УДК 66.081

А.А.ЧИСТЯКОВ
Аспирант кафедры общей и физической химии

О ВЫДЕЛЕНИИ ГЕРМАНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Получены изотермы сорбции GeO_3^{2-} и $Zn(OH)_4^{2-}$ на синтетическом сорбенте. Предложено термодинамическое описание изотерм сорбции аналогом уравнения Лэнгмюра. Вычислены и сопоставлены значения предельных сорбций, кажущихся констант и энергий Гиббса реакции. Показана избирательность сорбции анионита по отношению к германию.

Isotherms of sorption of GeO_3^{2-} and $Zn(OH)_4^{2-}$ on a synthetic sorbent are received. The thermodynamic description of sorptionisotherms analogue of the Lengmjur equation is offered. Values limiting and seeming constants of sorption equilibrium, apparent constants and Gibbs energy of reaction. Selectivity of sorption on anionite in relation to germanium is shown

При сорбционном выщелачивании по технологии, предложенной в работах [3, 4], сопутствующим германию металлом является цинк – основной элемент шлака, который в щелочных растворах образует с едким натром цинкатный комплекс. Целью данного исследования было изучение влияния последнего на сорбцию германия в статических условиях. В качестве сорбента использовали слабоосновный анионит D-403 [4].

Подготовка сорбента проводилась согласно ГОСТ 10896-78 в две стадии. Перед опытами анионит, обработанный раствором кислоты, насыщали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль·л$^{-1}$. При обработке слабоосновного анионита кислотой происходит сорбция молекулы кислоты:

$$2R - NR_1R_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow (R - NHR_1R_2)_2SO_4,$$

где R_1 – CH_3, R_2 – $CH_2CH(OH)CH_2OH$. При последующей обработке щелочью протекает реакция:

$$(R - NHR_1R_2)_2SO_4 + 2NaOH \leftrightarrow$$

$$2R - NR_1R_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

с возвратом анионита в форму свободного основания.

При построении изотермы сорбции по германию и цинку использовались методы переменных объемов и переменных концентраций. В конические колбы с притертыми пробками на 250 мл помещали анионит, отделенный от жидкой фазы, в количестве 1-5 мл. В колбы заливали по 25-100 мл исследуемого раствора германия и цинка и встряхивали до равновесного состояния. Исходные растворы германия и цинка приготавливали растворением оксида германия и нитрата цинка марок «х.ч.» в растворе щелочи с концентрацией 5 % (pH = 14). Время установления равновесия, отвечающего постоянству концентрации элемента в растворе, составляло 6 ч.

Величину сорбции Г германат- и цинкат-ионов определяли в статических условиях при различном отношении жидких и твердых фаз и разности концентраций исходного c_0 и равновесного c_∞ растворов по формуле:

$$\tilde{A} = (\tilde{n}_0 - \tilde{n}_\infty)\frac{V_{æ}\rho_{æ}}{m_{òâ}}, \qquad (1)$$

где $\rho_{æ} = 1{,}054$ г/см^3 – плотность 5%-ного раствора NaOH, которая практически не зависит от малых концентраций германия и цинка; $V_ж$ – объем исследуемого раствора, мл; $m_{тв}$ – масса сухого сорбента, г.

На рис.1 приведены изотермы сорбции германат- и цинкат-ионов синтетическим сорбентом. Как видно из рис.1, изотерму сорбции германия можно отнести к изотерме типа Лэнгмюра. Уравнение закона действующих масс для сорбции германат-ионов

$$zR_3N\cdot H_2O_s + An^{z-}_{aq} \Leftrightarrow (R_3NH)_z An_s + zOH^-_{aq}$$

имеет вид

$$K = \frac{\tilde{A}_{An^{z-}} a^z_{OH^-}}{\tilde{A}^z_{R_3N} a_{An}}, \qquad (2)$$

где K – кажущаяся константа обмена; $\tilde{A}_{An^{z-}}$ – величина сорбции аниона, моль·кг$^{-1}$; $\tilde{A}_{R_3N}$ – равновесное количество свободных оснований, моль·кг$^{-1}$; a_{An} è a_{OH^-} – активности ионов в растворе. Значение предельной сорбции ионов

$$\tilde{A}_\infty = \frac{1}{z}\tilde{A}_{R_3N} + \tilde{A}_{An^{z-}},$$

значения сорбции ионов отнесены к 1 кг сухого сорбента.

