

Металлургия редких и благородных металлов

наличие излома на кривых $V(\tau)$ и $\alpha(\tau)$ при переходе фазовой границы, обусловленного сменой механизма испарения Cd. Это может быть использовано для определения линии ликвидуса [9] в подобных системах в изотермических условиях.

Скорость испарения Cd в двухфазной области сосуществования интерметаллидов кадмия и жидких растворов на его основе сопоставима с таковой из гомогенного сплава и приемлема в технологическом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Любман Л.Я. Непрерывное рафинирование черновое цинка: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алма-Ата: ИМиО АН КазССР, 1977.
2. Назарбеков К.Т., Исакова Р.А., Хобдабергенов Р.Ж., Нестеров П.В. // Компл. использ. минер. сырья. 1983. № 2. С. 38–42.
3. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Вакуум в металлургии. М.: Металлургия, 1956.
4. Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Жунусова Г.Ж. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2003. № 5. С. 4–10.
5. Володин В.Н., Храпунов В.Е. // Компл. использ. минер. сырья. 2007. № 5. С. 44–51.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
7. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1979.
8. Рузахунова Г.С., Володин В.Н., Храпунов В.Е. и др. // Компл. использ. минер. сырья. 2010. № 1. С. 56–63.
9. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Рузахунова Г.С. Марки И.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2191–2193.

УДК 544.72

СОРБЦИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТАХ

© 2013 г. Д.Э. Чиркст, Е.А. Черемисина, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева
Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ)

Изучена сорбция галлия из щелочных растворов на различных слабо- и сильноосновных анионитах в динамических условиях, рассчитаны значения динамической обменной емкости до проскока и полной обменной динамической емкости. Подобран селективный анионит D-403. Изотерма сорбции галлат-ионов на слабоосновном анионите D-403 описана уравнением Ленгмюра, модифицированным для ионообменного равновесия, определены термодинамические параметры сорбции. Предложен метод оценки формы нахождения галлия в щелочном натриевом растворе. Представлен ряд сорбируемости анионов на поверхности твердой фазы анионита D-403.

Ключевые слова: сорбция, галлий, щелочные растворы, анионит D-403, модифицированное уравнение Ленгмюра, термодинамика сорбции.

Gallium sorption from alkaline solutions over various weak- and strong-basic anion-exchange resins under the dynamic conditions has been studied. The values of dynamic exchange capacity before breakthrough and full dynamic exchange capacity have been calculated. D-403 selective anion exchange resin has been selected. The gallate-ion sorption isotherm over D-403 weak-basic anion-exchange resin is described by Langmuir equation modified for ion-exchange equilibrium and the thermodynamic sorption parameters are determined. A method for determining gallium forms in alkaline solution is proposed. A series of anion sorption ability on the solid phase surface of D-403 anion exchange resin is presented.

Key words: sorption, gallium, alkaline solutions, D-403 anion exchange resin, modified Langmuir equation, sorption thermodynamics.

Чиркст Д.Э. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой общей и физической химии СПГГУ (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2). Тел.: (812) 328-84-92.

Черемисина О.В. – докт. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел./факс: (812) 328-84-09. E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Черемисина Е.А. – студентка СПГГУ. Тел./факс: (812) 328-84-09.

Пonomарева М.А. – аспирант СПГГУ.

Галлий является элементом, имеющим важное народно-хозяйственное значение, повышенный спрос на который приводит к необходимости разработки новых и усовершенствования существующих технологий его извлечения из различных видов сырья.

Наиболее перспективным источником получения Ga являются алюминатные растворы, образующиеся в результате обработки алюминиевых руд растворами щелочей. При разложении бокситов методом Байера галлий на 70–80 % переходит в алюминатные растворы в виде галлата натрия. Так, в промышленных алюминатных растворах, используемых в качестве оборотных, содержится, г/л: около 0,2–0,3 галлия, 200–300 оксида натрия и 100–120 алюминия, а в промывных водах — соответственно 0,02–0,04, 30 и 10 [1].

В зависимости от способов получения галлия его извлечение возможно непосредственно из технологических растворов или из Ga-содержащих концентратов.

В производстве галлия промышленное применение находят ионообменные процессы [2], которые позволяют решить задачу первичного концентрирования и очистки соединений Ga из различных по составу и происхождению технологических растворов и промышленных продуктов.

Наиболее полно изучена сорбция на катионитах гидролизированных ионов галлия. В работе [3] показано, что сорбируемость Ga при $\text{pH} > 2,0 \div 2,3$ катионитами КУ-2ч8, КБ-2ч7П, КФП-8 превышает полную обменную емкость этих смол, что автор объясняет сорбцией гидроксокомплексов Ga. Дополнительный гидролиз галлия, происходящий в фазе катионита, усложняет состав сорбированных ионов.

Сорбционное поведение Al и Ga в щелочных растворах изучено мало, а между тем извлечение галлия из них ионообменными методами может применяться при комплексной переработке алюминатных растворов, содержащих значительные количества этого металла.

