

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242019 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436496**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.09 WUP 02/2023**

(51) MKP:

C22B 41/00 (2006.01)

C22B 13/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 3/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM.STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANDRZEJ PIOTROWICZ, Postękalice, PL
STANISŁAW PIETRZYK, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

Sposób odzyskiwania germanu i ołowiu z germanonośnych odpadów poprodukcyjnych

PL 242019 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania germanu i ołowiu z germanonośnych odpadów poprodukcyjnych pochodzących z przemysłu hutniczego, takich jak szlamy, szlikry, żużle itp.

Znany jest z chińskiego opisu patentowego CN102337391A proces odzyskiwania indu, germanu i innych metali, w tym srebra, ołowiu i cynku, z koncentratu indu. Sposób ten obejmuje pięć etapów: prażenie utleniające, kwaśne ługowanie, odzysk indu, odzysk germanu i odzysk cynku. Prażenie utleniające koncentratu indowego prowadzi się w temperaturze 500–600°C przez 5–7 godzin. W wyniku ługowania prażonki koncentratu indu kwasem siarkowym do roztworu przechodzą cynk, ind i german, a nierozpuszczalne ołów i srebro są odzyskiwane bezpośrednio z pozostałości po ługowaniu. Odzysk indu składa się z następujących etapów: redukcji za pomocą żelaza, ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz elektrolizy indu. German odzyskuje się poprzez regulację pH do 1,5–1,8 za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodu, następnie ekstrakcję za pomocą kwasu garbnikowego w celu przekształcenia germanu w zgar garbnikowo-germanowy, który poddaje się prażeniu i destylacji chlorku germanu(IV). Cynk odzyskuje się z filtratu po ekstrakcji germanu dodając do niego węglan sodu.

W chińskim opisie patentowym CN101186973A ujawniono metodę moką odzyskiwania germanu z materiału opadowego, będącym stopem chromowo-germanowym, pochodzącym z obróbki skrawaniem i zawierającym znaczne ilości materii organicznej. Układ wodorotlenek sodu-nadtlenek wodoru (NaOH-H₂O₂) stosuje się do obróbki chemicznej tego typu materiałów odpadowych: wodorotlenek sodu zmydla materię organiczną, a nadtlenek wodoru utlenia german. Metoda składa się z następujących etapów: (A) mielenie stopu chromowo-germanowego; (B) roztwarzanie stopu w roztworze H₂O₂-NaOH (stosunek objętościowy stop Cr-Ge: H₂O₂ o stężeniu 18–48% = 1:3–8, stosunek masowy stop Cr-Ge:NaOH = 1:0,5–3) przez 8–12 godzin; (C) odparowanie nadmiaru wody z roztworu; (D) ochłodzenie roztworu poługowniczego do temperatury pokojowej i ługowanie germanu za pomocą 10 M kwasu solnego; (E) destylacja chlorku germanu(IV) w temperaturze 80–100°C przez 3–5 godzin w układzie 7 płuczek-odbieralników, z czego dwa ostatnie zawierają 40% roztwór wodorotlenku sodu; (F) po doprowadzeniu do temperatury pokojowej dodaje się najpierw tlenek manganu(IV), a następnie 10,5 M kwas solny i prowadzi się destylację przez nie mniej niż 4 godziny do momentu, gdy stężenie kwasu germanowego w cieczy wyczerpanej wyniesie nie więcej niż 0,2 g/l.

Znany jest z opisu patentowego CN102181649B sposób odzyskiwania germanu z pozostałości pochodzących z ekstrakcji germanu, który stosowany jest dla materiałów, zawierających związki słabo rozpuszczalne w kwasie solnym, takie jak: GeO, GeS, GeS₂, Ge₂S₃ i GeO₂-SiO₂, którymi są popioły germanonośne. Najpierw pozostałość germanonośną odkwasza się przemywając przez 30–45 minut wodą o temperaturze 80–90°C, a następnie filtruje na gorąco. Następnie stałą pozostałość po filtracji ługuje się roztworem wodorotlenku sodu w proporcjach masowych: 100 części pozostałości: 3–20 części Na-OH:200–250 części wody w temperaturze 80–85°C przez 1–1,5 godziny, a potem zatęża się poprzez odparowanie roztworu do 40–45% objętości wody. Kolejnym etapem jest zakwaszenie zatężonego roztworu chlorkiem magnezu i kwasem solnym do pH 4. Z tak otrzymanego roztworu przeprowadza się destylację chlorku germanu(IV).

