

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 64218 B1

7(51) C 22 B 3/18, 23/00

B 03 C 1/10



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

- (21) Регистров № 103975
(22) Заявено на 09.12.1999
(24) Начало на действие
на патента от: 20.06.1997

Приоритетни данни

(31) (32) (33)

- (41) Публикувана заявка в
бюлетин № 8 на 31.08.2000
(45) Отпечатано на 31.05.2004
(46) Публикувано в бюлетин № 5
на 31.05.2004
(56) Информационни източници:
US 5364451

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
UNIVERSITY OF MARYLAND COLLEGE PARK,
COLLEGE PARK, OFFICE OF TECHNOLOGY
LIAISON, 4312 KNOX ROAD, MARYLAND (US);
THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD,
SHEFFIELD, SOUTH YORKSHIRE,
WESTERN BANK (GB)

(72) Изобретател(и):
Rufus L. Chaney
Beltsville
Jay S. Angle
Ellicott City, Maryland (US);
Alan J. M. Baker
Sheffield, South Yorkshire, Dore (GB);
Yin-Ming Li
Potomac, Maryland (US)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Тодор Николов Стоянов, 9000 Варна,
ул. "Радко Димитриев" 7, ет. 5, офис 3

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/US1997/009806, 20.06.97

(87) № и дата на PCT публикация:
WO1998/059080, 30.12.98

(54) МЕТОД ЗА ФИТОИЗВЛИЧАНЕ НА НИКЕЛ И КОБАЛТ ОТ ПОЧВАТА

(57) Изобретението се отнася до извличане на никел, кобалт и на метали от подгрупата на платината и паладия чрез растения от рода Brassicaceae, по-специално Alyssum видове, отглеждани в почва, съдържаща посочените метали. В почвата се създават подходящи условия чрез поддържане на ниска стойност на рН и ниска концентрация на калций и чрез добавяне на амониев торове и хелатни агенти към нея. Акумулирането на никел е около 2,5% и повече в надземните растителни тъкани, с което се създава възможност за извличане на метала чрез обработката на растителния материал, който се изсушава и изгаря, за да се окислят и изпарят органичните материали и да се извлече натрупаният в тях метал, в концентрация 10-20 пъти по-висока от тази в почвата, при това във вид, който може да бъде използван при конвенционалното рафиниране или топене на никел.

3 претенции

BG 64218 B1

(54) МЕТОД ЗА ФИТОИЗВЛИЧАНЕ НА НИКЕЛ И КОБАЛТ ОТ ПОЧВАТА

Област на техниката

Изобретението се отнася до метод за извличане от почвата на никел и кобалт, включително метали от групата на платината и паладия, посредством култивирането ѝ с хиперакумулиращи растения, при които посочените метали се концентрират в надземните части на растенията и които могат да бъдат събрани, изсушени и изгорени, с цел извличане на метала (метално фитоизвличане).

Предшестващо състояние на техниката

Известно е, че някои видове почви и геоложки материали, включително серпентинит, латеритен серпентинит, ултрамафит и метеоритни почви могат да бъдат богати на никел или кобалт и представляват находища за добиване на тези метали. Стойността на конвенционалното добиване на тези метали все още е твърде висока, а количеството на металите, което трябва да присъства в тези геоложки материали, за да се приложи успешно настоящата технология, е много по-високо, отколкото в повечето серпентинити, латеритни серпентинити, ултрамафити и метеоритни почви.

Патент US 5 364 451, Raskin et al., се отнася до метод за извличане на метали от почви, богати на тях, посредством отглеждане на генетично видоизменени растения от семейството на Brassicaceae в тези почви, като по този начин се пречистват замърсени почви на по-ниска цена. Подходящите родители за мутантите, които представляват предмет на патент US 5 364 451, включват *B. juncea*. Като цяло патентът описва много широк диапазон от метали, които могат да бъдат извлечени, но конкретните примери на изобретението се отнасят до извличане на хром и олово. Цялостното описание на този патент е включено в настоящия патент посредством реферат.