В качестве ионообменных материалов используются различные аниониты, такие как АМП, ВП, АН-2Ф и ЭДЭ-10П [4]. Наибольшей емкостью по Ga(III) обладают аниониты АН-31 и АВ-16. Их статическая обменная емкость из щелочных растворов NaOH концентрацией 0,5–2,5 моль/л равна $\text{СОЕ} = 15,0 \div 14,4$ и $15,9 \div 15,0$ мг/г соответственно [5].

В работе [6] представлены результаты исследований сорбционного извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов глиноземного производ-

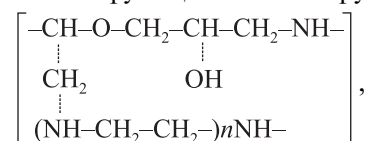
ства при использовании ионита АМО-Х с амидоксимными и ГМА-2 с окси- и аминными группами. Установлено, что эти аниониты обладают достаточно высокой емкостью по Ga — $5,0 \div 6,6$ мг/л. Десорбцию Ga можно проводить соляной или серной кислотой. Разработаны процессы десорбции галлия с применением ионита ГМА-2 и получением товарных элюатов, содержащих около 1 г/л Ga. Анионит ГМА-2 рекомендован для промышленного применения как наиболее стабильный в циклах сорбция—десорбция.

Селективным анионитом по извлечению галлия из растворов Байера является амидоксимный ионит Duolite ES-346. Однако ввиду его неустойчивости в кислой среде затруднено последующее элюирование анионита [7].

Если в кислых растворах галлий находится в виде ионов Ga^{3+} , то о форме его существования в щелочных растворах имеются различные представления. Опытами по диффузии растворов галлата натрия через целлофановую мембрану было определено, что молекулярный вес галлат-иона равен 270, что соответствует составу $[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}$ [8]. Авторы [3, 6, 9–11] считают, что в щелочных растворах галлий находится преимущественно в виде иона тетрагидроксогаллата $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$. В работах [12, 13] не отрицается возможность образования галлатов с большей степенью координационного насыщения — типа $\text{M}_3\text{Ga}(\text{OH})_6$, а в [14] указывается, что в щелочных растворах галлий существует в виде безводных или гидратированных ионов GaO_2^- , возможность димеризации которых не подтверждается криоскопическим анализом.

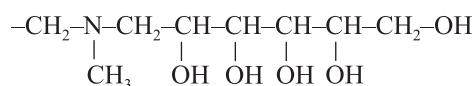
С целью выявления селективного анионита, определения формы галлия в фазе ионита и термодинамического анализа изотермы ионного обмена галлат-ионов изучена сорбция галлия на различных ионообменных смолах: слабоосновных макропористых (D406FG, D407FG, ЭДЭ-10П, АН-9Ф, АН-31, D-403) и сильноосновных (АВ-17-8, АВ-17-8ЧС) анионитах.

Так как селективный по отношению к галлию АН-31 является низкоосновным анионитом конденсационного типа с функциональной группой



в качестве нового сорбента галлат-ионов предложено использовать слабоосновной анионит D-403,

представляющий собой макропористый полистирольный хелатный анионит молочно-белого цвета с размерами гранул 0,40—1,25 мм. Активной функциональной группой является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β-, γ- и δ-положениях, снижающими подвижность не поделенной пары электронов азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта:



Значение полной динамической емкости по гидроксильным ионам было определено нами в работе [15] объемным методом и составило 1,09 экв/кг сухого анионита.

Аниониты перед опытами были переведены в ОН-форму. Подготовка сорбентов проводилась, согласно [16], в 2 стадии. Сначала ионообменные смолы в сухом состоянии помещали в химический стакан объемом 300 мл и заливали 5 %-ным раствором NaCl. Отношение массы сухого ионита в граммах к объему раствора в миллилитрах составляло 1 : 10. Через 1 сут раствор декантировали и промывали смолу 3 л дистиллированной воды. Затем аниониты помещали в колонку с высотой слоя 500 мм и диаметром 16 мм и промывали сначала 2 н. H₂SO₄, затем дистиллированной водой и 1 н. NaOH. Далее смолу промывали дистиллированной водой до pH = 6.

Для выбора оптимального анионита для поглощения галлия были определены величины полной обменной динамической емкости (ПОДЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ) всех вышеуказанных смол.

Исходный щелочной раствор, содержащий Ga в количестве 0,05 моль/л, готовили растворением оксида галлия марки ХЧ в нагретом до 80 °С растворе щелочи концентрацией 5 мас.% (pH = 14) и пропускали через колонки диаметром 16 мм, заполненные анионитами объемом 31—33 мл. С помощью перистальтического насоса устанавливали скорость пропускания раствора 0,5—1,0 мл/мин. Содержание Ga в пробах по 50 мл, отбираемых на выходе из колонки, определяли двумя способами: рентгенофлуоресцентным и спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым [17]. По полученным результатам строили выходную кривую сорбции.

