

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Чжэн Чжихуна «Совершенствование процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Кучное выщелачивание с использованием микроорганизмов – один из наиболее простых и дешевых методов переработки бедного минерального сырья. Этим методом в мире (Чили, США, Австралия, Китай и др.) извлекается более 25% меди из сульфидных и смешанных руд. В соответствии с существующей на большинстве промышленных предприятий практикой, уложенная в кучу руда закисляется (выщелачивается) раствором серной кислоты, засеивается микроорганизмами, путем орошения сернокислым бактериальным раствором (инокулятом) с питательной средой и железом, затем выщелачивается для перевода металлов в раствор и последующего извлечения их в товарную продукцию. Недостатком существующей технологии является большая длительность процесса выщелачивания, иногда до 2-3 лет и неполное окисление металлосодержащих сульфидов. Последние, как известно, окисляются кислородом при участии бактерий, которые развиваются в куче, а также с помощью окислителя - сульфата Fe(III)(биореагента), который образуется при окислении Fe(II) бактериями.

Во всем мире ведутся исследования по интенсификации процесса биохимического выщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента-окислителя, обладающего большей скоростью окисления, полученного с помощью иммобилизованных микроорганизмов на твердом носителе в отдельном аппарате. Однако этот перспективный метод недостаточно исследован: не отработана методика, не изучены научные основы процесса и не разработаны эффективные технологические решения по применению его в процессе кучного биовыщелачивания. Поэтому **тема** диссертационной работы, посвященная совершенствованию процесса кучного выщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами, **является актуальной.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка, включающего 102 наименования, содержит 33 рисунка, 22 таблицы, 3 приложения и изложена на 98 страницах машинописного текста.

В первой главе диссертации приведен аналитический обзор сведений по современному состоянию биовыщелачивания металлов с применением различных родов и видов бактерий и показано, что в сообществе мезофильных ацидофильных хемолитотрофных железоокисляющих микроорганизмов доминирующими являются бактерии вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*), которые наиболее полно изучены и являются устойчивыми к ионам тяжелых цветных металлов. Многими исследователями отмечается, что скорость окисления железа с использованием *A. Ferrooxidans* зависит от ряда факторов (pH, количества растворенного кислорода, углекислого газа, температуры, концентрации клеток или количества биомассы и др.).

Существенное повышение количества биомассы и предотвращение вымывания клеток достигается прикреплением бактерий адсорбцией на твердых материалах-носителях микроорганизмов, при этом значительно повышается скорость окисления железа микроорганизмами. Описаны факторы, влияющие на эффективность иммобилизации: выбор материала-носителя, свойства бактерий, характеристика жидкой фазы. Показано, что в литературе отсутствуют единые методические подходы к изучению процесса иммобилизации и не выработаны единые критерии по оценке скорости окисления железа иммобилизованной биомассой при использовании различных материалов-носителей.

Применительно к выбранному объекту исследования – бедной медно-никелевой руде, описаны способы и технологии кучного биовыщелачивания медных и медно-никелевых руд в различных регионах и климатических условиях мира. На основании анализа источников литературы автором делается правильный вывод о перспективности применения иммобилизованной биомассы в процессе кучного выщелачивания руд цветных металлов. В выводах по первой главе не сформулированы цель и задачи диссертации. Они определены автором во введении к диссертации состоят в научном обосновании повышенной окислительной активности биореагента-окислителя для выщелачивания металлов иммобилизированной биомассой железобактерий *A. Ferrooxidans* на твердых носителях, изучению закономерностей и режимов процесса получения (синтеза) биореагента и условий повышения эффективности кучного выщелачивания упорной сульфидной медно-никелевой руды.

Во второй главе диссертации приведены результаты изучения вещественного состава сульфидной медно-никелевой руды. Установлены низкие содержания цветных металлов: 0,32 % никеля, 0,11% меди и 0,02% кобальта, а также серы 0,79%. По данным минералогических исследований отмечена тонкая вкрапленность сульфидных минералов (40-60% менее 0,05 мм) в руде, а также замещение их магнетитом и вторичными силикатами. Приведены методики проведения экспериментов и описание оборудования для исследований по иммобилизации бактерий и изучению окислительной способности полученного биореагента. Автором предложены формулы расчета средней и текущей скорости окисления железа.

