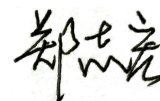


На правах рукописи



ЧЖЭН ЧЖИХУН

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЧНОГО БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
СУЛЬФИДНЫХ РУД НА ОСНОВЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СИНТЕЗА БИОРЕАГЕНТА
ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ**

Специальность 25.00.13 – “Обогащение полезных ископаемых”

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

Крылова Любовь Николаевна

кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник, НИТУ
«МИСиС»

Официальные оппоненты:

Седельникова Галина Васильевна

доктор технических наук, заместитель
директора по научной работе, Федеральное
государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский
геологоразведочный институт цветных и
благородных металлов» (ФГУП «ЦНИГРИ»)

Кольцов Василий Юрьевич

кандидат технических наук, начальник
отделения №4 «Переработка промышленных
отходов», Акционерное общество «Ведущий
научно-исследовательский институт
госкорпорации "Росатом" по химическим
технологиям» (ВНИИХТ)

Ведущая организация

Федеральное бюджетное учреждение науки
Институт комплексного освоения недр
Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Защита диссертации состоится 15 июня 2016 года в 12 часов в аудитории К212 на заседании диссертационного совета Д212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан апреля 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из составляющих рационального природопользования является вовлечение в переработку бедных, труднообогащаемых, забалансовых сульфидных руд цветных металлов, рентабельного с использованием низкзатратных способов как кучное биохимическое выщелачивание. Кучным способом с участием микроорганизмов из сульфидных и смешанных медных руд извлекается более 25% меди в мире с содержанием 0,2-2,5% меди более чем на 20 предприятиях, сульфидные медно-никелевые руды выщелачиваются на одном крупном предприятии в Финляндии и нескольких опытно-промышленных в Австралии и Китае.

В настоящее время признано, что сульфиды металлов при биовыщелачивании окисляются соединением, образуемым в растворе серной кислоты аэробными хемолитотрофными микроорганизмами в результате окисления ионов железа - биореагентом. Экспериментально показано, что состав и свойства биореагента отличаются от сульфата железа (III), биореагент характеризуется большей окислительной активностью при взаимодействии с сульфидами металлов.

В применяемых процессах кучного биовыщелачивания сульфидных руд микроорганизмы находятся и «работают» в куче, синтез биореагента и окисление минералов происходят в рудном штабеле, проводится длительная инокуляция руды культуральной средой, для обеспечения активной жизнедеятельности микроорганизмов осуществляется аэрация всей массы руды, регулирование температурой в куче и составом раствора.

Извлечение металлов при кучном биовыщелачивании сульфидных руд происходит медленно, продолжительность выщелачивания составляет 2-3 года, так как условия для жизнедеятельности микроорганизмов, создающиеся в куче, отличаются от условий интенсивного окисления сульфидов – температура, pH, концентрация биореагента. Капитальные и эксплуатационные затраты на аэрацию и регулирование температуры велики, управление параметрами биоокисления в куче сложно, дорого и не всегда эффективно. Вследствие экзотермических реакций окисления часто происходит разогрев кучи, микроорганизмы гибнут, выщелачивание металлов прекращается, требуется повторная длительная инокуляция руды для восстановления биомассы в куче.

Для повышения эффективности, экономичности и устойчивости процесса кучного биовыщелачивания синтез биореагента необходимо осуществлять отдельно от выщелачивания руды и создавать оптимальные условия для каждого процесса. Применение сконцентрированных адсорбционной иммобилизацией на твердых материалах-носителях микроорганизмов ускоряет синтез биореагента и повышает устойчивость клеток к изменению параметров среды. Скорость биоокисления иммобилизованной биомассой в разработанном в МИСиС способе [М.С.Гусаков] для

чанового выщелачивания сульфидных концентратов 10-15 г/(л·ч) $[\text{Fe}^{+2}]$ недостаточна для кучного процесса, в котором применяются значительно большие объемы растворов и требуется соответственно больший объем реакторов для биоокисления, количество материала-носителя, реагентов и электроэнергии.

Для совершенствования процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд необходимо интенсифицировать синтез биореагента, применяемого для выщелачивания металлов, на основе углубленных исследований закономерностей, способов и режимов иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях и биосинтеза иммобилизованными клетками, и изучить условия повышения показателей кучного выщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента.

Актуальными задачами являются повышение эффективности, экономичности и управляемости кучного биовыщелачивания сульфидных руд, интенсификация синтеза иммобилизованными микроорганизмами биореагента-окислителя применяемого для выщелачивания цветных металлов из сульфидного минерального сырья, теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента при взаимодействии с сульфидными минералами.

Целью работы является совершенствование процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными на твердых материалах-носителях микроорганизмами, обеспечивающего повышение эффективности, экономичности и управляемости извлечения металлов из минерального сырья.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- на основе анализа научных информационных источников определить направления исследований для совершенствования процесса кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд;
- теоретически обосновать установленную экспериментально повышенную окислительную активность биореагента, применяемого для извлечения металлов, относительно сульфата железа (III), и эффективность взаимодействия биореагента с сульфидами металлов;
- изучить закономерности и режимы интенсификации синтеза биореагента-окислителя для выщелачивания металлов иммобилизованной биомассой железобактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* на твердых материалах-носителях;
- изучить режимы повышения эффективности процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента, на примере выщелачивания упорных сульфидных медно-никелевых руд.

Научная новизна работы

1. Предложено теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента, синтезируемого железooksисляющими микроорганизмами и применяемого для выщелачивания металлов из сульфидного минерального сырья, относительно сульфата железа (III) в соответствии с рассчитанными квантово-химическими характеристиками наиболее энергетически вероятных конформаций молекул, заключающееся в большем частичном заряде атома железа и меньшей энергии низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента, большей степенью переноса заряда при взаимодействии биореагента с сульфидами.

2. Установлено повышенное растворение кислорода в процессе биоокисления иммобилизованными на твердом материале-носителе микроорганизмами при протекании раствора сверху, проявляющееся в интенсификации в 3,8-8,8 раза скорости синтеза биореагента без принудительной аэрации при скорости подачи раствора 0,6-3,0 л/ч по сравнению с прокачиванием раствора снизу с аэрацией.

3. Выявлена зависимость эффективности процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд от концентрации биореагента-окислителя, заключающаяся в повышении извлечения металлов в раствор, снижении расхода серной кислоты и продолжительности процесса при увеличении концентрации биореагента, что позволяет повысить эффективность и экономичность извлечения металлов из руды.

Практическая значимость работы

Усовершенствован процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными на твердом материале-носителе железooksисляющими микроорганизмами, позволяющий создавать оптимальные условия для извлечения металлов из руды и получения биореагента, и обеспечивающий повышение эффективности, экономичности и устойчивости процесса. Применение процесса интенсифицирует извлечение металлов и снижает расход серной кислоты по сравнению с известным кучным выщелачиванием с инокуляцией руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания медно-никелевой руды крупностью -10 мм с содержанием 0,32% никеля и 0,26% меди повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты.

Разработаны режимы интенсификации синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными на твердых материалах-носителях микроорганизмами в 2-3 раза до 52 г/(л ч) $[\text{Fe}^{+2}]$ с использованием в качестве материалов-носителей цеолита и древесной стружки, без принудительной аэрации, применение которых повышает производительность и экономичность получения окислителя для кучного выщелачивания сульфидных руд.