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu współodzyskiwania germanu i ołowiu z produktów pochodzenia hutniczego, tj. zgarów, szlikrów, żużli itp., który dodatkowo umożliwi separację germanu od ołowiu, a także od arsenu, jak również innych metali, takich jak indu, cyny, srebra.

Sposób odzyskiwania germanu i ołowiu z germanonośnych odpadów poprodukcyjnych według wynalazku, polegający na spiekaniu utleniającym odpadu oraz jego ługowaniu, charakteryzuje się tym, że otrzymany w temperaturze 600–850°C spiek poddaje się mieleniu, a następnie zasadowemu ługowaniu w temperaturze 30–80°C w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 10–60% zapewniającym stosunek fazy ciekłej do stałej wynoszącym 1–10 (ml/g) przez 15–120 minut. Uzyskany roztwór poddaje się dekantacji, a do roztworu poługowniczego o temperaturze 30–80°C dodaje się związki magnezu lub tlenek wapnia w ilości zapewniającej stosunek fazy stałej do ciekłej wynoszącej 3,5–120 (g·l⁻¹). Jako związki magnezu stosuje się chlorek, wodorotlenek, siarczan lub tlenek. Następnie wytrącony osad rozpuszcza się w kwasie solnym o stężeniu 5–10 M i poddaje destylacji otrzymując chlorek germanu(IV) oraz jako pozostałość stałą w postaci koncentratu chlorku ołowiu(II), który z kolei poddaje się cementacji za pomocą aluminium lub cynku przy zastosowaniu ultradźwiękowego mieszania przez 5–30 minut.

Główną zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość jednoczesnego odzysku germanu i ołowiu następującego w procesie destylacji, przy czym wcześniejsze etapy ciągu technologicznego mają na celu zatężenie produktów przejściowych w german i ołów, a także wylugowanie selektywne

germanu i ołowiu od pozostałych składników germanonośnych odpadów poprodukcyjnych. Ponadto sposób ten pozwala na odzysk ołowiu na drodze cementacji z zachlorowanego koncentratu ołowiu, uzyskanego w procesie destylacji roztworu.

Wynalazek jest przedstawiony w przykładach wykonania, w których przedstawiono skład germanonośnych odpadów oraz etapy i warunki odzyskiwania germanu i ołowiu.

Odpadem poprodukcyjnym z przemysłu metalurgicznego były szlikry germanowo-indowe, których skład ilościowy (w % masowych) i jakościowy przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Fe+Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Ag	In	Sn	Pb
2,8	7,8	10,0	0,27	10,0	3,5	0,7	4,5	31	29

Szlikry poddano w piecu oporowym utlenianiu (spiekaniu) w temperaturze 600–850°C przez 30–330 minut. Utlenianie przeprowadzono przy użyciu powietrza lub tlenu technicznego, co doprowadziło do sprowadzenia składników szlikrów do postaci tlenkowej.

Uzyski w temperaturach 600, 700, 800 i 850°C uzyskane w wyniku utleniania szlikrów germanowo-indowych powietrzem w zakresie czasu 30–330 minut przedstawiono w tabeli 2, natomiast tabela 3 przedstawia uzyski w przypadku utleniania szlikrów tlenem technicznym.

Tabela 2

uzysk (%)		czas trwania procesu (min)				
		30	90	150	270	330
temperatura (°C)	600	0,1	2,8	4,1	6,7	5,6
	700	7,8	13,3	13,6	20,3	18,3
	800	19,6	27,3	27,2	33,6	36,4
	850	23,0	21,3	24,6	35,3	35,7

Tabela 3

uzysk (%)		czas trwania procesu (min)				
		30	90	150	270	330
temperatura (°C)	600	1,4	2,5	10,9	13,7	15,7
	700	4,5	7,6	19,7	21,6	23,0
	800	15,5	18,5	34,9	35,2	38,4
	850	23,0	31,2	33,6	39,8	40,5

Podniesienie temperatury z 600 do 850°C znacznie zwiększa wartości uzysków, natomiast wpływ czasu utleniania na uzysk zmniejsza się znacznie wraz ze wzrostem temperatury. Czas procesu wynoszący około 330 minut jest wystarczający, by uzyskać wysoki uzysk.

