

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ БЕДНЫХ РАСТВОРОВ АНИОНИТОМ АН-31

Исследовано влияние природы и концентрации минерального фона водных растворов на равновесные характеристики сорбции германия анионитом АН-31. Установлены рабочие области рН сорбента при извлечении ионов германия из хлоридных и сульфатных сред. Построены изотермы сорбции германия из минерализованных растворов различной ионной силы. Проведен анализ кривых распределения ионов германия с выявлением, в том числе, коэффициентов селективности и зарядов сорбируемых ионов. Предложен лиотропный ряд конкурирующих ионов.

Ключевые слова: равновесие сорбции, анионит, германий, минерализация, равновесные параметры сорбции, коэффициент распределения, коэффициент селективности, лиотропный ряд.

Как известно, в основе любой технологической схемы извлечения химических элементов из разного рода сырья лежит химизм превращения извлекаемых элементов. Изучение особенностей протекания химических реакций в данных условиях, а также исследование механизмов основных технологических процессов поможет правильно рассчитать необходимые параметры аппаратов и определить оптимальный режим их работы. Как правило, подобные исследования ведутся на модельных системах, приближенных по составу и условиям контакта к промышленным.

В частности, актуальной представляется проблема исследования особенностей сорбции германия из обедненных по извлекаемому элементу растворов, приближенных по природе и степени минерализации к промышленным. Примером подобных систем могут служить растворы гидрометаллургической переработки печных возгонов медеперерабатывающих заводов. Так, например, в схеме попутного сорбционного извлечения германия на медеперерабатывающем предприятии Оренбургской области «Медногорский медно-серный комбинат» в качестве основного способа гидрометаллургической переработки печных возгонов долгое время применяли метод сернокислотного выщелачивания с получением растворов, содержащих от 8 до 90 мг/л германия в пересчете на элемент [1]. К настоящему времени известен также альтернативный способ окислительного (гипохлоритного) выщелачивания тонких пылей с получением растворов, содержащих до 100 мг/л германия [2]. Таким образом, на стадию сорбции в широко применяемой заводской схе-

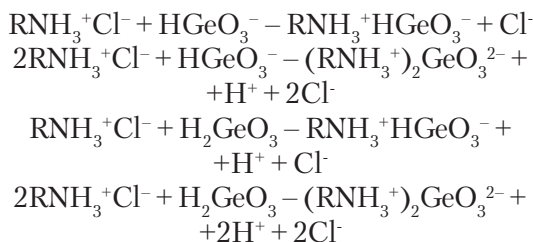
ме попутного извлечения германия поступают растворы, обедненные по целевому компоненту, с высокой ионной силой, обусловленной присутствием сульфат- и хлорид-ионов, содержание которых варьируется в пределах от 0,1 до 3–5 моль/л. Представляется очевидным сильное влияние фонового электролита на процесс сорбции германия слабо- и среднеосновными анионитами, хотя подробных исследований в этой области по данным литературных источников не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния природы и степени минерализации на равновесие сорбции ионов германия среднеосновным анионитом АН-31 из водных, обедненных по извлекаемому элементу растворов. Целью исследования явилось выявление общих закономерностей сорбции ионов германия в среде различных фоновых электролитов при различной же степени минерализации раствора, влияния природы минерализации на состав извлекаемых ионов германия, а также построение лиотропного ряда конкурирующих ионов.

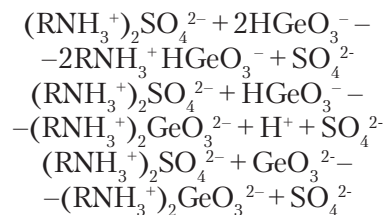
Поскольку любой сорбент характеризуется собственной рабочей областью рН, в пределах которой наблюдается наиболее эффективное извлечение целевого иона [3], представлялось интересным определить влияние природы фонового электролита на данную характеристику анионита АН-31. Исследование проводилось на модельных хлоридных и сульфатных растворах германия, содержащих 1,3776 ммоль/л GeO_2 на фоне растворенных солей NaCl и Na_2SO_4 в концентрациях, необходимых для создания ионной силы раствора 1 и 5 моль/л. Эксперимент проводился в статических условиях при фа-

зовом соотношении т:ж = 1:1000 с постоянным контролем и поддержанием заданного рН раствора. Время контакта ионита с раствором составляло не менее 5 суток. По результатам определения остаточной концентраций германия в равновесных растворах были рассчитаны значения степени извлечения германия (R,%) и построены зависимости от рН растворов с различным минеральным фоном (рисунок 1).