На защиту выносятся

- теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента, применяемого для выщелачивания металлов, относительно сульфата железа (III), и эффективности взаимодействия биореагента с сульфидами металлов по рассчитанным квантово-химическим характеристикам наиболее энергетически вероятных конформаций молекул;

- установленные закономерности и режимы иммобилизации железоокисляющих микроорганизмов на твердых материалах-носителях и интенсификации синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными микроорганизмами для извлечения металлов из сульфидных руд;

- выявленные зависимости кучного биовыщелачивания сульфидных руд, усовершенствованный процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлялись и обсуждались на конгрессах обогатителей стран СНГ (Москва, 2013 и 2015 г.г.), на международных московских конгрессах «Биотехнология-состояние и перспективы» (Москва, 2013 и 2015 г.г.), на международном совещании «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья» (Петрозаводск, 2012 г.), на международной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (Екатеринбург, 2013 г.), на 12-й международной научной школе ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, ИПКОН РАН, 2015 г.).

Реализация исследований. Усовершенствованный процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд по результатам укрупненных испытаний рекомендован для внедрения в проектирование предприятий по переработке бедных сульфидных руд кучным способом (акт испытаний), передан ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ» и использован в методических рекомендациях для проектирования предприятий кучного выщелачивания сульфидных руд (справка о внедрении результатов).

Методы исследований. Для выполнения работы использованы полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice и программного модуля МОРАС 2012 метода молекулярного компьютерного моделирования, теория граничных молекулярных орбиталей, оптические минералогические методы исследований, в том числе рентгено-флюорисцентный и спектрально-эмиссионный методы с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Optima 7000DV, системные экспериментальные исследования.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях, в том числе 2 в рецензируемых журналах рекомендованных ВАК, 6 статей и 2 тезиса в материалах российских и зарубежных

научных конференций, зарегистрировано ноу-хау.

Достоверность научных выводов, положений и результатов, подтверждается применением современных методов исследований, представительным объемом экспериментальных данных, соответствием теоретических результатов и выводов с результатами экспериментальных исследований.

Личный вклад автора состоит в обобщении и анализе открытых научных информационных источников по теме диссертации; выполнении расчетов и анализе квантово-химических характеристик молекул реагентов и сульфидов металлов; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе результатов исследований, установлении закономерностей и зависимостей изученных процессов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения, 22 таблицы, 33 рисунка, 3 приложения, список использованной литературы, включающий 102 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор открытых научных информационных источников по теме диссертации: применяемых для биовыщелачивания микроорганизмов, современных представлениях их действия на сульфидные минералы, разработанных способах биовыщелачивания, состоянии изучения способов и режимов иммобилизации железоокисляющих бактерий и применения микроорганизмов для кучного выщелачивания сульфидных руд цветных металлов, на основании которого сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе приведена характеристика материалов, методов и оборудования, использованных для исследований.

Для изучения процесса кучного биохимического выщелачивания использовалась бедная, тонковкрапленная, труднообогатимая сульфидная медно-никелевая руда, извлечение металлов из которой традиционным методом флотационного обогащения не эффективна. Содержание никеля в руде 0,32%, в том числе сульфидного 0,26%, меди 0,11%. Минеральный состав руды представлен упорными для выщелачивания сульфидами никеля и меди пентландитом 0,8% и халькопиритом 0,3%, и относительно легко выщелачиваемым пирротинотом 5,8%. Руда характеризуется неоднородностью орудинения, сульфиды замещены силикатами и магнетитом, степень замещения 20-25%, доля вкрапленности минералов крупностью менее 0,05 мм составляет 40-60%.

Для биоокисления использовалась ассоциация мезофильных ацидофильных аэробных хемолитоавтотрофных железобактерий, с доминированием бактерий вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* (87-94%). Концентрация растворенного кислорода в растворах определялась оксиметром WTW Oxi 3310 с электрохимическим датчиком DurOx 325 со встроенной термокомпенсацией (Германия).

Для исследований процессов иммобилизации микроорганизмов и биосинтеза иммобилизованной биомассы применялись установки с биореакторами колонного типа, представленные на рисунке 1.

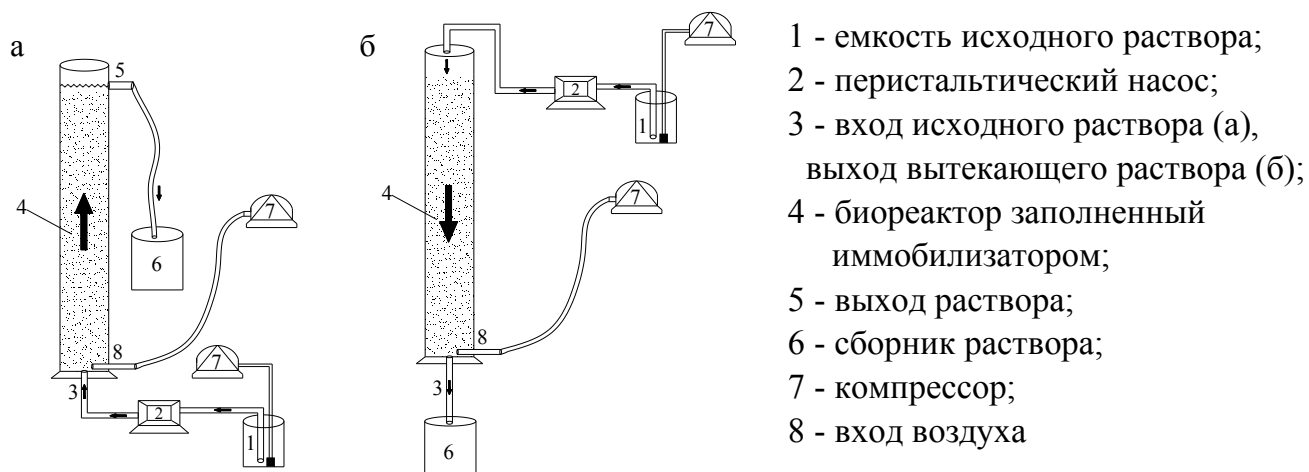


Рисунок 1– Схема установки для изучения иммобилизации микроорганизмов (а) и процесса синтеза биореагента иммобилизованной биомассой (б)

Иммобилизация биомассы проводилась за несколько циклов, прокачиванием культуральной среды через материалы-носители до стабильного увеличения средней скорости окисления железа в цикле, раствор циркулировал через биореактор в каждом цикле до почти полного окисления железа. При изучении процесса биоокисления, синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами раствор прокачивался через биореактор один раз.

Степень концентрирования микроорганизмов и окислительная активность иммобилизованной биомассы в процессе иммобилизации определялись средней скорости окисления Fe^{+2} в растворе за цикл. Скорость биоокисления в процессе синтеза биореагента иммобилизованной биомассой определялась по предложенным и обоснованным автором оценкам: разнице концентраций Fe^{+2} в исходном и вытекающем растворах измеренных одновременно делённой на время протекания раствора через биореактор после установления постоянной концентрации Fe^{+2} в вытекающем растворе.

