

Научная статья
УДК 544.723
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ НА ОСАДКЕ СОСТАВА $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

**Анастасия Анатольевна Белозерова¹, Анна Владимировна Майорова²,
Мария Николаевна Бардина³**

^{1–3}*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>*

²*imeturooran@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*maskooooy@mail.ru*

Аннотация

Получены экспериментальные изотермы адсорбции галлия и германия на осадках состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Вычислены адсорбционные характеристики, и предположен механизм процесса соосаждения галлия и германия на осадках после отделения от макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co).

Ключевые слова:

галлий, германий, адсорбция

Благодарности:

исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00138). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Урал-М».

Финансирование:

грант РНФ № 23-23-00138.

Для цитирования:

Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н. Исследование процессов сорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 63–67. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009.

Original article

STUDY OF SORPTION PROCESSES OF GALLIUM AND GERMANIUM ON SEDIMENT OF COMPOSITION $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Anastasia A. Belozerova¹, Anna V. Mayorova², Maria N. Bardina³

^{1–3}*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

¹*aa_belozerova@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1143-9209>*

²*imeturooran@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9016-1358>*

³*maskooooy@mail.ru*

Abstract

Experimental isotherms of gallium and germanium adsorption on sediments of the composition $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ were obtained. The adsorption characteristics were calculated and the mechanism of the process of coprecipitation of gallium and germanium on sediments after separation from macrocomponents (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co) was proposed.

Keywords:

gallium, germanium, adsorption

Acknowledgments:

the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00138). The authors express their gratitude to the Ural-M Collective Use center.

Funding:

RNF Grant No. 23-23-00138.

For citation:

Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N. Study of sorption processes of gallium and germanium on sediment of composition $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 63–67. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.009.

Введение

По причине спектральных наложений от компонентов матрицы прямое атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) определение галлия и германия в металлургических материалах невозможно и требуется их предварительное отделение от хрома, вольфрама, молибдена,

никеля, кобальта и др. Имеются сведения о возможности отделения аналитов от макроколичеств кобальта, никеля, меди, железа с помощью фторида натрия [1]. Данную процедуру использовали для отделения галлия и германия от макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Ti, Ni, Al, Cu, Co). Ранее были найдены оптимальные условия, при которых наблюдается полное соосаждение Ga, Ge на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ и их отделение от макрокомпонентов, однако после процедуры осаждения макрокомпонентов полностью извлечь аналиты из осадка для их последующего ИСП-АЭС определения не удаётся (степень извлечения галлия и германия из осадка составляет не более 95 % от исходного содержания). Для полного извлечения аналитов необходимо понимания механизма процесса сорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$.

Целью данной работы являлось изучение процессов сорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$.

Результаты исследований

Для построения изотерм адсорбции были приготовлены модельные растворы, содержащие Ga (III) и Ge (IV) в диапазоне концентраций от 1 до 100 мг/дм³ и ионы макрокомпонентов Fe (III), W (VI), Mo (VI), Cr (III), Ti (IV), Ni (III), Al (III), Cu (II), Co (II), концентрация которых составляла 200 мг/дм³. Модельный раствор объёмом 25 см³ помещали во фторопластовый стакан, затем добавляли 20 см³ смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (3:1) и 1 см³ фтороводородной кислоты (40 мас. %). Добавляли 10 см³ раствора иона Fe (III) (с концентрацией Fe (III) 20 г/дм³). Для отделения макрокомпонентов pH доводили до значений 0–0,3 с использованием индикаторной бумаги, приливая порциями, при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH, затем порциями добавляли 10 г реагента-осадителя NaF.

Растворы оставляли при комнатной температуре и выдерживали их в течение 15 мин до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали через фильтр «белая лента», многократно промывали горячей дистиллированной водой — для перехода отделяемых макрокомпонентов в фильтрат. Полученные фильтраты переносили в мерную колбу объёмом 250 см³, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Содержание галлия и германия в исходных модельных растворах и фильтратах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV фирмы Perkin Elmer. Для измерения эмиссии использовали спектральные линии Ga I 294,364 и Ge I 265,118 нм. Растворы для градуировки ИСП-АЭС спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ga (III) и Ge (IV) с концентрацией 1 мг/см³ в диапазоне концентраций 0,1–10,0 мг/дм³.

