



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92335** (13) **U**  
(51) МПК (2014.01)  
**C22B 15/00**  
**C22B 3/18** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

|   |   |
|---|---|
| <b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2014 02714</b>                                     | <b>(72)</b> Винахідник(и):<br><b>Блайда Ірина Андріївна (UA),</b><br><b>Васильєва Тетяна Володимирівна (UA),</b><br><b>Слюсаренко Лариса Іванівна (UA),</b><br><b>Іваниця Володимир Олексійович (UA),</b><br><b>Абішева Зінеш Садировна (KZ),</b><br><b>Тастанов Ербулат Адіятович (KZ),</b><br><b>Малімбаев Умбет Султанович (KZ),</b><br><b>Абдулвалієв Рінат Анварбекович (KZ)</b> |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>18.03.2014</b>                                |   |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>11.08.2014</b>     |   |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>11.08.2014, Бюл.№ 15</b> | <b>(73)</b> Власник(и):<br><b>ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b><br><b>УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,</b><br>вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)   |

**(54) СПОСІБ БІОВИЛУГОВУВАННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ МІДІ З ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ****(57) Реферат:**

Спосіб біовилуговування мікрокількостей міді з техногенних відходів включає чанове біовилуговування з використанням окислювальної діяльності мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*, що включає обробку твердої фази культуральною рідиною<sup>9K</sup> з залізом при рН 1,8-2,0. Процес проводять в умовах від'ємно-доливного культивування при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р=1:3 протягом 21 доби, як посівний матеріал використовують аборигенну мікробіоту відходів з титром  $10^7$  кл/см<sup>3</sup>, а перед біовилуговуванням відходи обробляють двома об'ємами (Т:Р=1:2) 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти.

**UA 92335 U**



Корисна модель належить до біогідрометалургії кольорових металів, а саме до вилучення мікрокілностей міді в комплексі з германієм із техногенних відходів вугільної промисловості, і може використовуватись на підприємствах металургії та енергетики.

В силу геохімічних особливостей вугілля всіх родовищ земної кулі містять такі рідкісні і кольорові метали, як германій, галій, мідь, цинк та ін. Це дозволяє розглядати продукти збагачення і спалювання вугілля як сировину для їх виробництва. Оскільки вміст міді в цих техногенних відходах нижче, ніж у природних рудах, економічно виправданим може бути лише комплексне вилучення цінних металів з високими показниками при мінімальних ресурсних витратах.

Одна з таких можливостей переробки відходів - бідної нерентабельної сировини - пов'язана з їх біологічним вилуговуванням за допомогою мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності.

Досягнутий рівень технології переробки відходів і вилучення з них цінних металів характеризується наступними прикладами.

Відомий спосіб кучного вилуговування металів з відвалів гірських порід гірничо-рудних підприємств [Патент 2188872 РФ, опубл. 10.09.2002]. Для моделювання процесу кучного вилуговування в циліндричну колону завантажували 200 кг гірської породи відвалу гірничо-рудного підприємства, що працює на сульфідній поліметалічній сировині і містить, %: Cu - 0,07; Zn - 0,36; Fe - 2,76;  $S_{\text{зар.}}$  - 1,68; Ge - не визначено (н/в). Завантажену гірську породу протягом 12 місяців зрошували оборотними розчинами при щільності зрошення 10  $\text{дм}^3/\text{т}$  на добу. Окислення металів у тілі відвалу киснем повітря каталізувалося аборигенними мікроорганізмами *Thiobacillus ferrooxidans*. Продукційні розчини на виході з колони мали pH 1,9-2,2 і містили,  $\text{мг/дм}^3$ : Cu - 25-75; Zn - 300-900; Fe - 1000-1400; Ge - н/в. Ці розчини обробляли сірчистим натрієм до pH 4,0-4,5 для випадіння осаду мідно-цинкового концентрату, який накопичували після фільтрації через шар піску. Фільтрат подавали в оборот на зрошення. Концентрат містив 4-5 % Cu та 53-55 % Zn. Вилучення металів з гірської породи в продукційні розчини склало: 19,5 % Cu і 43,7 % Zn, в концентрат відповідно 17,6 % Cu і 39,3 % Zn. Недоліками відомого способу є тривалість проведення процесу (12 місяців), яке є характерним для технології кучного вилуговування, і низький ступінь вилучення міді (19,5 % в розчин та 17,6 % в концентрат).