В третьей главе представлены результаты расчетов и анализа квантово-химических характеристик молекулы биореагента, применяемого для извлечения металлов, и оценки эффективности взаимодействия биореагента с сульфидными минералами. Из литературных источников известно, что молекула биореагента состоит из иона железа (III) и 3-х кислотных остатков глюкуроновой кислоты, эмпирическая

формула $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$, и относится к металлсодержащим полисахаридам. Для сравнительного анализа рассчитаны энергетические, геометрические и термодинамические характеристики наиболее энергетически вероятных, устойчивых конформаций молекул реагентов (таблица 2), длина связей между атомами, частичные заряды атомов, заселенность орбиталей электронами и дипольные моменты.

Таблица 2 – Некоторые энергетические характеристики устойчивых конформаций молекул, ккал/моль

Молекула	Растяжение валентных связей	Изгиб валентных углов	Поправки на изгиб-растяжение	Минимум общей стерической энергии	Теплота образования	Объем, \AA^3
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,0096	2,22	-0,024	1,300	-230,974	267,76
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ - биореагент						
конформация 1	6,422	83,99	-1,015	231,524	-813,213	642,52
конформация 2	275,428	202,23	37,703	923,136	-810,594	602,79

Минимизацией потенциальной, стерической энергии возможных структур установлена наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержащая кислотные остатки глюкуроновой кислоты «ациклической» структуры - 1 конформация, стерическая энергия которой в 4 раза меньше, чем содержащей кислотные остатки циклической структуры (рисунок 2, таблица 2).

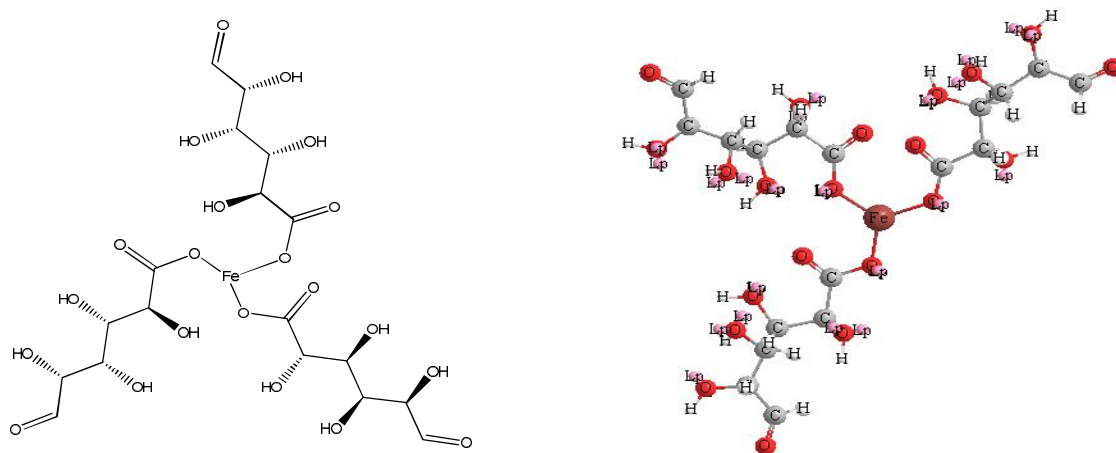


Рисунок 2 – Структурная формула и 3D-модель наиболее энергетически вероятной конформации молекулы биореагента $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$

Показано, что потенциальная, стерическая энергия и ее составляющие (растяжение валентных связей, изгиб валентных углов, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и др.) молекулы биореагента оптимальной структуры во много раз больше, чем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

По рассчитанным потенциалам ионизации и сродству к электрону (таблица 3) определены уровни энергии граничных молекулярных орбиталей молекул – высшей занятой E_{HOMO} и низшей свободной E_{LUMO} в соответствии с теоремой Купманса и абсолютная жесткость η и абсолютная электроотрицательность χ молекул по формулам

$$\eta = -[E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})] \quad \chi = -\frac{[E(\text{LUMO}) + E(\text{HOMO})]}{2} \quad (\text{таблица 3}).$$

Таблица 3 – Энергетические характеристики, энергия граничных молекулярных орбиталей, абсолютная жесткость η и электроотрицательность молекул χ , эВ

Молекула	Потенциал ионизации	Сродство к электрону	$E_{\text{НОМО}}$	$E_{\text{ЛУМО}}$	η	χ
H_2SO_4	12,281	-0,311	-12,281	-0,311	-11,97	-6,296
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10,511	-2,535	-10,511	-2,535	-7,976	-6,523
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$	9,918	-0,503	-9,918	-0,503	-9,005	-5,306

Энергия граничных молекулярных орбиталей молекул отрицательна, молекула $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет большую энергию граничных орбиталей, чем биореагента, потенциал ионизации молекулы биореагента меньше, сродство к электрону в 5 раз меньше, чем сульфата железа (III). Молекула биореагента характеризуется большей абсолютной жесткостью и меньшей абсолютной отрицательностью, чем молекула сульфата железа.

По квантово-химическим характеристикам биореагент в соответствии с принципом Пирсона относится к более жесткой кислоте Льюиса, акцептору электронов, чем сульфат железа (III), так как молекула биореагента менее поляризована и характеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и имеет в 2 раза больший объем. Дипольный момент молекулы сульфата железа 6,523 Дебая в 2 раза больше, молекула более полярна, и менее симметрична, чем молекула биореагента – 3,240 Дебая.

Показано, что рассчитанные частичные заряды атомов в молекулах не соответствуют валентностям атомов: заряд атомов серы положителен и в серной кислоте составляет 2,58, в сульфате железа 2,6 и 1,9. Частичные заряды атомов железа в сульфате железа различается почти в 2 раза 0,54 и 0,91 и каждый меньше, чем в молекуле биореагента 1,15, что определяет большую окислительную активность биореагента.

Упорность минералов пентландита, халькопирита и пирита при выщелачивании, по сравнению с пирротином и вторичными сульфидами меди халькозином и ковеллином, может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей, заполненной молекулярной орбитали НОМО, значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности (таблица 4).

Таблица 4 – Квантово-химические характеристики сульфидов металлов, эВ

Минерал	$E_{\text{НОМО}}$	$E_{\text{ЛУМО}}$	η	χ
Халькопирит $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$	-7,369	-6,865	- 0,504	-7,117
Пентландит $\text{Ni}_9\text{Fe}_9\text{S}_8$	-5,964	-2,769	- 3,195	- 4,367
Пирит FeS	-7,664	-7,175	- 0,489	- 7,420
Халькозин Cu_2S	-14,165	-6,035	- 8,13	- 10,1
Ковеллин $\text{Cu}_2\text{CuS}_2\text{S}$	-13,914	-3,237	- 10,677	- 8,576
Пирротин Fe_7Fe_8	-8,900	-3,358	- 5,542	- 6,129

В соответствии с теорией граничных молекулярных орбиталей вторичные минералы меди и пирротин более активно взаимодействуют с реагентами, чем первичные сульфиды. При взаимодействии с биореагентом разница НОМО и LUMO больше, чем с сульфатом железа (III), что может служить объяснением большей окислительной активности биореагента по сравнению с сульфатом железа (таблица 5).

