

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.723;546.289

СОРБЦИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ,
ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТАЙРОНОМ

© 2022 г. В. Н. Лосев^а, О. В. Буйко^{а, *}, С. Л. Дидух-Шадрина^а,
А. Ф. Шиманский^а, А. М. Жижаев^б

^аСибирский федеральный университет, Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: obuyko@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Исследованы закономерности сорбции Ge(IV) сорбентами на основе оксидов алюминия и кремния, послойно модифицированных полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и тайроном (Al₂O₃-ПГМГ-тайрон, SiO₂-ПГМГ-тайрон). Рассмотрено влияние льюисовских кислотных центров оксида алюминия на закрепление реагентов-модификаторов и извлечение Ge(IV). В отличие от оксида кремния, закрепление тайрона наблюдается и на не модифицированной ПГМГ поверхности оксида алюминия. Установлено, что на сорбенте Al₂O₃-ПГМГ-тайрон извлечение германия(IV) наблюдается как за счет взаимодействия с реагентом – тайроном, так и за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия, а на SiO₂-ПГМГ-тайрон только за счет комплексообразования с реагентом с образованием поверхностных соединений стехиометрии Ge : тайрон = 1 : 3. Количественное (99%) извлечение Ge(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон достигается в диапазоне pH 2.0–6.5, а сорбентом Al₂O₃-ПГМГ-тайрон – в диапазоне от 0.5M HCl до pH 8.5.

Ключевые слова: сорбция, оксид алюминия, оксид кремния, германий

DOI: 10.31857/S0044457X22090070

ВВЕДЕНИЕ

Германий широко используется при производстве оптоволоконных кабелей, датчиков инфракрасного излучения, устройств детектирования γ -излучения [1–3]. Несмотря на высокое содержание германия в земной коре, он относится к рассеянным элементам [4, 5]. В промышленности германий получают попутно при переработке полиметаллических и сульфидных руд меди, цинка, свинца, а также при сжигании некоторых каменных углей [1, 6, 7]. Залежи углей с высоким содержанием германия порядка 500–3000 г/т расположены в Китае и России [8–10]. К альтернативным углеродсодержащим источникам германия можно отнести лигниты, содержащие ценные микрокомпоненты: редкоземельные элементы и германий, и представляющие собой ископаемую углефицированную древесину.

Для концентрирования германия и отделения от сопутствующих макрокомпонентов наиболее широко применяют методы экстракции и сорбции. Среди экстрагентов наиболее часто используют анионообменные такие, как Alamine 336,

Aliquat 336 и Cyanex 923, при этом германий(IV) необходимо переводить в анионные комплексы добавлением комплексообразователей таких, как оксалаты, цитраты, катехолы и т.д. [11–14].

Преимуществами сорбционного метода является возможность концентрирования микрокомпонентов из больших объемов растворов на небольшой массе сорбента, снижение относительных пределов их обнаружения и отсутствие токсичных органических растворителей [15, 16]. Для создания селективных сорбентов на поверхности твердой матрицы возможно закрепление реагентов, положительно зарекомендовавших себя при экстракционном выделении германия(IV).

Предложен способ получения сорбентов методом последовательного модифицирования неорганических оксидов полимерными полиаминами и сульфосодержащими органическими реагентами, селективными по отношению к извлекаемому иону металла [17]. В настоящей работе для сорбционного концентрирования Ge(IV) предложено использовать оксиды кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексамети-

ленгуанидином (ПГМГ) и органическим реагентом – тайроном (SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон). Выбор оксидов кремния и алюминия обоснован их механической прочностью, высокой гидролитической устойчивостью в слабощелочных, нейтральных и слабощелочных средах, отсутствием явления набухания [18, 19].

Промежуточный модификатор – полигексаметиленгуанидин имеет в составе протонированные в широком диапазоне pH гуанидиновые группы, что обеспечивает возможность его электростатического закрепления на поверхности неорганического оксида и взаимодействие с сульфогруппами органического реагента. В качестве реагента использовали тайрон (пирокатехин-3,5-дисульфокислоту), образующий устойчивые комплексы с германием(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходный раствор германия(IV) с концентрацией 200 мг/л готовили растворением точной навески GeO_2 ($\geq 99.99\%$) в 6 М HCl. Растворы германия с меньшей концентрацией готовили разбавлением растворами хлороводородной кислоты, соответствующей концентрации.

Исходные растворы щелочных, щелочноземельных элементов, а также Fe(III) и Cu(II) получали растворением соответствующих солей квалификации х. ч. в 0.1 М HCl. Исходные растворы Se(IV) и As(V) готовили растворением H_2SeO_3 и $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч. в 0.1 М HCl.

Растворы ПГМГ и пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (тайрон) с концентрацией 7.5 и 0.1% мас./об. соответственно готовили растворением точной навески реагентов квалификации х. ч. в деионизированной воде. Растворы тайрона с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора деионизированной водой.

