



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **104268** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**C22B 3/18** (2006.01)  
**C22B 58/00**  
**C22B 41/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

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

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 05364</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Блайда Ірина Андріївна (UA),</b> <b>Васильєва Тетяна Володимирівна (UA),</b> <b>Слюсаренко Лариса Іванівна (UA),</b> <b>Семенов Константин Іванович (UA),</b> <b>Баранов Володимир Іванович (UA),</b> <b>Іваниця Володимир Олексійович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>02.06.2015</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.01.2016</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.01.2016, Бюл.№ 2</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,</b> вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)

**(54) СПОСІБ ДВОСТАДІЙНОГО БІОВИЛУГОВУВАННЯ ГАЛІЮ І ГЕРМАНІЮ**

**(57) Реферат:**

Спосіб двостадійного біовилуговування галію і германію з відходів полягає в чановому біовилуговуванні з використанням окислювальної діяльності представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти субстратів, що включає обробку твердої фази поживним мінеральним середовищем при співвідношенні Т:Р=1:10, рН 1,8-2,2, температурі 28-32 °С. Як поживне використовують середовище 9К складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 3,0; Са(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0,01; MgSO<sub>4</sub> - 0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,5; KCl - 0,1; FeSO<sub>4</sub> - 44,0; обробку проводять протягом 24 годин, а перед цим проводять першу стадію біовилуговування поживним середовищем А-27 складу, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 5,0; MgSO<sub>4</sub> - 1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2; при співвідношенні Т:Р=1:10, рН 6,0-7,0, температурі 28-32 °С, протягом 6 тижнів.

UA 104268 U



Корисна модель належить до біо-гідрометалургії рідкісних металів, а саме вилучення галію і германію з техногенних відходів вугільної промисловості та енергетиці.

В силу геохімічних особливостей вугілля всіх родовищ земної кулі містять підвищені концентрації таких рідкісних металів як галій і германій. Це дозволяє розглядати продукти збагачення і спалювання вугілля як сировину для їх виробництва. Переробка екологічно небезпечних відходів вугільної промисловості та енергетики, які накопичуються і займають родючі землі, з одночасним залученням до отримання цінних рідкісних металів нових нетрадиційних джерел, - це актуальна економічно і соціально значима проблема, яка останнім часом привертає увагу вітчизняних та зарубіжних вчених.

Характерним для техногенних відходів є те, що вони є багатокомпонентними. Значною мірою вони складаються зі з'єднань кремнію, алюмінію, заліза і інших макрокомпонентів, які утворюють в процесі збагачення та спалювання вугілля складні стійкі силікатні структури типу кварцу, каолініту та монтморилоніту. Цінні рідкісні метали галій і германій знаходяться в відходах в мікрокількостях та входять до складу цих стійких кристалічних силікатних структур. Тому вилучення галію і германію з високими показниками з техногенних відходів пов'язано з руйнуванням кристалічної решітки цих стійких з'єднань. Традиційні хімічні методи не завжди можуть вирішити цю проблему, крім того є екологічно небезпечними та шкідливими для здоров'я людини за рахунок використання агресивних кислот, лугів, температур та тиску.

Один з найбільш перспективних методів переробки відходів - бідної нерентабельної сировини - з метою вилучення цінних металів пов'язаний з їх біологічним вилуговуванням за допомогою мікроорганізмів різних таксономічних груп і продуктів їх життєдіяльності. Привабливим є те, що при цьому можна направлено використовувати окислювальну активність аборигенного співтовариства мікроорганізмів, яке сформувалось в цій біосферній системі.

З точки зору рентабельності і комплексності використання мінеральної сировини техногенного походження необхідно розробляти способи спільного вилучення германію і галію. Однак більшість пропонує технологічних розробок ставлять перед собою мету витягання одного з цих металів, концентрування по якому максимально для даного типу вугільного родовища.

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

Відомий спосіб (Arpad E. Torma, The Microbiological Extraction of Less Common Metals, JOM, 1989, 41(6), pp 32-35], біовилуговування галію зі халькопїриту з високим вмістом металу (до 1,18 %, що відповідає 11800 мг/кг) за допомогою мікроорганізмів *Thiobacillus ferrooxidans* при pH 1,8, температурі 35 °C, співвідношенні твердої і рідкої фази T:P=1,0:7,5, поживним середовищем зі значною кількістю тіосульфату натрію (більш 6,0 %). З 10 грамів руди були отримані розчини з концентрацією галію 11 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідало менш ніж 10 % вилучення галію. Недоліком цього способу є вилучення тільки одного цінного металу (галію) з низьким ступенем вилучення.