Таблица 5 – Оценка эффективности взаимодействия реагентов с сульфидными минералами

Реагент В - акцептор	Неорганические реагенты		Биореагент	
	H ₂ SO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	ALPHA	BETA
Минерал - донор	Разница уровней энергии НОМО сульфида и LUMO реагента			
Халькопирит	7,0580	4,834	6,865	6,866
Пентландит	5,653	3,429	5,46	5,461
Пирит	7,353	5,129	7,16	7,159
Халькозин	13,854	11,63	13,661	13,662
Ковеллин	13,603	13,41	13,41	13,411
Пирротин	8,589	6,365	8,396	8,397
	Степень переноса заряда ΔN			
Халькопирит	0,066	0,07	0,2684	0,1904
Пентландит	0,027	0,093	0,146	0,127
Пирит	0,090	0,106	0,305	0,223
Халькозин	0,189	0,222	0,327	0,2797
Ковеллин	0,101	0,110	0,1997	0,166
Пирротин	0,010	0,029	0,094	0,057

При взаимодействии сульфидных минералов с серной кислотой степень переноса заряда, характеризующая реакционную способность взаимодействия молекул и рассчитываемая по формуле $\Delta_N = \frac{(\chi_A - \chi_B)}{(\eta_A + \eta_B)}$, меньше, чем с Fe₂(SO₄)₃, при взаимодействии с биореагентом - существенно больше, чем с Fe₂(SO₄)₃ (таблица 5). Молекула биореагента имеет промежуточные граничные орбитали ALPHA, с большей реакционной способностью, чем BETA, отличающиеся одним электроном и энергией.

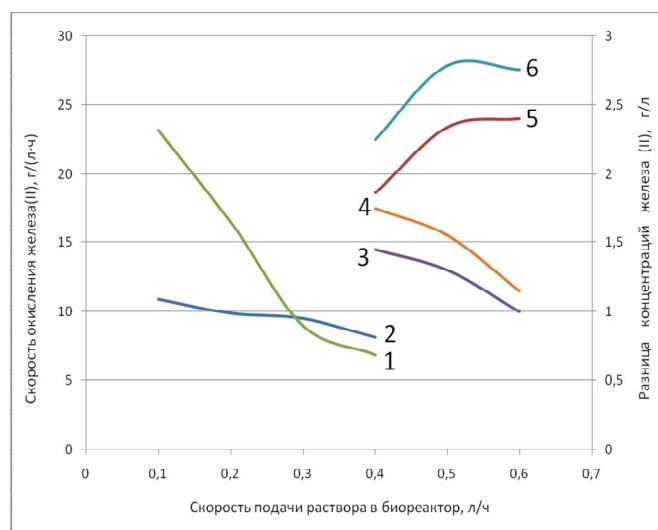
Исследованиями впервые установлена структурная формула и квантово-химические характеристики наиболее энергетически вероятной, устойчивой конформации молекулы биореагента, синтезируемого железоокисляющими микроорганизмами и применяемого для выщелачивания сульфидного минерального сырья, дано теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента относительно сульфата железа (III) при взаимодействии с сульфидными минералами и квантово-химическое обоснование упорности сульфидных минералов при выщелачивании с использованием реагентов.

В четвертой главе представлены результаты изучения закономерностей процесса иммобилизации микроорганизмов на твердых нейтральных материалах-носителях и процесса синтеза биореагента иммобилизованной биомассой.

Исследована эффективность иммобилизации микроорганизмов на пирите, активированном угле, ионообменной смоле, природном цеолите и древесной стружке, и интенсивность синтеза биореагента иммобилизованной биомассой с подачей культурального раствора снизу и сверху биореактора, аэрацией поступающего раствора и биореактора, влияние скорости подачи раствора и продолжительности иммобилизации.

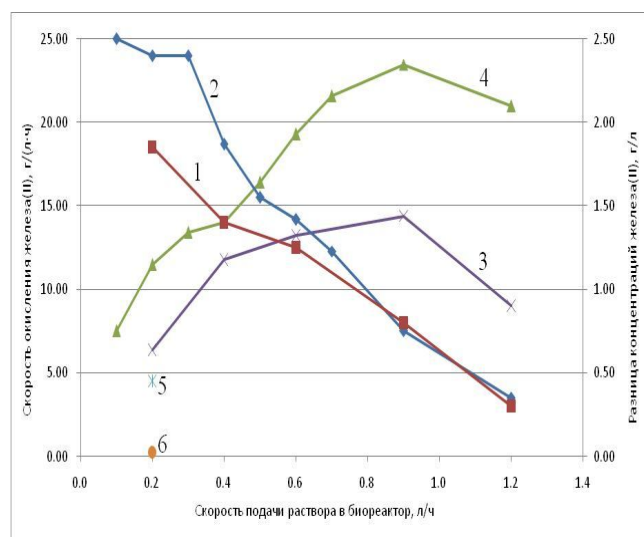
Скорость концентрирования микроорганизмов повышается при подаче культурального раствора и аэрации снизу биореактора, применения в качестве иммобилизаторов цеолита и древесной стружки, выражающееся в большей скорости окисления за цикл 0,86 г/(л ч) и объясняющееся большим контактом раствора с иммобилизатором и обеспечения кислородом жизнедеятельности микроорганизмов.

Количество прикрепленных микроорганизмов и прочность образованной биопленки на материале-носителе повышаются при увеличении продолжительности иммобилизации микроорганизмов, и при увеличении скорости протекания раствора через биореактор скорость окисления иммобилизованной биомассой увеличивается, клетки меньше смываются с материала при увеличении скорости протока (рисунок 3).



- 1,3,4 - разница $[Fe^{+2}]$ в исходном и вытекающем растворе;
 2,5,6 - скорость окисления железа;
 1,2 – иммобилизация 20 суток;
 3,4, 5,6 – иммобилизация 35 суток;
 3,5 – без аэрации ;
 4,6 – с аэрацией

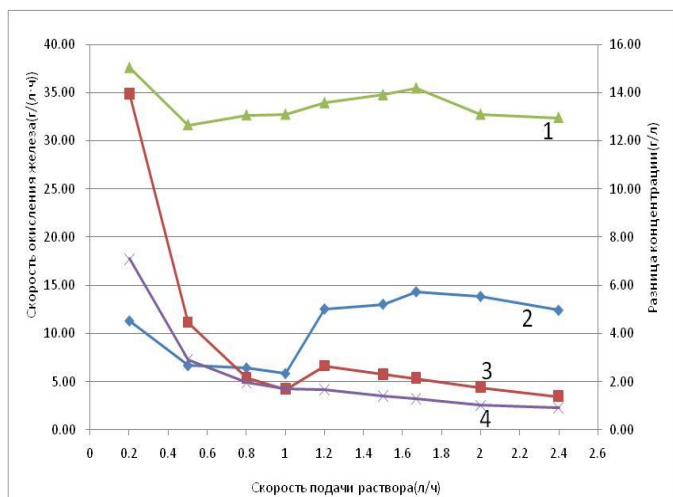
Рисунок 3 – Влияние продолжительности иммобилизации на биоокисление железа иммобилизованной биомассой (иммобилизация на цеолите, подача раствора сверху биореактора)



