



(51) МПК

*C22B 7/04* (2006.01)*C22B 59/00* (2006.01)*C22B 11/00* (2006.01)*C22B 3/18* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014147779/02, 27.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.11.2014

(45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5278069 A, 11.01.1994. RU 2138339 C1, 27.09.1999. US 2001002312 A1, 31.05.2001. US 6146444 A, 14.11.2000. WO 2004027099 A1, 01.04.2004.

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС, для  
Ксенофонтова, каф. Э9

(72) Автор(ы):

Ксенофонтов Борис Семенович (RU),  
Козодаев Алексей Станиславович (RU),  
Таранов Роман Александрович (RU),  
Виноградов Максим Сергеевич (RU),  
Сеник Елена Владимировна (RU),  
Воропаева Алена Антоновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Московский государственный технический  
университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ  
им. Н.Э. Баумана) (RU)

## (54) СПОСОБ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков. Способ включает смешение их с выщелачивающими растворами, накопление биомассы микроорганизмов рода Acidithiobacillales, бактериальное выщелачивание редкоземельных и благородных металлов. Затем проводят разделение полученной суспензии на осадок и осветленную жидкость и выделяют из последней редкоземельные и благородные металлы. При этом перед выделением металлов в осветленную жидкость добавляют флотоконцентрат активного ила, используемого в течение от 1 до 600 минут после его получения,

в объемном соотношении осветленная жидкость: флотоконцентрат активного ила соответственно 1:(0,1-1,5). Флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрируют. Флотоконцентрат активного ила получают путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод, с расходом воздуха от 1 до 15% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха от 0,01 до 0,9 мм. Техническим результатом изобретения является повышение эффективности извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков. 4 з.п. ф-лы, 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C22B* 7/04 (2006.01)*C22B* 59/00 (2006.01)*C22B* 11/00 (2006.01)*C22B* 3/18 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014147779/02, 27.11.2014

(24) Effective date for property rights:  
27.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: 27.11.2014

(45) Date of publication: 10.04.2016 Bull. № 10

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ja Baumanskaja, 5, str. 1,  
MGTU im. N.E. Baumana, TSZIS, dlja  
Ksenofontova, kaf. E9

(72) Inventor(s):

Ksenofontov Boris Semenovich (RU),  
Kozodaev Aleksej Stanislavovich (RU),  
Taranov Roman Aleksandrovich (RU),  
Vinogradov Maksim Sergeevich (RU),  
Senik Elena Vladimirovna (RU),  
Voropaeva Alena Antonovna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
professionalnogo obrazovanija "Moskovskij  
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni  
N.E. Baumana" (MGTU im. N.E. Baumana)  
(RU)

(54) **METHOD FOR BACTERIAL LEACHING OF RARE-EARTH AND NOBLE METALS FROM ASH**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to method of extracting rare-earth and noble metals from ash. Method involves mixing with leaching solutions, accumulation of biomass of microorganisms of genus Acidithiobacillales, bacterial leaching of rare-earth and noble metals. Then obtained suspension is separated into sediment and clarified liquid and is separated from last rare-earth and precious metals. Prior to extraction of metals in clarified liquid concentrate is added active sludge, used for 1 to 600 minutes after its production,

in volume ratio of clarified liquid concentrate of active sludge accordingly 1:(0.1-1.5). Concentrate before adding in clarified fluid is aerated. Concentrate of active sludge is obtained by flotation suspension active sludge formed during biological purification of waste water with air flow from 1 to 15% of active sludge suspension flow rate and size of air bubbles from 0.01 to 0.9 mm.

EFFECT: invention technical result is high efficiency of extracting rare-earth and noble metals from ash.

5 cl, 3 ex

## Область техники

Изобретение относится к области переработки отходов, конкретно к способам извлечения ценных металлов из техногенных отходов, а именно к способам извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков, образующихся при сгорании каменного угля, в том числе на предприятиях энергетики.

## Уровень техники

Известен способ извлечения редкоземельных металлов из золошлаков энергетических предприятий, включающий подготовку золошлаков, смешение их с выщелачивающими растворами, накопление биомассы микроорганизмов, бактериальное выщелачивание редкоземельных металлов, разделение полученной суспензии на осадок и осветленную жидкость с выделением из последней редкоземельных металлов и обезвоживание осадка (патент Японии JP 06315371 «Extraction of metal oxide from coal fly ash», МПК А62D 3/00; А62D 3/02; В03В 9/04; В09В 3/00; С01F 7/46; С01G 1/00; С01G 23/04; С01G 49/00; С12N 1/00; С12N 1/20; С12N 11/14; С12Р 3/00; С12S 99/00; С22В 3/18; С12R 1/01; (IPC 1-7): С12N 1/00; В09В 3/00; С12N 1/20. Опубликовано 15.11.1994.).

Недостатком способа является сравнительно низкая степень извлечения редкоземельных металлов из золошлаков энергетических предприятий.