Для приготовлений растворов хлороводородной и азотной кислот использовали HCl и HNO_3 классификации ос. ч., которые дополнительно очищали перегонкой с использованием кислотного дистиллятора distillacid™ BSB-939-IR (Berg-hof, Германия). Растворы кислоты с более низкими концентрациями готовили разбавлением деионизированной водой.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0.1–0.2 мм, удельная поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 45 нм, насыпная плотность $0.33 \text{ г}/\text{см}^3$) и оксид алюминия (размер частиц 0.063–0.160 мм; удельная площадь поверхности $256 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 15 нм, насыпная плотность $1.01 \text{ г}/\text{см}^3$).

Методы. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов тайрона регистрировали на

спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, США). Распределением металлов контролировали анализом водной фазы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США). pH растворов контролировали при помощи иономеров SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария). Для пропускания растворов через колонку, заполненную сорбентом, использовали перистальтический насос Masterflex (Cole-Parmer Instruments Company, США).

Микрофотографии сорбентов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа S5500 (Hitachi, Япония) в обратно-отраженных электронах при ускоряющем напряжении 3 кэВ.

Модифицирование оксидов кремния и алюминия ПГМГ и тайроном. Перед модифицированием проводили предварительную активацию поверхности кремнезема, для этого навеску кремнезема выдерживали в растворе NaOH при pH 9 в течение 2 ч, затем промывали деионизированной водой до pH 7. Исходный оксид алюминия был активирован, поэтому его промывали только деионизированной водой.

Модифицирование поверхности оксида кремния или алюминия ПГМГ проводили следующим образом: к навеске (5 г) кремнезема или оксида алюминия при постоянном перемешивании в течение 30 мин по каплям добавляли 100 мл раствора ПГМГ с концентрацией 25 г/л. Данный способ позволяет закреплять максимальное количество полиамина на поверхности неорганических оксидов. Полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ) промывали деионизированной водой до отсутствия положительной реакции на полиамин в промывной воде и высушивали при 60°C . Присутствие ПГМГ в промывной воде определяли визуально по его реакции с бромфеноловым синим.

Эффективность модифицирования тайроном неорганических оксидов, в том числе предварительно модифицированных ПГМГ, исследовали обработкой их поверхности растворами реагента с различной концентрацией.

Исследование зависимости степени извлечения тайрона от времени контакта фаз и pH изучали в статическом режиме при комнатной температуре. В градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор 1 мл 1.5×10^{-3} М раствора тайрона, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH и деионизованную воду до общего объема 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–30 мин в зависимости от поставленной задачи.

Для построения изотерм сорбции тайрона сорбентами SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ и исходным Al_2O_3 при комнатной температуре в пробирки вместимостью 10 мл вводили от 0.5 до 6.0 мл ис-

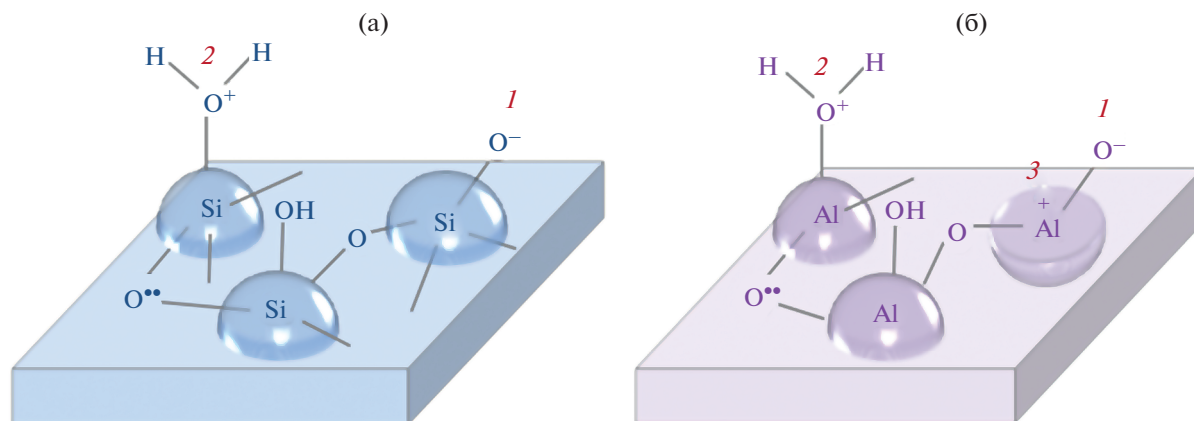


Рис. 1. Активные центры на поверхности оксидов кремния (а) и алюминия (б) (1 – основные центры; 2 – брэнстедовские кислотные центры; 3 – льюисовские кислотные центры).