Процесс иммобилизации:
 1,3,5,6 – с подачей раствора снизу;
 2, 4 – с подачей раствора сверху биореактора;
 Процесс биоокисления:
 1,2,3,4 – с подачей раствора сверху,
 5, 6 – с подачей раствора снизу биореактора;
 1, 2, 5 – разница $[Fe^{+2}]$ в исходном и вытекающем растворах;
 3, 4, 6 – скорость биоокисления;
 Рисунок 4 - Влияние способа подачи раствора при иммобилизации на скорость биоокисления иммобилизованной биомассой (на активированном угле)

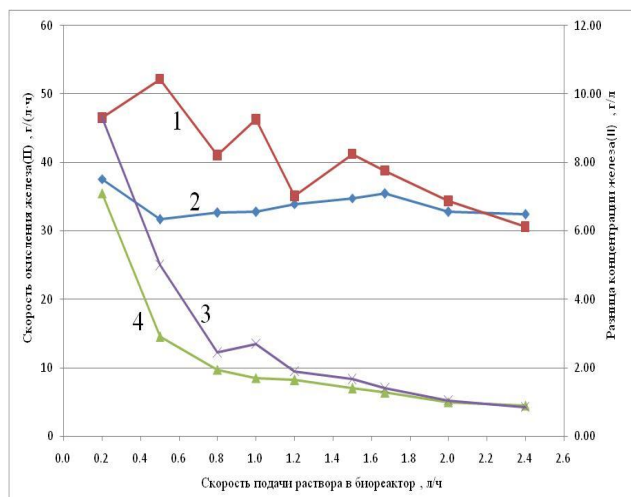
Скорость биоокисления ионов железа и синтеза биореагента иммобилизованной биомассой повышается в 1,8-2,6 раз при проведении иммобилизации с подачей раствора сверху в биореактор (рисунок 4 линии 2 и 4), чем при иммобилизации с подачей раствора снизу биореактора (рисунок 4 линии 1 и 3). Показатели процесса разница концентраций железа в исходном и вытекающем растворах и скорость биоокисления при подаче раствора снизу биореактора закрытого крышкой небольшие даже при небольшой скорости подачи раствора (рисунок 4 точки 5 и 6): при подаче раствора 0,2 л/ч окисляется 0,45 г/л железа, скорость биоокисления 0,23 г/(л·ч).

Скорость биоокисления иммобилизованной биомассой при подаче раствора сверху биореактора в 4-9 раз выше, чем при подаче снизу в диапазоне подачи раствора 0,2-3,0 л/ч (рисунок 5), что объясняется в 7-15 раз большей концентрацией растворенного кислорода остающегося из-за более быстрого под действием силы тяжести протекания раствора через биореактор и растворяющегося из промежутков между частицами не заполненных раствором.



- 1, 2 - скорость окисления железа;
3, 4 - разница концентраций железа (II) в подаваемом и вытекающем растворах;
1, 4 - подача раствора сверху биореактора;
2, 3 - подача раствора снизу биореактора;

Рисунок 5— Влияние способа подачи раствора на процесс биоокисления иммобилизованными микроорганизмами биомассой (иммобилизатор цеолит, аэрация в биореактор 1,5 л/мин)



- 1,2 - скорость окисления железа;
3,4 - разница концентрации железа (II) в подаваемом и вытекающем растворе;
1,3 – иммобилизация на древесной стружке;
2,4 - иммобилизация на цеолите

Рисунок 6 – Влияние скорости подачи раствора на показатели биоокисления (раствор поступает сверху биореактора, аэрация в биореактор 1,5 л/мин)

Время прохождения раствора через биореактор сверху вниз в 2,2 раза меньше, чем при подаче раствора снизу со скоростью 3,0 л/ч - 2,8 и 6,2 минут. После биоокисления концентрация растворенного кислорода в исходном растворе 7,6 мг/л уменьшается до 1,5-2,8 мг/л при подаче раствора сверху биореактора, и до 0,1-0,4 мг/л снизу биореактора. При движении раствора в биореакторе сверху-вниз максимальная скорость

биоокисления достигает 35,5-37,6 г/(л·ч), что почти в 2,5 раза больше, чем при движении снизу-вверх не превышающая 14,3 г/(л·ч) (рисунок 5).

Скорость биоокисления микроорганизмами, иммобилизованными древесной стружке, при увеличении скорости подачи раствора не постоянна, но в среднем сохраняется тенденция снижения, и в большей степени, чем иммобилизованными на цеолите (рисунок 6). Этот результат объясняется тем, что древесная стружка более легкая и крупная, занимает меньший объем в биореакторе, чем цеолит (свободный объем не занятый стружкой составляет 83%, цеолитом – 34%, при увеличении скорости подачи раствора стружка колеблется и образованные биопленки бактерий на материале разрушаются, микроорганизмы «вымываются» из биореактора с потоком раствора и скорость биоокисления снижается. Колебания скорости биоокисления при увеличении скорости подачи и протекания раствора могут объясняться нестабильностью процесса разрушения биопленок на стружке. Показатели окисления биомассой иммобилизованной на цеолите более стабильны, чем на стружке.

Интенсивность синтеза биореагента иммобилизованной биомассой зависит от способа и режима аэрации: при подаче раствора снизу биореактора аэрация в биореактор более эффективна, чем аэрация поступающего раствора - скорость окисления выше в 11,1-26,3 раз и зависит от скорости подачи раствора насосом (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние способа аэрации биоокисления иммобилизованной биомассой (раствор подается снизу биореактора)

Скорость подачи раствора в биореактор насосом, л/ч	Аэрация исходного раствора		Аэрация раствора и биореактора	
	Время протекания раствора через биореактор, мин	Скорость биоокисления, г/(л·ч) $[\text{Fe}^{+2}]$	Время протекания раствора через биореактор, мин	Скорость биоокисления, г/(л·ч) $[\text{Fe}^{+2}]$
0,2	112	0,43	74	11,31
0,5	50	0,60	40	6,68
0,8	30	0,50	20	6,45
1,0	22,5	0,53	17	5,87

Наибольшая скорость синтеза биореагента достигается микроорганизмами иммобилизованными на древесной стружке при подаче раствора сверху биореактора и аэрацией раствора 32,7 г/(л·ч), и сохраняется достаточно высокой без принудительной аэрации – 27,3 г/(л·ч) (таблица 7). При поступлении раствора снизу биореактора наибольшая скорость биоокисления 14,3 г/(л·ч) достигается биомассой иммобилизованной на цеолите с аэрацией раствора и биореактора при скорости подачи раствора 1,6 л/ч.

Окислительная активность иммобилизованной биомассы зависит от pH и концентрации железа в растворе: скорость биоокисления в 1,2-2,9 раз больше при концентрации железа в растворе 5 г/л, чем при 1 г/л, 3 г/л и 10 г/л в диапазоне скорости

подачи раствора в биореактор 0,6-3,0 л/ч; наибольшая скорость биоокисления при рН раствора 1,6, наименьшая при рН 1,1, при значении рН 1,5 меньше, чем при рН 1,3.