Відомий спосіб вилучення міді виділеними штамми *Acidithiobacillus ferrooxidans* з відходів флотаційного збагачення мідно-цинкової руди [О.Н. Логинов, М.Д. Бакаева, Н.Н. Силищев. Новые штаммы микроорганизмов для эффективного выщелачивания цветных металлов из сульфидных руд// Известия Уфимского научного центра РАН. - 2011. - №3-4. - С.47-51]. Процес проводили на лабораторній моделі кучного біовилуговування. Для цього 2 кг відходів руди, яка містила 0,052-0,224 % міді, змішували з 50  $\text{см}^3$  водної суспензії бактерій з титром  $10^6$  кл/см<sup>3</sup>, потім засипали на скляний лоток з отворами і поміщали в ємність з 4  $\text{дм}^3$  живильного середовища наступного складу,  $\text{г/дм}^3$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 0,132;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 0,053;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 0,147;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 0,27; pH 1,8 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ємності інкубувались при температурі 25 °C протягом 21 доби з примусовою аерацією, періодичним перемішуванням руди і підтриманням pH 1,8-2,5. Ступінь вилучення міді в розчин в процесі вилуговування складало 36-41 %. Дані про виділення супутніх металів не наводяться. Недоліками відомого способу є низький ступінь вилучення міді в розчин і відсутність попутного комплексного вилучення інших цінних металів сировини.

Найбільш близьким технічним рішенням до корисної моделі, що пропонується, є спосіб [Санакулов К.С. та ін. Проблемы утилизации хвостов флотации биотехнологическими методами// Горный вестник Узбекистана. - 2003. - №4(15). - С.11-17], вибраний як прототип, згідно з яким біовилуговування міді ведуть з відвальних хвостів мідної збагачувальної фабрики наступного складу, %: Cu - 0,11; Zn - 0,02; Fe - 3,80;  $S_{\text{зар.}}$  - 1,54;  $\text{SiO}_2$  - 63,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 13,0; Ge - н/в. Процес ведуть в режимі "протока-пауза" в колонах (прототип чанового вилуговування) культуральною рідиною 9К з 4,8-5,2  $\text{г/дм}^3$   $\text{Fe}^{+3}$ , адаптованою виділеною культурою *Thiobacillus ferrooxidans* з титром  $10^9$  кл/см<sup>3</sup> при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р=1:10, pH 1,6-2,0. За 30 діб у результаті 12 циклів пропускання культуральної рідини в кількості 0,5  $\text{дм}^3$  за цикл досягалось вилучення міді в розчин на 76-82 % залежно від "лежалості" хвостів. Дані про виділення супутніх металів не наводяться. Недоліками відомого способу є відсутність попутного комплексного вилучення інших цінних металів сировини, тривалість проведення процесу, не надто високий ступінь вилучення міді в розчин, отримання розчинів з низькою концентрацією міді (як результат Т:Р=1:10), що ускладнює надалі технологію отримання концентрату міді великими об'ємами продукційних і стічних розчинів. Суттєвим недоліком способу є необхідність попереднього виділення культури штаму, його адаптація до обраної сировини та необхідність періодичного пересіву для підтримки життєдіяльності, що ускладнює технологію в цілому.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки способу біовилуговування мікрокілностей міді з техногенних відходів шляхом використання окислювальних властивостей

власної мікробіоти. Цей спосіб повинен забезпечувати високий ступінь вилучення міді в комплексі з супутнім рідкісним металом германієм та можливість отримання розчинів з порівняно високими концентраціями цінних металів для подальшого переведення їх в концентрат.