ходного раствора тайрона при pH 2, довели до 10 мл водой, вносили 0.1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и перемешивали 10 мин.

После сорбции растворы декантировали и определили в них содержание тайрона фотометрическим методом по характеристичной полосе поглощения реагента при 290 нм.

Исследование сорбции германия(IV) проводили с использованием сорбентов с максимальной поверхностной концентрацией тайрона. Синтез сорбентов осуществляли добавлением к 5 г SiO_2 -ПГМГ или Al_2O_3 -ПГМГ 50 мл раствора тайрона с концентрацией 0.1% при pH 2–4. Полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ-тайрон, Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон) отделяли от раствора декантацией, промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре.

Сорбционное концентрирование и десорбция Ge(IV) с использованием SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон. Сорбцию Ge(IV) сорбентами на основе оксида кремния и алюминия, послойно модифицированных ПГМГ и тайроном, изучали в статическом и динамическом режимах при комнатной температуре. В статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор ионов Ge(IV) в 0.1 М HCl, добавляли NaOH для создания необходимого значения pH и деионизованную воду до общего объема 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–30 мин в зависимости от поставленной задачи.

При исследовании сорбции в динамическом режиме через стеклянную миниколонку (высотой 10 см и внутренним диаметром 3 мм), содержащую 0.1 г сорбента SiO_2 -ПГМГ-тайрон (высота слоя сорбента в колонке 60 мм) или Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон (высота слоя сорбента в колонке 30 мм), пропускали раствор Ge(IV) со скоростью 1–5 мл/мин.

Содержание Ge(IV) в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методом.

Для десорбции Ge(IV) через миниколонку пропускали 10 мл 1–2 М раствора HCl (HNO_3) со скоростью 1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сорбенты SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон

При послойном модифицировании закрепление реагентов на поверхности неорганических оксидов происходит за счет образования различных межмолекулярных связей [20].

На поверхности кремнезема присутствуют силанольные и силоксановые группы (рис. 1а). Силанольные группы более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена. На поверхности оксида кремния находятся основные центры и брэнстедовские кислотные центры, при взаимодействии с которыми происходит закрепление промежуточного слоя ПГМГ за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей (рис. 1а). Непосредственное закрепление тайрона на поверхности кремнезема невозможно из-за взаимного отталкивания депротонированных сульфогрупп реагента и поверхностных силанольных групп.

Поверхность оксида алюминия химически неоднородна, на ней присутствуют брэнстедовские кислотные и основные, а также льюисовские кислотные активные центры (рис. 1б), что обуславливает возможность взаимодействия поверхности оксида алюминия с различными соединениями по разным механизмам [21, 22]. Одним из

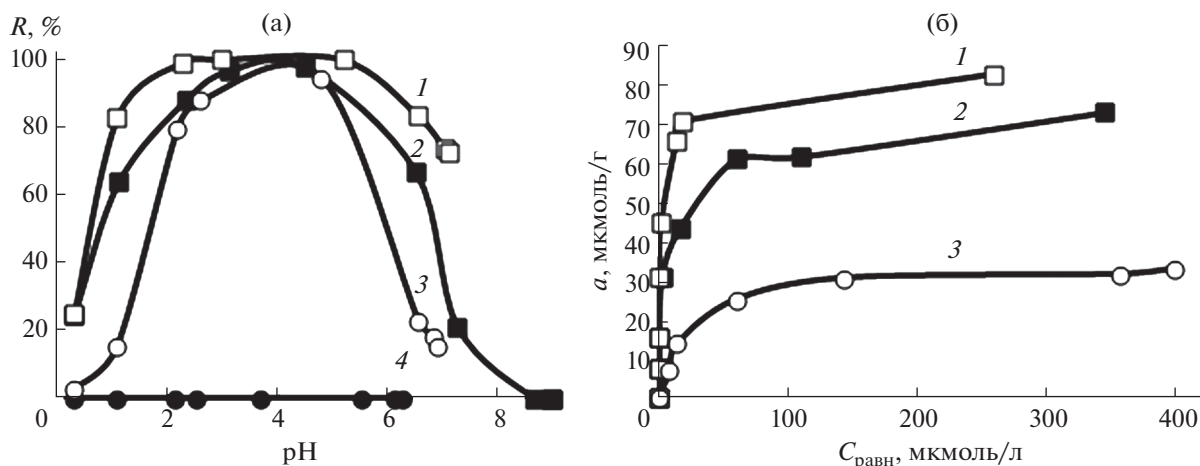


Рис. 2. Зависимость степень извлечения тайрона модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами от кислотности среды (а) и изотермы сорбции тайрона (б). $V = 10$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.1$ г, $\tau = 10$ мин, $C(\text{тайрон}) = 0.5$ ммоль/л (а), pH 2 (б). 1 – Al_2O_3 -ПГМГ, 2 – Al_2O_3 , 3 – SiO_2 -ПГМГ, 4 – SiO_2 .