Zmianę składu (w % masowych) utlenionych szlikrów po procesie utleniania powietrzem przez 330 minut przedstawiono w tabeli 4, a po procesie utleniania tlenem technicznym – w tabeli 5.

Tabela 4

		CuO	ZnO	GeO ₂	As ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	PbO
temperatura (°C)	600	3,7	13,4	18,3	2,0	6,0	21	32
	700	4,1	12,0	15,0	2,0	4,5	18	42
	800	5,4	10,0	12,6	2,0	4,5	18	44
	850	7,0	7,1	10,0	2,6	3,5	17	49

Tabela 5

		CuO	ZnO	GeO ₂	As ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	PbO
temperatura (°C)	600	3,9	13,3	18,4	2,1	6,1	21	32
	700	3,8	12,1	15,9	2,0	4,6	18	40
	800	5,9	8,6	11,5	2,2	3,9	18	47
	850	8,4	7,3	9,9	1,7	3,7	23	42

Utlenianie powoduje, że stężenie ołowiu, a także miedzi rośnie, tzn. zachodzi koncentracja ołowiu w postaci tlenków ołowiu. Natomiast stężenie cynku maleje, co jest związane z odparowywaniem tlenku cynku, a stężenie germanu pozostaje nadal wysokie w całym zakresie temperatury.

Następnie otrzymany w wyniku utleniania spiek poddano mieleniu w młynie pierścieniowo-walcowym przez 20 minut do uziarnienia 0,236–0,237 mm uzyskując spiek o składzie podanym w tabeli 6.

Tabela 6

Fe ₂ O ₃ +NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₃	Ag	In ₂ O ₃	SnO	PbO
2,0	8,0	6,2	0,08	8,6	2,7	1,2	2,8	20	48

Z kolei rozdrobniony spiek poddano reakcji ługowania z zastosowaniem 50% roztworu wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C przez 60 minut przy obrotach mieszadła wynoszącym 500 rpm (ilość obrotów na min). Ługowanie zasadowe rozтворя german, ołów i arsen ze spieku germanowo-indowego bez rozтворяnia innych składników, w tym indu.

Tabele 7, 8, 9, 10 i 11 przedstawiają wartości wydajności wylugowania germanu, ołowiu oraz arsenu w zależności od różnych parametrów technologicznych.

Tabela 7

		rodzaj materiału	
		utlenione szlikry	szlikry germanowo- indowe
wydajność [%]	Ge	71,5	77,4
	Pb	92,5	0
	As	100	70,0

Tabela 8

		l/s (ml/g)*						
		1	2	3	4	5	8	10
wydajność [%]	Ge	53,8	61,7	67,9	71,5	70,8	74,1	73,8
	Pb	64,5	83,5	90,2	92,5	91,7	92,1	92,8
	As	95,6	98,6	99,4	100	98,8	100	98,9

* l/s – stosunek fazy ciekłej do fazy stałej

Tabela 9

		stężenie wodorotlenku sodu (%)			
		10	30	50	60
		wydajność [%]	Ge	19,7	62,8
Pb	39,7		83,9	92,5	93,0
As	84,3		99,2	100	99,9

Tabela 10

		czas trwania procesu (min)				
		15	30	60	90	120
wydajność [%]	Ge	60,0	67,2	71,5	71,7	71,3
	Pb	86,3	87,7	92,5	91,2	90,6
	As	95,8	99,1	100	99,4	100

Tabela 11

		temperatura (°C)			
		30	40	60	80
wydajność [%]	Ge	47,5	54,8	63,2	71,5
	Pb	74,6	80,0	84,9	92,5
	As	91,2	96,4	98,5	100

Badania doświadczalne, których wyniki przedstawiono w tabelach 7–11, potwierdzają, że najkorzystniejsze wyniki wydajności wylugowania germanu i ołowiu otrzymano dla utlenionych szlikrów, dla parametru l/s wynoszącego 4, przy zastosowaniu 50% roztworu NaOH, dla procesu trwającego 60 minut w temperaturze 80°C.

Następnie do zasadowego roztworu poługowniczego otrzymanego w wyniku ługowania rozdrobnionego spieku germanowo-indowego w warunkach podanych powyżej dodano związki magnezu lub tlenek wapnia, co doprowadziło do wytrącenia precypitatu (osadu) germanowo-ołowiowego, przy czym jako związek magnezu stosowano tlenek, wodorotlenek, chlorek lub siarczan.

