



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 35226

(13) C2

(51) 7 C01G17/00, C22B3/24, B01J20/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ГЕРМАНІЇ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

1

(21) 99094971
(22) 07.09.1999
(24) 15.01.2004
(46) 15.01.2004, Бюл. № 1, 2004 р.
(72) Крутько Ірина Григорівна
(73) Крутько Ірина Григорівна
(56) SU 20952 A1, 27.02.1998 US 4525332 A,
25.06.1985 EP 0267180 A3, 10.05.1989

Винахід відноситься до технології виділення германію з водних розчинів його сполук і може знайти застосування в коксохімічній, гірській, хімічній промисловості.

Відомий спосіб виділення германію з водних розчинів сорбцією на активованому вугіллі марки БАЦ-1. Рівновага досягається через 5 діб при $pH=6,6-7,0$ і рівноважної концентрації двоокису германію в розчині, рівної 3 мг/дм^3 , величина сорбції складає (для фракції з діаметром зерен менш $0,05 \text{ мм}$) $0,3 \text{ мг}$ германію на 1 г сорбента /Євдокимов Д.Я., Костюк А.П., ЖПК, 38, №4, 751 (1965) /

Цьому способу властиві істотні недоліки:

- низька сорбційна ємність сорбента;
- висока рівноважна концентрація двоокису германію в розчині, а отже не ефективність способу при виділенні сполук германію з розбавлених розчинів;
- тривалість процесу (5 діб);
- висока вартість сорбента - активованого вугілля БАЦ-1.

Як прототип вибраний спосіб виділення германію з розчинів, що включає пропущення германієвмісного розчину через сорбент, в якості якого застосовують деревну масу або малометаморфизовані продукти деревної маси. Процес проводять при $t 20-60^\circ\text{C}$ і pH розчину $4-9$. При проходженні водного розчину через сорбент відбувається сорбція сполук германію до насичення (сорбційна ємність $0,8-1,1 \text{ г/кг}$). Насичений сполуками германію сорбент озольють, внаслідок чого отримують золу як германієвміщуючий продукт з концентрацією Ge $1,5-5,3\%$, який використовують для отримання чистого германію та його сполук при подальшій

2

(57) Спосіб виділення германію з водних розчинів, що включає сорбцію сполук германію з використанням як органічного сорбента деревної маси і подальшу обробку насиченого германієм сорбенту шляхом озоління, який відрізняється тим, що сорбцію германію здійснюють у присутності $0,5-1,5 \text{ моль/дм}^3$ аміачних солей.

обробці (Крутько І.Г. та ін. Патент, UA №20952 А, Бюл.№1 27.02.98).

Загальними ознаками прототипу і способу, що заявляється, є сорбція сполук германію з водних розчинів з використанням органічного сорбента і подальша обробка насиченого германієвмісного сорбента.

Спосіб, вибраний як прототип, характеризується наступними недоліками:

- низькою сорбційною здатністю сорбента внаслідок уносу потоком рідини органічних комплексів германію, що утворюються, які знаходяться в колоїдному стані;
- високою питомою витратою органічного сорбента $0,9-1,2 \text{ кг}$ на 1 г витягнутого германію;
- необхідністю частішої заміни, кожні 30 годин, насиченого германієвмісного сорбента свіжим;
- невисокою концентрацією германію в цільовому продукті - зольному концентраті ($1,5-5,3\%$)

В основу винаходу поставлена задача підвищення сорбційної ємності і зниження питомої витрати органічного сорбента.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виділення германію з водних розчинів, що включає сорбцію сполук германію з використанням як органічного сорбента деревної маси і подальшу обробку насиченого германієм сорбента шляхом озоління, відповідно до винаходу процес сорбції здійснюють в присутності $0,5-1,5 \text{ моль/дм}^3$ амонічних солей.

Представлена істотна відмінність в поєднанні із загальним для прототипу і способу, що заявляється, забезпечує наступний технічний результат:

- підвищення сорбційної ємності органічного сорбента, яке досягається присутністю у водному