Преглед на примерите в този реферат и на приложението на предложената технология, разкрива непрекъснато изникващи проблеми при пречистването на богатата на метали почва и извличането на метали от нея. В частност примерите разглеждат изкуствено култивиране в пясъчна среда с периодично хранване с фосфат, позволяващо на растенията да се раз-

виват без рязко намаляване на добива и без силна оловна токсичност. Освен това, патентът се базира на генетични мутации, които се постигат посредством случайна "мутагенеза", т.е. създаване на мутанти или потенциални мутанти от един начален родител чрез непрекъснато прилагане на мутаген и заедно с това селекция и подбор на поколенията до получаване на приемливи хиперакумулатори. Както се очаква, патент US 5 364 451 предлага известна възможност директно да се осъществи пречистване на почвата посредством отглеждане или култивиране на растения. Допълнително патентът предлага сравнително малка реална възможност за извличане на самия метал, по-скоро ограничавайки се само в посочване на факта, че при някои условия (не са посочени) металът може да бъде извлечен.

Един от най-широко разпространените и технологически важни метали е никелът. Никелът е естествен компонент на всички почви, като в най-големи концентрации се среща в серпентинита, латеритния серпентинит, ултрамафита и метеоритните почви. Кобалтът, който има химически и геоложки характеристики, много близки до тези на никела, може също да бъде открит в тези почви и представлява друг ценен метал. Други метали, които са също предмет на фитоизвличането, в рамките на изобретението, включват металите от групата на платината и паладия, включително паладий, родий, рутений, платина, иридий, осмий и рений, които обикновено се появяват заедно с никела и кобалта. Култивирането на растения, които са хиперакумулатори на тези метали, в богати на метали почви или с други думи "фитоизвличането" е една много желана алтернатива за извличане на метали от почвата. Обикновено обаче методите за култивация без подходяща подготовка на почвата и без адекватно поддържане на дадени условия в нея не водят до необходимото хиперакумулиране на метали в растенията, достатъчно, за да направи добиването на метали от растения икономически целесъобразно и атрактивно. Освен това, някои специфични методи за извличане на метали все още не са разработени. Съответно, като цел за специалистите в тази сфера остава създаването на сигурна система за фитоизвличане в почви, богати на никел, кобалт и другите посочени метали, което би довело до извличането им в икономически приемливи количества.

Техническа същност на изобретението

Голямо разнообразие на растения може да се получи от семейството на Brassicaceae посредством селекция, като изобретателите са идентифицирали растения от вида на Alyssum, които могат да бъдат хиперакумулатори на никел, а също така акумулират значителни количества кобалт. По принцип, растенията хиперакумулатори акумулират над 1000 mg Ni или Co за kg сухо тегло на растението в почвата, където те се развиват. Тъй като кобалтът в изброените почви е в количество около 3 до 10% от количеството на никела, то никелът е доминиращият токсичен метал, който поражда еволюционна селекция на растенията хиперакумулатори на Ni, така че кобалтът се акумулира в икономически целесъобразни количества, а хиперакумулирането на никел е основния икономически ефект от технологията на фитоизвличането. Експерименталните данни сочат, че представителите на селекцията *Odontarrhena* от вида на Alyssum се явяват кандидати за хиперакумулатори на никел. Растението може също да концентрира в надземната си растителна тъкан метали от семейството на платината и паладия, включително Pd, Ru, Rh, Pt, Ir, Os и Re, в значителни количества. Практически е установено акумулиране на никел в растителната тъкан повече от 2,5%.

Изброените по-горе метали се акумулират в биомасата посредством отглеждане на Alyssum видове, хиперакумулиращи никел. За около 48 групи от селекцията *Odontarrhena* от класа Alyssum е известно, че са хиперакумулатори на никел. Те включват следните вече оценени видове: *A. murale* и *A. pintodasilvae* (*A. serpyllifolium* ssp.), *A. malacitanum*, *A. lesbiacum*, *A. fallacinum*. Други видове, хиперакумулиращи никел, които могат също да се използват са: *A. argenteum*, *A. bertolonii*, *A. tenium*, *A. heldreichii*. Около 250 други растителни групи са демонстрирали способност да хиперакумулират никел, но много от тях акумулират под 10,0 mg Ni/kg сухо тегло, а също така повечето от тях са от тропически произход.