Как видно из представленных графических зависимостей, рабочие области рН анионита в процессе сорбции германия меняются с изменением природы минерализации. Так, сорбция германия из хлоридных растворов различной ионной силы протекает с достаточной эффективностью в диапазоне значений рН от 4 до 8. При этом в процессе сорбции наблюдается подкисление равновесного раствора. Рабочий диапазон рН анионита при извлечении германия из сульфатных сред смещается на 2 единицы в щелочную область и составляет от 6 до 10. На основании уже этого наблюдения, принимая во внимание диаграмму распределения продуктов диссоциации метагерманиевой кислоты (рисунок 2) [4], образующейся при растворении в воде двуокиси германия, можно констатировать влияние природы минерализации на состав извлекаемых форм. Очевидно, что в хлоридных средах германий извлекается анионитом в виде ионов HGeO_3^- или молекул H_2GeO_3 с последующей ионизацией в твердой фазе. При этом взаимодействие с функциональными аминогруппами сорбента может осуществляться по следующим механизмам:



В сульфатных же средах происходит извлечение анионных форм HGeO_3^- и GeO_3^{2-} , что может быть описано следующими уравнениями реакций:



Таким образом, учитывая общие закономерности сорбционных процессов на ионообменных смолах, а также высокую степень извлечения германия анионитом АН-31 вне зависимости от концентрации фонового электролита, можно составить следующий лиотропный ряд: $\text{GeO}_3^{2-} > \text{HGeO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{GeO}_3 > \text{Cl}^-$. Избирательность сорбции ионов германия в присутствии хлоридов и сульфатов подтверждается также изотермами сорбции, приведенными на рисунках 3 и 4. Кривые равновесного распределения германия в системе ионит – германий содержащий солевой раствор были сняты в статических условиях при рН среды от 5,5 до 6. Выбранная область рН соответствует наиболее полному извлечению германия анионитом АН-31 как в хлоридных, так и в сульфатных растворах.

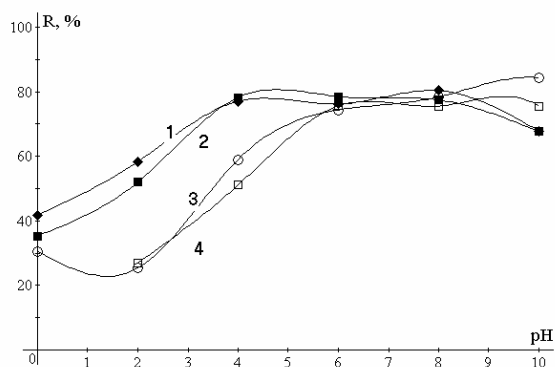


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения германия анионитом АН-31 от рН хлоридных и сульфатных растворов различной ионной силы ($c(\text{Ge}) = 1,3776$ ммоль/л): 1 – $c(\text{Cl}^-) = 1$ моль/л, $I = 1$; 2 – $c(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л, $I = 5$; 3 – $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,3333$ моль/л, $I = 1$; 4 – $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,6666$ моль/л, $I = 5$

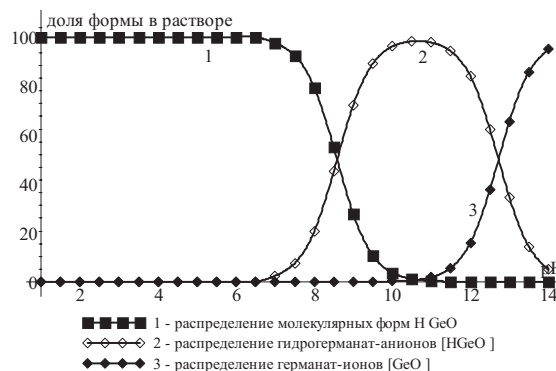


Рисунок 2. Диаграмма распределения продуктов диссоциации метагерманиевой кислоты по шкале рН водного раствора: 1 – распределение недиссоциированных форм H_2GeO_3 ; 2 – распределение HGeO_3^- ; 3 – распределение GeO_3^{2-}

Как видно из приведенных рисунков изотермы сорбции германия имеют выпуклый характер, и большинство из них хорошо описывается уравнением Ленгмюра. С помощью графического метода [5], согласно уравнениям 1 и 2 [6], были установлены важнейшие константы кривых распределения, значения которых сведены в таблицу 1.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}, \quad (1)$$

