

Изобретение относится к технологии Извлечения металлов из растворов с применением твердых сорбентов, в частности для извлечения германия из водных растворов его соединений и может найти применение в металлургии редких металлов для получения германия, а также в горной, коксохимической и химической промышленности для выделения германия из отходов производства.

Известен способ извлечения германия из щелочных растворов (рН 11-12), включающий осаждение германия соединениями щелочно-земельных металлов, где в качестве осаждающего реагента используют фосфогипс, который предварительно прокальвают при 780-820°, Образующийся осадок обрабатывают серной кислотой, в результате чего германий переводится в раствор, из которого германий выделяют путем осаждения в виде пирокатехингерманиевого комплекса, либо переводом тетрагидрида германия С его последующей дистилляцией [Авт. св. СССР N: 980070, кл. С 01 G, 17/00, приоритет 07.08.81].

Многостадийность описанного способа (доведение рН раствора до требуемого значений, предварительная обработка фосфогипса, осаждение германия, обработка осадка для перевода германия в раствор, обработка полученного раствора для выделения соединений германия), множество применяемых реагентов (едкий калий для доведения рН исходного раствора до требуемого значения, фосфогипс, серная кислота для нейтрализации едкого калия и перевода германия в раствор, химические реагенты для выделения германия из полученного раствора) не позволяют получить на основе данного способа простую, доступную для широкого применения технологию извлечения германия из одного раствора. Немаловажным является высокая энергоемкость, вытекающая из необходимости прокалывания фосфогипса, а также высокий расход реагентов, что существенно повышает себестоимость продукта, полученного по данной технологии.

В качестве прототипа выбран способ извлечения германия из водного раствора, получаемого в результате сернокислотной обработки цинко-свинцово-кадмиевых пылей [Тананаев И. В., Шпирт М. Я, Химия германия. М.; Химия, 1967, с. 267]. В соответствии с заявленным способом извлечение германия из водного раствора осуществляют путем сорбции его соединений на твердом сорбенте, в качестве которого используют вофавит Е (известный сорбент отрицательно заряженных коллоидных частиц), предварительно обработанный 3-5%-ным водным раствором таннина. В результате указанной обработки вофавит Е насыщается таннином, а сорбция соединений германия на таком сорбенте основывается на образовании нерастворимого таннин-германиевого комплекса. Сорбированные соединения германия отделяют от сорбента последующей обработкой соляной кислотой насыщенного соединениями германия сорбента. В результате такой обработки происходит процесс десорбции соединений германия с частичным вымыванием таннина. Вофавит Е после 6-8 циклов "сорбция-десорбция" повторно насыщают таннином.

Общими признаками прототипа и заявляемого способа являются сорбция соединений германия из раствора с использованием органического сорбента и последующая обработка насыщенного соединениями германия сорбента.

Способ, выбранный в качестве прототипа, также как и описанный выше аналог, требуют выполнения большого количества операций (предварительная обработка во-фавитз Е, сорбция соединений германия, десорбция соединений германия соляной кислотой, периодическое повторное насыщение вофавита Е таннином) и применения множества химических реагентов (вофавит Е, таннин, соляная кислота), что затрудняет создание на основе этого способа простой и эффективной технологии извлечения германия из водного раствора. Кроме того, потери дорогостоящего таннина в процессе десорбции соединений германия (чем больше таннина содержится в вофавите Е, тем больше его теряется в процессе десорбции) существенно влияют на себестоимость получаемого продукта. Следует также отметить, что рассматриваемый способ неэффективен в нейтральных растворах, в которых сорбирующие свойства применяемого сорбента значительно ухудшаются. Это требует предварительной подготовки исходных растворов с дополнительным расходом химических реагентов, что также отрицательно сказывается на себестоимости полученного продукта.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа извлечения германия из водного раствора, в котором за счет подбора сорбента и особенностей его обработки после сорбции германия из раствора сокращается количество выполняемых операций и количество используемых реагентов, в результате чего достигается упрощение технологии и снижение себестоимости конечного продукта.

