



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **61119** (13) **U**
(51) МПК (2011.01)
C22B 58/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ГЕРМАНІУ З МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

1

2

(21) u201014818

(22) 10.12.2010

(24) 11.07.2011

(46) 11.07.2011, Бюл.№ 13, 2011 р.

(72) БЛАЙДА ІРИНА АНДРІЇВНА, ВАСИЛЬЄВА
ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА, ВАСИЛЬЄВА НАТА-
ЛІЯ ЮРІЇВНА, СЛЮСАРЕНКО ЛАРИСА ІВАНІВНА,
ХИТРИЧ ВАЛЕНТИНА ФЕДОРІВНА, ГАЛКІН БО-
РИС МИКОЛАЇВИЧ, БАРБА ІРИНА МИКОЛАЇВНА,
ІВАНИЦЯ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. І.І. МЕЧНИКОВА

(57) Спосіб вилучення германію з мінеральної сировини техногенного походження, який включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин, який **відрізняється** тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти поживного середовища Летена, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,15; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,1; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 2,0, обробка здійснюється при температурі 28-30°C і атмосферному тиску завдяки активізації життєдіяльності природної сіркоокиснюючої мікрофлори техногенних відходів, що забезпечує вилучення 60-64% германію з вихідної сировини.

Корисна модель належить до переробки техногенних відходів і може використовуватись на підприємствах металургійної промисловості та енергетиці.

Актуальність проблеми збільшення попиту на рідкі метали потребує пошуку нових нетрадиційних джерел, якими можуть бути техногенні відходи від спалювання енергетичного вугілля. Технологія переробки цієї мінеральної сировини здійснюється стандартними піро- і гідрометалургійними методами. Вилучення з техногенних відходів цінних компонентів, які є мікродомішками сировини, хімічними методами ускладнюється багатоконцентністю, наявністю великої кількості макрокомпонентів та баластних речовин, які потребують витрачання додаткових реагентів та ресурсів. Не завжди вдається зруйнувати кристалеву решітку і досягти високого рівня вилучення металу. Крім того, традиційні хімічні методи є екологічно небезпечними і шкодять навколишньому середовищу.

Досягнутий рівень технології переробки мінеральної сировини і вилучення металів характеризується наступними прикладами.

Відомий спосіб по авторському свідоцтву СРСР №1626697, 1990 г., згідно з яким 4,0 кг зольних виносів наступного складу, мас. %: Fe - 5,85; Al - 3,12; Ca - 4,32; SiO_2 - 18,9; C - 8,5; As - 0,01; Ga - 0,016 здрибнюють до 0,1 мм. Перегін галію проводять випалом попередньо роздрібленого золь-

ного виносу при 1150°C протягом 30 хвилин. В результаті отримують 10,6 г, який містить, мас. % Ga - 5,45; Fe - 7,12; Al - 5,34; Ca - 4,98; Sid - 24,2.

Недоліком відомого способу є висока (1150°C) температура процесу вилучення металу із зольних виносів.

Відомий спосіб [Производство редких металлов и полупроводниковых материалов. Зарубежный опыт. - М.: Гиредмет, 1987. - Вып. 13-4 с], який містить операції сплавлення чи спікання золи з їдким натром чи содою з наступним кислотним чи лужним вилученням металів. Обробка цих техногенних відходів концентрованою соляною кислотою дозволяє вилучити з них германій як летучий тетрахлорид германію.

Недоліком відомого способу є використання сильних кислот, лугу, високих температур і тиску. Це призводить до значних економічних витрат та забруднення навколишнього середовища.

Найближчим до запропонованого способу, вибраний за прототип, є спосіб спалювання вугілля, коли метали, в тому числі германій, переходять в золи виносів [Г.Л. Пашков. Золи природных углей - нетрадиционный источник редких металлов // Соровский образовательный журнал. - Химия. - 2001. - Т. 7, №11. - С. 67-72]. З метою отримання збагачених германієм продуктів здійснюють плавку золи з додаванням 20-25 мас. % вугілля і подачею в реакційну зону гарячого (600°C) повітря. При температурі 1180-1260°C в відновлюваній атмос-

(19) **UA** (11) **61119** (13) **U**

фері створюється летучий оксид германію GeO , який уловлюється спеціальними приладами.

Уловлювання перегонів здійснюється в абсорбційних апаратах зрошенням HCl . Германій (II) окислюють до германію (IV) продуктом повітря через розчин. Із отриманих розчинів германій осаджують у вигляді германату магнію. Цей германієвий концентрат (6-10% Ge) може бути перероблено з використанням відомих процесів - сорбції, дистиляції, ректифікації тощо.