(13) C2

(11) 35226

(19) UA

розчині амонійних солей; процес сорбції є результатом складної взаємодії функціональних груп сорбента з германієм з утворенням комплексних сполук, які утримуються органічною масою сорбента, тобто хемосорбцією, однак у лужних і кислих середовищах германісорганічний комплекс (ГОК) розчиняється у водному розчині і разом з потоком рідини вимивається з сорбента, знижуючи тим самим його сорбційну ємність; солі амонію надають на ГОК коагулюючу дію, що зумовлює його виділення в тверду фазу у вигляді великих часток, які затримуються органічним сорбентом, внаслідок протікання адсорбційних процесів; таким чином, зростає кількість сорбованого з водного розчину германію, крім того, перевага амонійних солей полягає у тому, що при їх наявності в розчині функціональні групи органічної маси сорбента знаходяться або у вільному стані, або у вигляді нестійких аміакатів, тобто в активній формі, реагуючих з германієм у широкому діапазоні pH; введення ж в розчин солей металів переводить функціональні групи органічної маси сорбента в стан, при якому вони не здатні реагувати з германієм;

- зниження питомої витрати сорбента до 0,7-

0,8кг/г германію внаслідок підвищення кількості германію, що виділяється з водного розчину в процесі сорбції, яка досягається присутністю 0,5-1,5моль/дм солей амонію;

- збільшення періоду активної роботи сорбента до 45 годин внаслідок підвищення його сорбційної ємності без зниження ефективності виділення германію з водного розчину;

- підвищення концентрації цільового продукту - зольного концентрата германію до 6,7-10,0%, внаслідок більш високої міри насичення сорбента германієм.

Викладене вище доводить причинно-слідчий зв'язок технічного результату з сукупністю ознак складових суті винаходу. Нижче приводиться докладний опис способу.

Приклад: 1м³ надсмольної води коксохімічного виробництва, що містить 5,36г германію і 0,9моль/дм³ солей амонію, пропускали протягом 45 годин через 4кг деревної тирси. Після озолення тирси отримали 64,6г зольного концентрата германію з концентрацією германію 8,05%.

Таблиця 1

Показники	Прототип	Заявлений
1. Питома витрата сорбента, кг/г	0,9-1,2	0,7-0,8
2. Період активної роботи сорбента, година	30	45
3. Концентрація германію в цільовому продукті, %	1,5-5,3г	6,7-10
4. Сорбційна ємність сорбента, г/кг	0,8-1,1	1,25-1,4

Таблиця 2

Концентрація амонійних солей, моль/дм ³	Сорбційна ємність сорбента, г/кг
0,25	1,00
0,5	1,25
1,0	1,34
1,5	1,40
2,0	1,42

Доведений приклад і дані таблиць 1-2 показують, що заявлений спосіб знижує витрату сор-

бента та забезпечує ефективне виділення германію з водного розчину.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ГЕРМАНІЯ З ЙОГО РОЗЧИНІВ

(21) 99094971

(22) 07.09.1999

(24) 15.03.2001

(46) 15.03.2001, Бюл. № 2, 2001 р.

(72) Крутько Ірина Григорівна

(73) КРУТЬКО ІРИНА ГРИГОРІВНА

(57) Спосіб виділення германія з його розчинів, що включає сорбцію з'єднань германія з використанням в якості органічного сорбента деревної маси і подальшу обробку насиченого германієм сорбента шляхом озоління, відрізняється тим, що сорбцію германія здійснюють в присутності 0,5-1,5 моль/дм³ аміачних солей

Винахід відноситься до технології витягання германія з водних розчинів його з'єднань і може знайти застосування в коксохімічній, гірській, хімічній промисловості.

Відомий спосіб виділення германія з водних розчинів сорбцією на активованому вугіллі марки БАЦ-1. Рівновага досягається через 5 діб при рН=6,6-7,0 і рівноважної концентрації двоокису германія в розчині, рівної 3 мг/дм³, величина сорбції складає (для фракції з діаметром зерен менш 0,05мм) 0,3 мг германія на 1 г сорбента /Євдокимов Д.Я., Костюк А.П., ЖПК, 38, №4, 751 (1965)/.

Цьому способу властиві істотні недоліки:

- низька сорбційна ємність сорбента;
- висока рівноважна концентрація двоокису германія в розчині, а отже не ефективність способу при виділенні з'єднань германія з розбавлених розчинів;

- тривалість процесу (5 діб);

- висока вартість сорбента - активованого вугілля БАЦ-1.

Як прототип вибраний спосіб витягання германія з розчинів, що включає пропущення германійвміщуючого розчину через сорбент, в якості якого застосовують деревну масу або малометаморфізовані продукти деревної маси. Процес проводять при t 20-60°C і рН розчину 4-9. При проходженні водного розчину через сорбент відбувається сорбція з'єднань германія до насичення (сорбційна ємність 0,8-1,1 г/кг). Насичений з'єднаннями германія сорбент озолують, внаслідок чого отримують золу як германійвміщуючий продукт з концентрацією Ge 1,5-5,3%, який використовують для отримання чистого германія та його з'єднань при подальшій обробці (Крутько І.Г. та ін Патент, UA № 20952 А, Бюл. №1 27.02.98).