Посочените класове метали могат да бъдат акумулирани чрез отглеждане на Alyssum в почва, богата на никел при специални почвени условия. Те включват: 1) понижаване на pH на почвата, което от своя страна повишава наличността на никел в растенията; 2) под-

- държане на ниско количество Ca или понижаване на количеството му в почвата чрез извличането му с подходящото й третиране и използване на богати на Mg почвени добавки с ниско съдържание на Ca; 3) използване на азотни торове, съдържащи амониев йони или генериращи амониев йони, с цел подобряване развитието на растенията и повишаване хиперакумулацията на никел, благодарение на ризосферното подкиселяване; 4) прилагане на хелатни агенти към почвата за подобряване поемането на никел от корените на хиперакумулиращите Alyssum видове. Примерите на подходящи хелатни агенти включват нитрилотриоцетна киселина (NTA). Други хелатни агенти, най-често свързващи се с повишаване подвижността на метала за подобряване поемането му от растението, включват: етилендиаминтетраоцетна киселина и етилен гликол-ди-(β-аминоетилетер)-N,N-тетраоцетна киселина. Правилното управление на тези четири почвени фактора подобрява хиперакумулацията на никел в Alyssum до концентрация повече от 2,5% в надземните части на растението и по-специално в листата и стеблата, което до голяма степен улеснява култивирането и извличането на метала. Този начин е за предпочитане пред концентриране на метал в корените, както това е посочено в патент US 5 364 451, което би могло да е полезно, когато целта е пречистване на почвата, но не предлага удобства при фитоизвличането.

Примери за изпълнение на изобретението

- Изобретателите са селектирали голямо количество от зародишна плазма на диви видове, за да идентифицират хиперакумулиращи растения. В частност, растенията от семейството на Brassicaceae, по-специално естествено развиващите се растения, за разлика от тези с индуцирани мутации, както е посочено в патент US 5 364 451, проявяват качества на акумулатори на никел и кобалт. В самото семейство обаче и дори в самите видове се откриват големи различия в степента на акумулиране на метали. Alyssum видовете, които са предпочитани за използване в настоящото изобретение, концентрират и хиперакумулират никел, като показват подобрени показатели на поемане на кобалт и могат да бъдат много полезни при акумулиране на други метали. Тези видове предпочитат тези метали, а и имат висока устойчивост спрямо тяхната токсичност.

Това се дължи на еволюцията, която позволява на растението да се възползва от съществуващото екологично убежище. Това е в контраст с поведението на един друг член на семейството Brassicaceae, *Thlaspi caerulescens*, който акумулира много големи количества цинк и кадмий. Докато *Alyssum* показва способност за висока скорост на извличане на ниски концентрации на никел и кобалт, то други видове като *Thlaspi* в действителност се отглеждат добре в почви с по-големи концентрации на цинк и кадмий. Така, ако *Alyssum* акумулира никел и кобалт в един определен обхват от концентрации, то *Thlaspi* хиперакумулира много големи количества цинк и кадмий, а някои сортове акумулират и никел и кобалт. По този начин, заявителите, които не се осланят на непредсказуемия процес на мутагенезата, селекционирайки широка гама от зародишна плазма на диви видове, са установили, че някои *Alyssum* видове, включително *A. murale*, *A. pintodasilvae* (*A. serpyllifolium* ssp.), *A. malacitanum*, *A. lesbiacum*, *A. tenium* и *A. fallacinum* са подходящи хиперакумулатори на никел и полезни за подобреното извличане на кобалт. Същите растения могат също да акумулират Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Os и Re. Тези метали от групата на платината и паладия се акумулират в много ниски концентрации, но тяхната висока цена за единица тегло прави фитоизвличането им икономически изгодно.