Таблица 7 – Влияние способа аэрации на скорость биоокисления иммобилизованной биомассой при подаче раствора сверху биореактора (расход воздуха 1,5 л/мин)

Скорость подачи раствора, л/ч	Режим аэрации биоокисления	Скорость биоокисления, г/(л·ч) $[Fe^{+2}]$
0,5	Аэрация раствора прекращена за 3 дня до измерений	27,3
0,5	Аэрация в раствор, подаваемый в биореактор	27,3
0,5	Аэрация в биореактор	31,6
0,5	Аэрация биореактора прекращена за 1 час до измерений	28,9
1,0	Без аэрации	27,9
1,0	Аэрация в биореактор	32,7

Исследованные иммобилизаторы по максимальной скорости биоокисления располагаются в следующем порядке, г/(л·ч) $[Fe^{+2}]$: древесная стружка 46-52 > цеолит 38 > активированный уголь 23,48 > пирит 11,95 > ионообменная смола 10,22. Удельная скорость биоокисления на единицу массы древесной стружки более чем на порядок выше, чем других материалов, г/(л·ч)/кг: древесная стружка 660,8 > активированный уголь 39,1 > цеолит 20,96 > ионообменная смола 14,48 > пирит 5,98 (таблица 8). Применение для иммобилизации клеток древесной стружки вместе с цеолитом позволяет суммировать преимущества этих материалов и нивелировать их недостатки.

Таблица 8 - Показатели синтеза биореагента микроорганизмами, иммобилизованными на материалах-носителях (при расходе воздуха на аэрацию 1,5 л/мин)

Показатели	Материалы-иммобилизаторы						
	Пирит	Активирован ный уголь	Ионообмен- ная смола	Цеолит		Древесная стружка	
Раствор подается снизу биореактора							
Наибольшая скорость биоокисления, г/(л·ч) [Fe ⁺²] при скорости подачи раствора, л/ч	2,62	0,23	-	-	-	16,88	7,53
	1,8	0,2				1,8	1,8
Удельная скорость биоокисления на кг иммобилизатора, г/(л ч) [Fe ⁺²]	1,31	0,383	-	-	-	0,462	6,167
Раствор подается сверху биореактора							
Наибольшая скорость биоокисления, г/(л·ч) [Fe ⁺²] при скорости подачи раствора, л/ч	11,95	14,40	23,48	10,22	10,92	38,0	46-52,0
	1,8	0,9	0,9	0,1	0,1	0,5	0,5
Удельная скорость биоокисления на кг иммобилизатора, г/(л ч) [Fe ⁺²]	5,98	24,0	39,13	15,48	9,58	20,98	660,83
Скорость биоокисления в единице объема биореактора, г/(л ч) на л	11,72	14,69	23,96	10,43	11,14	26,74	38,87

В результате исследований разработан эффективный способ иммобилизации железоокисляющих микроорганизмов на твердых материалах-носителях, определены закономерности и режимы интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными

микроорганизмами, определены эффективные материалы-носители для иммобилизации, применение которых повышает производительность и экономичность синтеза окислителя для кучного выщелачивания сульфидных руд.

В пятой главе представлены результаты изучения кучного биовыщелачивания сульфидной медно-никелевой руды с использованием биореагента синтезируемого иммобилизованными микроорганизмами.

Установлено, что зависимость осаждения биореагента в растворе серной кислоты от значения pH отличается от осаждения сульфата железа (III) (рисунок 7).

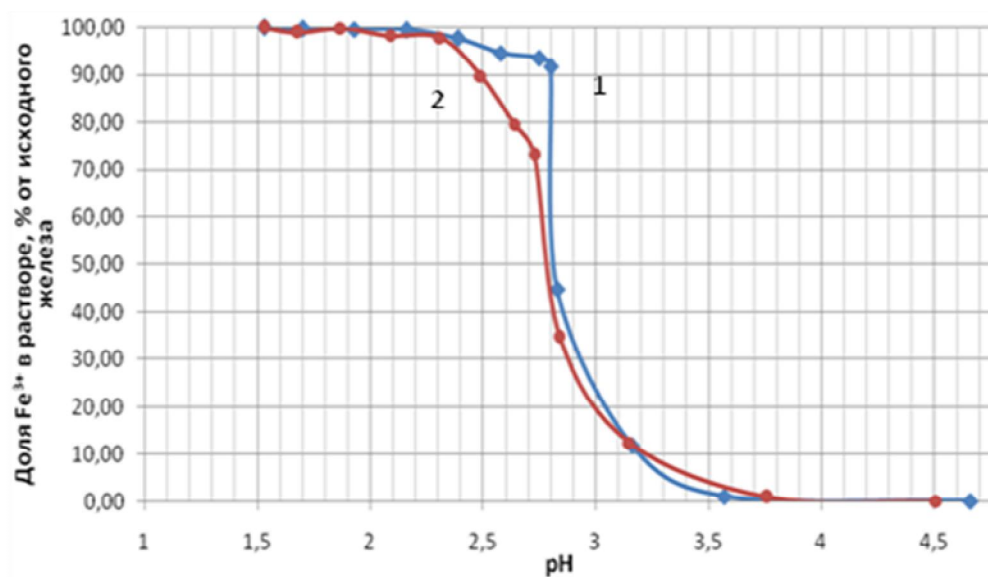


Рисунок 7- Зависимости осаждения биореагента (1) и сульфата железа (III) (2) в растворе серной кислоты от значения pH

При pH до 2,3 осаждение реагентов незначительное, осаждение биореагента резко ускоряется при pH более 2,8, сульфата железа (III) - в диапазоне pH 2,3-2,7, при pH 3,2 остается всего ~12% реагентов. Установленные зависимости определяют режим выщелачивания руды с использованием реагентов до их значительного осаждения: с использованием биореагента при pH до 2,8, сульфата железа до 2,5, и более низкий расход серной кислоты на биовыщелачивание.

Показано, что с уменьшением крупности руды выход кека выщелачивания раствором серной кислоты с биореагентом концентрацией соответствующей концентрации ионов железа (III) 10 г/л уменьшается, расход кислоты на выщелачивание возрастает, извлечение металлов в раствор повышается. Извлечение меди из руды -5+0 мм на 7,7%, никеля на 11,6%, железа на 7% больше, чем из руды -10+0 мм; из руды -10+0 мм извлечение меди больше на 4,5%, никеля на 9,1%, железа на 1,7%, чем из руды -20+0 мм (таблица 9). Извлечение меди в раствор при выщелачивании руды больше, чем извлечение никеля и железа, и с увеличением крупности руды разница извлечений возрастает.

