

Научная статья
УДК 661.666.23:543.216:544.723
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ГРАФИТЕ

**Надежда Викторовна Печищева¹, Анна Дмитриевна Коробицына², Людмила Геннадьевна Бурдина³,
Полина Владимировна Зайцева⁴, Ангелина Викторовна Ким⁵, Светлана Хусаиновна Эстемирова⁶,
Мария Юрьевна Скрыльник⁷, Анастасия Анатольевна Белозерова⁸, Константин Юрьевич Шуняев⁹**
^{1–9}Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
^{2, 4, 5, 7, 8, 9}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Надежда Викторовна Печищева, pechischeva@gmail.com

Аннотация

Спектрально чистый графит после механоактивации демонстрирует сорбционные свойства по отношению к ионам Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) (более 95 % сорбции в интервале pH от 4 до 6,5), что может быть использовано для их отделения от Re(VII) и As(V) и в перспективе применяться в целях химического анализа.

Ключевые слова:

графит, механоактивация, адсорбция, Re(VII), Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III)

Благодарности:

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

Для цитирования:

Адсорбция ионов металлов на механоактивированном графите / Н. В. Печищева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 203–207. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

Original article

ADSORPTION OF METAL IONS ON MECHANICALLY ACTIVATED GRAPHITE

**Nadezhda V. Pechishcheva¹, Anna D. Korobitsyna², Ludmila G. Burdina³, Polina V. Zaitceva⁴,
Angelina V. Kim⁵, Svetlana Kh. Estemirova⁶, Maria Yu. Skrylnik⁷, Anastasia A. Belozerova⁸,
Konstantin Yu. Shunyaev⁹**
^{1–9}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
^{2, 4, 5, 7, 8, 9}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Nadezhda V. Pechishcheva, pechischeva@gmail.com

Abstract

Spectrally pure graphite after mechanical activation demonstrates adsorption properties for Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) ions (more than 95% adsorption from solutions in the pH range from 4 to 6.5), which can be used to separate them from Re(VII) and As(V) and, in the future, be used for chemical analysis.

Keywords:

graphite, mechanical activation, adsorption, Re(VII), Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III)

Acknowledgments:

state task topic of research for Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences No 122013100200-2.

For citation:

Adsorption of metal ions on mechanically activated graphite / N. V. Pechishcheva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 203–207. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

Введение

Механоактивация — доступный метод модификации структуры и свойств углеродсодержащих материалов без проведения многостадийного химического синтеза, нагревания до высоких температур и использования токсичных реактивов [1]. Механоактивация приводит к изменению удельной площади поверхности и пористости, также меняется структура углеродного материала, происходит частичное окисление атомов углерода, увеличивается количество микродеформаций, что приводит к разупорядочению структуры. На поверхности углерода появляются разнообразные кислородсодержащие функциональные группировки. Все это вызывает изменение сорбционных свойств углеродсодержащих материалов [2–4]. Обычно графит не проявляет сорбционных свойств по отношению к ионам металлов, но, как нами было

показано в работе [5], после проведения механоактивации у него значительно увеличиваются удельная площадь поверхности и массовое содержание кислорода, изменяется спектр комбинационного рассеяния, что служит доказательством разупорядочения графитовых слоев и появления кислородсодержащих группировок на поверхности. Механоактивированный графит также показал себя активным восстановителем, даже в растворе при комнатной температуре, переводя основное количество Cr(VI) в Cr(III). Этот материал был успешно использован для извлечения анионов Cr(VI) из водных растворов.

В данной работе мы модифицировали спектрально чистый графит методом механоактивации и оценили изменения его сорбционных свойств по отношению к другим металлам, способным образовывать анионы, а именно к Re(VII), Mo(VI), W(VI), а также к As(V) и катионам Ni(II) и Fe(III). Целью было найти условия, в которых сорбция ионов максимально отличается, чтобы использовать это для их разделения при определении спектроскопическими методами.