Третья глава диссертации посвящена изучению научных основ повышенной химической активности биореагента, полученного путем окисления Fe(II) иммобилизованными микроорганизмами. Из литературы известно, что биореагент состоит из ионов Fe(III) с полисахаридами - кислотными остатками глюкуроновой кислоты, синтезируемыми микроорганизмами. Впервые изучена структура биореагента и построены 3D модели. Приведены результаты изучения квантово-химических характеристик сульфата железа, глюкуроновой кислоты и биореагента $-\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ нециклической структуры (конформация 1) и циклической (конформация 2). Владея новейшими научными методами исследования, автор использует современные пакеты программ молекулярного моделирования. Для расчета квантово-химических характеристик применяется полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «CambridgeSoft» (Великобритания) и полуэмпирический программный модуль MOPAC 2012 (США), включающий метод PM7, при разработке которого использованы экспериментальные данные и результаты расчетов неэмпирическими квантово-химическими методами более 9 тыс. соединений.

Рассчитаны характеристики и параметры молекул реагентов: термодинамические характеристики, габариты, потенциал ионизации, энергии высшей и низшей молекулярной орбитали и др. Интерпретация полученных данных проведена с применением теории граничных орбиталей и принципа Пирсона оценки «жестких и мягких кислот и оснований» для качественной оценки способности молекул к эффективному взаимодействию. Автором проведена теоретическая оценка взаимодействия сульфидных минералов (пентландита, халькопирита и пирита) с реагентами. Установлена наиболее энергетически устойчивая структура (конформация) молекулы биореагента, содержащая кислотные остатки глюкуроновой кислоты, соответствующая минимуму потенциальной, стерической энергии молекулы. Отмечена наибольшая степень переноса заряда при взаимодействии сульфидных минералов с биореагентом по сравнению с другими реагентами.

В четвертой главе диссертации изучены закономерности процесса иммобилизации микроорганизмов и синтеза биореагента. Исследовано влияние продолжительности иммобилизации, подачи раствора сверху и снизу, влияние концентрации железа в растворе, pH, способа аэрации и др. на процесс биоокисления

Fe(II). Испытаны различные твердые носители для иммобилизации микроорганизмов: пирит, активированный уголь, ионообменная смола, цеолит и древесная стружка при подаче раствора в биореактор снизу и сверху. Показано, что с использованием древесной стружки и цеолита достигаются на более высокие показатели иммобилизации бактерий: выше средняя скорость окисления Fe (II), меньшее количество циклов и продолжительность иммобилизации. Однако скорость окисления Fe(II) биомассой, иммобилизованной на древесной стружке, не постоянна, т.к. при протекании раствора через биореактор легкая стружка сильно колеблется. Автор рекомендует применение древесной стружки вместе с цеолитом. В результате исследований по оценке влияния способа подачи раствора в биореактор установлено, что скорость биоокисления Fe (II) существенно выше при подаче раствора сверху, чем при подаче снизу в диапазоне скорости подачи 0,6-3,0 л/ч.

В пятой главе диссертации приведены результаты изучения влияния pH на гидролиз традиционного химического окислителя – растворов сернокислого железа и биореагента. Показана большая устойчивость биореагента в области низких значений pH до 2,3. Сравнительные испытания методов выщелачивания медно-никелевой руды крупностью -10 мм при концентрации железа в растворе 5-15 г/л проведены с применением метода закисления (кучного выщелачивания раствором серной кислоты), кучного биоокисления в режиме инокуляции кучного биовыщелачивания биореагентом, иммобилизованным микроорганизмами. Установлено, что при закислении руды в течение 100 суток из нее извлекается никеля не более 37%, меди 28% при расходе серной кислоты 46,3 кг/т. В условиях выщелачивания с биореагентом, синтезированным иммобилизованными микроорганизмами при рекомендуемой концентрации железа в исходном растворе 15 г/л достигается высокое извлечение металлов из бедной руды: 89,4% никеля, 67,5% меди и 57,5% железа при меньшем расходе серной кислоты 36,8кг/т. При кучном биоокислении руды в режиме инокуляции извлечение металлов несколько ниже и составляет 75,25; 56,8 и 51,4% соответственно.