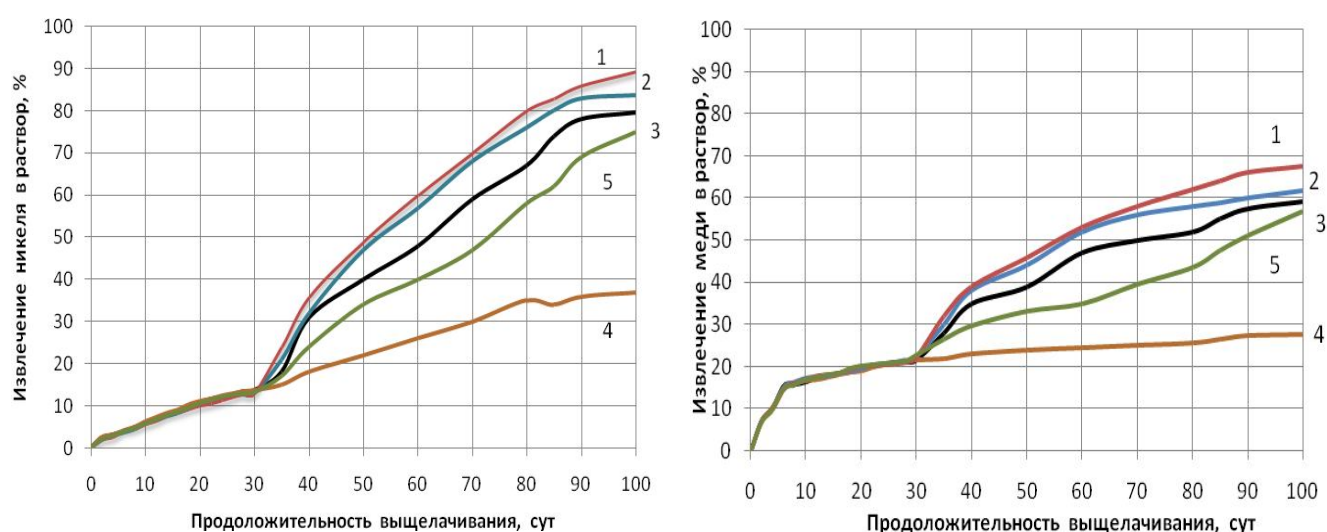
Таблица 9 – Влияние крупности руды на выщелачивание металлов

Крупность руды	Содержание металлов в кеке выщелачивания, %			Выход, %	Извлечение в раствор, %			Расход кислоты, кг/т руды
	Cu	Ni	Fe		Cu	Ni	Fe	
- 5+0 мм	0,054	0,19	12,4	90,33	45,80	33,99	21,12	50,9
- 10+0 мм	0,058	0,21	12,7	96,12	38,06	22,36	14,03	49,6
- 20+0 мм	0,061	0,23	12,7	98,06	33,54	13,25	12,30	47,4
Исх. руда	0,09	0,26	14,2	100,0	0,0	0,0	0,0	-

Скорость фильтрации раствора через отсыпанный слой руды -5+0 мм меньше 0,5 м/с, скорости рекомендованной на основании практики для кучного выщелачивания, через руду -10+0 мм и кеки ее выщелачивания – больше. Установлено, что для кучного выщелачивания учитывая скорость фильтрации раствора и извлечение металлов в раствор целесообразно использовать руду крупностью – 10+0 мм.

Изучено влияние концентрации биореагента в растворе орошения и применение инокуляции руды на показатели выщелачивания руды в перколяторах объемом ~ 8 л загруженных рудой крупностью -10+0 мм. Биореагент синтезировался в биореакторе микроорганизмами, иммобилизованными на цеолите крупностью -5+2 мм и древесной стружке крупностью -50+5 мм (1:1). Концентрация биореагента оценивалась и анализировалась по концентрации ионов железа (III). Предварительно проводилось «закисление» руды до стабилизации значения pH около 2,0 в течение 30 сут. При выщелачивании руды регулировалась концентрация биореагента и кислоты в растворе.

Установлено, что с увеличением концентрации биореагента скорость извлечения меди и никеля при выщелачивании повышается, железа – снижается, и расход серной кислоты снижается (рисунок 8, таблица 10).



Концентрация биореагента: 1 – 15 г/л [Fe^{+3}]; 2 – 10 г/л [Fe^{+3}]; 3 – 5 г/л [Fe^{+3}];
4 – 0 г/л; 5 – 3-6 г/л [Fe^{+3}] с инокуляцией

Рисунок 8 – Влияние концентрации биореагента на извлечение металлов при выщелачивании сульфидной медно-никелевой руды

Таблица 10 – Баланс металлов кучного выщелачивания медно-никелевой руды

Режим выщелачивания	Содержание металлов в кеке, %			Выход, %	Извлечение металлов в раствор, %			Расход кислоты, кг/т
	Cu	Ni	Fe		Cu	Ni	Fe	
Хим. выщелачивание [Fe ³⁺] ~0 г/л	0,064	0,168	10,88	98,3	27,9	36,3	24,7	46,3
Биовыщелачивание								
[Fe ³⁺] ~5 г/л	0,037	0,056	6,39	96,1	59,4	79,3	56,7	41,2
[Fe ³⁺] ~10 г/л	0,034	0,045	6,31	93,8	63,8	83,6	58,3	38,7
[Fe ³⁺] ~15 г/л	0,031	0,033	6,61	86,1	69,7	89,2	59,9	36,8
[Fe ³⁺] ~3-6 г/л с инокуляцией	0,041	0,071	7,37	93,6	56,1	74,6	51,4	43,1
Руда	0,087	0,26	14,20	100	100	100	100	

Извлечение металлов замедляется после ~90 суток выщелачивания биореагентом, возможно из-за присутствия в руде сульфидов в закрытых сростках силикатов не доступных для растворов. Биовыщелачивание сульфидной руды в течение 100 суток раствором биореагента с концентрацией 15 г/л извлечение никеля достигает 89,2%, меди 69,7%, железа 59,9%. Извлечение металлов при выщелачивании раствором серной кислоты меньше в 2 раза, чем с использованием биоокислителя.

Извлечение металлов в раствор с использованием инокуляции и аэрации руды значительно меньше, чем с использованием биореагента, синтезируемого иммобилизованными микроорганизмами, что объясняется продолжительной инокуляцией руды ~ 19 суток и меньшей концентрацией окислителя в этот период. Выщелачивание кучным способом сульфидной медно-никелевой руды с использованием биореагента позволяет интенсифицировать извлечение металлов по сравнению с применением инокуляции руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты (рисунок 8, таблица 10).

Усовершенствованный процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами имеет следующие преимущества:

- повышение извлечения металлов и снижение продолжительности кучного выщелачивания руды;
- снижение расхода серной кислоты на выщелачивание;
- снижение расхода электроэнергии за счет исключения аэрации руды в куче;
- упрощение управления процессом кучного биовыщелачивания руды, в частности за счет исключения регулирования температурой в куче руды для жизнедеятельности микроорганизмов предотвращающего их гибель, более простого управления

биоокисления в небольшом аппарате, повышения резистентности иммобилизованной биомассы.

Капитальные и операционные затраты на реализацию усовершенствованного процесса кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд снижаются за счет исключения аэрации руды в куче, меньшей продолжительности выщелачивания руды и большего извлечения металлов. Исключение аэрации при кучном биовыщелачивании 1 млн.т сульфидной руды позволяет снизить капитальные затраты на 910 млн.руб. и операционные на 63 млн. руб.