Уравнение (2) может быть приведено к виду:

$$K = \frac{\tilde{A}_{An^{z-}}[OH^-]^z \gamma^z_{\pm(NaOH)}}{\tilde{A}^z_{R_3N}[An]\gamma_{\pm(Na_zAn)}} =$$

$$= \frac{\tilde{A}_{An^{z-}}[OH^-]^z \gamma^z_{\pm(NaOH)}}{(z\tilde{A}_\infty - z\tilde{A}_{An^{z-}})^z [An^{z-}]\gamma_{\pm(Na_zAn)}}. \qquad (3)$$

Уравнение (3) преобразуем в формулу для германия и цинка, аналогичную уравнению изотермы Лэнгмюра,

$$\tilde{A} = \tilde{A}_\infty \frac{Kà}{1+Kà},$$

$$f_1(C) = \frac{[OH^-]\gamma_{\pm(NaOH)}}{2\sqrt{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}[GeO_3^{2-}]\gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}}}; \quad (4)$$

$$\sqrt{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}} = \tilde{A}_\infty \times$$

$$\times \frac{\sqrt{[GeO_3^{2-}]\gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}K}}{[OH^-]\gamma_{\pm(NaOH)} + 2\sqrt{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}[GeO_3^{2-}]\gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}K}}; \quad (5)$$

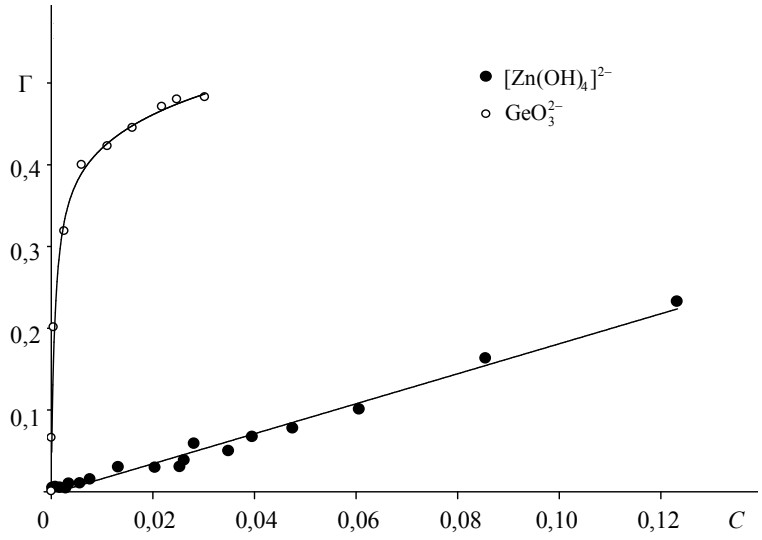


Рис.1. Изотермы сорбции анионов GeO_3^{2-} и $[Zn(OH)_4]^{2-}$ синтетическим сорбентом

Г – сорбция анионов GeO_3^{2-} ($[Zn(OH)_4]^{2-}$), моль·кг$^{-1}$; *C* – равновесная концентрация анионов GeO_3^{2-} ($[Zn(OH)_4]^{2-}$), моль·кг$^{-1}$