Научная новизна

1. Впервые теоретически обоснована повышенная окислительная активность биореагента, применяемого для выщелачивания металлов из сульфидных руд и полученного при окислении растворов сульфата Fe(II) железобактериями микроорганизмами, иммобилизованными на твердом носителе, в сравнении с химическим реагентом окислителем - сульфатом Fe(III). В соответствии с рассчитанными квантово-химическими характеристиками наиболее энергетически вероятных конформаций молекулы, биореагент имеет больший частичный заряд атома железа, меньшую энергию низшей свободной молекулярной орбитали, большую степень переноса заряда при взаимодействии с сульфидами. Определена структурная формула биореагента, состоящая из ионов Fe(III) и кислотных остатков глюкуроновой кислоты $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$. Построена его 3D модель, в которой анион кислоты имеет ациклическую структуру, являющуюся наиболее энергетически вероятной и устойчивой.

2. Установлены новые закономерности иммобилизации железобактериями микроорганизмов на различных материалах-носителях – пирите, активированном угле, ионообменной смоле, древесной стружке, цеолите и синтеза биореагента иммобилизованной биомассой от концентрации железа в исходном растворе и способа подачи раствора в реактор (снизу или сверху), режима аэрации. Рекомендована смесь (1:1) древесной стружки и цеолита, обеспечивающая наибольшую скорость окисления железа при подаче раствора снизу в процессе иммобилизации.

3. Выявлены зависимости извлечения металлов из сульфидной медно-никелевой руды при ее кучном биовыщелачивании с использованием биореагента – окислителя, полученного с помощью иммобилизованных микроорганизмов на смешанном носителе, от концентрации биореагента. Установлено повышение извлечения металлов в раствор,

снижение расхода серной кислоты и продолжительности процесса при увеличении концентрации биореагента.

Новизна работы подтверждается свидетельством о регистрации ноу-хау на «Способ иммобилизации мезофильных железоокисляющих бактерий на твердых материалах-носителях», зарегистрированном в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС».

Практическая значимость

1. Разработаны новые технические решения для совершенствования процесса кучного биовыщелачивания упорных сульфидных руд на основе применения биореагента с повышенной окислительной активностью и синтезированного иммобилизованными железоокисляющими микроорганизмами на твердом носителе. Использование биореагента позволяет эффективно перерабатывать бедные упорные медно-никелевые сульфидные руды с высоким извлечением цветных металлов: 89,4% никеля, 67,5% меди и 57,5% железа за 100 суток кучного биовыщелачивания при относительно низком расходе серной кислоты 36,8 кг/т.

2. Разработаны технологические режимы процессов синтеза биореагента в отдельном цикле с помощью иммобилизированной биомассы и кучного биовыщелачивания руды с применением биореагента, обеспечивающие повышение извлечения металлов и в целом технико-экономическую эффективность переработки руды.

Реализация исследований. Эффективность и универсальность разработанного усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами подтверждена результатами укрупненных испытаний, проведенных автором совместно с ОАО «Гинцветмет» по переработке бедной медно-никелевой руды крупностью -10 мм с содержанием 0,29% никеля и 0,12% меди. Показано, что при использовании рекомендуемой технологии достигается высокое извлечение цветных металлов: 88,6%, никеля и 70,2% меди за 98 суток кучного биовыщелачивания, что отражено в акте испытаний.

Достоверность научных положений, выводов и результатов основывается на применении новейших компьютерных технологий изучения научных основ разрабатываемой технологии – определении квантово-химических характеристик реагентов и выщелачиваемых сульфидов, большом объеме экспериментальных исследований, выполненных автором с применением современных методов и приборов, сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Личный вклад автора состоит в научном обосновании постановки работы, цели и задач исследований, обобщении и анализе информационных источников, выполнении экспериментальных работ, обработке и анализе полученных результатов, выявлении установлении новых закономерностей и зависимостей изученных процессов.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований достаточно полно отражены в 10 публикациях, в том числе в 2 работах, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, апробированы на различных научных форумах и одобрены научной общественностью. **Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.**

Замечания

1. В диссертации достаточно детально исследуются два процесса с участием микроорганизмов – синтез биореагента иммобилизованными железоокисляющими микроорганизмами и процесс кучного биоокисления сульфидных руд с использованием

биореагента. Вместе с тем в работе не уделено должного внимания изучению микроорганизмов: составу и численности в исходных и продуктивных растворах, концентрации клеток бактерий в жидкой и твердой фазах во времени биовыщелачивания в режимах инокуляции и с использованием биореагента и др., а также не приведены данные по определению окислительно-восстановительного потенциала, одного из важных параметров биохимического окисления сульфидов.

