

Научная статья
УДК 546.786:544.723
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

СОРБЦИЯ ВОЛЬФРАМА(VI) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

**Анна Дмитриевна Коробицына¹, Надежда Викторовна Печищева²,
Елизавета Александровна Крутикова³, Денис Павлович Ординарцев⁴,
Константин Юрьевич Шуняев⁵**

^{1–5}Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{1, 2, 5}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Анна Дмитриевна Коробицына, annakorobitsyna@mail.ru

Аннотация

Целью работы было найти условия наибольшей сорбции вольфрама композитным сорбентом на основе монтмориллонита. Показано, что модифицированный частицами магнетита монтмориллонит сорбирует до 99 % вольфрама из 10 мг/л раствора W(VI). Максимальная разница сорбции W(VI) и Mo(VI) на исходном монтмориллоните наблюдается в среде ацетатного буфера при pH = 5,4. Десорбция вольфрама с поверхности монтмориллонита составила 98 %.

Ключевые слова:

вольфрам(VI), монтмориллонит, сорбция, десорбция

Благодарности:

государственное задание Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, проект № 122013100200-2.

Для цитирования:

Сорбция вольфрама(VI) на модифицированном монтмориллоните / А. Д. Коробицына [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

Original article

ADSORPTION OF TUNGSTEN(VI) ON MODIFIED MONTMORILLONITE

**Anna D. Korobitsyna¹, Nadezhda V. Pechishcheva², Elizaveta A. Krutikova³, Denis P. Ordinartsev⁴,
Konstantin Yu. Shunyaev⁵**

^{1–5}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^{1, 2, 5}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Anna D. Korobitsyna, annakorobitsyna@mail.ru

Abstract

The aim of the work was to find conditions for the most adsorption of tungsten by a composite sorbent based on montmorillonite. It is shown that montmorillonite modified by magnetite particles adsorbs up to 99 % of tungsten from 10 mg/l W(VI) solution. The maximum difference in adsorption of W(VI) and Mo(VI) on the initial montmorillonite in an acetate buffer medium at pH = 5,4 was observed. Desorption of tungsten from the surface of montmorillonite was 98 %.

Keywords:

tungsten(VI), montmorillonite, adsorption, desorption

Acknowledgments:

state task for IMET UB RAS, project No 122013100200-2.

For citation:

Adsorption of tungsten(VI) on modified montmorillonite / A. D. Korobitsyna [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

Введение

Вольфрам обладает уникальными физическими свойствами, в том числе экстремальной твердостью, очень высокой плотностью, тугоплавкостью и высокой коррозионной стойкостью. Благодаря им вольфрам широко применяют в различных сферах промышленности — химической, металлургической, военной и т. п. Вольфрам — малораспространенный в земной коре элемент, который изоморфно входит в состав минералов группы вольфрамов железа и марганца (гюбнерит, вольфрамит, ферберит) и вольфрамата кальция (шеелит). Из-за низкого содержания вольфрама в руде, в среднем 0,15–4,4 % WO₃, и большого числа примесей возникают сложности в получении высокочистых соединений вольфрама. Одним из часто встречающихся примесных элементов является молибден. Свойства вольфрама и молибдена настолько близки, что их разделение представляет серьезную проблему. Существующие методики разделения, в том числе

сорбционные, часто не универсальны. Поэтому поиск способов и материалов для селективного выделения вольфрама(VI) является актуальным. В сорбционном методе разделения в качестве сорбентов применяют различные ионообменные материалы [1], также перспективными считаются высокодисперсные слоистые алюмосиликаты [2]. Модификация путем введения различных видов модификаторов в межслойное пространство алюмосиликатов может придать им высокие адсорбционные способности [3].

Целью данной работы являлось извлечение вольфрама(VI) из водных растворов композитным сорбентом на основе монтмориллонита, модифицированного частицами магнетита и/или катионным поверхностно-активным веществом.

Материал и методика

В соответствии с методикой, описанной в [3], монтмориллонит $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ММ) марки ВР®-183-FJ (98 % основного вещества) модифицировали путем добавления хлорида железа(II), хлорида железа(III) и раствора едкого натра для получения композита ММ : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10 : 1$.