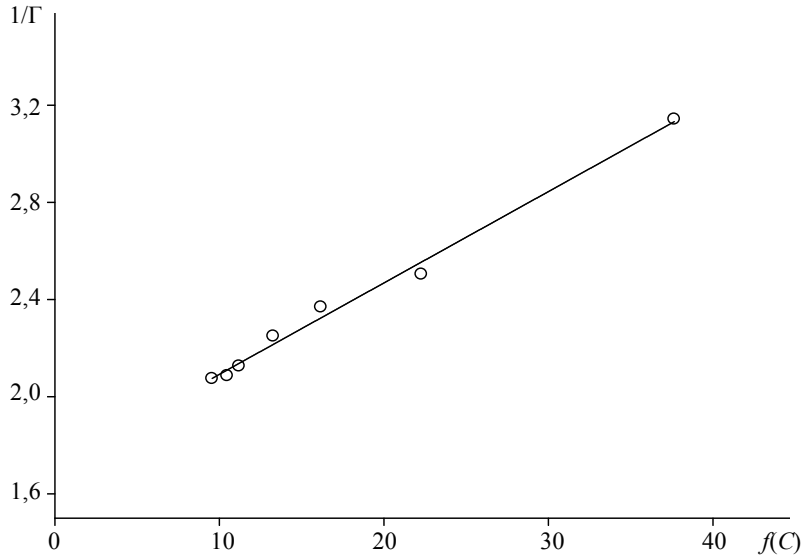


Рис.2. Линейная форма изотермы сорбции анионов GeO_3^{2-}

1/Г – обратная величина сорбции анионов GeO_3^{2-}, моль$^{-1}$·кг

$$\sqrt{\tilde{A}_{Zn(OH)_4^{2-}}} = \tilde{A}_\infty \times \qquad (6)$$

$$\frac{\sqrt{\left[Zn(OH)_4^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2Zn(OH)_4)}K}}{\left[OH^-\right]\gamma_{\pm(NaOH)} + 2\sqrt{\tilde{A}_{Zn(OH)_4^{2-}}\left[Zn(OH)_4^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2Zn(OH)_4)}K}}.$$

Линейная форма уравнений (5) и (6) имеет вид:

$$\frac{1}{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}} = \frac{2}{\tilde{A}_\infty} + \frac{\left[OH^-\right]\gamma_{\pm(NaOH)}}{\tilde{A}_\infty\sqrt{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}\left[GeO_3^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}K}},$$

аналогичный линейному уравнению Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\tilde{A}} = \frac{1}{\tilde{A}_\infty} + \frac{1}{\tilde{A}_\infty \hat{E}a}.$$

Зависимость обратной величины сорбции ионов германия $1/\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}$ от аргумента

$$f(\tilde{N}) = \frac{\left[OH^-\right]\gamma_{\pm(NaOH)}}{\sqrt{\tilde{A}_{GeO_3^{2-}}\left[GeO_3^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2GeO_3)}}}$$

представлена на рис.2.

Значения коэффициентов активности по щелочи были определены интерполяцией справочных данных [1], соответствующей ионной силе раствора,

$$I = 0{,}5([Na^+] + 4[GeO_3^{2-}] + [OH^-]).$$

Обработка прямых методом наименьших квадратов позволила получить следующее аппроксимирующее уравнение:

$$1/Г = 0{,}0451f(C) + 1{,}7205;$$

$$R^2 = 0{,}993 \text{ для } 25\ °C.$$

Значение предельной сорбции германат-ионов, равное $1{,}16 \pm 0{,}01$ экв·кг$^{-1}$, вычисляли как обратную величину свободного члена аппроксимирующего уравнения. Значение предельной сорбции германат-ионов хорошо согласуется с определенным в работе [2] значением полной динамической обменной емкости по германат-ионам (ПДОЕ), равным $0{,}82 \pm 0{,}01$ экв·л$^{-1}$, и емкости анионита по сертификату 0,9 экв·л$^{-1}$, что соответствует значению ПДОЕ по германат-ионам $1{,}12 \pm 0{,}01$ экв·кг$^{-1}$ и $1{,}22 \pm 0{,}01$ экв·кг$^{-1}$, емкости по сертификату сухого сорбента при насыпной плотности набухшего анионита 0,738 кг·л$^{-1}$.

Значение константы сорбции вычисляли по формуле

$$K = \frac{1}{(tg\alpha\Gamma_\infty / 2)^2}.$$

Константа сорбции германат-ионов равна 1455.

Изотерма сорбции гидроксоцинкат-ионов линейна и может быть отнесена к изотерме типа Генри, как в знаменателе в уравнении (6)

$$2\sqrt{\tilde{A}_{[Zn(OH)_4^{2-}]}\left[Zn(OH)_4^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2Zn(OH)_4)}K} <<$$

$$<< \left[OH^-\right]\gamma_{\pm(NaOH)} \approx 1 \text{ моль·кг}^{-1}$$

при значении pH раствора, равном 14. Следовательно, уравнение (6) можно привести к линейному виду, что соответствует изотерме на рис.1,

$$\tilde{A}_{[Zn(OH)_4^{2-}]} = 4(\tilde{A}_\infty^2)\left[Zn(OH)_4^{2-}\right]\gamma_{\pm(Na_2[Zn(OH)_4])}K.$$