2. При проведении сравнительных экспериментов по изучению зависимости осаждения биореагента и сульфата Fe(III) от pH использовался биореагент, синтезированный не иммобилизованными бактериями на твердом носителе, а полученный при окислении Fe(II) бактериями в растворе серной кислоты, что представляется методически не корректным.

3. Результаты по определению скорости фильтрации исследуемой руды, дробленной до крупности -5, -10 и -20 мм, свидетельствуют о низких фильтрационных свойствах всех изученных классов крупности, соответственно 0,43; 0,51 и 0,58 м/сутки. Причем руда крупностью -5 мм обладает скоростью фильтрации <0,5 м/сутки, которая характеризует руду данной крупности, как не пригодную для кучного выщелачивания. По мнению рецензента, целесообразно было исследовать процесс кучного выщелачивания окомкованной руды, для окомкования использовать раствор серной кислоты. С целью снижения затрат на переработку бедной руды целесообразно было изучить процесс кучного биовыщелачивания окомкованной руды крупностью -20 мм в сравнении с крупностью -10 мм.

4. Соотношение материалов-носителей иммобилизованных микроорганизмов - смеси древесной стружки и цеолита, равное 1:1, не обосновано экспериментальными данными.

5. Не определены концентрации никеля и меди в продуктивных растворах и не указан способ их переработки с получением товарной продукции.

6. Имеются некоторые редакционные ошибки и неточности, так, например, на рисунках (рис. 4, кривая 3; рис.5, кривая 4; рис 6, кривая 3 и др.) отсутствуют экспериментальные точки на кривых; на стр. 83 в тексте приведены данные, не согласующиеся с показателями извлечения металлов в таблице, указанной в ссылке. По мнению рецензента, автор диссертации излишне увлекается сопоставлением результатов экспериментальных исследований не в их абсолютных численных величинах, а путем сравнения в «разы» или по разнице величин («больше или меньше на столько-то»), что затрудняет восприятие материала.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации.

В целом, диссертация Чжэн Чжихуна является хорошей научно-квалификационной работой, отличающейся глубокими исследованиями научных основ и созданием эффективных научно-технологических решений в области обогащения сульфидных руд. С применением биореагента, синтезированного иммобилизованными микроорганизмами и обладающего повышенной окислительной активностью по отношению к сульфидам, значительно усовершенствован процесс кучного биовыщелачивания труднообогатимых бедных медно-никелевых руд. На основе полученных новых знаний о квантово-химических характеристиках молекул реагентов и сульфидных минералов, участвующих в процессе биоокисления, а также большого объема экспериментальных исследований автором установлены зависимости скорости протекания процессов синтеза биореагента и кучного биовыщелачивания сульфидных руд от ряда факторов, позволившие определить оптимальные режимы переработки и высокого извлечения цветных металлов из труднообогатимого сырья. Полученные автором результаты теоретических и прикладных исследований вносят вклад в развитие теории и практики процессов обогащения минерального сырья и имеют важное значение для

страны, поскольку позволяют эффективно вовлекать в отработку труднообогатимые ранее не перерабатываемые бедные сульфидные руды. Диссертация по своему содержанию, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям в соответствии с п.9 Положения о присуждении ученых степеней. Автор диссертации Чжэн Чжихун заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых.

Зам. директора ФГУП ЦНИГРИ
д.т.н., академик АГН

Седельникова Галина Васильевна



Сведения о рецензенте:

Седельникова Галина Васильевна

Место работы – Федеральное государственное унитарное предприятие
Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и
благородных металлов (ФГУП ЦНИГРИ)

Почтовый адрес: 117545, Москва, Варшавское шоссе, 129, корп.1

E-mail: gsedelnikova@mail.ru

Тел.: 8-499-613-68-22

Подпись

ЗАВЕРЯЮ

ИНЖЕНЕР АУП

Внукова СВ