Відомий спосіб по винаходу "Biomining of Gallium and Germanium containing ores" [US Patent 5030426, 1991], згідно якому вилучення галію з руди і мінералів із порівняно високим вмістом металу (420 мг/кг) здійснюється за допомогою чистих культур аеробних термофільних бактерій, які належать до роду *Sulfolobus*, а також їх мутантів та рекомбінантів. Здійснення способу передбачає попереднє подрібнення мінеральної сировини, підготовку культури шляхом її вирощування на селективних культуральних середовищах (у тому числі модифікованому поживному середовищу 9K та О'Коннора) з додаванням органічних речовин (дріжджовий екстракт, екстракт яловичини, агар-агар, пептон, декстроза) і адаптації до галію з використанням відомих методів. Процес вилучення галію триває, вісім тижнів при температурі вище 60 °C, pH 1,0-2,5. Основним недоліком цього способу є вилучення тільки одного цінного металу (галію). Використання штамів чистих культур бактерій з необхідністю їх попереднього виділення, адаптації до обраної сировини та періодичного пересіву для підтримки життєдіяльності ускладнює технологію в цілому і також є недоліком цього способу. Крім того, здійснення способу потребує дорогих компонентів поживного середовища (дріжджовий екстракт, екстракт яловичини, агар-агар, пептон, декстроза), необхідність проведення процесу у стерильних умовах, додаткових затрат на попереднє подрібнення вихідної сировини, тривалість процесу і високу температуру, що також ускладнює процес.

Найбільш близьким технічним рішенням до корисної моделі, що пропонується, є спосіб по винаходу "Спосіб вилучення рідкісних металів з відходів вугільної промисловості" [Пат. № 102926 UA, Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 16], вибраний прототипом, згідно з яким мінеральну сировину техногенного походження, яка містить мікрокількості галію і германію (до  $5 \times 10^{-3}$  мас. %), поміщають у ємності-біореактори, куди додають вилуговуючий розчин у співвідношенні T:P=1:10. Як вилуговуючий розчин використовують стандартне середовище Вишняка, г/дм<sup>3</sup>:

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10,00; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-4,00; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-4,00; MgSO<sub>4</sub>-0,80; NH<sub>4</sub>Cl-0,40; EDTA - 5,00; ZnSO<sub>4</sub>-2,20; CaCl<sub>2</sub>-0,55; MnCl<sub>2</sub>-0,50; FeSO<sub>4</sub>-0,50; NH<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>-0,11; CuSO<sub>4</sub>-0,16; CoCl<sub>2</sub>-0,16, яке готують на водопровідній воді. Значення pH розчину доводять до 1,9-2,2 за допомогою 0,1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Біореактори розміщують у термостатованій шафі (приміщені), де підтримують температуру 28,0-32,0 °C. Завдяки активізації життєдіяльності природної сіркоокиснюючої мікрофлори техногенних відходів забезпечується вилучення в розчин з вихідної сировини 73-75 % германію та 58-60 % галію. Основним недоліком цього процесу є порівняно низка ступень вилуговування цінних металів.

Задачею, на вирішення якої спрямовано корисну модель, є розробка біотехнологічного методу переробки техногенних відходів, які містять галій і германій у мікрокількостях (18,0-50,0 мг/кг), шляхом використання окислювальних властивостей власної мікробіоти, який відбувався би при нормальних температурі, тиску з застосуванням неагресивних розчинів, був спрощеним, енерго-, ресурсозберігаючим, екологічно безпечним, не вимагав дорогого та складного обладнання, та забезпечував високий ступінь вилучення галію і германію.