Укрупненные испытания усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидной медно-никелевой руды подтвердили его эффективность и экономичность, что позволило рекомендовать его для внедрения в проектирование предприятий по переработке бедных сульфидных руд кучным способом (акт испытаний). Разработанный процесс передан ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ» и использован в методических рекомендациях для проектирования предприятий кучного выщелачивания сульфидных руд (справка о внедрении результатов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации решены актуальные научно-технические задачи: теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента применяемого для выщелачивания металлов из сульфидных руд, интенсификация в 2-3 раза синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными микроорганизмами, повышение эффективности, экономичности и управляемости процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд, обеспечивающего повышение извлечения металлов из руды, снижение расхода серной кислоты, снижение продолжительности выщелачивания, исключение аэрации руды и регулирования температуры в куче, повышение устойчивости и управляемости процесса кучного биовыщелачивания.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что повышенная окислительная активность биореагента, синтезируемого железобактериями и применяемого для выщелачивания металлов из сульфидных руд и концентратов, относительно сульфата железа (II) обосновывается квантово-химическими характеристиками наиболее энергетически вероятных конформаций молекул молекул: большим частичным зарядом атома железа, меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента, большей степени переноса заряда при взаимодействии сульфидами.

2. Показано, что большая упорность минералов пентландита, халькопирита и пирита по сравнению с пирротинном, халькозином и ковеллином при выщелачивании

может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей, заполненной молекулярной орбитали, значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности молекул упорных минералов.

3. Установлено, что скорость иммобилизации мезофильных железooksисляющих микроорганизмов и прочность их прикрепления на материалах-носителях повышаются при подаче культурального раствора снизу биореактора с аэрацией, увеличении продолжительности иммобилизации, применении в качестве иммобилизатора цеолита и древесной стружки, и объясняется большим контактом раствора с иммобилизатором и обеспечением кислородом жизнедеятельности микроорганизмов.

4. Показано, что синтез биореагента иммобилизованными на твердом материале-носителе микроорганизмами, применяемого для выщелачивания металлов из сульфидов, интенсифицируется в 3,8-8,8 раза при поступлении раствора на окисление сверху биореактора со скоростью 0,6-3,0 л/ч даже без применения принудительной аэрации, относительно поступления раствора снизу биореактора с аэрацией, что определяется повышенным растворением кислорода и большей скоростью протекания раствора через биореактор, при реализации которого повышается производительность и экономичность получения реагента-окислителя для кучного биовыщелачивания сульфидных руд.

5. Выявлено, что интенсивность синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами зависит от способа иммобилизации: скорость биоокисления иммобилизованной биомассой и повышается в 1,8-2,6 раз при осуществлении иммобилизации с подачей культурального раствора сверху в биореактор и биоокислении с подачей раствора наверху в биореактор, относительно иммобилизации и биоокисления с подачей раствора снизу биореактора.

6. Показано, что максимальная скорость биоокисления иммобилизованными микроорганизмами достигается с использованием в качестве материала-носителя древесной стружки 46-52 г/(л·ч) и цеолита 38 г/(л·ч), удельная скорость биоокисления на единицу массы древесной стружки более чем на порядок выше, чем с использованием других иммобилизаторов 660,8 г/(л·ч)/кг, применение для иммобилизации бактерий древесной стружки вместе цеолитом позволяет стабилизировать скорость биоокисления при повышении скорости протекания раствора.

7. Установлено, что зависимость осаждения биореагента, синтезируемого мезофильными железooksисляющими микроорганизмами, в растворе серной кислоты от значения pH отличается от осаждения сульфата железа (III), что подтверждает различие их состава и определяет режим выщелачивания руды с использованием биореагента при pH до 2,8, сульфата железа - до 2,5, и более низкий расход серной кислоты на биовыщелачивание.

8. Установлено, что эффективность кучного биовыщелачивания сульфидной руды зависит от концентрации биореагента в растворе орошения, при увеличении концентрации биореагента с 5 г/л до 15 г/л извлечение никеля повышается на 11%, меди на 14,7% при меньшем расходе серной кислоты на 10,6%.

9. Применением усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд биореагентом интенсифицируется извлечение металлов и снижается расход серной кислоты по сравнению с известным выщелачиванием с инокуляцией руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания медно-никелевой руды крупностью -10 мм с содержанием 0,32% никеля и 0,26% меди повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты.

Основные результаты диссертационной работы отражены в публикациях:

1. Чжэн, Чжихун. Исследование режимов окисления железа (II) иммобилизованной биомассой в сернокислой среде / Чжихун Чжэн, Л.Н. Крылова, Чжэнцзюэ Сун // Биотехнология. - 2015. - №1. - С. 61-69.
2. Достоинства и недостатки бактериального выщелачивания сульфидных концентратов / Л.Н. Крылова, К.А. Вигандт, Л.Г. Саруханова, Чжихун Чжэн // Цветные металлы. - 2013. - №11. - С. 21-26.
3. Игнатов, Д.А. Структура и квантово-химические характеристики молекул биореагента, образуемого при окислении железа (II) микроорганизмами / Д.А. Игнатов, Чжихун Чжэн, П.М. Соложенкин, Л.Н. Крылова. Материалы 12 международной научной школы молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». М.: ИПКОН РАН. – 2015. – С.295-298.
4. Чжэн, Чжихун. Аэрация процесса регенерации биоорганических комплексов железа иммобилизованной биомассой / Чжихун Чжэн, Л.Н. Крылова // Материалы X конгресса обогатителей стран СНГ. Москва 17-20 февраля 2015 г. - С. 491-497.
5. Крылова, Л.Н. Совершенствование технологии кучного выщелачивания сульфидных руд и техногенных отходов с использованием микроорганизмов/ Л.Н. Крылова, Э.В. Адамов, Чжихун Чжэн // Тезисы VII Московского международного конгресса «Биотехнология состояние и перспективы развития» 19-22 марта 2013. Москва. Ч.2, - С.175-176.
6. Гусаков, М.С. Особенности состава и свойств сернокислых бактериальных растворов железа / М.С. Гусаков, Л.Н. Крылова, Чжихун Чжэн // Материалы международного совещания «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья» (Плаксинские чтения -2012). 12-14 сентября 2012 г. Петрозаводск. - С. 311-313.

7. Column Bioleaching Experiment of Low Grade Uranium Ore from Xiangshan Uranium Deposit / Jinhui Liu, Yajie Liu, Zhihong Zheng, et al. // 20-th International Biohydrometallurgy Symposium IBS 2013. Antofagasta- Chile. 8-11 oktober 2013. - P. 314-317.
8. Влияние физико-химических параметров раствора на окислительную активность бактерий и выщелачивание сульфидных концентратов /М.С. Гусаков, Л.Н. Крылова, П.В. Мощанецкий, Чжихун Чжэн // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том I. – М.: 2013. - С.210-215.
9. Крылова, Л.Н. Интенсификация выщелачивания сульфидных концентратов. /Л.Н. Крылова, Чжихун Чжэн // Международная научно-практическая конференция «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса»: мат-лы конф. Екатеринбург. 3-4 сентября 2013 г. - С.44-45.
10. Чжэн, Чжихун. Режимы регенерации окислителя сульфидных минералов микроорганизмами, иммобилизованными на твердом носителе / Чжихун Чжэн, Л.Н. Крылова //Тезисы VIII Московского международного конгресса «Биотехнология состояние и перспективы развития» 17-20 марта 2015. Москва. ч.2. - С.254-256.
11. Чжэн, Чжихун. Способ иммобилизации мезофильных железоокисляющих бактерий на твердых материалах-носителях./ Чжихун Чжэн, Л.Н.Крылова. Ноу-хау № 17-654-2015 ОИС от 02.06.2015.