Полную динамическую обменную емкость (мг/г) рассчитывали суммированием количества поглощенного галлия из каждой порции пропущенного раствора:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{1}{m} \sum_{C_n=C_0}^{C_n=C_0} (V_{n+1} - V_n)(C_0 - C_n), \quad (1)$$

где *m* — масса сорбента, г; *C*₀ и *C*_{*n*} — исходная и текущая концентрации галлия на выходе из колонки, мг/мл; *V*_{*n*+1} и *V*_{*n*} — объем раствора, мл, соответствующий *C*_{*n*+1} и *C*_{*n*}.

Полученные значения ПОДЕ для анионообменных смол D 406 FG, D 407 FG, ЭДЭ-10П, АН-9Ф, АВ-17-8, АВ-17-8 ЧС составили менее 3 г/кг, что говорит о нецелесообразности их использования.

Для анионитов АН-31 и D-403 выходные кривые сорбции, полученные с использованием колонок того же диаметра, заполненных анионитами объемом 90 и 79 мл, представлены на рис. 1. Их немонотонный характер объясняется тем, что эксперимент проводился в течение 3 сут с перерывами, и при этом проявлялся «эффект прерывания», характерный для сорбции в режиме гелевой кинетики [18].

Значения динамической обменной емкости до проскока, рассчитанные по формуле

$$\text{ДОЕ}_{\text{пр}} = \frac{1}{m} C_0 V_{\text{пр}}, \quad (2)$$

где *V*_{пр}, мл — объем раствора до проскока, составили для анионитов D-403 и АН-31 соответственно 7,6 и 3,3 г галлия на 1 кг сухой смолы. Величины ПОДЕ составили 0,265 и 0,289 моль Ga на 1 л набухшей, или 0,379 и 0,391 моль на 1 кг сухой смолы соответственно для анионитов D-403 и АН-31.

Таким образом, сорбционная способность D-403 из щелочных растворов по отношению к галлат-ио-

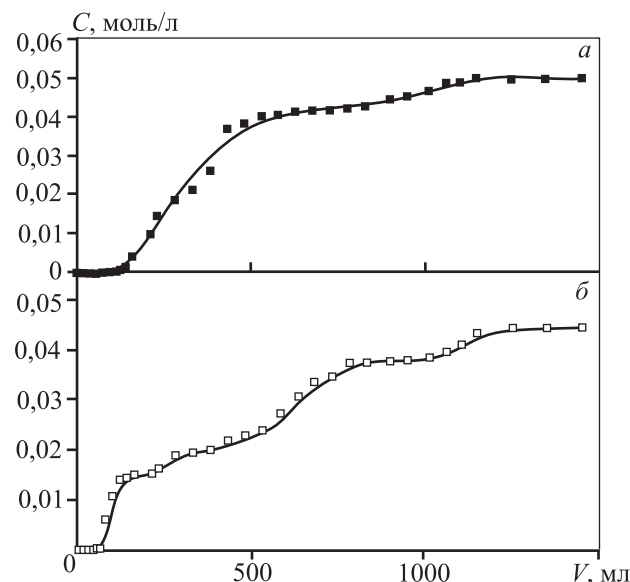


Рис. 1. Выходные кривые сорбции галлат-иона на анионитах D-403 (а) и АН-31 (б)

Результаты эксперимента по сорбции галлат-иона на анионите D-403

$C_0 \cdot 10^2$, моль/кг	$C_\infty \cdot 10^3$, моль/кг	$\Gamma \cdot 10^2$, моль/кг	$D_{т/ж}$	$1/\Gamma$	I , моль/кг	γ_{\pm}^*			
						NaOH	$Na_3[Ga(OH)_6]$	$Na[Ga(OH)_4]$	$Na_2[Ga_2(OH)_8]$
0,05	0	6,78	—	147,60	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,10	0,06	13,45	2241,7	74,37	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,20	0,11	27,00	2454,5	37,04	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,25	0,67	26,19	390,9	38,18	1,26	0,690	0,212	0,618	0,288
0,50	0,86	59,08	687,0	16,93	1,26	0,690	0,212	0,618	0,287
1,00	2,34	109,37	467,4	9,14	1,27	0,690	0,211	0,618	0,286
1,50	4,43	151,00	340,9	6,62	1,29	0,690	0,211	0,617	0,285
2,00	6,11	198,37	324,7	5,04	1,30	0,690	0,210	0,617	0,284
2,50	10,98	200,28	182,4	4,99	1,32	0,690	0,208	0,616	0,281
3,00	11,01	271,16	246,3	3,69	1,33	0,690	0,208	0,616	0,281
3,50	13,39	308,61	230,5	3,24	1,34	0,691	0,207	0,616	0,279
4,00	15,00	357,02	238,0	2,80	1,36	0,691	0,206	0,615	0,278
4,50	19,32	366,77	189,8	2,73	1,38	0,691	0,205	0,615	0,276
5,00	21,81	402,64	184,6	2,48	1,39	0,691	0,204	0,614	0,275

* Среднеионные коэффициенты активности для $Na_3[Ga(OH)_6]$, $Na[Ga(OH)_4]$, $Na_2[Ga_2(OH)_8]$ принимали равными для $K_3[Fe(CN)_6]$, $NaClO_4$, Na_2SO_4 при данной ионной силе.