Поставлена задача вирішується способом двостадійного біовилуговування галію і германію з відходів, який полягає в чановому біовилуговуванні з використанням окислювальної діяльності представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти субстратів, що включає обробку твердої фази поживним мінеральним середовищем при співвідношенні T:P=1:10, pH 1,8-2,2, температурі 28-32 °C і відрізняється тим, що як поживне використовують середовище 9K складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3,0; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,01; MgSO<sub>4</sub>-0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0,5; KCl-0,1; FeSO<sub>4</sub>-44,0; обробку проводять протягом 24 годин, а перед цим проводять першу стадію біовилуговування поживним середовищем A-27 складу, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-5,0; MgSO<sub>4</sub>-1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2; при співвідношенні T:P=1:10, pH 6,0-7,0, температурі 28-32 °C, протягом 6 тижнів. Перша стадія біовилуговування забезпечує за рахунок активізації представників силікатних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Bacillus silicatus*, руйнування стійких кристалічних силікатних структур. Друга стадія біовилуговування забезпечує максимальну окислювальну діяльність представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Acidithiobacillus ferrooxidans*, для вилучення германію і галію зі зруйнованих силікатних формувань субстрату в розчин. У результаті такої обробки відходів відбувається вилучення в розчин германію і галію на рівні 88,0-90,0 %.

Ознаками, що збігаються з прототипом, є застосування для вилучення галію і германію чанового біовилуговування з використанням окислювальної діяльності представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти субстратів, що включає обробку твердої фази поживним мінеральним середовищем при співвідношенні T:P=1:10, pH 1,8-2,2, температурі 28-32 °C.

Ознаками, що відрізняє запропонований спосіб від прототипу є те, що як поживне використовують середовище 9K складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3,0; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,01; MgSO<sub>4</sub>-0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0,5; KCl-0,1; FeSO<sub>4</sub>-44,0; обробку проводять протягом 24 годин, а перед цим проводять першу стадію біовилуговування поживним середовищем A-27 складу, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-5,0; MgSO<sub>4</sub>-1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2; при співвідношенні T:P=1:10, pH 6,0-7,0, температурі 28-32 °C, протягом 6 тижнів. Це забезпечує за рахунок активізації представників силікатних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Bacillus silicatus*, руйнування стійких кристалічних силікатних структур, що в подальшому (на другій стадії) дозволяє максимально використати окислювальну діяльність представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Acidithiobacillus ferrooxidans*, для вилучення германію і галію зі зруйнованих силікатних формувань субстрату в розчин з високими показниками.

Процес здійснюється наступним чином.

Мінеральну сировину техногенного походження, до складу якої входять такі метали як Fe, Zn, Pb, Co, Ca, Mn, Mg, Cd, Au, As, мікрокількості Ga та Ge, поміщають в ємність для біовилуговування і додають стандартне поживне середовище A-27 для розвитку силікатних бактерій аборигенної мікробіоти (склад, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-5,0; MgSO<sub>4</sub>-1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2) з розрахунку забезпечення співвідношення T:P=1:10. Оптимальними умовами для розвитку силікатних бактерій є температура 28,0-32,0 °C і pH 6,0-7,0, яке досягається додаванням 0,1 NNaOH. Визначені умови призводять до значного збільшення швидкості росту та біохімічної активності представників силікатних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Bacillus silicatus*. Досліджувані техногенні відходи піддають обробці середовищем A-27 протягом 6 тижнів. За цей час спостерігається перетворення часток субстрату у пил.

Через 6 тижнів для активізації ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти, зокрема *Acidithiobacillus ferrooxidans*, розділяють тверду і рідку фазу та замінюють вилугувуючий розчин стандартним середовищем 9K (склад, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3,0; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,01; MgSO<sub>4</sub>-0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0,5; KCl-0,1; FeSO<sub>4</sub>-44,0), яке готують на водопровідній воді, при підтриманні співвідношення Т:Р=1:10. Оптимальними умовами для розвитку ацидофільних хемолітотрофних бактерій є температура 28,0-32,0 °C і рН 1,8-2,2, яке досягається додаванням 0,1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. У цих умовах ацидофільні хемолітотрофні бактерії проявляють максимальну вилугувуючу активність. Вилучення германію і галію здійснюють протягом 24 годин. За цей час до розчину з вихідної сировини переходить 88,0-90,0 % германію і галію.

Приклад здійснення запропонованого способу.

Приклад 1

1. Для вилучення галію і германію використовували відвали центральної збагачувальної фабрики Львівсько-Волинського вугільного басейну наступного складу, мас. %:

Ge	$28,5 \times 10^{-4}$
Ga	$48,9 \times 10^{-4}$
Ni	$38,6 \times 10^{-4}$
Mn	$44,8 \times 10^{-2}$
Fe	17,8;
Al	5,1
Zn	$62,1 \times 10$
Cu	$89,0 \times 10^{-4}$ ;
Pb	$35,6 \times 10^{-4}$ .