Для синтеза композита ММ : ПАВ к исходному ММ добавляли карбонат натрия и 50 %-й водный раствор катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — хлорида додецилдиметилбензиламмония $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$. Композит фильтровали и сушили при 60 °С в течение 3 ч.

Для синтеза композита ММ : Fe_3O_4 : ПАВ 50 % раствора ПАВ добавляли к золю композита ММ : Fe_3O_4 в соотношении 10 : 1. Смесь перемешивали в течение 30 мин (400 об/мин), раствор и осадок отделяли на вакуумном фильтре и сушили при температуре 60 °С в течение 3 ч.

Сорбцию вольфрама(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ проводили в статическом режиме из раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией вольфрама 10 мг/л в диапазоне pH от 3,2 до 6,3 (среда ацетатного буферного раствора). Растворы с сорбентом перемешивали в течение 1 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента». Концентрацию вольфрама(VI) в растворах после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments).

Степень сорбции (R) рассчитывали как:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

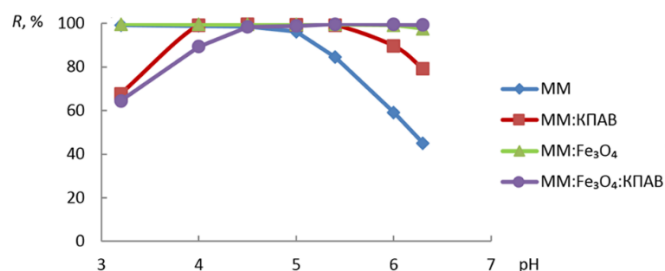
где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации ионов W(VI) в растворе (мг/л) соответственно.

При исследовании десорбции вольфрама(VI) с поверхности сорбента в качестве десорбентов были использованы растворы: 1 М Na_2SO_4 , 1 М CH_3COONa , 2 М NaOH , 1 М и 1 : 1 H_2SO_4 , 1 М и 1 : 1 HNO_3 , 1 М и 1 : 1 HCl , 50 и 100 % изопропанол.

Десорбцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре с постоянной массой сорбента 0,1 г и объемом раствора десорбента 15 мл. Длительность процесса при постоянном перемешивании составляла 1 ч.

Результаты

На рисунке представлены результаты исследования сорбции вольфрама(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ в среде ацетатного буфера в диапазоне pH от 3,2 до 6,3. Согласно полученным результатам, при pH 4,5 степень сорбции вольфрама(VI) достигает свыше 98 % на всех исследуемых сорбентах.



Зависимость степени сорбции W(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ от pH раствора в среде ацетатного буфера. $C_w = 10$ мг/л

Исходный монтмориллонит показал достаточно высокую сорбционную способность в диапазоне pH от 3,2 до 4,5 по отношению к ионам вольфрама(VI) в среде ацетатного буфера. Модификация ММ путем добавления частиц магнетита привела к улучшению сорбционных характеристик сорбента. Так, степень сорбции вольфрама(VI) на ММ : Fe₃O₄ достигает 99 % и практически не меняется во всем исследуемом диапазоне pH.

В связи с тем, что в рудах вольфрама частым попутным макрокомпонентом выступает схожий с ним по свойствам молибден, в аналогичных условиях была исследована сорбция молибдена(VI) на исходном и модифицированном монтмориллоните для изучения возможности его отделения от вольфрама(VI). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Степень сорбции Mo(VI) и W(VI) на ММ, ММ : Fe₃O₄, ММ : ПАВ и ММ : Fe₃O₄:ПАВ в зависимости от pH раствора в среде ацетатного буфера, $C_{\text{исх W}} = C_{\text{исх Mo}} = 10 \text{ мг/л}$

