

УДК 315.592

ОСАЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2014 Е.А. Селина^{1,2}, О.И. Подкопаев², В.П. Жереб¹

¹ Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

² ОАО «Германий», г. Красноярск

Поступила в редакцию 27.11.2014

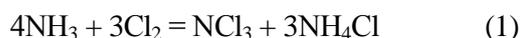
Исследован процесс осаждения соединений германия из водных растворов совместно с гидроксидом железа (III). Выбраны и оптимизированы параметры процесса, позволяющие осаждать германий на 99,5%.

Ключевые слова: *германий, осаждение, гидроксид железа (III)*

Классической технологией осаждения германатов железа с соотношениями GeO_2 : Fe_2O_3 , равными 1:1,5 (2), принятой на ОАО «Германий» до недавнего времени являлся гидролитический метод, сущность которого заключается в переводе растворимых в воде и в кислой среде соединений германия в малорастворимые (растворимости меньше 1 мг/л) при добавлении 25% аммиачной воды до достижения значения рН 8-8,5, в присутствии хлорида железа. Полученные отфильтрованные осадки в виде оборотной соли направляются на передел разложения германиевого сырья с целью доизвлечения германия, а фильтрат – на утилизацию. При всех очевидных достоинствах данной технологии – простоты аппаратурно-технологического оформления процесса, полноты осаждения германия (остаточная концентрация в фильтрате по диоксиду германия не превышает 2,59 мг/л), главным ее недостатком является наличие аммиака в фильтрате осаждения, который требует дальнейшей переработки с целью удаления аммиака с контролем предельно-допустимых выбросов и ведет к выбросам аммиака на сопутствующих переделах производства. Фильтрат передела осаждения, содержащий аммиак, необходимо подвергать специальной переработке, которая требует отдувки аммиака, что является достаточно затратной и длительной технологической операцией. Ранее на ОАО «Германий» переработать собственные технологические растворы, в т.ч. фильтрат осаждения оборотной соли германия до экологически чистых продуктов:

дистиллята, соответствующего требованиям ГОСТ 6709-72 для дистиллированной воды, и концентрата минерального «галит», от высшего до первого сорта не представлялось возможным.

При переходе на безаммиачную технологию при самостоятельной переработке фильтрата осаждения стадия удаления аммиака исключается. Именно ввод в эксплуатацию передела по переработке технологических растворов до экологически чистых продуктов в условиях ОАО «Германий» и явился основной причиной отказа от аммиака. Несмотря на то, что присутствие солей аммония улучшает процесс соосаждения германия, способствует коагуляции осадков гидроксидов, в процессе переработки щелочных растворов газоочистки, содержащих значительное количество свободного хлора при взаимодействии с аммиаком, может образовываться взрывоопасное вещество – трихлорид азота по реакции:



Замена аммиачной воды на раствор едкого натра позволяет исключить все негативные факторы, связанные с выбросами аммиака, дальнейшие трудности в процессе переработки фильтрата осаждения оборотной соли, однако полнота осаждения германия и фильтрационные характеристики пульпы осаждения при соблюдении идентичных параметров ведения процесса, снижаются.

В многочисленных литературных источниках соосаждение германия с гидроксидами трехвалентных элементов, в частности, с гидроксидом железа (III) рассматривается как количественный способ выделения германия из разбавленных солевых растворов. Изучением механизма соосаждения германия с гидроксидом железа установлено образование в первую стадию

Селина Елена Анатольевна, технолог гидрометаллургического участка. E-mail: selina_elena@list.ru

Подкопаев Олег Иванович, кандидат технических наук, генеральный директор. E-mail: germanium@krasmail.ru

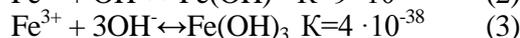
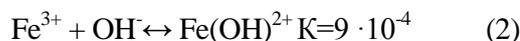
Жереб Владимир Павлович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой металловедения и термической обработки металлов. E-mail: vpzhereb@rambler.ru

процесса германатов (или основных германатов), которые затем захватываются осадками гидроксидов, давая, по-видимому, непрерывный ряд твердых растворов. Количественное соосаждение германия с гидроксидом железа наступает при pH 6-9,5. Изменение температуры в интервале 20-80°C не влияет на степень соосаждения германия [1].