Tabele 12, 13, 14, 15 i 16 przedstawiają wpływ parametru s/l (stosunek użytej fazy stałej w stosunku do objętości roztworu) na wydajność wytrącania germanu, ołowiu oraz arsenu w zależności od zastosowania środka strącającego.

Tabela 12

		s/l (g·l ⁻¹)			
		6,4	45	90	120
wydajność [%]	Ge	15,5	13,7	9,2	16,9
	Pb	68,0	73,7	77,1	76,7
	As	0	0	0	0

Powyższa tabela obrazuje wpływ parametru s/l na wytrącanie germanu, ołowiu i arsenu za pomocą tlenku wapnia w temperaturze 80°C przez 5 minut.

Tabela 13

		s/l (g·l ⁻¹)				
		3,5	17,3	34,6	69,1	103,7
wydajność [%]	Ge	16,2	14,8	23,1	30,9	45,9
	Pb	76,4	78,5	80,6	78,5	75,6
	As	0	0	0	0	0

Powyższa tabela obrazuje wpływ parametru s/l na wytrącanie germanu, ołowiu i arsenu za pomocą tlenku magnezu w temperaturze 80°C przez 15 minut.

Tabela 14

		s/l (g·l ⁻¹)				
		10	25	50	100	120
wydajność [%]	Ge	23,9	18,2	28,3	26,4	47,4
	Pb	0	0	0	0	5,7
	As	0	0	0	0	0

Powyższa tabela obrazuje wpływ parametru s/l na wytrącanie germanu, ołowiu i arsenu za pomocą wodorotlenku magnezu w temperaturze 80°C przez 5 minut.

Tabela 15

		s/l ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)					
		5	10	25	50	100	120
wydajność [%]	Ge	86,9	95,2	94,0	99,1	99,9	99,9
	Pb	99,5	100	99,9	99,8	100,0	100,0
	As	96,7	98,6	98,5	96,9	98,0	99,2

Powyższa tabela obrazuje wpływ parametru s/l na wytrącanie germanu, ołowiu i arsenu za pomocą chlorku magnezu w temperaturze 80°C przez 5 minut.

Tabela 16

		s/l ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)					
		5	10	25	50	100	120
wydajność [%]	Ge	31,0	29,0	43,2	72,7	98,5	99,1
	Pb	59,5	61,8	72,1	89,2	99,6	99,9
	As	0	0	0	0	75,9	86,7

Powyższa tabela obrazuje wpływ parametru s/l na wytrącanie germanu, ołowiu i arsenu za pomocą siarczynu magnezu w temperaturze 80°C przez 5 minut.

Badania doświadczalne, których wyniki przedstawiono w tabelach 12–16, potwierdzają, że bardzo dobrym środkiem strącającym german i ołów jest siarczan i chlorek magnezu przy wartości s/l wynoszącym co najmniej 50.

Następnie precypitat germanowo-ołowiowy rozpuszczono w kwasie solnym, po czym roztwór ogrzewano i prowadzono destylację chlorku germanu(IV) zbierając jego krople w odbieralniku zestawu do destylacji. W tym celu 50 g precypitatu (osadu) germanowo-ołowiowego, zawierającego masowo: MgO w ilości 2,6%, GeO_2 w ilości 9,8%, As_2O_3 w ilości 6,7%, PbO w ilości 75,0%, reszta inne związki, umieszczono w kolbie i wiano 500 ml kwasu solnego HCl, po czym kolbę podłączono do zestawu do destylacji prostej i roztwór poddano ogrzewaniu na płaszczu grzejnym do uzyskania temperatury 104°C oparów w nasadce destylacyjnej. W momencie pojawienia się piany w kolbie ogrzewanie wyłączono i kontynuowano destylację do chwili ochłodzenia się kolby. Zawartość kolby przepłukano wodą, przesączono, a z roztworu wykrystalizowano kryształy chlorku ołowiu(II). W wyniku destylacji nastąpiła separacja fizykochemiczna germanu od ołowiu i arsenu. Stała pozostałość z destylacji składała się głównie z chlorku ołowiu(II), a także z pewnej ilości związanego arsenu. Tabela 17 przedstawia dane techniczne procesu destylacji, tabela 18 – skład chemiczny (w % masowych) stałej pozostałości z procesu destylacji, a tabela 19 – wydajności destylacji germanu i arsenu.