pH	$R_{\text{W}}, \%$	$R_{\text{Mo}}, \%$	Разница $ R_{\text{W}} - R_{\text{Mo}} , \%$	$R_{\text{W}}, \%$	$R_{\text{Mo}}, \%$	Разница $ R_{\text{W}} - R_{\text{Mo}} , \%$
ММ				ММ : Fe ₃ O ₄ : ПАВ		
3,2	99,2	89,2	10	64,4	96,5	32
4	98,8	76,8	22	89,4	99,7	10
4,5	98,5	40,9	58	98,4	99,7	1,3
5	96,2	31,4	65	98,9	99,6	0,8
5,4	84,4	15,8	69	99,7	98,6	1,0
6	59,2	7,6	52	99,5	95,1	4,4
6,3	45,1	4,9	40	99,4	87,8	11
ММ : Fe ₃ O ₄				ММ : ПАВ		
3,2	99,6	99,0	0,62	67,7	96,9	29
4	99,5	98,9	0,61	99,2	96,9	2,3
4,5	99,5	98,9	0,60	99,5	94,4	5,2
5	99,6	98,8	0,80	99,5	83,0	16
5,4	99,5	96,8	2,7	99,2	71,4	27
6	99,1	92,6	6,6	89,6	50,7	39
6,3	97,5	90,5	7,0	79,1	45,5	34

Максимальная разница в степени сорбции молибдена(VI) и вольфрама(VI) была достигнута на исходном монтмориллоните при pH 5,4 в среде ацетатного буфера. Данные условия могут быть положены в основу методики разделения металлов. С этой целью была исследована десорбция вольфрама(VI) с поверхности ММ (табл. 2).

Таблица 2

Степень десорбции W(VI) с ММ при pH 5,4 в среде ацетатного буфера

Десорбент	Степень десорбции, %
1 M Na ₂ SO ₄	1.19
1 M CH ₃ COONa	7.32
2 M NaOH	98.0
1 M H ₂ SO ₄	49.9
1 : 1 H ₂ SO ₄	39.3
1 M HNO ₃	53.0
1 : 1 HNO ₃	46.6
1 M HCl	60.7
1 : 1 HCl	64.8
50 % изопропанол	0.50
100 % изопропанол	0

Была достигнута наибольшая степень десорбции вольфрама(VI), а именно 98 %, при использовании в качестве десорбента 2 M NaOH. В аналогичных условиях степень десорбции молибдена(VI) составила 96,6 %. Максимальные различия в десорбции молибдена(VI) и вольфрама(VI) с ММ наблюдаются при использовании 100 % изопропанола. Так, степень десорбции молибдена(VI) составила 34,3 % против 0 % вольфрама(VI). Этот факт может быть использован при поочередной десорбции с поверхности ММ молибдена(VI) и вольфрама(VI).

Выводы

Была изучена сорбция ионов W(VI) на монтмориллоните до и после модификации частицами магнетита и/или катионным ПАВ. Показано, что модификация частицами Fe_3O_4 улучшает сорбционные свойства монтмориллонита по отношению к ионам W(VI) — сорбция достигла 99 % от его раствора в 10 мг/л. Были найдены условия, при которых свойства сорбента максимально отличались по отношению к W(VI) и Mo(VI). Эти условия могут быть использованы в качестве основы для метода разделения металлов: монтмориллонит, среда ацетатного буфера при pH 5,4 (сорбция Mo(VI) — 16 %, сорбция W(VI) — 84 %), десорбция ионов Mo(VI) 34,3 % при использовании 100 % изопропанола, затем десорбция ионов W(VI) 98 % десорбентом 2 М NaOH.

Список источников

1. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M. Z. Sorption of tungsten(VI) and rhenium(VII) on various ion-exchange materials // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36. P. 283–294.
2. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. P. 2060–2064.
3. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kim A. V., Shunyaev K. Yu. Removal of Cr(VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron // *Hydrometallurgy*. 2022. Vol. 208. P. 105813.

References

1. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M. Z. Sorption of tungsten(VI) and rhenium(VII) on various ion-exchange materials. *Sep. Sci. Technol.*, 2001, vol. 36, pp. 283–294.
2. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, pp. 2060–2064.
3. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kim A. V., Shunyaev K. Yu. Removal of Cr(VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron. *Hydrometallurgy*, 2022, vol. 208, p. 105813.

Информация об авторах

А. Д. Коробицына — аспирант, младший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

Е. А. Крутикова — студент, li912@list.ru;

Д. П. Ординарцев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>;

К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

A. D. Korobitsyna — Graduate Student, Junior Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

E. A. Krutikova — student, li912@list.ru;

D. P. Ordinartsev — PhD (Technical), Senior Researcher, denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>;

K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.