основных факторов, влияющих на сорбцию органических веществ на поверхности оксида алюминия, является кислотность среды. С увеличением кислотности среды растет число льюисовских кислотных центров поверхности и возрастает общий положительный заряд. Таким образом, сорбция отрицательно заряженных органических соединений за счет электростатических взаимодействий должна увеличиваться при уменьшении pH среды. При $\text{pH} > 7$ поверхность оксида алюминия приобретает отрицательный заряд и сорбция отрицательно заряженных форм невозможна. Тайрон может закрепляться как непосредственно на поверхности оксида алюминия за счет взаимодействия с положительно заряженными льюисовскими кислотными центрами, так и на поверхности оксида алюминия, модифицированного полиамином, за счет электростатического взаимодействия с протонированными аминогруппами ПГМГ и образования водородных связей (рис. 2а).

Максимальная степень извлечения тайрона (95–99%) сорбентами SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ и исходным Al_2O_3 достигается при времени контакта фаз равном 5 мин в диапазоне pH 2.5–5.0 для сорбента SiO_2 -ПГМГ, pH 1.5–7.0 для Al_2O_3 -ПГМГ, pH 2.5–6.0 для Al_2O_3 . На немодифицированном SiO_2 сорбция тайрона отсутствует во всем исследованном диапазоне pH (рис. 2а). Увеличение времени контакта фаз до 30 мин не приводит к изменению степени извлечения реагента. Сорбционная емкость сорбентов SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ по тайрону составляет 35, 61 и 75 мкмоль/г соответственно (рис. 2б).

Различие в диапазонах pH количественного извлечения тайрона и сорбционной емкости модифицированных и немодифицированных окси-

дов кремния и алюминия по тайрону обусловлено наличием различных сорбционных центров на их поверхности.

На рис. 3 приведены микрофотографии оксидов кремния и алюминия, послойно модифицированные ПГМГ и тайроном. Видно, что в результате обработки оксидов кремния и алюминия растворами ПГМГ и тайроном на СЭМ-изображениях поверхности наблюдается уплотнение поверхностного слоя реагентов и уменьшение их пористости.

Поскольку реагенты закреплены на поверхности неорганических оксидов посредством слабых водородных связей и электростатического взаимодействия, исследовано влияние разбавленных растворов HCl и NaCl на устойчивость закрепления тайрона на поверхности SiO_2 -ПГМГ и Al_2O_3 -ПГМГ (табл. 1). С увеличением кислотности среды происходит протонирование сульфогрупп тайрона и, как следствие, десорбция молекулярной формы реагента с поверхности исследуемых сорбентов. Сорбент на основе оксида алюминия более устойчив к солевому фону (табл. 1), что связано с присутствием на его поверхности льюисовских кислотных центров.

Условия концентрирования Ge(IV) модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами в статическом режиме сорбции

Сорбент SiO_2 -ПГМГ-тайрон количественно (99%) извлекает Ge(IV) в диапазоне pH 2.0–6.5, а сорбент и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон – pH 1.0–8.5 (рис. 4).

При оптимальных значениях pH количественное извлечение Ge(IV) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-