Изотерма сорбции гидроксоцинкат-ионов на рис.1 аппроксимируется линейным уравнением

$$\tilde{A}_{[Zn(OH)_4^{2-}]} = 1{,}95C_\infty.$$

Принимая за значение предельной сорбции гидроксоцинкат-ионов значение ПДОЕ по сертификату на сорбент D-403, имеем:

$$K = \frac{1{,}95}{4ПДОЕ^2\gamma_{\pm(Na_2[Zn(OH)_4])}},$$

где

$$ПДОЕ = 0{,}61 \text{ моль·кг}^{-1};$$

$$\gamma_{\pm(Na_2[Zn(OH)_4])} = 0{,}273.$$

Таким образом, значение константы сорбции для цинка равно 4,8.

Значение дифференциальной энергии Гиббса сорбции анионов германия и цинка из раствора определяли как:

$$\Delta G_T = -RT\ln K,$$

где R = 8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ – молярная газовая постоянная; T – температура, К.

Таким образом, для германат-ионов значение энергии Гиббса равно –18,0 кДж·моль$^{-1}$, и соответственно для тетрагидроксоцинкат-ионов –3,89 кДж·моль$^{-1}$.

Для доказательства избирательности анионита к ионам германия щелочной раствор цинка и германия (pH = 14) с концентрацией по обоим компонентам 0,02 моль/л (при плотности раствора 1,054 г/см^3 концентрация раствора составляет 0,019 моль/кг), перемешивался на магнитной мешалке в течение 2-2,5 ч. Соотношение фаз ж : т = 10 при объеме раствора 50 мл и сорбента 5 мл. Содержание цинка и германия определяли рентгенофлуоресцентным методом. Равновесные концентрации металлов в растворе оказались равными: по цинку – 0,018 моль/кг, по германию – 0,0049 моль/кг.

Экспериментальные значения коэффициентов распределения для цинка (0,778) и для германия (41,0) вычислялись по общей формуле

$$K_\delta = \frac{(\tilde{N}_0 - \tilde{N}_\infty)}{\tilde{N}_\infty}\frac{m_{\delta-\text{ðà}}}{m_{\text{ñîðá}}}, \qquad (12)$$

где $\tilde{N}_0$ и $\tilde{N}_\infty$ – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, моль/кг; $m_{\delta-\text{ðà}} / m_{\text{ñîðá}}$ – соотношение массы раствора и сорбента, которое составило в опыте 52,7 : 3,69.

Коэффициент разделения металлов $K_{Ge/Zn} = 52{,}7$ рассчитывался по формуле

$$K_{Ge/Zn} = K_{pGe}/K_{pZn}.$$

Выводы

1. Показано, что изотерма сорбции германат-ионов относится к изотерме типа Лэнгмюра, а гидроксоцинкат-ионов – типа Генри.

2. Проведено термодинамическое описание процесса сорбции. Определено значение предельной емкости по германию, равное 1,16 ± 0,01 экв·кг$^{-1}$, значения констант обмена по германию 1455, по цинку 4,8 и дифференциальные значения энергии Гиббса, соответственно, –18,0 и –3,89 кДж·моль$^{-1}$.

3. Рассчитаны экспериментальные значения коэффициентов распределения $K_д$, для цинка 0,778 и для германия 41,0 и коэффициент разделения металлов – 52,7. Примесь цинка к германию составляет 1,9 %, что показывает избирательность анионита по отношению к германию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. СПб: Иван Федоров, 2003. 240 с.

2. Сорбция германия на анионите из щелочных растворов / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, А.А.Чистяков, И.Т.Жадовский // ЖПХ. 2008. Т.81. Вып.1. С.41-45.

3. *Чистяков А.А.* Некоторые вопросы развития, применения и производства соединений германия / А.А.Чистяков, И.Т.Жадовский // Записки Горного института. СПб, 2007. Т.173. С.153-155.

4 *Чиркст Д.Э.* Физико-химическое обоснование и разработка гидрометаллургического способа получения чистых оксидов цинка и германия из шлака медно-свинцового производства / Д.Э.Чиркст, А.А.Чистяков, О.В.Черемисина // Материалы научно-технической конференции. Ч.1 / КНЦ РАН. Апатиты:, 2008. С.205-209.

Научный руководитель д-р х. н. проф. *Д.Э.Чиркст*