Материал и методика

Механоактивация графита выполнена с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 7 Premium line с фурнитурой из карбида вольфрама (размельные чаши объемом 80 см³, шары диаметром 10 мм, по 30 шаров в чаше, объем графита — около 30 см³, скорость вращения 800 об/мин, сухой метод помола). Продолжительность помола 120 мин. Для предотвращения перегрева каждые 15 мин стаканы остужали до комнатной температуры. После размолла сорбент нагревали при 250 °С в сушильном шкафу 2 сут. Эквивалентным способом является размол в планетарной шаровой мельнице Активатор-2SL со стальной гарнитурой (10 г графита, размельные чаши объемом 250 см³, шары диаметром 5 мм, масса шаров 200 г, скорость вращения 1200 об/мин, режим помола сухой). Режим механоактивации 6 циклов по 3 мин. После каждого цикла мельницу остужали до 40–45 °С.

Размер областей когерентного рассеяния механоактивированного графита (МАГ), полученного любым из этих способов, не превышал 10 нм (определен методом рентгеновской дифракции по ширине пиков методом Шеррера, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, CuK α -излучение, графитовый монохроматор, пошаговое сканирование). Удельная площадь поверхности МАГ, определенная методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США), составила 311 м²/г, до механоактивации она составляла 3,2 м²/г.

Исходные растворы 1000 мг/дм³ Re(VII), Mo(VI) и W(VI) готовили растворением NH₄ReO₄, (NH₄)₆Mo₇O₂₇ и Na₂WO₄·2H₂O, K₂Cr₂O₇ соответственно в деионизированной воде, более низкие концентрации получали путем разбавления. Исходные растворы Ni (II), Fe (III), As (V) готовили путем разбавления растворов стандартных образцов ионов (МСО 0536:2003, ГСО 7476-98, 1.19773.0500 CertiPUR фирмы Merck соответственно) деионизированной водой до необходимых концентраций. Сорбцию изучали в среде, содержащей хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы (устанавливая pH соответственно соляной, азотной либо серной кислотой и NaOH и добавляя 0.1 М раствор соответствующей соли натрия) или в 0,1 М ацетатном буферном растворе. pH до желаемого значения доводили с использованием иономера П60-М1. Все реагенты были аналитической чистоты.

При изучении возможности разделения Mo(VI), Re(VII) и W(VI) сорбцию металлов из растворов концентрацией 10 мг/дм³ на образцах графита проводили в статическом режиме при комнатной температуре при постоянной массе сорбента 0,1 г, объеме раствора 15 см³. Растворы с сорбентом перемешивали в течение 1 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента».

При изучении возможности отделения As(V) от W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) сорбцию металлов из растворов концентрацией 10 мг/дм³ на образцах графита проводили в статическом режиме при комнатной температуре при постоянной массе сорбента 0,1 г, объеме раствора 15 см³. Растворы с сорбентом перемешивали в течение 2 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента».

Концентрацию металлов в растворах после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments (Германия) с использованием аналитических линий Re II 197,248 нм, Mo II 203,845 нм, W II 239,709 нм, Ni II 231,604 нм, Fe II 259,939 нм, Cr II 267,716 нм. Степень сорбции (R , %) ионов металлов рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$, где C_0 — начальная концентрация исследуемого металла, C_e — конечная концентрация.

Результаты

При определении микроколичеств рения в медно-молибденовых концентратах и полиметаллических рудах методом ИСП-АЭС возникает задача отделить рений от макрокомпонентов, в частности от молибдена и вольфрама. Для ее решения может быть использована избирательная сорбция ионов этих металлов.