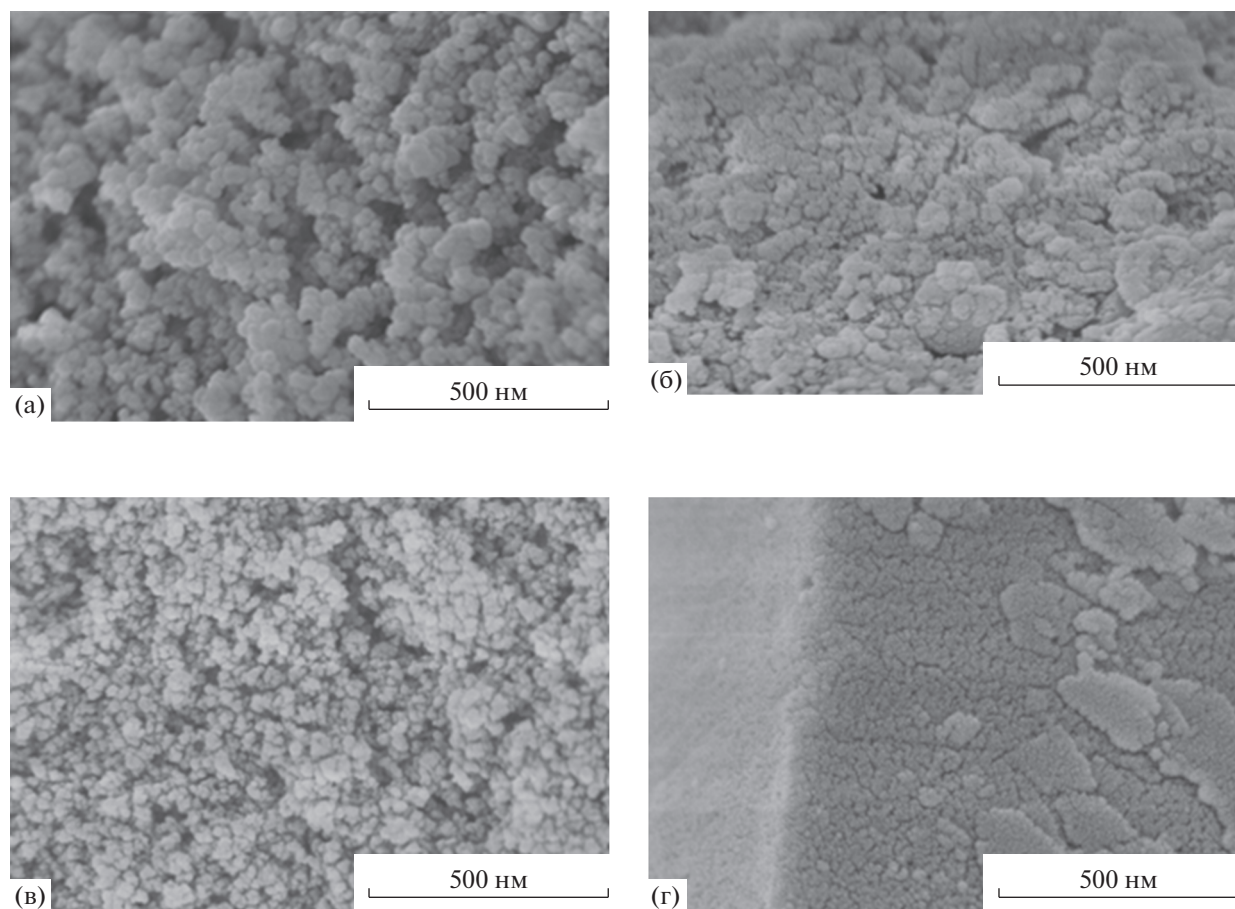


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности SiO_2 (а), Al_2O_3 (б), SiO_2 -ПГМГ-тайрон (в), Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон (г).

тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон достигается при времени контакта фаз равном 10 мин. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к изменению степени извлечения Ge(IV) данными сорбентами.

Исходный и модифицированный полигексаметиленгуанидином оксиды кремния не извлекают Ge(IV) во всем исследуемом диапазоне pH (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что извлечение Ge(IV) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-тайрон происходит по комплексообразующему механизму за счет образования комплексных соединений с тайроном. Степень извлечения Ge(IV) немодифицированным оксидом алюминия составляет 85% при $\text{pH} > 3$, а модифицированным ПГМГ – 81% при $\text{pH} > 4$.

В водных растворах в диапазоне pH 2–8 Ge(IV) существует в виде Ge(OH)_4 [13, 23]. При увеличении pH растворов происходит увеличение степени извлечения Ge(IV) оксидом алюминия за счет образования мостиковых OH-групп, при этом алюминий выступает как акцептор гидроксильных групп, а германий как донор. Модифицирование Al_2O_3 полигексаметиленгуанидином суще-

ственно не снижает степень извлечения микроколичеств Ge(IV) , что вероятно связано с тем, что полиамин не полностью покрывает поверхность оксида алюминия и остается возможность сорбции Ge(IV) на свободной от полиамина поверхности.

При использовании сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон наблюдается снижение степени извлечения Ge(IV) до 80% в диапазоне pH 3.0–5.0, поскольку при $\text{pH} > 4$ германий(IV) извлекается за

Таблица 1. Десорбция тайрона с поверхности SiO_2 -ПГМГ и Al_2O_3 -ПГМГ при обработке растворами HCl и NaCl. $m(\text{сорбента}) = 0.1 \text{ г}$, $\tau = 10 \text{ мин}$, $C(\text{тайрон}) = 0.5 \text{ ммоль/л}$, $V = 10 \text{ мл}$

Раствор	$R_{\text{дес}}(\text{тайрон}), \%$		
	Al_2O_3	Al_2O_3 -ПГМГ	SiO_2 -ПГМГ
1 М HCl	96	90	98
2 М HCl	99	99	99
10 г/л NaCl	1	1	56
50 г/л NaCl	4	3	95

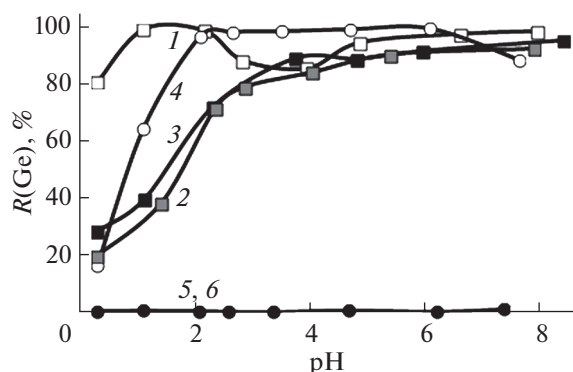


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Ge(IV) модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами от кислотности среды. $C(\text{Ge}) = 0.5$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.1$ г, $\tau = 10$ мин. 1 – Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, 2 – Al_2O_3 -ПГМГ, 3 – Al_2O_3 , 4 – SiO_2 -ПГМГ-тайрон, 5 – SiO_2 -ПГМГ, 6 – SiO_2 .

счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия вместо комплексообразования с тайроном.

Изотермы сорбции Ge(IV) на сорбентах Al_2O_3 -тайрон, Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, SiO_2 -ПГМГ-тайрон (рис. 5) имеют L-образный вид, что свидетельствует о высоком сродстве сорбентов к низким концентрациям элемента, а начальные участки изотерм сорбции (область Генри) практически совпадающие с осью ординат, свидетельствуют о высоких значениях коэффициентов (1.5 × 10⁴ см³/г) распределения, характерных для процессов комплексообразования извлекаемого иона с функциональными группами сорбентов. Более низкие значения коэффициентов распределения (1.2 × 10² см³/г) соответствуют начальному участку изотермы сорбции Ge(IV) на Al_2O_3 -ПГМГ (рис. 5б).

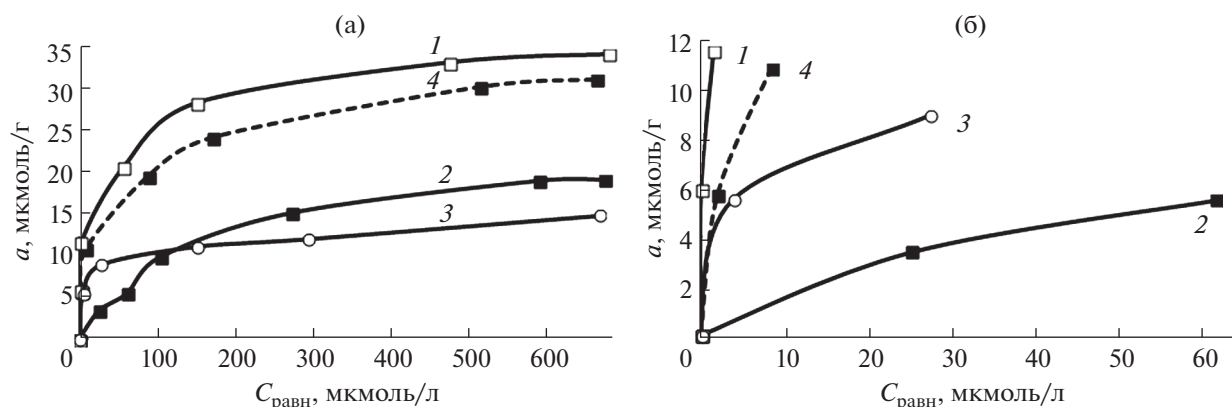


Рис. 5. Изотермы сорбции Ge(IV) модифицированными неорганическими оксидами общий вид (а) и начальный участок (б). $V = 10$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.1$ г, $\tau = 10$ мин, pH 2. 1 – Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, 2 – Al_2O_3 -ПГМГ, 3 – SiO_2 -ПГМГ-тайрон, 4 – Al_2O_3 -тайрон.

Сорбционная емкость сорбентов SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к Ge(IV) составляет 13 и 30 мкмоль/г соответственно. Сопоставление количества тайрона, закрепленного на поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, с количеством сорбированного Ge(IV), определенно из горизонтальных участков изотерм сорбции, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности данных сорбентов комплексов стехиометрии Ge(IV) : тайрон = 1 : 3. Комплексы Ge(IV) с пирокатехином и его производными аналогичной стехиометрии образуются в водных растворах [24, 25], что подтверждает комплексообразующий механизм извлечения германия сорбентами SiO_2 -ПГМГ-тайрон и Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон.

Условия концентрирования Ge(IV) модифицированными неорганическими оксидами в динамическом режиме сорбции

Изучены условия сорбционного концентрирования ионов Ge(IV) в динамическом режиме сорбентами Al_2O_3 -тайрон, Al_2O_3 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, SiO_2 -ПГМГ-тайрон (рис. 6).

Как видно из рис. 6 сорбент Al_2O_3 -ПГМГ практически не извлекает Ge(IV). Сорбент SiO_2 -ПГМГ-тайрон также характеризуется невысокой динамической сорбционной емкостью по Ge(IV) в силу низкой поверхностной концентрации реагента. Максимальная динамическая сорбционная емкость по Ge(IV) наблюдается для сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, который использовали для дальнейших исследований.

