



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65076 (13) U
(51) МПК
C22B 34/14 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ЦИРКОНІЮ З МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

1

(21) u201105499

(22) 29.04.2011

(24) 25.11.2011

(46) 25.11.2011, Бюл. № 22, 2011 р.

(72) БЛАЙДА ІРИНА АНДРІЇВНА, ВАСИЛЬЄВА
ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА, СЛЮСАРЕНКО ЛА-
РИСА ІВАНІВНА, ХИТРИЧ ВАЛЕНТИНА ФЕДОРІ-
ВНА, БАРБА ІРИНА МИКОЛАЇВНА, ІВАНИЦЯ ВО-
ЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА(57) Спосіб вилучення цирконію з мінеральної си-
ровини техногенного походження, який включає

2

окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин, який **відрізняється** тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти поживного середовища 9К (г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 3,0; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,5; KCl - 0,1; тіосечовина - 2,0), обробка здійснюється при температурі 28,0-30,0 °С і атмосферному тиску завдяки активізації життєдіяльності природної сіркоокиснюючої мікрофлори техногенних відходів, що забезпечує вилучення цирконію з вихідної сировини до 45,0 %.

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

Актуальність проблеми збільшення попиту на рідкісні метали потребує пошуку нових нетрадиційних джерел, якими можуть бути промислові відходи від видобутку вугілля, його спалювання на підприємствах металургійної промисловості та теплоелектростанціях. Технологія переробки цієї мінеральної сировини добре розроблена і здійснюється традиційними піро- і гідрометалургійними методами. Однак вилучення рідкісних і цінних металів, які є мікродомішками сировини, з техногенних відходів хімічними методами ускладнюється наявністю великої кількості макрокомпонентів та баластних речовин, тому потребує витрачання додаткових реагентів та ресурсів. Хімічні методи не завжди приводять до руйнації кристалевої решітки, що не дозволяє досягти високого рівня вилучення металів. 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 вилуговування вапняно-цирконієвого спеку, який отримано при спіканні цирконієвого спеку з вапном, сірчанною кислотою (10,0-40,0 %) [Технология редких и рассеянных

элементов. Под ред. К.А. Большакова. М.: "Высшая школа", 1969]. Вилуговування здійснюють в одну стадію при повільному додаванні здрібненого спеку до концентрованої кислоти і перемішуванні. Внаслідок сильної дегідратуючої дії сірчаної кислоти створюється щільний осад SiO_2 . По закінченні реакції сильно розігріту реакційну масу розбавляють водою і фільтрують.

Недоліками цього способу є необхідність використання сильних кислот, які є агресивними речовинами, і проблема отримання осаду, який би добре фільтрувався.

Відомий спосіб двостадійного вилуговування спеку цирконієвого концентрату з оксидом і карбонатом кальцію [Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. - М.: МИСИС, 1999. - Т.2]. Згідно з цим способом на першій стадії вилуговування спек обробляють розчином розбавленої (3,0-5,0 %) соляної або азотної кислоти без нагрівання. В цих умовах цирконат кальцію не розкладається і до розчину переходять продукти розчинення надлишків вапна, хлориду кальцію, які додають до шихти для зниження температури спікання, і силікату кальцію, а також домішки заліза і алюмінію. Після декантації або фільтрування твердий осад, який очищено від значної частини кальцію, обробляють концентрованою кислотою при температурі 70,0 °С. При цьому розкладається цирконат і цирконосилікат кальцію. Двостадійне вилуговування

(19) UA (11) 65076 (13) U

спеку дозволяє отримати розчини, які звільнені від ряду домішок і містять цирконій, а також досягнути допустимої швидкості фільтрування пульпи. Суттєвим недоліком способу є використання сильних кислот, високих температур і велика кількість операцій.

Найближчим до запропонованого способу є спосіб обраний прототипом, для досягнення якого кислотне розкладення силікату кальцію та вилучення цирконію включає обробку розпульпованого у воді спеку, який отримано при спіканні цирконієвого концентрату з оксидом кальцію, азотною чи соляною кислотою і вилугування, перед обробкою кислотою отриману при розпульповуванні пульпу нагрівають до 70,0-80,0 °C, обробку здійснюють концентрованою кислотою при рівномірному її введенні протягом 30-60 хв., вилугування цирконію здійснюють при температурі 80,0-90,0 °C.

Кислоту вводять протягом 60 хв. у два етапи: на першому у кількості 18,0-25,0 % від розрахункової витрати протягом перших 30 хв., на другому - решту протягом заключних 30 хв.

За таких умов вилугування запобігається активний перехід оксиду кремнію до гелеподібного стану за рахунок зниження швидкості розкладання силікату кальцію, який створюється при спіканні цирконію з оксидом кальцію. Це сприяє отриманню осаду, який добре фільтрується.

