



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **69396** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C22B 41/00
C22B 3/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2011 12591	(72) Винахідник(и): Блайда Ірина Андріївна (UA), Васильєва Тетяна Володимирівна (UA), Слюсаренко Лариса Іванівна (UA), Джамбек Ольга Іванівна (UA), Джамбек Олександр Анатольович (UA), Баклан Валентина Юріївна (UA), Іваниця Володимир Олексійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 27.10.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2012, Бюл.№ 8	(73) Власник(и): ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна (UA)

(54) СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ З ВІДХОДІВ ВІД СПАЛЮВАННЯ ВУГІЛЛЯ

(57) Реферат:

Спосіб підвищення ефективності вилучення германію з відходів від спалювання вугілля включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин при температурі 28-30 °C і атмосферному тиску. 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; FeSO_4 - 44,0, обробка здійснюється завдяки активізації життєдіяльності аборигенної сіркоокиснюючої мікробіоти техногенних відходів, серед якої домінують представники тіонових бактерій; такий підхід забезпечує вилучення 83 - 85 % германію з вихідної сировини.

UA 69396 U

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 багатокомпонентністю, 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 та шкідливими для здоров'я людини.

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

Відомий спосіб спалювання вугілля, коли метали, в тому числі германій переходять в золи уносів [Г. Л. Пашков. Зола природных углей - нетрадиционный источник редких металлов // Соревский 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 атмосфері створюється летучий оксид германію GeO , який уловлюється спеціальними приладами.

Уловлювання сублімацій здійснюється в абсорбційних апаратах зрошенням HCl . Германій (II) окислюють до германія (IV) продуванням 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.

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

Найближчим до пропонованого способу, вибраний прототипом, є спосіб вилучення германію з мінеральної сировини техногенного походження [ПУ 61119 опублікований 11.07.11, бюл. 13], який включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин, а 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 природних сіркоокиснюючих мікроорганізмів техногенних відходів, що забезпечує вилучення 60 - 64 % германію з вихідної сировини.

Недоліком способу є недостатня ефективність вилучення германію, яка не перевершує 64,0 %.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є розробка екологічно безпечного методу переробки техногенних відходів для вилучення германію з техногенних відходів від спалювання енергетичного вугілля на підприємствах енергетики при нормальних температурі і тиску з використанням як вилуговуючих мінеральних розчинів, які забезпечують високий ефект вилучення германію, який знаходиться у сировині у мікрокількостях (10^{-3} %).

Задача вирішується способом підвищення ефективності вилучення германію з відходів від спалювання вугілля, який включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин при температурі 28,0 - 30 °C і атмосферному тиску і відрізняється тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти стандартного поживного середовища для тіонових бактерій 9K наступного складу, 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; FeSO_4 - 44,0, обробка здійснюється завдяки активізації життєдіяльності природних сіркоокиснюючих бактерій техногенних відходів, що забезпечує вилучення 83 - 85 % германію з вихідної сировини.

Ознаками, що збігаються з прототипом, є отримання металів із відходів від спалювання вугілля з використанням неагресивних вилуговуючих розчинів та необхідність підтримання температури на рівні 28,0 - 30 °C для проведення процесу вилучення металів.

Ознаками, що відрізняє запропонований спосіб від прототипу, є інший склад вилуговуючого розчину та джерело енергії, що забезпечує ріст та активність представників ацидофільних тонових бактерій, які відрізняються здатністю вилучати метали з мінеральної сировини з високою ефективністю; такий підхід забезпечує значну окислювальну активність мікроорганізмів та високий відсоток вилучення германію.

Процес здійснюється наступним чином.

Для вилучення германію використовують техногенні відходи від спалювання енергетичного вугілля на Ладизинській теплоелектростанції, до складу яких входять такі метали як Fe, Zn, Pb,

Co, Ca, Zr, 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.

5 Як вилугувуючий розчин використовують стандартне середовище 9K (склад, 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; FeSO_4 - 44,0, яке готують на водопровідній воді. Значення pH розчину доводять 0,1 N H_2SO_4 до 1,9 - 2,2. Стандартне середовище 9K сприяє активізації таких представників ацидофільних сіркоокиснюючих бактерій, які є репрезентативними представниками мікробних ценозів техногенних відходів і які використовують як джерело енергії FeSO_4 .

10 Біореактори розміщують у термостатованій шафі (приміщенні), де підтримують температуру 28,0 - 32 °C. При такій температурі і атмосферному тиску ацидофільні сіркоокиснюючі бактерії проявляють максимальну окиснюючу активність і руйнують кристалічну решітку сировини, що сприяє переходу германію до розчину. Вилучення германію здійснюють на протязі 24 годин. За цей час до розчину з вихідної сировини переходить 85,0 % германію. При продовженні процесу

15 кількість германію у вилугувуючому розчині не збільшується. Для отримання германію з розчинів можна використовувати відомі процеси - сорбцію, дистиляцію тощо.

Приклад здійснення запропонованого способу.

20 1. Для вилучення германію, використовували золу від спалювання енергетичного вугілля на Ладизинській 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 9K, 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; FeSO_4 - 44,0; вилугувуючий розчин готували на водопровідній воді. Значення pH на рівні $\leq 2,0$ підтримували додаванням 0,1 N H_2SO_4 .

25 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.

30 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 9K на протязі 24 годин з 10,0 г твердої фази, яка містила 7,0 мг германію до розчину перейшло 5,95 мг германію, що відповідало 85,0 %.

Таким чином, при використанні як вилугувуючого розчину поживного середовища 9K, створюються умови для інтенсифікації активності власної сіркоокиснюючої мікрофлори, у першу чергу представників ацидофільних тіонових бактерій, техногенних відходів. Даний спосіб є принципово новим, високоефективним, енерго- і ресурсозберігаючим та екологічно безпечним.

40

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб підвищення ефективності вилучення германію з відходів від спалювання вугілля, який включає окислювання твердої фази розчином мінеральних речовин при температурі 28-30 °C і атмосферному тиску, який **відрізняється** тим, що обробка мінеральної сировини здійснюється розчином, до складу якого входять постійні компоненти поживного середовища 9K, 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; FeSO_4 - 44,0, обробка здійснюється завдяки активізації життєдіяльності аборигенної сіркоокиснюючої мікробіоти техногенних відходів, серед якої домінують представники тіонових бактерій; такий підхід

50

забезпечує вилучення 83 - 85 % германію з вихідної сировини.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601