нам не уступает сорбционной способности селективного анионита АН-31, а емкость до проскока у D-403 значительно выше.

Величину сорбции галлат-ионов анионитом D-403 определяли в статических условиях при соотношении объемов фаз Ж : Т = 10 (объем раствора 50 мл и сорбента 5 мл) и температуре 298 К методом переменных концентраций. Раствор со смолой интенсивно встряхивали в течение 5–6 ч. Достоверность значений равновесной концентрации галлия в растворе после сорбции подтверждена сходимостью результатов рентгенофлуоресцентного и спектрофотометрического методов анализа. Величину сорбции (Γ , моль/кг) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = (C_0 - C_\infty)V/m, \tag{3}$$

где C_0 и C_∞ — исходная и равновесная концентрации галлия в щелочном растворе, моль/л; V — объем раствора, л; m — масса сухого анионита, кг.

На рис. 2 приведена изотерма сорбции галлат-иона, построенная на основании данных таблицы, в которой представлены значения следующих параметров: исходной и равновесной концентраций галлат-ионов (C_0 и C_∞), сорбции (Γ), обратной концентрации ионов в фазе анионита ($1/\Gamma$), ионной силы раствора (I), среднеионных коэффициентов активности (γ_{\pm}) электролитов NaOH, $Na[Ga(OH)_4]$,

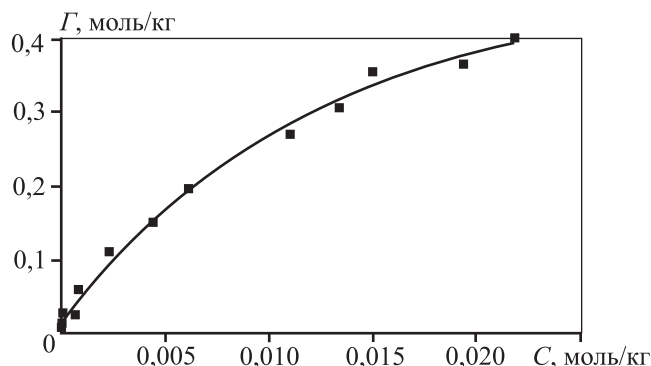


Рис. 2. Изотерма сорбции галлат-иона

$Na_3[Ga(OH)_6]$ и $Na_2[Ga_2(OH)_8]$ (по табличным данным для $NaClO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$ и Na_2SO_4 [19]), а также коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами ($D_{т/ж}$), рассчитанного по формуле

$$D_{т/ж} = \Gamma/C_\infty. \tag{4}$$

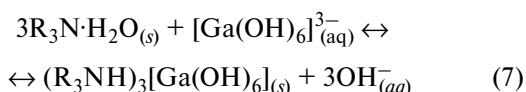
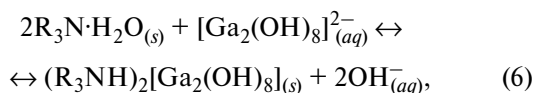
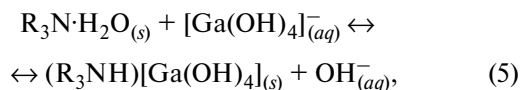
Выбор вида аппроксимирующего уравнения при расчете γ_{\pm} электролитов определялся исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных.

Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов проведено путем линеаризации уравнения закона действующих масс при следующих допущениях:

— идеальности твердой фазы (коэффициенты активности в твердой фазе равны единице);

— зависимости среднеионных коэффициентов активности электролитов от зарядов ионов и ионной силы раствора и их слабой зависимости от индивидуальной природы аниона.

Для реакций ионного обмена возможных форм галлат-ионов $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]$:



выразили значения кажущихся констант ионообменного равновесия:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-} a_{\text{OH}^-}}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}} a_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-}} = \\ &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-} [\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}} [\text{Ga}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}} a_{\text{OH}^-}^2}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}}^2 a_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} = \\ &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}} [\text{OH}^-]^2 \gamma_{\pm\text{NaOH}}^4}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}}^2 [\text{Ga}_2(\text{OH})_8^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]}^3}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}} a_{\text{OH}^-}^3}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}}^3 a_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \\ &= \frac{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}} [\text{OH}^-]^3 \gamma_{\pm\text{NaOH}}^6}{\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}}^3 [\text{Ga}(\text{OH})_6^{3-}] \gamma_{\pm\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]}^4}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-}$, $\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}$, $\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}$ — концентрации аниона в фазе ионита, моль_{Ga}/кг (сухого ионита); $\Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}}$ — равновесное количество свободных обменных групп, моль/кг; a_{OH^-} , $a_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-}$, $a_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}$, $a_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}$ — активности ионов в растворе; γ_{\pm} — среднеионный коэффициент активности соответствующих электролитов.

Значения предельной сорбции ионов описаны уравнениями

$$\Gamma_{\infty} = \Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-}, \quad (11)$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{2} \Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}, \quad (12)$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{3} \Gamma_{\text{R}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}, \quad (13)$$

где Γ_{∞} — равновесная концентрация ионов в ионите, моль_{Ga}/кг (сухого ионита).