Поставленная задача решается тем, что в способе извлечения германия из водного раствора, включающем сорбцию соединений германия из раствора с использованием органического сорбента и последующей обработкой насыщенного соединениями германия сорбента, в соответствии с изобретением в качестве сорбента применяют древесную массу или малометаморфизованные продукты древесной массы, а последующую обработку насыщенного соединениями германия сорбента выполняют путем его озоления.

Перечисленные признаки способа составляют сущность изобретения. При этом под метаморфизмом подразумевается естественный процесс изменения структуры, минералогического и химического состава горных пород в земной коре под влиянием повышенных температур, давлений и химических воздействий. Продуктами метаморфизма древесной массы являются торф, лигнит, различные угли. Различают малометаморфизованные продукты древесной массы, например торф, лигнит, бурый уголь и сильнометаморфизованные продукты, например антрацит. В данном случае, с точки зрения решения поставленной задачи, древесную массу и малометаморфизованные продукты древесной массы следует рассматривать технические эквиваленты, т.к. их применение в способе предназначено для одних и тех же целей, выполнения одних и тех же функций и обеспечивает один и тот же результат.

Целесообразно при реализации изобретения процесс сорбции соединений германия выполнять при температуре раствора в пределах 20-60 град С, при рН раствора в пределах 4-9, а озоление насыщенного соединениями германия сорбента выполнять с выделением и улавливанием легких фракций золы. Указанные параметры и особенности реализации способа позволяют в большинстве случаев использовать исходные германий-содержащие водные растворы без их предварительной подготовки и получить высокую концентрацию в конечном продукте.

Целесообразно также в качестве мало-метаморфизованных продуктов древесной массы применять торф,

или лигнит, или бурый уголь.

Технический результат, выражающийся в сокращении количества выполняемых операций и используемых химических реагентов при извлечении германия из водных растворов обеспечивается применением древесной массы или малометаморфизованных продуктов древесной массы в качестве сорбента для сорбции соединений германия из водных растворов, а также выполнением последующей обработки насыщенного соединениями германия сорбента путем его озоления. В данном случае процесс сорбции происходит за счет образования комплексных соединений германия с гуминовыми кислотами или органическими дробильными веществами и связывания образовавшихся комплексных соединений германия на поверхности сорбента. Сорбция протекает в присутствии других компонентов рассматриваемого сорбента и в целом является результатом комплексного взаимодействия компонентов сорбента с соединениями германия, присутствующими в водном растворе. При этом предварительная обработка сорбента не требуется. К особенностям рассматриваемого процесса сорбции относится слабая зависимость от температуры и pH водного раствора. Экспериментально получены положительные результаты в диапазоне температур 20-90°C и в диапазоне значений pH 2-9, что в большинстве практических случаев соответствует естественному состоянию исходных германийсодержащих водных растворов и не требует их предварительной обработки для доведения до нужных параметров. Озольное насыщение соединениями германия сорбента исключает операцию десорбции, которая всегда усложняет технологию и требует значительного расхода химических реагентов. В результате проведения процесса озольного получения конечный продукт с высокой концентрацией германия.

Изложенное выше доказывает причинно-следственную связь технического результата с признаками, составляющими сущность изобретения.

Заявляемый способ прост в реализации, так как предусматривает выполнение меньшего количества операций, не требует предварительной обработки сорбента и исходного раствора, исключает необходимость проведения процесса десорбции и восстановления сорбента, сокращает количество используемых химических реагентов, позволяет в качестве сорбента применять дешевый и доступный природный материал, обеспечивает эффективное извлечение германия (95-97,5%) из водных растворов в широком диапазоне температур (20-90°C) и значений pH 2-9.

Ниже приводится подробное описание способа и примерные конкретные реализации.