Увеличение скорости потока раствора от 0.5 до 1.5 мл/мин не приводит к изменению степени извлечения германия(IV) из 40 мл раствора с кон-

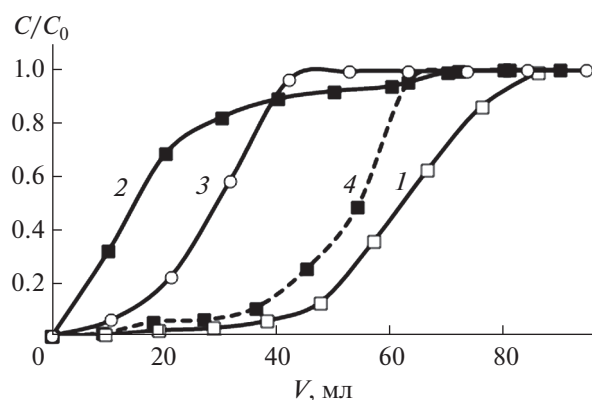


Рис. 6. Динамические выходные кривые сорбции Ge(IV) на модифицированных неорганических оксидах. $C(\text{Ge}) = 1$ мкг/мл, $m(\text{сорбента}) = 0.1$ г, $\tau = 10$ мин, $\text{pH} = 2$, $\nu = 1$ мл/мин. 1 – Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон, 2 – Al_2O_3 -ПГМГ, 3 – SiO_2 -ПГМГ-тайрон, 4 – Al_2O_3 -тайрон.

центрацией 1 мкг/мл сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон составляющей 99%. При увеличении скорости потока до 2 мл/мин наблюдается незначительное снижение степени извлечения германия до 96%.

При использовании 40 мл исходного раствора и объема сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон в колонке

Таблица 2. Степень десорбции Ge(IV) с поверхности Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон в динамическом режиме

Раствор	$R_{\text{дес}}(\text{Ge}), \%$	
	5 мл	10 мл
1 М HNO_3	84	99
0.5 М HNO_3	62	79
0.2 М HNO_3	25	74
1 М HCl	—	90
0.5 М HCl	—	61

Таблица 3. Селективность извлечения германия(IV) в бинарных системах

Смесь	C , мкг/мл	$R(\text{Ge}), \%$			
		10 мл	20 мл	30 мл	40 мл
Ge(IV) + As(V)	0.05 + 0.5	96	44.4	18.7	33.3
	0.05 + 5	96	36.3	1.3	0.2
Ge(IV) + Se(IV)	0.05 + 0.5	91	76	60	46
	0.05 + 5	98	91	98	97
Ge(IV) + Fe(III)	0.05 + 0.5	96	93	94	92
	0.05 + 5	98	83	93	91
Ge(IV) + Cu(II)	0.05 + 0.5	94	93	96	95
	0.05 + 5	81	75	92	95

равном 0.21 мл, количественное извлечение германия (на уровне 99%) достигается из 190 колоночных объемов раствора.

Поскольку при увеличении кислотности растворов снижается степень извлечения германия(IV), то в качестве десорбирующих растворов использовали разбавленные растворы неорганических кислот. Результаты десорбции германия(IV) растворами HNO_3 и HCl приведены в табл. 2. Видно, что количественная десорбция германия(IV) с поверхности Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон достигается при пропускании 10 мл 1 М HNO_3 . В процессе десорбции германия(IV) с поверхности сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон происходит и десорбция реагента. Однако ПГМГ остается закрепленным на поверхности кремнезема, и при повторной обработке водным раствором тайрона сорбционные свойства сорбента по отношению к германию(IV) восстанавливаются. Последующее модифицирование сорбента Al_2O_3 -ПГМГ раствором тайрона после десорбции германия(IV) позволяет выдерживать, по крайней мере, 10 циклов сорбции–десорбции без снижения емкостных характеристик сорбента.

Селективность концентрирования Ge(IV) сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон

Для определения селективности концентрирования германия на Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон создавали бинарные системы, содержащие 0.05 мкг/мл германия(IV) и 0.5 или 5 мкг/мл мышьяка(V), селена(IV), железа(III), меди(II). Сорбцию проводили в динамическом режиме со скоростью потока 1.5 мл/мин из объема раствора 40 мл при $\text{pH} = 2.0$. Полученные значения селективности приведены в табл. 3.

Возможность концентрирования германия сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-тайрон из растворов после вскрытия лигнитов определяли на модельных растворах максимально приближенных к составу лигнита, содержащих 0.05 мкг/мл германия(IV) и

сопутствующие элементы: 0.5 мг/л железа(III), алюминия(III), кальция(II), магния(II), натрия(I), калия(I), 0.05 мг/л цинка(II), хрома(III), никеля(II), марганца(II), кобальта(II), меди(II). Сорбцию проводили в динамическом режиме со скоростью потока 1.5 мл/мин из объема раствора 50 мл при pH 2.0. Концентрацию германия контролировали каждые 10 мл.