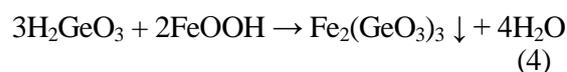
При получении оборотной соли германий осаждается, как за счет образования германатов железа, так и за счет адсорбции соединений германия гидроксидом железа. В производственном цикле образуется значительное количество германийсодержащих растворов, отличающихся содержанием германия, формой его нахождения, кислотностью. В водных растворах при pH (1÷6) германий присутствует главным образом в форме нейтральных недиссоциированных молекул H_2GeO_3 . Максимальная их диссоциация, а, следовательно, концентрация катионов и анионов (~10-8 моль/л) наблюдается при pH (2÷4). В растворах с pH ≥ 7 присутствуют анионы германиевых кислот и их полимерных форм (GeO_4^{4-} , $HGe_5O_{11}^-$, $HGeO_3^-$), при pH ≥ 10 появляются анионы $[Ge(OH)_6]^{2-}$ [2]. Процесс осаждения оборотной соли проводят из объединенных растворов производства, которые условно разделяют на кислые, щелочные и нейтральные. Объединенные производственные растворы, поступающие на осаждение, имеют следующий состав, г/л: 0,3-15 Ge; 0,2-0,4 Cu; 0,4-0,6 Fe; 0,1-0,3 Ni; 0,1-0,12 Mn; 0,01-0,03Zn; 9,9-8,4 CL; до 0,08 мг/л As.

Образование германата железа по предлагаемой технологии происходит при взаимодействии анионов германия с гидроксидом железа,

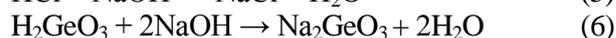
который в свою очередь образуется по реакции гидролиза введением хлорида железа в кислые растворы с последующей нейтрализацией раствором едкого натра. При осаждении Fe^{3+} нейтрализацией кислых растворов солей рассматриваются два процесса:



В сильно кислых растворах гидролиз до образования свободных оснований не доходит. С увеличением pH растворов, гидролиз протекает до конца с образованием $FeOOH$. Полученный гидроксид взаимодействует с соединениями германия:



Нейтрализация кислого раствора протекает по реакциям:



Процесс образования германатов железа, степень соосаждения германия и состав полученных осадков исследовали с учетом влияния следующих факторов: равновесной величины pH процесса, продолжительности формирования осадков, наличия примеси мышьяка, соотношения Fe:Ge. Для определения зависимости степени осаждения железа от pH раствора процесс осаждения проводили на реальных технологических растворах с начальным значением pH=0,93.

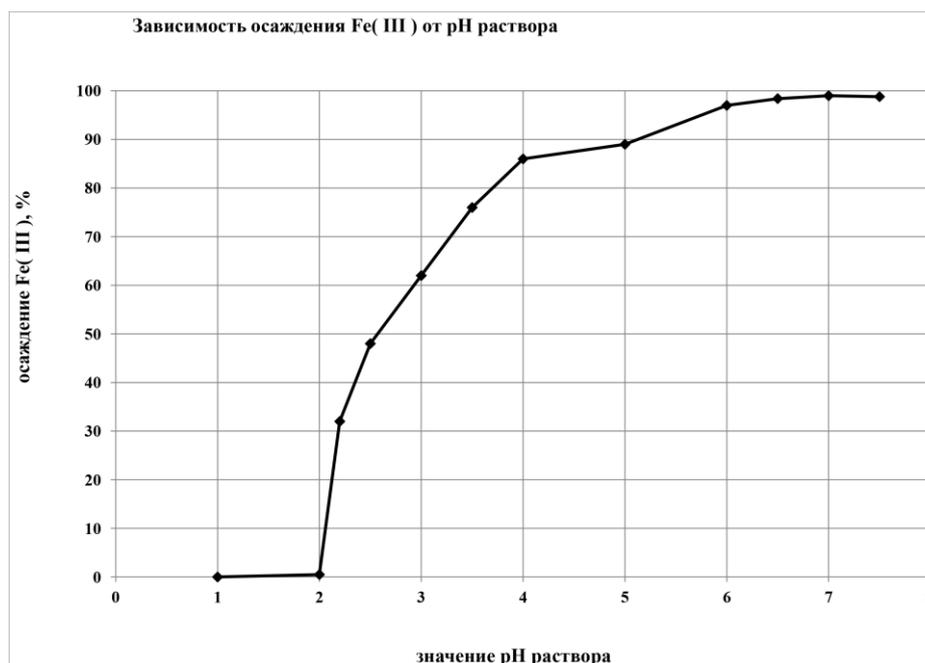
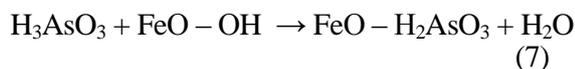