Извлечение германия из водного раствора осуществляют следующим образом. Водный германийсодержащий раствор пропускают через предварительно измельченный сорбент, в качестве которого применяют древесную массу или малометаморфизованные продукты древесной массы, например торф, бурый уголь. Предпочтительная температура раствора составляет 20-60°C, - в pH раствора - 4-9. Количество используемого сорбента, расход водного раствора и время пропускания раствора через сорбент подбирают экспериментально в зависимости от характеристик раствора и применяемого сорбента. Подбор указанных параметров представляет собой чисто техническую инженерную задачу по оптимизации режимов технологии, которая решается известными средствами. В процессе пропускания водного раствора через сорбент происходит сорбция соединений германия до насыщения сорбента. Насыщенный соединениями германия сорбент подвергают последующей обработке путем его озольного, например в циклонной печи при температуре, наиболее благоприятной для осуществления процесса озольного конкретного материала - сорбента. В результате получают золу как германийсодержащий продукт, который используют для получения чистого германия и его соединений последующей переработкой. Целесообразно процесс озольного проводить с улавливанием и отделением легкой фракции золы, которая представляет собой продукт с высокой концентрацией германия. Улавливание легкой фракции золы можно осуществлять например в рукавных фильтрах.

Пример 1. Использование в качестве сорбента древесной массы.

20 куб. м надсмольной воды коксохимического производства, содержащей германий, пропускали в течение 30 часов через 100 кг древесных опилок при различных значениях температуры и pH надсмольной воды. После этого опилки озольли в циклонной печи при температуре 1000-1300°C и улавливали легкую фракцию золы в рукавных фильтрах. Результаты извлечения германия при различных значениях pH и температуры представлены в табл. 1,

Пример 2. Использование в качестве сорбента лигнина.

10 куб. м надсмольной воды коксохимического производства, содержащей германий, пропускали в течение 32 часов через 100 кг измельченного, лигнина при различных значениях температуры и pH надсмольной воды. После этого лигнит озольли в циклонной печи при температуре 1100-1300 град С и улавливали легкую фракцию золы в рукавных фильтрах. Результаты извлечения германия представлены в табл. 2.

Пример 3. Использование в качестве сорбента торфа.

10 куб. м надсмольной воды коксохимического производства, содержащей 3,8 г/куб. м германия в течение 40 часов пропускали через 100 кг Измельченного до требуемой крупности торфа при разных значениях температуры и pH надсмольной воды. После этого торф озольли в циклонной печи при температуре град С и улавливали легкую фракцию золы. Результаты извлечения германия представлены в табл. 3,

Пример 4. Использование в качестве сорбента бурого угля.

8 куб. м надсмольной воды коксохимического производства, содержащей 4,2 г/куб. м германия в течение 44 часов пропускали через 100 кг измельченного бурого угля при разных значениях температуры и pH надсмольной воды. После этого бурый уголь озольли в циклонной печи при температуре 1100-1300 град С. Результаты извлечения германия представлены в табл. 4.

Приведенные примеры подтверждают, что заявленный способ характеризуется простотой исполнения, минимальным количеством химических реагентов, дешевизной и доступностью применяемых сорбентов и обеспечивает эффективное (95-97,5%) извлечение германия из водного раствора в широком диапазоне значений pH и температуры исходного раствора.

Таблица 1

№ п/п	Содержание Ge в над- смольной во- де, г/куб. м	pH надсмольной воды	Температура надсмоль- ной воды, град	Кол-во лег- кой фракции зола, кг	Содержание Ge в золе, %	Степень из- влечения Ge, %
1	4,5	9	60	1,93	4,5	96,8
2	5,6	6	40	2,07	5,26	97,5
3	4,4	4	20	1,85	4,6	96,6

Таблица 2

№ п/п	Содержание Ge в над- смольной во- де, г/куб. м	pH надсмольной воды	Температура надсмоль- ной воды, град	Кол-во лег- кой фракции зола, кг	Содержание Ge в золе, %	Степень из- влечения Ge, %
1	4,0	9	60	2,53	1,5	95,0
2	4,9	4	20	2,55	1,86	96,3
3	6,3	6	40	3,06	2,01	97,5

Таблица 3

№ п/п	pH надсмольной воды	Температура надсмольной воды, град	Кол-во легкой фракции зола, кг	Содержание Ge в золе, %	Степень извле- чения Ge, %
1	9	60	1,90	1,91	95,3
2	4	20	1,96	1,84	95,0

Таблица 4

№ п/п	pH надсмольной воды	Температура надсмольной воды, град	Кол-во легкой фракции зола, кг	Содержание Ge в золе, %	Степень извле- чения Ge, %
1	9	60	2,56	1,25	95,1
2	4	20	2,61	1,23	95,3