выносе элементов из боксита// Микробиология. - 1989. - Т.58, вып.6. - С.956-961.

21 Панин В.В., Воронин Д.Ю., Адамов Э.В., Крылова Л.Н. Бактериально- химическое извлечение цинка из промпродуктов и хвостов флотационного обогащения// Цветные металлы. - 2005. - №11. -С.27- 31.

Краткий отчет



Университет:	Satbayev University
Название:	Сульфидті кен қалдықтарынан мыс алудың биологиялық технологиясы
Автор:	Майдин Дильнара Ришатқызы
Координатор:	Гульнара Курбанова
Дата отчета:	2019-05-06 10:32:14
Коэффициент подобию № 1: ?	7,5%
Коэффициент подобию № 2: ?	4,2%
Длина фразы для коэффициента подобию № 2: ?	25
Количество слов:	8 525
Число знаков:	70 042
Адреса пропущенные при проверке:	
Количество завершенных проверок: ?	33



К вашему сведению, некоторые слова в этом документе содержат буквы из других алфавитов. Возможно - это попытка скрыть позаимствованный текст. Документ был проверен путем замещения этих букв латинским эквивалентом. Пожалуйста, уделите особое внимание этим частям отчета. Они выделены соответственно.

Количество выделенных слов 20