Загальними ознаками прототипу і способу, що заявляється, є сорбція з'єднань германія з його розчинів з використанням органічного сорбента і подальша обробка насиченого германійвміщуючого сорбента

Спосіб, вибраний як прототип, характеризується наступними недоліками:

- низькою сорбційною здатністю сорбента внаслідок уносу потоком рідини органічних комплексів германія, що утворюються, які знаходяться в колоїдному стані,

- високою питомою витратою органічного сорбента 0,9-1,2 кг на 1г витягнутого германія;

- необхідністю частой заміни, кожні 30 годин, насиченого германійвміщуючого сорбента свіжим;

- невисока концентрація германія в цільовому продукті - зольному концентраті (1,5-5,3%)

В основу винаходу поставлена задача підвищення сорбційної ємності і зниження питомої витрати органічного сорбента

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виділення германія з його розчинів, що включає сорбцію з'єднань германія з використанням в якості органічного сорбента деревної маси і подальшу обробку насиченого германієм сорбента шляхом озоління, відповідно до винаходу процес сорбції здійснюють в присутності 0,5-1,5 моль/дм³ аміачних солей

Представлена істотна відмінність в поєднанні із загальним для прототипу і способу, що заявляється, забезпечує наступний технічний результат:

- підвищення сорбційної ємності органічного сорбента, яке досягається присутністю у водному розчині аміачних солей;

процес сорбції є результатом складної взаємодії функціональних груп сорбента з германієм з утворенням комплексних з'єднань, які

утримуються органічною масою сорбента, тобто хемосорбцією, однак у лужних і кислих середовищах германійорганічний комплекс (ГОК) розчиняється у водному розчині і разом з потоком рідини вимивається з сорбента, знижуючи тим самим його сорбційну ємність;

солі амонію надають на ГОК коагуліруючу дію, що зумовлює його виділення в тверду фазу у вигляді великих часток, які затримуються органічним сорбентом, внаслідок протікання адсорбційних процесів;

таким чином, зростає кількість сорбірованого з водного розчину германія, крім того, перевага аміачних солей полягає у тому, що при їх наявності в розчині функціональні групи органічної маси сорбента знаходяться або у вільному стані, або у вигляді нестійких аміакатів, тобто в активній формі, реагуючих з германієм у широкому діапазоні рН;

введення ж в розчин солей металів переводить функціональні групи органічної маси сорбента в стан, при якому вони не здатні реагувати з германієм;

- зниження питомої витрати сорбента до 0,7-0,8 кг/г германія внаслідок підвищення кількості германія витягнутого з водного розчину в процесі сорбції, яка досягається присутністю 0,5-1,5 моль/дм³ солей амонію;

- збільшення періоду активної роботи сорбента до 45 годин внаслідок підвищення його сорбційної ємності без зниження ефективності витягання германія з водного розчину;

- підвищення концентрації цільового продукту - зольного концентрата германія до 6,7-10,0 %, внаслідок більш високої міри насичення сорбента германієм.

Викладене вище доводить причинно-слідчий зв'язок технічного результату з сукупністю ознак складових суті винаходу

Нижче приводяться докладний опис способу.

Приклад. 1 м³ надсмольної води коксохімічного виробництва, що містить 5,36 г германія і 0,9 моль/дм³ солей амонію, пропускali протягом 45 годин через 4 кг деревних опилок. Після озоління опилок отримали 64,6 г зольного концентрата германія з концентрацією германія 8,05 %.

Таблиця 1

Показники	Прототип	Заявлений
1. Питома витрата сорбента, кг/г	0,9-1,2	0,7-0,8
2. Період активної роботи сорбента, година	30	45
3 Концентрація германія в цільовому продукті, %	1,5-5,3	6,7-10
4 Сорбційна ємність сорбента, г/кг	0,8-1,1	1,25-1,4

Таблиця 2

Концентрація аміачних солей, моль/дм ³	Сорбційна ємність сорбента, г/кг
0,25	1,00
0,5	1,25
1,0	1,34
1,5	1,40
2,0	1,42

Наведений приклад і дані таблиць 1-2 показують, що заявлений спосіб знижує витрату сор-

бента та забезпечує ефективне виділення германія з його розчину.

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03