Уравнения (8)–(10) были преобразованы следующим образом:

$$\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-} = \frac{\Gamma_{\infty} K [\text{Ga}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}^2}{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2 + K [\text{Ga}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}^2}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \sqrt{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} = \\ &= \frac{2\Gamma_{\infty} \sqrt{K [\text{Ga}_2(\text{OH})_8^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]}^3}}{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2 + 2\sqrt{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} K [\text{Ga}_2(\text{OH})_8^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]}^3}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & \sqrt[3]{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \\ &= \frac{3\Gamma_{\infty} \sqrt[3]{K [\text{Ga}(\text{OH})_6^{3-}] \gamma_{\pm\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]}^4}}{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2 + 3\sqrt[3]{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} K [\text{Ga}(\text{OH})_6^{3-}] \gamma_{\pm\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]}^4}, \end{aligned} \quad (16)$$

линейная форма которых имеет вид

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{K [\text{Ga}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}^2}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} = \frac{1}{2\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{2\Gamma_{\infty}} \times \\ & \times \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{\sqrt{K \Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} [\text{Ga}_2(\text{OH})_8^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]}^3}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{3\Gamma_{\infty}} \times \\ & \times \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{\sqrt[3]{K \Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}}^2 [\text{Ga}(\text{OH})_6^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]}^4}. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 3 представлены зависимости обратной величины концентрации галлат-ионов в фазе ионита от аргумента для одно-, двух- и трехзарядных ионов:

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{[\text{Ga}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}^2}, \\ f_2 &= \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{\sqrt[2]{\Gamma_{[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]^{2-}}} [\text{Ga}_2(\text{OH})_8^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_2[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]}^3}, \\ f_3 &= \frac{[\text{OH}^-] \gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{\sqrt[3]{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}}^2 [\text{Ga}(\text{OH})_6^{2-}] \gamma_{\pm\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]}^4}. \end{aligned}$$

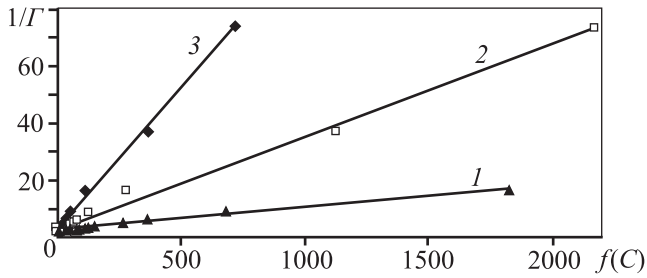


Рис. 3. Линейная форма изотерм сорбции галлат-ионов $[Ga(OH)_4]^-$ (1), $[Ga_2(OH)_8]^{2-}$ (2) и $[Ga(OH)_6]^{3-}$ (3) на анионите D-403

Обработка методом наименьших квадратов позволила получить следующие аппроксимирующие уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_4]^-}} = 0,008f(C) + 2,660, \quad R^2 = 0,97, \quad (20)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga_2(OH)_8]^{2-}}} = 0,032f(C) + 3,209, \quad R^2 = 0,99, \quad (21)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} = 0,100f(C) + 2,421, \quad R^2 = 0,99. \quad (22)$$

Предельную концентрацию ионов в фазе ионита вычисляли как обратную величину свободного члена аппроксимирующего уравнения: для однозарядного галлат-иона она составила $0,38 \pm 0,02$ моль/кг, двухзарядного — $0,16 \pm 0,02$ моль/кг и трехзарядного — $0,41 \pm 0,02$ моль/кг. Значение предельной сорбции (1,23 экв/кг) трехзарядного иона $[Ga(OH)_6]^{3-}$ хорошо согласуется с определенными в работе показателями: величиной ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам ($0,38 \pm 0,02$ моль/кг), емкостью анионита по сертификату ($1,22 \pm 0,02$ экв/кг) и емкостью по гидроксильным ионам (1,09 экв/кг).

Предельная сорбция одно- и двухзарядных ионов существенно ниже указанной емкости по сертификату анионита D-403, что позволяет предположить участие в ионном обмене $[Ga(OH)_6]^{3-}$.

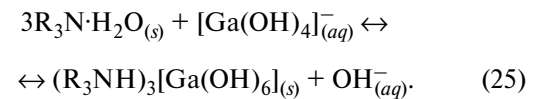
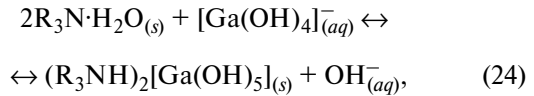
Значения констант ионного обмена и изменений энергии Гиббса для рассмотренных форм галлия, рассчитанные по формуле

$$\Delta_r G_{298} = -RT \ln K, \quad (23)$$

составили $K = 333 \pm 15$ и $\Delta_r G_{298} = -14,39 \pm 0,4$ кДж/моль для однозарядного иона, $K = 10056 \pm 35$ и $\Delta_r G_{298} = -22,84 \pm 0,3$ кДж/моль для двухзарядного и $K = 14190 \pm 47$ и $\Delta_r G_{298} = -23,70 \pm 0,4$ кДж/моль для трехзарядного.