Після розчинення спеку у кислоті у першу чергу відбувається вилугування вільного кальцію і оксиду кальцію із силікату кальцію: він практично повністю переходить до розчину після введення у пульпу, яку отримують після розпульповки спеку у воді, у 20,0 % кислоті, яка розходжується на його повне розчинення. Тільки після цього починається розкладання цирконату і до розчину починає переходити цирконій. Необхідне зменшення швидкості розкладання силікату кальцію отримують за рахунок зниження концентрації кислоти у розчині, що досягається використанням розбавленої кислоти або регульованим введенням концентрованої кислоти до пульпи при інтенсивному перемішуванні останньої.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є розробка енерго-, ресурсозберігаючого та екологічно безпечного методу переробки техногенних відходів для вилучення цирконію при температурі 28,0-30,0 °C і атмосферному тиску з використанням вилугувуючих мінеральних розчинів, що інтенсифікують активність угруповань ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій, які мешкають у техногенних відходах.

Ця задача вирішується способом вилучення цирконію з мінеральної сировини техногенного походження, який включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин і відрізняється тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти поживного середовища 9К (г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 3,0; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,5; KCl - 0,1; тіосечовина - 2,0), обробка здійснюється при температурі 28,0-30,0 °C і атмосферному тиску завдяки активізації життєдіяльності природної сіркоокиснюючої мікрофлори техно-

генних відходів, що забезпечує вилучення цирконію з вихідної сировини до 45,0 %.

Ознаками, що збігаються з прототипом, є підтримання температури для проведення процесу вилучення металів.

Ознаками, що відрізняють запропонований спосіб від прототипу є те, що процес не потребує використання концентрованих кислот, вилугування здійснюють при температурі 28,0-30,0 °C, що веде до спрощення технологічного процесу, зниження витрат на працю, на реагенти, електроенергію; крім того спосіб на відміну від прототипу є екологічно безпечним.

Процес здійснюється наступним чином.

Для вилучення цирконію 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 середовище 9К, до складу якого входять наступні мінеральні компоненти: г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 3,0; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,5; KCl - 0,1; тіосечовина - 2,0, яке готують на водопровідній воді. Значення pH розчину доводять 0,1 N H_2SO_4 до 1,9-2,2. Дане середовище сприяє активізації активності сіркоокиснюючих бактерій, що домінують у мікробних ценозах техногенних відходів.

Ємності-біореактори розміщують у термостатованій шафі (приміщенні), де підтримують температуру 28,0-30,0 °C. При такій температурі угруповання ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій техногенних відходів набуває максимальної окиснюючої активності і руйнує кристалеву решітку сировини, що сприяє переходу цирконію до розчину.

Експерименти проведені в науково-навчальному Біотехнологічному центрі Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова показали, що при таких умовах оптимальним терміном вилучення є одна доба (24 години), протягом якої з мінеральної сировини вилучається до 45,0 % цирконію. Надалі швидкість вилучення значно зменшується і продовження процесу не є доцільним.

Для отримання цирконію з розчинів можна використовувати відомі процеси - сорбцію, дистillaцію тощо.

Приклад здійснення запропонованого способу.

1. Для вилучення цирконію використовували золу від спалювання енергетичного вугілля на Ладжинській ТЕС, що містила, 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 вилугувуючий розчин для вилучення цирконію використовували поживне середовище 9К наступного складу: г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ - 3,0; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01; MgSO_4 - 0,5; K_2HPO_4 - 0,5; KCl - 0,1; тіосечовина - 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 вилугування цирконію здійснювали у скляних ємностях об'ємом 0,5 л, до яких вно-

сили 10,0 г досліджуваної золи і додавали 100,0 мл вилугувуючого розчину.

4. Процес вилучення цирконію із золи здійснювали у термостаті при температурі 30,0 °С.

5. Термін вилугування - 24 години.

Такий біотехнологічний підхід забезпечив високий рівень окислювальної активності угруповання ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій, що домінують у золі, і сприяв переходу цирконію з сировини до розчину.

Хімічний аналіз показав, що за допомогою вилугувуючого розчину на основі поживного середо-

вища 9К протягом 24 годин з 10,0 г твердої фази, яка містила 2,0 мг цирконію, до розчину перейшло 0,9 мг цирконію, що відповідає 45,0 %.

Таким чином, при використанні як вилугувуючого розчину поживного середовища 9К створюються умови для інтенсифікації активності природних угруповань ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій техногенних відходів. Даний спосіб є енерго- і ресурсозберігаючим та екологічно безпечним.