где Γ_{∞} – значение ПСОЕ сорбента по металлу или предельное количество сорбируемого иона, моль/г;

Γ – количество иона в фазе ионита при равновесной концентрации германия в растворе C , ммоль/г;

K – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра.

$$\lg K_d = \lg K_s + 1/z \cdot \lg C, \quad (2)$$

где K_s – коэффициент селективности сорбента по отношению к извлекаемому иону;

$1/z$ – величина, обратная заряду извлекаемого иона;

K_d – коэффициент распределения ионов, равный отношению Γ/C .

Как видно из таблицы 1, с увеличением ионной силы раствора ПСОЕ сорбента по германию уменьшается, причем в сульфатных средах значения емкости ионита примерно в 2 раза меньше таковой в отсутствие минерализации. Общей тенденцией изменения значений коэффициентов распределения германия в области малых концентраций ($K_d = \Gamma_{\infty} \cdot K$ [7]) является увеличение при переходе от неминерализован-

ного раствора к растворам средней минерализации ($I = 1$ моль/л) с последующим уменьшением в высокоминерализованных средах. Улучшение сорбционной способности смолы при введении небольшого количества фонового электролита можно объяснить разрыхлением сольватной оболочки ионов германия с одной стороны, и хорошим набуханием полимерной матрицы смолы с другой. Резкое же снижение параметров равновесия в системе ионит – раствор в условиях высокого содержания фонового электролита является прямым следствием малой набухаемости ионообменника в сильноминерализованных средах, что подтверждается результатами измерения фактического диаметра зерен сорбента, погруженного в растворы различной степени минерализации, в пределах одной и той же фракции сухого рассева (таблица 2).

Значения коэффициентов селективности анионита (K_s , таблица 1), графически определенные по данным изотерм сорбции германия согласно логарифмической зависимости уравнения 2, свидетельствуют об избирательном извлечении ионов германия ($K_s > 1$) как из хлоридных, так и сульфатных сред. Снижение значений коэффициента селективности сорбента по ионам германия в 2–2,5 раза при переходе от хлоридного минерального фона к сульфатному обусловлено, очевидно, усилением конкуренции сорбируемых ионов. Т. е. сульфат-ионы обладают большим сродством к функциональным группам ионита по сравнению с хлорид-ионами, что еще раз подтверждает ранее предложенный лиотропный ряд. Дробные значения заря-

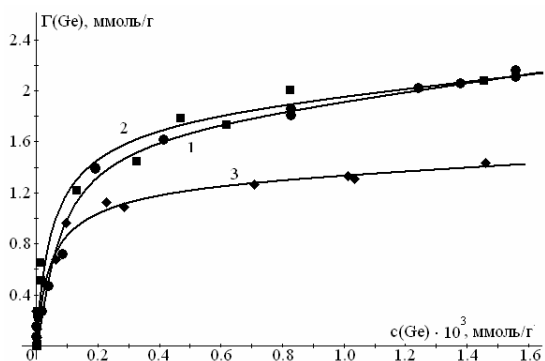


Рисунок 3. Изотермы сорбции германия анионитом АН-31 из хлоридных растворов различной степени минерализации: 1 – сорбция из неминерализованного раствора; 2 – сорбция из хлоридного раствора, $c(\text{Cl}^-) = 1$ моль/л; 3 – сорбция из хлоридного раствора, $c(\text{Cl}^-) = 5$ моль/л

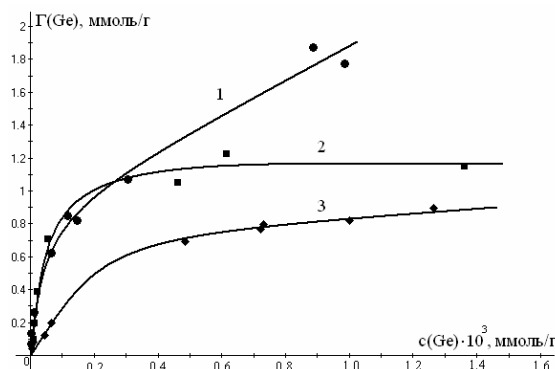


Рисунок 4. Изотермы сорбции германия анионитом АН-31 из сульфатных растворов различной степени минерализации: 1 – сорбция из неминерализованного раствора; 2 – сорбция из сульфатного раствора, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,3333$ моль/л; 3 – сорбция из хлоридного раствора, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,6666$ моль/л