Рис. 1. Зависимость осаждения железа (III) от pH раствора

Степень осаждения железа определяли гравиметрическим методом. Как видно из кривой на рис. 1 при повышении значения рН до 3-4 начинает осаждаться часть железа, растворы при этом рыжие, сильно пенящиеся, гидроксид железа в них представлен гелем, далее пенообразование с ростом рН снижается, в растворе формируются хлопья, раствор темнеет и в интервале рН 6 -7,0 наблюдается закономерный скачок степени осаждения, пульпа в реакторе при этом красно-коричневая, быстро и хорошо отстаивается. Повышение рН раствора приводит к увеличению степени осаждения, которая, однако, не достигает теоретических значений, что обусловлено, скорее всего, содержанием примесных компонентов в растворе, дающих комплексные соединения и составом самого технического хлорида железа. При рН=7 степень осаждения достигает 97-98% и до 7,5 не изменяется. Дальнейшее увеличение щелочности раствора является нецелесообразным, так как происходит существенное снижение скорости фильтрования, замыливание салфеток фильтр прессы, что негативно сказывается на технологическом процессе в целом.

Присутствие в растворах газоочистки As (III), пусть и в незначительных количествах, затрудняет получение в дальнейшем цикле переработки кондиционного дистиллята при выпаривании фильтрата осаждения оборотной соли германия. Обычно ионы As (III) и As (V) адсорбируются на оксидах железа, образуя внутрисферные поверхностные комплексы:



Удаление мышьяка осуществляется за счет его сорбции гетитом и образования малорастворимых арсенидов железа [3]:



Процесс осаждения оборотной соли

необходимо вести при значениях рН среды, обеспечивающих полный переход мышьяка в малорастворимую форму и вывод его соединения совместно с германатами железа. Диапазон рН от 6,5 до 7,5 процесса наибольшего осаждения Fe(III) позволяет в полном объеме перевести As(III) в малорастворимую форму, что подтверждается диаграммой Пурбе для системы Fe – As – H₂O [3]. Присутствие соединений As(III) в оборотной соли в количестве, не превышающем 2% по массе, не представляет трудностей в процессе дальнейшей его переработки на переделе разложения, где происходит полное окисление As (III) до As (V), исключая заражение тетрагидроксида германия мышьяком.

Непосредственно исследование процесса осаждения германия проводили при соотношении 10; 12,5; 15; 17 кг Fe на 1 кг Ge в растворе при поддержании рН процесса 6,8 и 7,2. Содержание германия в гидроксидных осадках определяли рентгенофлуоресцентным методом. Наилучшие результаты получены при соотношении 15 кг Fe на 1 кг Ge в растворе. С увеличением количества вводимого хлорида железа до соотношения Fe:Ge =15:1 содержание в оборотной соли германия увеличивается, а затем уменьшается. Объясняется увеличение содержания германия сорбцией на поверхности свежесозданного гидроксида железа, а уменьшение содержания при увеличении соотношения до 1:17 разубоживанием полученных солей, при этом масса осадков увеличивается до 1,2 раза (табл. 1). Так же необходимо отметить, что для гидролиза хлорида железа характерна кислая среда, следовательно, для поддержания заданного рН растворов необходим дополнительный ввод щелочи.

Дальнейшее исследование зависимости степени осаждения германия из раствора в диапазоне рН среды от 6 до 7,4 при соотношении Fe:Ge =15:1 показывает, что наиболее оптимальным, с учетом вышеизложенного, является диапазон рН от 7,0 до 7,4 (табл. 2).