Поставлена задача вирішується тим, що біовилуговування мікрокількостей міді з техногенних відходів, яке включає чанове біовилуговування з використанням окислювальної діяльності мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*, що включає обробку твердої фази культуральною рідиною 9К з залізом при рН 1,8-2,0, і відрізняється тим, що процес проводять в умовах від'ємно-доливного культивування (заміна кожні 7 діб 1/3 об'єму мінерального середовища свіжою порцією) при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р=1:3 протягом 21 доби, як посівний матеріал використовується аборигенна мікробіота відходів з титром  $10^7$  кл/см<sup>3</sup>, а перед біовилуговуванням відходи обробляють двома об'ємами (Т:Р=1:2) 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти, що забезпечує максимальну активність власних мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*. У результаті такої обробки відходів відбувається вилучення в розчин не менше 91,5 % міді, 89,2 % германію і утворюються розчини з концентрацією до 150,0 мг/дм<sup>3</sup> міді та до 40 мг/дм<sup>3</sup> германію.

Ознаками, що збігаються з прототипом, є застосування для вилучення міді з відходів методу чанового біовилуговування з використанням окислювальної діяльності мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*, обробку твердої фази ведуть культуральною рідиною 9К з залізом при рН 1,8-2,0.

Ознаками, що відрізняють запропонований спосіб від прототипу є те, що процес проводять в умовах від'ємно-доливного культивування (заміна кожні 7 діб 1/3 об'єму мінерального середовища свіжою порцією) при співвідношенні Т:Р=1:3, протягом 21 доби, як посівний матеріал використовується аборигенна мікробіота відходів з титром  $10^7$  кл/см<sup>3</sup>, перед біовилуговуванням відходи обробляють двома об'ємами (Т:Р=1:2) 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти, що сприяє активізації вилуговуючої активності власної хемолітотрофної ацидофільної мікробіоти, зокрема представників роду *Thiobacillus ferrooxidans*, за рахунок видалення органіки з поверхні техногенних субстратів і, як наслідок, зниження активності гетеротрофних бактерій, присутніх в аборигенній мікробіоті вихідної сировини у великій кількості. Ці умови забезпечують високий ступінь вилучення міді в комплексі з супутнім рідкісним металом германієм та можливість отримання розчинів з порівняно високими концентраціями цінних металів для подальшого переведення їх в концентрат.

Процес здійснюється наступним чином.

Техногенні відходи, що підлягають переробці, перед біовилуговуванням обробляють двома об'ємами 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти (Т:Р=1:2). Оброблений субстрат поміщають в ємність для біовилуговування (прототип чану), в який додають поживне середовище 9К з залізом з розрахунку забезпечення співвідношення Т:Р=1:3, доводять рН суміші до 1,8-2,0 за допомогою 0,1 N розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Початком процесу вважають досягнення титру аборигенної мікробіоти  $10^7$  кл/см<sup>3</sup>, основу якої в даних умовах складають хемолітотрофні ацидофільні мікроорганізми, зокрема представники роду *Thiobacillus ferrooxidans*. Процес триває 21 добу, кожні 7 діб 1/3 об'єму розчину замінюють свіжою порцією вилуговуючого розчину мінерального середовища 9К з залізом та контролюють титр аборигенної мікробіоти. Після закінчення процесу проводять аналіз розчинів на зміст міді та германію. Для отримання міді та германію з розчинів використовують відомі процеси - екстракцію, сорбцію, електроліз, осадження тощо.

Приклад 1.

1. Для вилучення металів використовували золу від спалювання енергетичного вугілля на Ладжинській ТЕС наступного складу, мас. %: Cu - 0,045; Ge - 0,013; Zr -  $23,7 \cdot 10^{-3}$ ; Ga -  $18,0 \cdot 10^{-4}$ ; Ni -  $5,0 \cdot 10^{-3}$ ; Mn - 0,050; Fe-9,7; Al - 3,9; Si - 12,1.

2. Перед біовилуговуванням 50,0 г золи обробляли 100,0 см<sup>3</sup> 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти.

3. Як розчин для вилучення міді і германію використовували поживне середовище 9К з залізом складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 3,00; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0,01; MgSO<sub>4</sub> - 0,50; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,10; KCl - 0,01; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,00; Fe<sup>2+</sup> - 8,85; вилуговуючий розчин готували на водопровідній воді. Значення рН = 1,8-2,0 підтримували додаванням 0,1 N розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3. Процес біовилуговування здійснювали у скляних ємностях об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, до яких вносили 50,0 г золи, обробленої розчином фосфорної кислоти, і додавали 150,0 см<sup>3</sup> вилуговуючого розчину. Початком процесу вважалось досягнення титру аборигенної мікробіоти  $10^7$  кл/см<sup>3</sup>.