Таблица 1. Значения равновесных параметров сорбции германия из растворов различной минерализации на анионит АН-31

Хлоридные среды, Cl ⁻ -форма ионита				
I, моль/л	Γ [∞] , ммоль/г	Kd	Ks	z
0	2,4	16197	7,5	-1,3
1	2,2	21069	12,1	-1,4
5	1,3	19167	18,4	-1,3
Сульфатные среды, SO ₄ ²⁻ -форма ионита				
0	2,8	19366	9,8	-1,4
1	1,2	22220	5,5	-1,3
5	1,1	3758	5,3	-1,4

Таблица 2. Значения диаметра зерен анионита АН-31, погруженных в растворы различной ионной силы (диаметр зерна при сухом расसेве 0,04 мм)

I	0	1	3	5
d, мм	0,06175	0,0595	0,0593	0,0583

дов извлекаемых ионов германия свидетельствуют о сорбции смеси разнозаряженных форм из растворов различной минерализации.

Таким образом, по результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Рабочая область рН анионита АН-31 при сорбции германия из водных растворов зависит от природы фоновой минерализации: в хлоридных растворах рабочий диапазон рН составляет от 4 до 8, в сульфатных – от 6 до 10.

2. Смещение рабочего интервала рН в щелочную область при переходе от хлоридных к сульфатным растворам двуокиси германия свидетельствует об изменении состава или соотношения извлекаемых форм. Установлено,

что в хлоридных средах преимущественно сорбируются ионы HGeO_3^- или молекулы H_2GeO_3 , в сульфатных – HGeO_3^- и GeO_3^{2-} .

3. По результатам построения изотерм сорбции германия из хлоридных и сульфатных растворов различной степени минерализации определены важнейшие равновесные характеристики процесса. Установлено, что в хлоридных средах ПСОЕ ионита по германию выше по сравнению с таковой для сульфатных сред, при этом с увеличением ионной силы раствора емкость ионита уменьшается.

4. Определены значения коэффициента селективности сорбента по ионам германия в хлоридных и сульфатных растворах. Выявлено, что вне зависимости от ионной силы раствора и природы минерализации ионит АН-31 избирательно извлекает ионы германия ($K_s > 1$).

5. Обнаружено, что значения коэффициента селективности ионита по ионам германия в присутствии хлорид-ионов в 2–2,5 раза превышают значения коэффициента селективности в присутствии сульфат-ионов, что свидетельствует о большем сродстве функциональных групп ионита к сульфат-ионам, чем к хлоридам.

6. Определены заряды извлекаемых форм германия из хлоридных и сульфатных сред, принимающих дробные значения в интервале от -1,3 до -1,4, что свидетельствует о доминировании в смеси сорбируемых форм одно- и двухзарядных ионов HGeO_3^- и GeO_3^{2-} .

7. Для анионита АН-31 построен следующий ряд селективности конкурирующих ионов: $\text{GeO}_3^{2-} > \text{HGeO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{GeO}_3 > \text{Cl}^-$.

16.09.2013

Список литературы:

1. Хренников А.А., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б., Набойченко С.С. Об извлечении германия и цинка из пылей медеплавильного производства // Цветные металлы. – 2006. – №3. – С. 40-44.
2. Патент 2337164 Россия МПК С22 В41/00, 19/00, 3/04 / Черемисинов Л. М., Кураев А. М. / Способ переработки цинки и германийсодержащего твердофазного полиметаллического минерального материала.
3. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л. : Химия. – 1983. 295 с.
4. Паршина И.Н., Злобина Е.А., Стряпков А.В. Ионнообменное извлечение германия из хлоридных растворов // Проблемы геоэкологии Южного Урала : материалы второй всероссийской науч.-практ. конф., 4-5 октября 2005 г. – 2005. – Ч.1. – С. 92-97.
5. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов : учеб. пособие. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2011. 413 с.
6. Черный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульпы : дис. канд. тех. наук: 05.17.02. М.: РГБ. 2005. 139 с.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов. М.: Химия. – 1982. 400с.

Сведения об авторе:

Строганова Елена Алексеевна, преподаватель кафедры химии химико-биологического факультета Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3420, тел. (3532) 372485, e-mail: Stroganova_Helen@mail.ru