При сорбции германия(IV) из растворов с pH 2.0 из 10 мл раствора, пройденных через миниколонку, наблюдалось количественное извлечение германия, при увеличении объема раствора до 50 мл степень извлечения снижается до 98%. Количественная десорбция германия достигается при пропускании 10 мл 1 М HNO₃, с получением концентрированного по германию раствора.

Таким образом, сорбент Al₂O₃-ПГМГ-тайрон может быть использован для концентрирования германия(IV) из сложных систем, подобных лигниту, с последующей десорбцией 1 М раствором HNO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сорбционные материалы на основе оксидов кремния и алюминия, характеризующиеся простым синтезом, для концентрирования и отделения Ge(IV) от сопутствующих ионов цветных, щелочноземельных и щелочных металлов. Германий(IV) извлекается сорбентом на основе Al₂O₃ как за счет взаимодействия с тайроном, так и за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия, а SiO₂-ПГМГ-тайрон только за счет комплексообразования. Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-тайрон по отношению к Ge(IV) составляет 30 и 13 мкмоль/г, при этом на поверхности образуются комплексные соединения стехиометрии Ge : тайрон = 1 : 3. Концентрированию германия(IV) (0.05 мкг/мл) полученными сорбентами не мешают в кратных количествах: Na(I), K(I), (1000), Ca(II), Mg(II) (500), As(V), Se(IV), Fe(III), Cu(II) (100).

Сорбенты на основе оксида кремния и алюминия, послойно модифицированные полигексаметиленгуанидином и тайроном, могут быть использованы для концентрирования Ge(IV) из сложных систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Etschmann B., Liu W., Li K. et al.* // Chem. Geol. 2017. V. 463. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006>
2. *Zhou Ch., Du J., Zhang Yu. et al.* // Fuel. 2021. V. 305. P. 121532. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.05.006>
3. *Rafiee P., Ghassa S., Moosakazemi F. et al.* // Clean. Prod. 2021. V. 315. P. 128223. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128223>
4. *Zhang L., Xu Zh.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 312. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.025>
5. *Torralvo F.A., Fernández-Pereira C., Villard E.G. et al.* // Miner. Eng. 2018. V. 128. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.022>
6. *Chimenos J.M., Fernández A.I., del Valle-Zermeño R. et al.* // Fuel. 2013. V. 112. P. 450. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.059>
7. *Cheng W.-Sh., Chang Bi-Ch., Chiu K.-L.* // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.048>
8. *Arbuzov S.I., Spears D.A., Ilenok S.S. et al.* // Ore Geol. Rev. 2021. V. 132. P. 103986. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.103986>
9. *Dai Sh., Chekryzhov I.Yu., Seredin V.V. et al.* // Gondwana Res. 2016. V. 29. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001>
10. *Qi H.-W., Rouxel O., Hu R.-Zh. et al.* // Chem. Geol. 2011. V. 286. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.011>
11. *Haghighi H.K., Irannajad M., Fortuny A., Sastre A.M.* // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.006>
12. *Tao Zh., Tao J., Zhihong L.* // Miner. Eng. 2021. V. 160. 106682. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106682>
13. *Tao J., Tao Zh., Zhihong L.* // J. Clean. Prod. 2021. V. 294. P. 126217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>
14. *Patel M., Karamalidis A.K.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 275. P. 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>
15. *Bodnar' N.M., Buslaeva T.M., Erlikh G.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 586. [Боднар' Н.М., Буслеева Т.М., Эрлих Г.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 549.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621040045>
16. *Alifkhanova L.M.k., Petrova Y.S., Bosenko S.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 578. [Алифханова Л.М.к., Петрова Ю.С., Босенко С.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 540.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621040033>
17. *Buyko O.V., Metelitsa S.I., Losev V.N. et al.* // Anal. Method. 2020. V. 12. P. 3813. <https://doi.org/10.1039/d0ay00624>

18. *Keshkar Z., Tamjidi S., Vaferi B.* // Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101439.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101439>
19. *Wu H., Kudo T., Kim S.-Yu. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2022. V. 54. P. 1597.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2021.10.026>
20. *Losev V., Buyko O., Metelitsa S. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 56. P. 1510.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1785500>
21. *Nastova I., Skapin T., Pejov L.* // Surf. Sci. 2011. V. 605. P. 1525.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.05.023>
22. *Zamani M., Delfani A.M., Jabbari M.* // Spectrochim. Acta. A. 2018. V. 201. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.004>
23. *Hernández-Expósito A., Chimenos J.M., Fernández A.I. et al.* // Chem. Eng. J. 2006. V. 118. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.012>
24. *Cruz C.A., Marie S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.013>
25. *Takemura H., Morisada S., Ohto K. et al.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. P. 1468.
<https://doi.org/10.1002/jctb.3985>