Управление на условията в почвата

За да се подобри извличането и натрупването на никел и кобалт в надземните тъкани на растенията от *Alyssum*, почвата, в която те се отглеждат, би трябвало да е специално обработена, така, че да се осигурят четири различни фактора.

Те включват рН на почвата, ниски концентрации на калций, препоръчително използване на торове, съдържащи или генериращи амониев йон пред другите азотни торове и обработка с хелатни агенти. Всеки един от тези фактори се разглежда както следва.

рН на почвата

Поддържането на предпочитани обхвати за стойностите на рН на почвата е широко разпространено в селското стопанство, поради много причини. Обикновено рН на почвата се променя или модифицира по такъв начин, че

да се поддържат стойности в почти неутралния обхват от рН около 6,0-7,5. По този начин, почвата в близост до варовиков фундамент или друга постройка, може да бъде третирана с подкисляващи почвени добавки, за да се повиши нейното рН. Намаленото рН има способността да повишава наличността на никел и кобалт в растенията. Намаленото рН има способността също да повишава разтворимостта, а оттам и да оптимизира освобождаването на тези метали, за да бъдат абсорбирани от корените и преминаването им към надземните тъкани на растението. Почвеното рН може да бъде контролирано по един от множеството вече установени методи, а те не представляват предмет на настоящото изобретение. Най-добре е ниските стойности на рН на почвата да бъдат поддържани чрез прибавянето на сярна и използването на амониев азотни торове. *Alyssum* видовете, а също и всеки растителен вид, се развиват най-добре, ако им се осигурят оптимални рН условия. Следователно, рН не бива да бъде редуцирано до степен, при която съществено да се добави или да се попречи на растежа на растението. Оптималният обхват на рН при фитоизвличането, когато се използва *Alyssum*, е 4,5-6,2, а препоръчителните стойности са рН 5,2-6,2. След като се извлекат от почвата значителни количества никел и кобалт чрез фитоизвличане, към почвата може да се добави варовик, за да се повиши рН до нива, необходими за отглеждане на традиционни селскостопански култури.

Ниски концентрации на калций

Alyssum видовете, които хиперакумулират никел и кобалт, са отгледани в богати на никел почви ултрамафит и серпентинит, които всъщност имат ниски количества почвен калций. Наличието на големи концентрации калций в почвата може да попречи на хиперакумулацията на никел/кобалт от *Alyssum* видовете. Допустимите концентрации на калций в почвата могат да варират в границите от пълната им липса до такава стойност, при която променящият се калций в почвата да е винаги по-малко от 20% от променящия се магнезий в почвата. Тъй като по-високи стойности на калция в почвата от горепосочените биха възпрепятствали растежа на *Alyssum*, то това би понижало хиперакумулацията на никел/

кобалт, а така би провалило целта на настоящото изобретение. Концентрациите на калций могат да бъдат редуцирани по някой от множеството известни методи за това. Предпочитаният от нас метод включва подкиселяване на почвата със сяра, сярна киселина или други добавки и излужване, последвано от третиране с почвени добавки с ниско съдържание на калций. Какъвто и метод да е избран за намаляване на калциевата концентрация в почвата, той трябва да бъде избран в съответствие с целта на почвеното фитоизвличане.

Добавяне на амониев тор

Най-общо, високите концентрации на метали са токсични за растенията и възпрепятстват техния растеж. Независимо, че Alyssum е развил способността да хиперакумулира никел/кобалт в надземните си растителни тъкани, способността на торовете да подпомагат растежа и особено в замърсени почви, е важен елемент за постигане на съществена хиперакумуляция. Използването на високоамониеви азотни торове се оценява като важен фактор. Използването на амониеви торове е добре известно и могат да бъдат достигнати добри резултати за изобретението и научните протоколи на емпирична база, дори от средни специалисти в тази област.