Tabela 17

stężenie kwasu (M)	objętość kwasu (ml)	masa precipitatu (g)	czas trwania procesu (h:min:s)	masa stałej pozostałości (g)
5	500	50	01:39:43	41,304
7			01:49:17	32,034
10			01:50:58	36,078

Tabela 18

stężenie kwasu solnego (M)	Cl	GeO ₂	As ₂ O ₃	PbO	inne (głównie SiO ₂)
5	11,6	0,27	4,19	77,4	6,5
7	5,6	0,18	9,98	70,4	13,8
10	6,8	0,09	9,10	76,5	7,5

Tabela 19

		stężenie kwasu solnego (M)		
		5	7	10
wydajność [%]	Ge	97,9	98,1	99,2
	As	52,5	49,7	53,2

Kolejny etap sposobu polega na poddaniu cementacji ołowiu z jego koncentratu, którym jest stała pozostałość z procesu destylacji, przy pomocy metalu w postaci blaszek cynkowych lub aluminiowych o czystości technicznej. Koncentrat ołowiu zawierający głównie PbCl₂ rozpuszczono w wodzie w stosunku: 1 część koncentratu ołowiu/10 części wody (g/ml) i roztwór w temperaturze 35°C poddano mieszaniu przez 5–30 minut. Mieszanie wywoływane było przez generator ultradźwięków o mocy 540 W i częstotliwości 30 kHz. W wyniku procesu otrzymano cementat składający się głównie z metalicznego ołowiu w ilości 83–89% masowych, arsenu w ilości 5–11% masowych, resztę stanowiły: miedź, cyna i metale cementujące.

Tabela 20 przedstawia wyniki wydajności cementacji w zależności od metalu cementującego oraz czasu jej trwania, a tabela 21 – skład wycementowanego ołowiu.

Tabela 20

		metal cementujący					
		aluminium			cynk		
		czas trwania (min)					
		5	15	30	5	15	30
wydajność [%]	Pb	85,2	97,2	99,2	90,3	95,6	97,8
	As	100	100	100	100	100	100
	Cu	88,5	98,3	97,0	75,9	93,7	95,1

Tabela 21

		metal cementujący					
		aluminium			cynk		
		czas trwania (min)					
		5	15	30	5	15	30
skład cementatu [% mas.]	Pb	84,8	82,9	88,8	87,2	87,3	86,6
	As	9,90	10,68	5,45	6,32	5,68	5,75
	Cu	1,55	1,55	0,91	0,58	0,94	0,88
	Zn	0,151	0,169	0,116	0,162	0,639	1,377
	Sn	1,76	1,92	1,74	1,06	1,00	0,97
	Al	1,0	1,6	2,0	nd.		
	Cl	nd.			3,7	3,6	3,4
	inne (głównie Fe i Ni)	0,839	1,181	0,984	4,678	4,441	4,423

Zarówno użycie aluminium jak i cynku jako metali cementujących przyczyniło się do osiągnięcia wysokich wydajności cementacji ołowiu, sięgających niemal 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania germanu i ołowiu z germanonośnych odpadów poprodukcyjnych polegający na spiekaniu utleniającym odpadu oraz jego ługowaniu, **znamienny tym**, że otrzymany w temperaturze 600–850°C spiek poddaje się mieleniu, a następnie zasadowemu ługowaniu w temperaturze 30–80°C w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 10–60% zapewniającym stosunek fazy ciekłej do stałej wynoszącym 1–10 (ml/g) przez 15–120 minut, po czym uzyskany roztwór poddaje się dekantacji, a do roztworu poługowniczego o temperaturze 30–80°C dodaje się związki magnezu lub tlenek wapnia w ilości zapewniającej stosunek fazy stałej do ciekłej wynoszącej 3,5–120,0 (g·l⁻¹), a następnie wytrącony osad rozpuszcza się w kwasie

solnym o stężeniu 5–10 M i poddaje destylacji otrzymując chlorek germanu(IV) oraz jako pozostałość stałą koncentrat chlorku ołowiu(II), który z kolei poddaje się cementacji za pomocą aluminium lub cynku przy zastosowaniu ultradźwiękowego mieszania przez 5–30 minut.

2. Sposób odzyskiwania germanu i ołowiu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki magnezu stosuje się chlorek, wodorotlenek, siarczan lub tlenek.