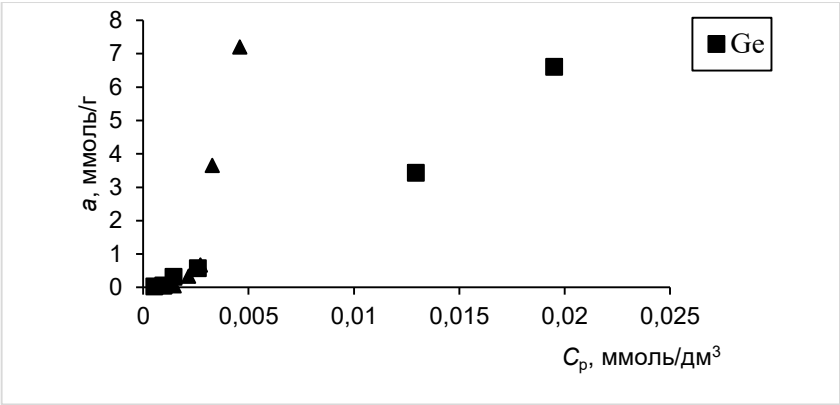
Полученные осадки макрокомпонентов были исследованы с использованием рентгеновского дифракционного анализа (РДА), выполняемого с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием графитового монохроматора. Мощность на рентгеновской трубке — 2 кВт, напряжение U — 40,0 кВ, ток I — 30,0 мА, размеры фокуса — 1,0×10 мм, внешний стандарт — порошок кремния. Съёмка дифракционного спектра проводилась в угловом диапазоне 2Θ , равном 2–80°, в пошаговом режиме с шагом сканирования $\Delta\theta$ — 0,03° и длительностью накопления импульсов в течение 2 с.

Качественный и количественный анализы проводились с использованием международной картотеки ICDD (The International Centre for Diffraction Data) версия PDF-2, которая включает программный пакет для первичной обработки дифрактограмм, автоматического поиска фаз и выполнения количественного анализа. Встроенная программа полуколичественного анализа использует метод корундовых чисел.

По результатам РДА установлено, что осадки содержат основные фазы: Na_3FeF_6 , NaF, NaHF_2 .

Микроскопические исследования (РЭМ) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Act (Oxford Instruments).

Установлено, что исследуемые осадки представлены в виде агломератов размером 5–200 мкм.



Экспериментальные изотермы адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Таблица 1

Модели, применяемые для описания изотерм адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра [2]	$a = \frac{a_m K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}$	$\frac{C_p}{a} - \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_p}{a_m}$
Фрейндлиха [2]	$a = K_F C_p^{\frac{1}{n}}$	$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$
Дубинина — Радускевича [2]	$\varepsilon = R_0 T \ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right)$ $a = a_m \exp(-k\varepsilon^2)$	$\ln a = \ln a_m - k\varepsilon^2$
Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ) [3]	$a = \frac{a_m K_{\text{БЭТ}} C_p C_s}{(C_s - C_p) [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p]}$	$\frac{C_p}{a(C_s - C_p)} =$ $= \frac{1}{a_m K_{\text{БЭТ}}} + \frac{(K_{\text{БЭТ}} - 1) C_p}{a_m K_{\text{БЭТ}} C_s}$

Примечания: a — количество сорбируемого Ga или Ge, ммоль/г; C_p — равновесная концентрация Ga или Ge в растворе, ммоль/дм³; K_L — константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, дм³/ммоль; n — константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_F — константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая сорбционной ёмкости, (ммоль/г)·(л/ммоль)^{1/n}; ε — потенциал адсорбции, отражающий изменение свободной энергии для перемещения молекулы из раствора к адсорбируемой области, (кДж/моль), a_m — адсорбционная ёмкость сорбента при насыщении, k — константа, связанная с энергией адсорбции (моль²/кДж²); $K_{\text{БЭТ}}$ — константа уравнения БЭТ, г/ммоль; C_s — предельная концентрация F в растворе, (г/100 г воды, растворимость NaF при данной температуре).