Однако большинство литературных источников

[3, 6, 9—11] обосновывают существование галлия в щелочных растворах при $pH > 12$ преимущественно в виде иона тетрагидрогосгаллата $[Ga(OH)_4]^-$. Поэтому при термодинамическом анализе изотермы ионного обмена мы рассмотрели возможность сорбции этой формы галлат-ионов из щелочного раствора в твердой фазе анионита, а именно в слое Штерна—Гельмгольца с изменением состава по реакциям



Из уравнений закона действующих масс для этих реакций:

$$K = \frac{\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{R_3N \cdot H_2O}^2 \cdot a_{[Ga(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}} \cdot [OH^-] \gamma_{\pm NaOH}^2}{\Gamma_{R_3N \cdot H_2O}^2 \cdot [Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}^2}, \quad (26)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{R_3N \cdot H_2O}^3 \cdot a_{[Ga(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}} \cdot [OH^-] \gamma_{\pm NaOH}^2}{\Gamma_{R_3N \cdot H_2O}^3 \cdot [Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}^2}, \quad (27)$$

с учетом предельной сорбции ионов в фазе ионита:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{2} \Gamma_{N_3H \cdot H_2O} + \Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}, \quad (28)$$

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{3} \Gamma_{N_3H \cdot H_2O} + \Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}, \quad (29)$$

получены следующие уравнения:

$$\sqrt{\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}} = \frac{2\Gamma_{\infty} \sqrt{K[Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}}}{\sqrt{[OH^-] \gamma_{\pm NaOH}^2} + 2\sqrt{K\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}[Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}}}, \quad (30)$$

$$\sqrt[3]{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} = \frac{3\Gamma_{\infty} \cdot \sqrt[3]{K[Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}}}{\sqrt[3]{[OH^-] \gamma_{\pm NaOH}^2} + 3\sqrt[3]{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}} \cdot K[Ga(OH)_4^-] \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]}}}. \quad (31)$$

Их линейная форма имеет вид

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2\Gamma_\infty} \times \sqrt{\frac{[\text{OH}^-]\gamma_{\pm\text{NaOH}}}{K\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}}[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]\gamma_{\pm\text{Na}}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}} \quad (32)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{3\Gamma_\infty} \times \sqrt[3]{\frac{[\text{OH}^-]\gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}{K\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}^2[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]\gamma_{\pm\text{Na}}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}} \quad (33)$$

Из зависимости обратной величины концентрации двух- и трехзарядных галлат-ионов в фазе ионита от аргумента:

$$f_2 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{[\text{OH}^-]\gamma_{\pm\text{NaOH}}}}{\sqrt{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}}[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]\gamma_{\pm\text{Na}}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}}$$

$$f_3 = \frac{1}{3} \frac{\sqrt[3]{[\text{OH}^-]\gamma_{\pm\text{NaOH}}^2}}{\sqrt[3]{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}^2[\text{Ga}(\text{OH})_4^-]\gamma_{\pm\text{Na}}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}}$$

представленной на рис. 4, получили следующие аппроксимирующие уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}}} = 0,100f(C) + 3,244, \quad R^2 = 0,99, \quad (34)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}} = 0,345f(C) + 2,646, \quad R^2 = 0,99. \quad (35)$$

Предельная концентрация ионов в фазе ионита при сорбции двухзарядного иона равна $0,31 \pm 0,02$ моль/кг, или $0,62 \pm 0,04$ экв/кг, трехзарядного — $0,38 \pm 0,02$ моль/кг, или $1,14 \pm 0,06$ экв/кг.

Значение предельной сорбции галлия с изменением формы анионов $[\text{Ga}(\text{OH})_4]_{(aq)}^-$ на $[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$ согласуется с ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам (0,38 моль/кг), емкостью анионита по сертификату ($1,22 \pm 0,02$ экв/кг) и емкостью по гидроксильным ионам (1,09 экв/кг) только для трехзарядного иона, что подтверждает сорбцию тетрагидрокси-галлат-ионов в поверхностном слое анионита в виде иона $[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$.

Величины кажающихся констант равновесия ионного обмена и изменений энергии Гиббса составляют $K = 1052 \pm 23$ и $\Delta_r G_{298}^0 = -17,25 \pm 0,3$ кДж/моль для реакции (24) и $K = 451 \pm 17$ и $\Delta_r G_{298}^0 = -15,15 \pm 0,3$ кДж/моль для (25).