4. Через кожні 7 діб 50,0 см<sup>3</sup> розчину замінювали свіжою порцією вилуговуючого розчину та контролювали титр аборигенної мікробіоти.

5. Термін вилугування - 21 доба.

Хімічний аналіз розчинів показав, що завдяки умовам проведення процесу з 50,0 г твердої фази золи, яка містила 22,5 мг міді та 6,5 мг германію до розчину перейшло 20,6 мг міді (що відповідало 91,56 %) та 5,8 мг германію (що відповідало 89,23 %) та утворилися розчини з концентрацією 137,3 мг/дм<sup>3</sup> міді та 38,7 мг/дм<sup>3</sup> германію.

Приклад 2.

1. Для вилучення металів використовували відвали центральної збагачувальної фабрики Львівсько-Волинського вугільного басейну наступного складу, мас. %: Cu - 0,041; Ge - 0,010; Zr -  $17,3 \cdot 10^{-3}$ ; Ga -  $48,9 \cdot 10^{-4}$ ; Ni -  $38,6 \cdot 10^{-4}$ ; Mn - 0,045; Fe - 17,8; Al - 5,1; Zn -  $62,1 \cdot 10^{-4}$ ; Pb -  $35,6 \cdot 10^{-4}$ .

2. Перед біовилугуванням 50,0 г відвалу обробляли 100,0 см<sup>3</sup> 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти.

3. У якості розчину для вилучення міді і германію використовували поживне середовище 9К з залізом складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 3,00; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0,01; MgSO<sub>4</sub> - 0,50; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,10; KCl - 0,01; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,00; Fe<sup>2+</sup> - 8,85; вилугувуючий розчин готували на водопровідній воді. Значення pH = 1,8-2,0 підтримували додаванням 0,1 N розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

4. Процес біовилугування здійснювали у скляних ємностях об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, до яких вносили 50,0 г відвалу, обробленого розчином фосфорної кислоти, і додавали 150,0 см<sup>3</sup> вилугувуючого розчину. Початком процесу вважалось досягнення титру аборигенної мікробіоти 10<sup>7</sup> кл/см<sup>3</sup>.

5. Через кожні 7 діб 50,0 см<sup>3</sup> розчину замінювали свіжою порцією вилугувуючого розчину та контролювали титр аборигенної мікробіоти.

6. Термін вилугування - 21 доба.

Хімічний аналіз розчинів показав, що завдяки умовам проведення процесу з 50,0 г твердої фази відвалу, який містив 20,5 мг міді та 5,0 мг германію до розчину перейшло 18,8 мг міді (що відповідало 91,71 %) та 4,5 мг германію (що відповідало 90,00 %) та утворилися розчини з концентрацією 125,3 мг/дм<sup>3</sup> міді та 30,0 мг/дм<sup>3</sup> германію.

Як впливає з наведених прикладів, спосіб, який пропонується, забезпечує високий ступінь вилучення міді в комплексі з супутнім рідкісним металом германієм та можливість отримання розчинів з порівняно високими концентраціями цінних металів для подальшого переведення їх в концентрат відомими методами (сорбція, осадження, електроліз і т.д.).

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб біовилугування мікрокількостей міді з техногенних відходів, який включає чанове біовилугування з використанням окислювальної діяльності мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans*, що включає обробку твердої фази культуральною рідиною<sup>9К</sup> з залізом при pH 1,8-2,0, який **відрізняється** тим, що процес проводять в умовах від'ємно-доливного культивування при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р=1:3 протягом 21 доби, як посівний матеріал використовують аборигенну мікробіоту відходів з титром 10<sup>7</sup> кл/см<sup>3</sup>, а перед біовилугуванням відходи обробляють двома об'ємами (Т:Р=1:2) 0,5 %-го розчину фосфорної кислоти.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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