Для проведения количественного элементного анализа изготовили таблетки из исходных порошков в пресс-форме диаметром 1 см и давлением 40 кН. Исследуемую поверхность таблеток перед измерениями подвергли шлифовке на мелкой наждачной бумаге. По полученным данным установлено, что образцы представлены в виде смеси не менее трёх фаз. При помощи РСМА установлен элементный состав этих фаз. В основной состав фаз входит натрий, фтор, железо, а вольфрам, галлий, германий в следовых количествах. На рисунке представлены экспериментально полученные изотермы

адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Для предположения механизма адсорбции галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ были изучены различные модели равновесных изотерм адсорбции. В табл. 1 представлены рассматриваемые модели и их линейные формы.

Адсорбционные параметры уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, БЭТ были рассчитаны из наклона прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения и представлены в табл. 2. Из последней видно, что для описания процесса адсорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ лучше всего подходят модели Дубинина — Радушкевича и Фрейндлиха (наибольший коэффициент корреляции (R^2) в координатах линейного уравнения). Модель Ленгмюра и БЭТ не подходят для описания данного процесса (наименьшее значение R^2). Из полученных данных можно предположить, что на поверхности осадка находится мало активных адсорбционных центров с одинаковой энергией.

Таблица 2

Рассчитанные значения адсорбционных параметров
моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радушкевича и БЭТ

Модель	Параметр модели	Ga	Ge
Ленгмюра	K_L , л/ммоль	265,0	44,99
	a_m , ммоль/г	0,10	1,92
	R^2	0,71	0,37
Фрейндлиха	K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	65,55	189,6
	1/n	0,24	1,45
	R^2	0,97	0,96
Дубинина — Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0,072	0,030
	E , кДж/моль	2,6	4,1
	R^2	0,96	0,98
БЭТ	$K_{\text{БЭТ}}$, г/ммоль	1112,1	1,38
	a_m , ммоль/г	9,99	9,09
	R^2	0,35	0,06

Полученные результаты косвенно доказывают, что поверхность осадка $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ является гетерогенной: активные центры обладают разными величинами энергии.

Модель Дубинина — Радушкевича может быть использована для расчёта средней свободной энергии адсорбции по уравнению

$$E = (-2k)^{-0,5}.$$

По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина — Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между галлием, германием и активными центрами на поверхности осадка и определить, является ли закрепление ионов физическим процессом или же оно имеет химический характер. Рассчитанное значение E для галлия и германия составляет 2,6 и 4,1 кДж/моль соответственно. В этом случае, согласно теории [4], закрепление галлия и германия в микропорах осадка носит физический характер ($E < 8$ кДж/моль).

Выводы

Экспериментально получены изотермы адсорбции галлия и германия на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$. Экспериментальные изотермы адсорбции аппроксимируются моделями Дубинина — Радушкевича и Фрейндлиха. Значения величин средней свободной энергии адсорбции галлия и германия на осадке составили менее 8 кДж/моль. Можно предположить, что процесс закрепления галлия и германия на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-NaF-NaHF}_2$ носит физический характер.

Список источников

1. Майорова А. В., Белозерова А. А., Бардина М. Н. Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура в металлургических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76, № 8. С. 691–700.
2. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // Journal of Chemistry. 2017. Id. 3039817.
3. Zhang C., Lu N. Augmented Brunauer-Emmett-Teller Equation for Water Adsorption on Soils // Vadose Zone Journal. 2019. Vol. 18. P. 1-12.
4. Цивадзе А. Ю., Русанов А. И., Фомкин А. А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.

References

1. Maiorova A. V., Belozeroва A. A., Bardina M. N. Procedura osazhdeniya makrokomponentov pri opredelenii selena i tellura v metallurgicheskikh materialah metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoj [A procedure for the deposition of macrocomponents in the determination of selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy himii* [Journal of Analytical Chemistry], 2021, Vol. 76, No. 8, pp. 691–700. (In Russ.).
2. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, id. 3039817.
3. Zhang C., Lu N. Augmented Brunauer-Emmett-Teller Equation for Water Adsorption on Soils. *Vadose Zone Journal*, 2019, Vol. 18, pp. 1–12.
4. Tsivadze A. Yu., Rusanov A. I., Fomkin A. A. *Fizicheskaya himiya adsorbtsionnykh yavlenij* [Physical chemistry of adsorption phenomena]. Moscow, Granitsa, 2011, 304 p.

Информация об авторах

А. А. Белозерова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. В. Майорова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. Н. Бардина — инженер.

Information about the authors

A. A. Belozeroва — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. V. Mayorova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. N. Bardina — Engineer.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.