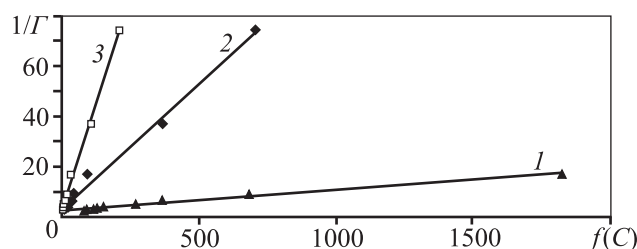


Рис. 4. Линейная форма изотерм сорбции галлат ионов в форме $[\text{Ga}(\text{OH})_4]_{(aq)}^-$ (1), $[\text{Ga}(\text{OH})_5]_{(s)}^{2-}$ (2) и $[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$ (3) на анионите D-403

Определенное нами в работе [20] значение предельной сорбции 1,05 экв/кг на поверхности анионита D-403 соответствовало сорбции в фазе ионита гидроксоалюминат-иона состава $[\text{Al}(\text{OH})_5]_{(s)}^{2-}$ по реакции, аналогичной (24). Рассчитанные значения $K = 159 \pm 25$ и $\Delta_r G_{298}^0 = -12,6 \pm 0,5$ кДж/моль для сорбции $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(aq)}^-$ в виде иона $[\text{Al}(\text{OH})_5]_{(s)}^{2-}$ в твердой фазе в сравнении с полученными термодинамическими данными для аниона $[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$ свидетельствуют о более высокой сорбционной способности галлат-ионов. Коэффициент разделения ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ между сорбентом и раствором при одинаковых значениях Ж : Т = 10 и исходной концентрации анионов 0,05 моль/кг рассчитан по формуле

$$K_{\tau/\text{ж}}^{\text{Ga}/\text{Al}} = \frac{D_{\tau/\text{ж}}^{\text{Ga}}}{D_{\tau/\text{ж}}^{\text{Al}}} = \frac{184,6}{10,2} = 18,1. \quad (36)$$

При уменьшении содержания галлия в исходном растворе (см. выше — таблицу) наблюдается существенный рост коэффициентов распределения для галлат-иона между твердой фазой анионита и раствором.

По значениям изменения энергии Гиббса ионного обмена, полученным в данной работе для галлат-аниона и рассчитанным в работе [21] для анионов GeO_3^{2-} , $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, представлен ряд сорбируемости на поверхности твердой фазы анионита D-403:

Анион	GeO_3^{2-}	$>$	$[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$	\approx	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$>$	$[\text{Al}(\text{OH})_5]_{(s)}^{2-}$	$>$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
$-\Delta_r G_{298}^0$,	19,0 ± 0,5		15,5 ± 0,3		15,6 ± 0,3		12,6 ± 0,5		3,78 ± 0,2
	кДж/моль								

Менее прочная связь цинкат-, алюминат- и плюмбат-ионов с ионогенными группами смолы должна привести практически к полному вытеснению перечисленных анионов ионами $[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$ с поверхности анионита, что характеризует высокую селективность данной смолы по отношению к галлат-ионам и обеспечивает высокую степень очистки

технологических щелочных растворов от сопутствующих ионов металлов. В качестве десорбирующего агента предлагается использовать растворы 1–2 н. HCl [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены значения ПДОЕ для различных анионообменных смол: D 406 FG, D 407 FG, ЭДЭ-10П, АН-9Ф, АВ-17-8, АВ-17-8 ЧС, составившие менее 3 г/кг, что характеризует нецелесообразность их использования для сорбционного извлечения галлия из щелочных растворов. В этих целях предложен селективный слабоосновной анионит D-403, у которого величина динамической обменной емкости до проскока (7,6 г Ga на 1 кг сухой смолы) существенно выше ДОЕ ионита АН-31 (3,3 г/кг). Определенное значение ПДОЕ для АН-31 составило 0,289 моль Ga на 1 л набухшей, или 0,391 моль на 1 кг сухой смолы, а для D-403 — 0,265 моль/л, или 0,379 моль/кг смолы.

Подтверждена эквивалентность обмена гидроксоионов из фазы смолы на галлат-ионы из раствора. Получена изотерма сорбции галлат-иона $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ на анионите D-403 при температуре 298 К. Величина предельной сорбции в форме трехзарядного иона $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}_{(s)}$ ($0,38 \pm 0,02$ моль/кг) хорошо согласуется с определенным в работе значением ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам ($0,38 \pm 0,02$ моль/кг), емкостью анионита по сертификату ($1,22 \pm 0,02$ экв/кг) и емкостью по гидроксильным ионам (1,09 экв/кг), что подтверждает преобладание в поверхностном слое ионной формы $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}_{(s)}$ и не противоречит литературным данным о форме галлат-иона $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ в щелочных растворах.

Для аниона $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}_{(s)}$ рассчитаны значения кажущейся константы ионного обмена и изменения энергии Гиббса: $K = 451 \pm 17$ и $\Delta_r G_{298}^0 = -15,15 \pm 0,3$ кДж/моль.

По изменению энергии Гиббса ионообменного равновесия галлат-аниона и ряда ионов (GeO_3^{2-} , $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}_{(s)}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) на поверхности анионита D-403 представлен ряд сорбируемости анионов. С понижением значения $\Delta_r G_{298}^0$ в этом ряду справа налево растет вытеснительная способность анионов.