Наиболее близким техническим решением является способ бактериального выщелачивания редкоземельных и благородных металлов из золошлаков (патент США US5278069 (A) «Bioleaching method for the extraction of metals from coal fly ash using thiobacillus» МПК С12N 1/20; С12N 1/00, С22В 3/00; С22В 3/18; С12R 1/01; С12Р 3/00; С02F 3/34; С12Р 3/00; С12S 1/00. Опубликовано 11.01.1994.), включающий подготовку золошлаков, смешение их с выщелачивающими растворами, накопление биомассы микроорганизмов, в том числе Acidithiobacillales, бактериальное выщелачивание редкоземельных и благородных металлов, разделение полученной суспензии на осадок и осветленную жидкость с выделением из последней редкоземельных и благородных металлов и обезвоживание осадка.

Недостатком известного способа также является недостаточно высокая степень извлечения редкоземельных и благородных металлов.

Раскрытие изобретения Задачей и техническим результатом предлагаемого изобретения является повышение эффективности извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков, а именно существенное повышение степени извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков.

Технический результат достигается за счет того, что способ извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков включает подготовку золошлаков, смешение их с выщелачивающими растворами, накопление биомассы микроорганизмов рода Acidithiobacillales, бактериальное выщелачивание редкоземельных и благородных металлов, разделение полученной суспензии на осадок и осветленную жидкость и выделение из последней редкоземельных и благородных металлов. При этом перед выделением металлов в осветленную жидкость добавляют флотоконцентрат активного ила, спустя от 1 до 600 минут после его получения, в объемном соотношении осветленная жидкость:флотоконцентрат активного ила соответственно 1:(0,1 ... 1,5).

Флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость преимущественно аэрируют с расходом воздуха от  $0,1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$  до  $0,3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ . Интенсивность перемешивания флотоконцентрата активного ила с осветленной жидкостью, оцениваемая скоростным градиентом, обычно составляет от 50 до  $500 \text{ с}^{-1}$ . Флотоконцентрат получают преимущественно путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод, с расходом воздуха от 1 до 15% от расхода

суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха от 0,01 до 0,9 мм.

Следует использовать флотоконцентрат активного ила, содержащий от 10 до 90% бактерий рода *Pseudomonas*. Способность концентрировать металлы на поверхности клеток микроорганизмов активного ила зависит от количества экзополисахаридов, находящихся на поверхности клеток микроорганизмов. Чем больше экзополисахаридов, тем больше может концентрироваться металлов на этой поверхности клеток.

В случае несоблюдения указанных цифровых диапазонов параметров режимов бактериального выщелачивания эффективность извлечения редкоземельных и благородных металлов может значительно снижаться.

Осуществление изобретения

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом:

1. Подготовка золошлаков на концентрационных столах.

2. После подготовки концентрата и суперконцентрата золошлаков на концентрационных столах смешение их с выщелачивающим раствором, представляющим набор необходимых для питания клеток микроорганизмов веществ, а также компоненты энергетического субстрата.

3. Проведение бактериального выщелачивания редкоземельных металлов в режиме перемешивания от 50 до 1000 об/мин. Такой режим позволяет осуществить доставку питательных веществ для микроорганизмов, в том числе бактерий рода *Acidithiobacillales*, поэтому интенсивность перемешивания регулируют в случае применения микроорганизмов отдельного вида и рода. В результате жизнедеятельности микроорганизмов происходит разрушение зольных частиц с выделением в раствор редкоземельных и благородных металлов.

4. Выделение металлов из жидкой фазы осуществляют путем добавления флотоконцентрата активного ила в объемном соотношении осветляемая жидкость: флотоконцентрат активного ила соответственно 1:(0,1...1,5) спустя от 1 до 600 минут после его получения, причем флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрируют с расходом воздуха от 0,1 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·мин до 0,3 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·мин. Интенсивность перемешивания, оцениваемая скоростным градиентом, флотоконцентрата активного ила с осветленной жидкостью составляет от 50 до 500 с<sup>-1</sup>. Флотоконцентрат активного ила получают путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод, с расходом воздуха от 1 до 15% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха от 0,01 до 0,9 мм.

Следует использовать флотоконцентрат активного ила, содержащий от 10 до 90% бактерий рода *Pseudomonas*. Микроорганизмы родов *Pseudomonas* и *Acidithiobacillales* используются на различных технологических стадиях способа и поэтому никоим образом не влияют друг на друга.

Эффективность предлагаемого способа иллюстрируется приведенными примерами осуществления способа с комбинациями количественных параметров в указанных диапазонах их варьирования.

Пример 1

Бактериальное выщелачивание редкоземельных и благородных металлов из золошлаков Кумертаузской ТЭЦ проводили следующим образом:

1. Подготовка золошлаковых материалов на концентрационном столе.

2. Смешивание полученного в результате обработки концентрата и суперконцентрата золошлаков с выщелачивающим раствором.

3. Проведение бактериального выщелачивания редкоземельных металлов в режиме перемешивания 500 об/мин.