Субстрат до 97 % представлено силікатною фазою аргіліту алевроїтного з переважною належністю в ній монтморилоніту, з розміром частинок 5-7 мм.

2. Як розчин для вилучення галію і германію на першій стадії використовували стандартне поживне середовище А-27, до складу якого входять наступні мінеральні компоненти, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-5,0; MgSO<sub>4</sub>-1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2, розчин готували на водопровідній воді.

3. Процес вилугування здійснювали у скляних ємностях (прототипах чанових установок) об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>, до яких вносили 10,0 г досліджуваних відвалів і 100,0 см<sup>3</sup> розчину. Значення рН суміші підтримували на рівні 6,0-7,0 додаванням 0,1 NNaOH.

4. Процес проводили у термостаті при температурі 28,0-32,0 °C протягом 6 тижнів.

5. Через 6 тижнів розділяли тверду і рідку фазу та замінювали вилугувуючий розчин стандартним поживним середовищем 9K, до складу якого входять наступні мінеральні компоненти, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3,0; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,01; MgSO<sub>4</sub>-0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-0,5; KCl-0,1; FeSO<sub>4</sub>-44,0. Розчин готували на водопровідній воді.

6. Другу стадію проводили в тих же ємностях. Значення рН суміші підтримували на рівні 1,8-2,2 додаванням 0,1 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

7. Процес проводили у термостаті при температурі 28,0-32,0 °C протягом 24 годин.

Хімічний аналіз показав, що завдяки умовам проведення процесу з 10,0 г твердої фази, яка містила 0,49 мг галію і 0,28 мг германію, до розчину перейшло 0,44 мг галію і 0,25 мг германію, що відповідало 89,8 і 89,3 % вилучення відповідно.

Приклад 2

1. Для вилучення галію і германію використовували золу-унос від спалювання енергетичного вугілля на Ладижинській ТЕС наступного складу, мас. %:

Ge	$25,0 \times 10^{-4}$
Ga	$18,0 \times 10^{-4}$
Ni	$5,0 \times 10^{-3}$
Mn	$5,0 \times 10^{-2}$
Fe	9,7
Al	3,9
Si	12,1.

Субстрат є пілоподібним, представлений до 58 % силікатною фазою кварцу та до 40 % силікатною фазою каолініту.

2. Умови здійснення процесів аналогічні наведеним в пп. 2-7 Прикладу 1. Хімічний аналіз показав, що завдяки умовам проведення процесу з 10,0 г твердої фази, яка містила 0,25 мг галію і 0,18 мг германію, до розчину перейшло 0,22 мг галію і 0,16 мг германію, що відповідало 88,0 та 88,9 % вилучення відповідно.

Таким чином, як впливає з наведених прикладів, за способом, який пропонується, створюються умови для інтенсифікації активності представників власної мікробіоти, зокрема

силікатних бактерій *Bacillus silicatus* та ацидофільних хемолітотрофних бактерій *Acidithiobacillus ferrooxidans*, що сприяє руйнуванню стійких кристалічних силікатних структур вихідної сировини та вилучення германію і галію з них в розчин з високими показниками. Даний спосіб є простим, енерго- і ресурсозберігаючим.

5

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб двостадійного біовилуговування галію і германію з відходів, який полягає в чановому біовилуговуванні з використанням окислювальної діяльності представників ацидофільних хемолітотрофних бактерій аборигенної мікробіоти субстратів, що включає обробку твердої фази поживним мінеральним середовищем при співвідношенні Т:Р=1:10, рН 1,8-2,2, температурі 28-32 °С, який **відрізняється** тим, що як поживне використовують середовище 9К складу, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 3,0; Са(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0,01; MgSO<sub>4</sub> - 0,5; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,5; KCl - 0,1; FeSO<sub>4</sub> - 44,0; обробку проводять протягом 24 годин, а перед цим проводять першу стадію біовилуговування поживним середовищем А-27 складу, г/дм<sup>3</sup>: глюкоза - 5,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 5,0; MgSO<sub>4</sub> - 1,0; крейда - 10,0; кварцовий пісок - 4,2; при співвідношенні Т:Р=1:10, рН 6,0-7,0, температурі 28-32 °С, протягом 6 тижнів.

10

15

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

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

---

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