На основании рассчитанного коэффициента разделения ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ($K_{\text{т/ж}}^{\text{Ga/Al}} = 18,1$) и полученных значений $\Delta_r G_{298}^0$ можно сделать вывод о менее прочной связи алюминат-ионов с ионоген-

ными группами смолы, что приведет практически к полному вытеснению ионов алюминия галлат-ионами $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}_{(s)}$ с поверхности анионита. Таким образом, возможно выделение галлия из алюминатных щелочных растворов с отделением алюминия.

Работа выполнена в рамках АВЦП Минобразования РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009–2011) по проекту 2.1.2/11716 и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. по проекту 14.740.11.1021.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдииков Ф.Г., Иванова Л.П. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
2. Абрамов В.Я., Огельмакова Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы). М.: Металлургия, 1985.
3. Резник А.М. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. Алма-Ата: Наука, 1985.
4. Шалавина Е.А., Романов Г.Е. Евсеев Ю.А. Получение галлия из алюминатных растворов. Алма-Ата: Наука, 1990.
5. Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Белакин В.М., Лапин В.Г. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1974. № 4. С. 55.
6. Водолазов Л.И., Молчанова Т.В., Смирнов Д.И. // ЖПХ. 1995. Т. 68, № 2. С. 218.
7. Riveros P.A. // Hydrometallurgy. 1990. № 25. P.1.
8. Brintzinger H., Wallach J. // Angew. Chem. 1964. № 47. P. 61.
9. Романов Г.А., Копылова Е.А., Зазубин А.И., Никольская М.П. // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. 1975. Вып. 50. С. 13–22.
10. Довбыш Н.Г., Сазонов А.М., Волохов Ю.А., Мионов В.Е. // ЖФХ. 1978. Т. 52, № 11. С. 2736–2739.
11. Chretien A., Bizot D. // Compt. rend. Acad. Sci. 1968. Vol. 266, № 25. P. 1688–1690.
12. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1992.
13. Тананаев И.В., Баусова Н.В. // Химия редких элементов. М.: Изд. АН СССР, 1957. Вып. 2. С. 12.
14. Jander G., Pluskal H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1957. № 67. S. 291
15. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Чистяков А.А., Жадовский И.Т. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 1. С. 41.
16. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.

17. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. М.: Наука, 1968.
18. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
19. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 10-е / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: «Иван Федоров», 2003.
20. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85, № 11. С. 1.
21. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. // Цв. металлы. 2009. № 6. С. 93.

УДК 669.017 : 669.065.5

О ВНУТРИКРИСТАЛЛИТНОЙ ЛИКВАЦИИ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ – ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

© 2013 г. В.Е. Баженов, М.В. Пикунев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Проведены расчеты неравновесной кристаллизации по модели Петрова–Шейля в тройных сплавах – твердых растворах модельной системы А–В–С и реальной Cu–Ni–Mn. Показано, что для внутрикристаллитной ликвации в обоих случаях характерно несовпадение температуры, при которой коэффициент распределения среднеплавкого компонента равен 1, и температуры, при которой содержание этого компонента в выпадающей твердой фазе максимально. Сформулированы условия, при которых параметры внутрикристаллитной ликвации следует сопоставлять с показателями дендритной ликвации.

Ключевые слова: внутрикристаллитная ликвация, неравновесная кристаллизация, диаграмма Cu–Ni–Mn.

Calculations of nonequilibrium crystallization after Petrov-Sheil model in ternary alloys – solid solutions of the A–B–C model system and the real Cu–Ni–Mn system have been carried out. A discrepancy of the temperature, at which the medium-melting component distribution factor is equal to 1 and the temperature at which the component content in precipitated solid phase is maximum, is shown to be characteristic for intracrystalline segregation in both cases. The conditions under which the parameters of intracrystalline segregation should be compared with the indicators of dendritic segregation are formulated.

Key words: intracrystalline segregation, nonequilibrium crystallization, Cu–Ni–Mn diagram.

В ряде работ описано в общем виде возникновение неоднородности состава кристаллов в двойных, тройных [1, 2] и четверных [3] сплавах — твердых растворах в результате неравновесной кристаллизации. Указанная неоднородность предопределяется коэффициентом распределения (k), который представляет собой отношение содержания любого компонента в твердой фазе к его концентрации в жидкой, находящейся в равновесии с данной температурной момент с твердой фазой. Внутрикристаллитная неоднородность (ликвация) возникает, если $k \neq 1$, т.е. при $k < 1$ или $k > 1$.

Закономерности неравновесной кристаллизации наиболее ярко проявляются в системах непрерывных жидких и твердых растворов, если данный процесс рассматривается по Петрову–Шейлю. В этом случае диффузионный массоперенос в жидкой фазе принимается проходящим совершенно беспрепятственно, т.е. коэффициент диффузии в жидкой фазе $D_{ж} \rightarrow \infty$, тогда как в твердой фазе он полностью исключен ($D_{ТВ} \rightarrow 0$). При таких условиях неравновесная кристаллизация сплава любого состава с любым числом компонентов в системах с непрерывными жидкими и твердыми растворами должна начаться

Баженов В.Е. – ассистент кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Пикунев М.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (495) 468-85-75. E-mail: M.V.Pikunov@gmail.com.