Таблица 1. Содержание германия в оборотной соли в зависимости от количества вводимого хлорида железа.

Соотношение Fe: Ge	Содержание Ge в оборотной соли, %, рН=6,8	Содержание Ge в оборотной соли, %, рН=7,2
10	5,6-5,8	5,6-5,8
12,5	7,2-7,6	7,4-7,7
15	8,0-8,9	8,4-9,0
17	6,1-6,4	6,7-6,9

Таблица 2. Степень осаждения германия, %

рН пульпы осаждения	6	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4
степень осаждения Ge, %	96,82	97,12	97,84	98,9	99,4	95,2	99,6

Соосаждение германия протекает достаточно быстро, через 30-40 минут от начала введения едкого натра в германийсодержащий раствор в присутствии хлорида железа остаточная концентрация оксида германия в фильтрате не превышает регламентированного 2,56 мг/л.

Минимальное содержание германия по данным АЭС-ИСП на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6300 Duo в фильтрате осаждения наблюдается при длительности отстаивания пульпы 0,5-1 часа и не превышает регламентированного 2,56 мг/л. Дальнейшее отстаивание пульпы осаждения в течение суток не приводит к изменениям

остаточной концентрации германия в растворе. Снижение pH ведения процесса осаждения при переходе на безаммиачную технологию без потерь германия объясняется достаточно просто: повышение температуры приводит к увеличению степени гидролиза и снижению pH начала гидратообразования. Наряду с этим температура влияет на скорость движения ионов реагирующих веществ, число столкновений между ними, приводящих к коагуляции и следовательно, увеличению размера частиц образующегося осадка, и, следовательно, на фильтрационные характеристики системы.

Кинетическая зависимость остаточной концентрации GeO_2 в растворе осаждения при pH=6,8 и pH=7,2

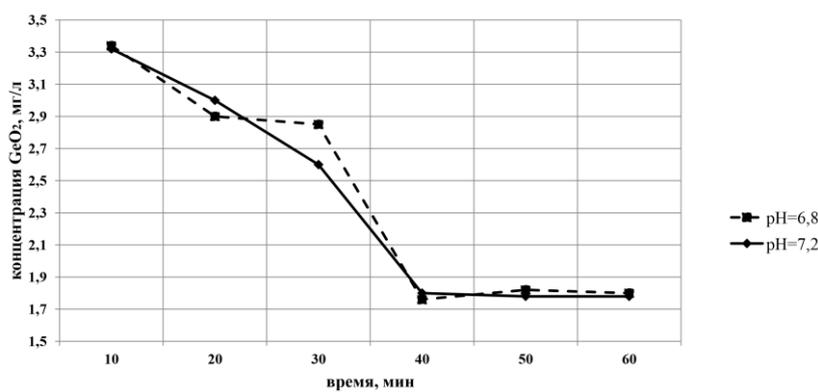


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации оксида германия в растворе осаждения при pH=6,8 и pH=7,2

Выводы: установлено, что продолжительностью процесса отстаивания пульпы осаждения перед фильтрацией следует считать 1 час. Расход хлорида железа составляет в среднем 45 -50 кг на 1800 л перерабатываемых растворов, что соответствует соотношению Fe:Ge =15:1, оптимальное значение pH процесса 7,0 - 7,4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Назаренко, В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. 264 с.
2. Тананаев, И.В. Химия германия. - М.: Химия, 1967. С. 444.
3. Чантурия, В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 204 с.

GERMANIUM DEPOSITION IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

© 2014 E.A. Selina², O.I. Podkopaev², V.P. Zhreb¹

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk

² JSC “Germanium”, Krasnoyarsk

Process of deposition of germanium compounds from water solutions together with iron (III) hydroxide is investigated. The process parameters allowing to precipitate germanium for 99,5% are chosen and optimized.

Key words: *germanium, deposition, iron (III) hydroxide*

Elena Selina. Technologist at the Hydrometallurgical Plot. E-mail: selina_elena@list.ru; Oleg Podkopaev, Candidate of Technical Sciences, General Director. E-mail: germanium@krasmail.ru; Vladimir Zhreb, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Metallurgical Science and Heat treatment of Metals. E-mail: vpzhreb@rambler.ru