Добавяне на хелатни агенти

Металните хелати са широко използвани в селското стопанство и естествено се срещат в живите клетки. Добавянето на хелатни агенти, като например: нитрилотриоцетна киселина (NTA) или някой от многобройната група на аминокиселините, известни на специалистите в тази област като хелатни агенти, към почвата за процеса на фитоизвличане на никел/кобалт и металите от групата на платиновата и паладия, подобрява движението на металите в почвата към повърхността на корените, за да бъдат поети и транспортирани към надземните растителни тъкани. Всеки от широката гама известни хелатни агенти на пазара може да бъде използван. Предпочитан хелатен агент е нитрилотриоцетна киселина (NTA) или етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA). Обикновено, хелатните агенти трябва да се добавят в количества от около 5 до 100 kg/ha след засаждане на растенията. Когато се използват торове, тогава оптималното

количество добавки от хелатни агенти трябва да бъде определено на емпирична база. Хелатни съединения, които включват никел, в присъствието на големи количества желязо, магнезий и калций в почвата, селективно увеличават поемането на никел от хиперакумулиращите растения.

Извличане на металите

Както бе отбелязано, основната цел на настоящото изобретение е извличането на метала, натрупан от хиперакумулиращото растение. В патент US 5 364 451 са посочени растения, които акумулират металите в корените си. Извличането на металите от корените на растенията може да представлява съществен проблем от механична гледна точка, включвайки изваждането на самия корен и извличане на метала от неговата тъкан. Посредством отглеждане на селектирани Alyssum генотипове, както това бе разгледано в настоящото изобретение, се постига транспортиране на много голяма част от количеството никел/кобалт, абсорбирано от корените, към надземните тъкани, като стебла, листа, цветове и други листни и стеблени тъкани. Тази основна характеристика улеснява до голяма степен извличането на метала, извлечен от почвата. Alyssum видовете могат да бъдат прибрани по конвенционалния метод, като се отрязва растението на нивото на почвата. Събраните по този начин растения се оставят да изсъхнат по същия метод, по който се изсушава люцерната, т.е. така, че да се отстрани повечето от водата в растителните тъкани. След изсушаването, растителният материал се събира от полето с обичайната селскостопанска практика на окосяване, след което се изгаря и се редуцира до пепел със или без отделяне на енергия. Този органичен материал може, по-нататък, да бъде третиран чрез налягане и синтероване или по методите на стопяването, които позволяват на металите в пепелта или на благородните метали да бъдат извлечени по конвенционалните методи за рафиниране на метали, като киселинно стопяване и отлагане на метала по електрохимичен път. При получени концентрации на метала от порядъка на 2,5 до 5% в надземните растителни тъкани, добиването на метали по този начин става икономически изгодно, като така изпълнява и основната задача на изобретението. Конвенционалните температури на сто-

пяване (накаляване) и синтероване от около 500-1500°F са достатъчни, за да изгори органичният материал в изсушената растителна биомаса, при което се получава остатък от акумулирания метал с известно количество примеси, за които е известно, че се появяват при рафинирането на метали. Счита се, че другите компоненти на пепелта ще бъдат в по-малко количество, отколкото при конвенционално добиваните концентрации на благородни метали.

Патентни претенции

1. Метод за фитоизвличане на никел от почвата, характеризиращ се с това, че се отглеждат растения от семейството на Alyssum в почва, съдържаща никел, при условия, необходими, за да се стимулира Alyssum да акумулира никел от почвата в надземните си тъкани,

прибиране на споменатия Alyssum като биомаса, след акумулирането на никела от почвата и извличане на никела от споменатата биомаса.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че създадените в почвата подходящи условия са: контролиране на рН на почвата в границите от 4,5 до 6,2, поддържане на променящата се концентрация на калций на ниво, по-ниско от 20% от нивото на променящите се концентрации на магнезий, добавяне на торове, съдържащи амониев йон, а също и на хелатни агенти.

3. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че споменатият метал се извлича чрез изсушаване и изгаряне на посочената растителна биомаса, за да се окислят и изпарят наличните органични материали.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Л. Цингилева

Редактор: Р. Николова

Пор. № 42252

Тираж: 40 MB