4. Выделение металлов из жидкой фазы осуществляли путем добавления флотоконцентрата активного ила в объемном соотношении осветляемая жидкость: флотоконцентрат активного ила соответственно 1:0,8 и спустя 300 минут после его получения, причем флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость

5 аэрировали с расходом воздуха  $0,2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ . Интенсивность перемешивания, оцениваемая скоростным градиентом, флотоконцентрата с осветленной жидкостью составляла  $275 \text{ с}^{-1}$ . При этом флотоконцентрат активного ила получали путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных

10 вод, с расходом воздуха 8% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха 0,45 мм, и использовали флотоконцентрат активного ила с содержанием 50% бактерий рода *Pseudomonas*.

В результате по завершении процесса бактериального выщелачивания получили извлечение с количественной оценкой на основании измерения концентраций металлов известным методом индуктивно-связанной плазмы:

15

по редкоземельным металлам:

Скандий - 89,4%;

Иттрий - 72,3%;

Лантан - 71,8%;

по благородным металлам:

20 Золото - 88,1%;

Серебро - 85,9%.

В случае бактериального извлечения по известному способу - прототипу количественная оценка на основании измерения концентраций металлов известным

25 методом индуктивно-связанной плазмы дала следующие результаты извлечения металлов: скандий - 45,2%; иттрий - 41,2%; лантан - 40,7%; золото - 61,5%; серебро - 60,9% (прим.: эти данные одинаковы для сравнительного анализа во всех трех примерах).

#### Пример 2

Осуществляли способ по примеру 1, за исключением того, что флотоконцентрат

30 активного ила добавили в объемном соотношении осветляемая жидкость: флотоконцентрат активного ила соответственно 1:0,1 и спустя 1 минуту после его получения, причем флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрировали с расходом воздуха  $0,1 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ . Интенсивность перемешивания, оцениваемая скоростным градиентом, флотоконцентрата активного ила с осветленной

35 жидкостью составляла  $50 \text{ с}^{-1}$ . При этом флотоконцентрат активного ила получали путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод, с расходом воздуха 1% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха 0,01 мм, и использовали флотоконцентрат активного ила с содержанием 10% бактерий рода *Pseudomonas*.

В результате по завершении процесса бактериального выщелачивания получили извлечение с количественной оценкой на основании измерения концентраций металлов известным методом индуктивно-связанной плазмы:

по редкоземельным металлам:

45 Скандий - 63,2%;

Иттрий - 61,8%;

Лантан - 62,5%;

по благородным металлам:

Золото - 81,7%;

Серебро - 79,1%.

Пример 3

Осуществляли способ по примеру 1, за исключением того, что флотоконцентрат активного ила добавили в объемном соотношении осветляемая жидкость:

5 флотоконцентрат активного ила соответственно 1:1,5 и спустя 600 минут после его получения, причем флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрировали с расходом воздуха  $0,3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ . Интенсивность перемешивания, оцениваемая скоростным градиентом, флотоконцентрата ила с осветленной жидкостью составляла  $500 \text{ с}^{-1}$ . При этом флотоконцентрат активного ила получали путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод, с расходом воздуха 15% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха 0,9 мм, и использовали флотоконцентрат активного ила с содержанием 90% бактерий рода *Pseudomonas*.

15 В результате по завершении процесса бактериального выщелачивания получили извлечение с количественной оценкой на основании измерения концентраций металлов известным методом индуктивно-связанной плазмы:

по редкоземельным металлам:

Скандий - 67,5%;

20 Иттрий - 65,3%;

Лантан - 63,8%;

по благородным металлам:

Золото - 83,5%;

Серебро - 81,5%.

25 Сравнение с результатами осуществления способа-прототипа результатов извлечения редкоземельных и благородных металлов во всех трех примерах осуществления предлагаемого способа с варьированием параметров в заявленных диапазонах их изменения явно подтверждает достижение технического результата изобретения, а именно существенного сравнительного повышения степени извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков.

#### Формула изобретения

1. Способ извлечения редкоземельных и благородных металлов из золошлаков, включающий подготовку золошлаков, смешение их с выщелачивающими растворами, накопление биомассы микроорганизмов рода *Acidithiobacillales*, бактериальное  
35 выщелачивание редкоземельных и благородных металлов, разделение полученной суспензии на осадок и осветленную жидкость и выделение из последней редкоземельных и благородных металлов, отличающийся тем, что перед выделением металлов в осветленную жидкость добавляют флотоконцентрат активного ила, используемого в течение от 1 до 600 минут после его получения, в объемном соотношении осветленная жидкость:флотоконцентрат активного ила соответственно 1:(0,1 - 1,5).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрируют с расходом воздуха от 0,1 до  $0,3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$ .

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что интенсивность перемешивания флотоконцентрата активного ила с осветленной жидкостью, оцениваемая скоростным  
45 градиентом, составляет от 50 до  $500 \text{ с}^{-1}$ .

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что флотоконцентрат активного ила получают путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической

очистки сточных вод, с расходом воздуха от 1 до 15% от расхода суспензии активного ила и размером пузырьков воздуха от 0,01 до 0,9 мм.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют флотоконцентрат активного ила, содержащий от 10 до 90% бактерий рода *Pseudomonas*.

5

10

15

20

25

30

35

40

45