Задачею, на рішення якої спрямована корисна модель, є розробка енерго-, ресурсозберігаючого та екологічно безпечного методу переробки техногенних відходів для вилучення германію при нормальних температурі і тиску з використанням як вилугувуючих мінеральних розчинів, що інтенсифікують активність власної сіркоокиснюючої мікрофлори, мінеральної сировини.

Ця задача вирішується способом вилучення германію з мінеральної сировини техногенного походження, яка включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин і відрізняється тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти поживного середовища Летена, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,15; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,1; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 2,0, обробка здійснюється при температурі 28-30°C і атмосферному тиску завдяки активізації життєдіяльності природної сіркоокиснюючої мікрофлори техногенних відходів, що забезпечує вилучення 60-64% германію з вихідної сировини.

Ознаками, що збігаються з прототипом, є отримання металів із відходів від спалювання вугілля і необхідність підтримання температури для проведення процесу вилучення металів.

Ознаками, що відрізняє запропонований спосіб від прототипу є те, що процес здійснюють при температурі 28-30°C і атмосферному тиску, що веде до спрощення технологічного процесу, зниження витрат на вартість реагентів, трудозатрат, електроенергії; крім того, спосіб, на відміну від прототипу, є екологічно безпечним.

Процес здійснюється наступним чином.

Для вилучення германію використовують техногенні відходи від спалювання енергетичного вугілля, до складу яких входять такі метали як: Fe, Zn, Pb, Co, Ca, Mn, Mg, Ge, Ga, Cd, Au, As та інші. Мінеральну сировину техногенного походження поміщають у ємності-біореактори, куди додають вилугувуючий розчин у співвідношенні твердої і рідкої фази 1:10.

Як вилугувуючий розчин використовують стандартне середовище Летена (склад, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,15; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,1; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 2,0), яке готують на водопровідній воді.

Значення pH розчину доводять 0,1 N H_2SO_4 до 1,9-2,2. Стандартне середовище Летена сприяє активізації сіркоокиснюючих бактерій, що є репрезентативними представниками мікробних ценозів техногенних відходів. Біореактори розміщують у термостатованій шафі (приміщенні), де підтримують температуру 28,0-32,0°C. При такій температурі і атмосферному тиску сіркоокиснюючі бактерії проявляють максимальну окиснюючу активність і руйнують кристалічну решітку сировини, що сприяє переходу германію до розчину. Вилучення германію здійснюють протягом 24 годин. За цей час до розчину з вихідної сировини переходить 60-64% германію. При продовженні процесу кількість германію у вилугувуючому розчині не збільшується.

Для отримання германію з розчинів можна використовувати відомі процеси: сорбцію, дистиляцію тощо.

Приклад здійснення запропонованого способу.

1. Для вилучення германію використовували золу від спалювання енергетичного вугілля на Ладжинській ТЕС наступного складу, мас. %: Ge $7,0 \times 10^{-4}$, Zr - $20,0 \times 10^{-3}$, Ni - $5,0 \times 10^{-3}$, Mn - $5,0 \times 10^{-2}$, Fe - 1,75.

2. Як розчин для вилучення германію використовували поживне середовище Летена, до складу якого входять наступні мінеральні компоненти: г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,15; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,1; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 2,0; вилугувуючий розчин готували на водопровідній воді. Значення pH на рівні $\leq 2,0$ підтримували додаванням 0,1 N H_2SO_4 .

3. Процес вилучення германію здійснювали у скляних ємностях об'ємом 0,5 л, до яких вносили 10,0 г досліджуваної золи і додавали 100,0 мл вилугувуючого розчину.

4. Процес вилучення германію із золи здійснювали у термостаті при температурі 30,0°C і атмосферному тиску.

5. Термін вилугування - 24 години.

Такий біотехнологічний підхід забезпечив високий рівень окислювальної активності сіркоокиснюючих бактерій і сприяв переходу германію з сировини до розчину.

Хімічний аналіз показав, що за допомогою вилугувуючого розчину на основі поживного середовища Летена протягом 24 годин з 10,0 г твердої фази, яка містила 7,0 мг германію, до розчину перейшло 4,37 мг германію, що відповідало 62,42%.

Таким чином, при використанні як вилугувуючого розчину поживного середовища Летена створюються умови для інтенсифікації активності власної сіркоокиснюючої мікрофлори техногенних відходів. Даний спосіб є енерго- і ресурсозберігачим та екологічно безпечним.