Результаты исследования сорбции рения и молибдена (10 мг/дм^3) из растворов азотной и серной кислот при $\text{pH} = 3$ на графите до и после механоактивации представлены в табл. 1. Можно видеть, что механоактивация графита привела к значительному увеличению сорбции рения и молибдена. Чтобы установить значение pH , наиболее подходящее для разделения металлов, были построены зависимости степени сорбции от pH , которые представлены на рис. 1. Максимальная разница в степени сорбции рения и молибдена, а именно 75 %, наблюдается в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$

Таблица 1

Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на графите до и после механоактивации

Сорбент	Среда ($\text{pH} = 3$)	$R_{\text{Mo}}, \%$	$R_{\text{Re}}, \%$	Разница ($R_{\text{Mo}} - R_{\text{Re}}, \%$)
Исходный графит	Азотная кислота	46,9	2,8	44
	Серная кислота	45,8	3,8	42
МАГ	Азотная кислота	92,0	17,1	75
	Серная кислота	93,9	48,1	46

Примечание. 1 ч, 0,1 г в 15 см^3 раствора.

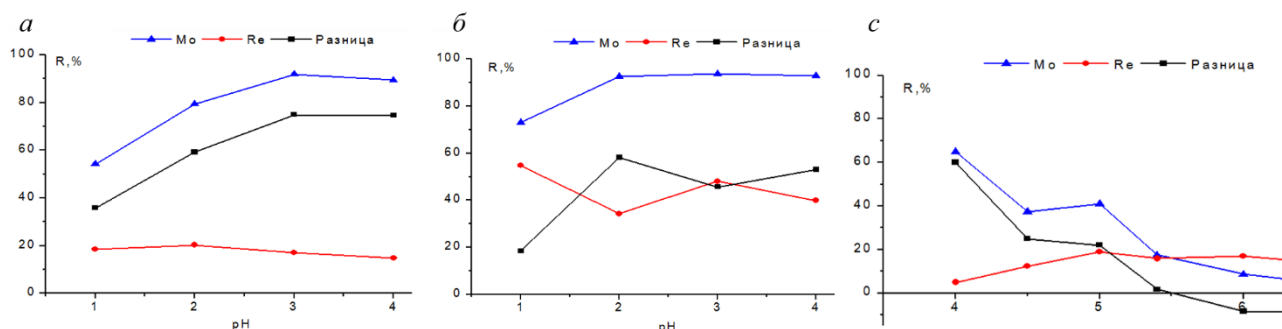


Рис. 1. Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на МАГ при различном pH в азотнокислой (а), сернокислой (б) средах и в среде ацетатного буфера (с)

На основании различной способности ионов рения и молибдена взаимодействовать с органическими соединениями, менее полярными, чем вода, спирты используются для извлечения ионов Re(VII) из растворов, содержащих Mo(VI). В табл. 2 представлены результаты определения степени сорбции исследуемых ионов при введении в раствор спиртов. Установлено, что добавление 50 об. % этанола в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$ увеличивает разницу в сорбционных свойствах МАГ по отношению к молибдену и рению.

Таблица 2

Сорбция Mo(VI) и Re(VII) на МАГ в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$ с добавлением спиртов

Спирт, % по объему	$R_{\text{Mo}}, \%$	$R_{\text{Re}}, \%$	Разница ($R_{\text{Mo}} - R_{\text{Re}}, \%$)
Этанол, 50 %	95,0	2,6	92,4
Этанол, 40 %	93,1	25,9	67,2
Этанол, 30 %	93,9	29,4	64,5
Изопропанол, 50 %	92,9	9,2	83,7
Изопропанол, 60 %	94,0	10,2	83,8

Таким образом, механоактивация значительно улучшила сорбционные свойства графита по отношению к Mo(VI) и Re(VII). Найдены условия избирательной сорбции 10 мг/дм^3 Mo(VI) в присутствии равной концентрации Re(VII), которые могут быть положены в основу методики разделения металлов.

В более широком интервале pH было проведено исследование влияния кислотности раствора на сорбционную способность МАГ по отношению к ионам Re(VII), Mo(VI) и W(VI) в среде, содержащей

хлорид-ионы. Данные представлены на рис. 2. Сорбция всех исследуемых ионов на МАГ значительна и превышает ряд литературных аналогов [6, 7]. Степень сорбции Re(VII) на МАГ в солянокислой среде достигает максимума в кислой области pH (91 % при pH 1–2). Для Mo(VI) наблюдается максимум 97 % при pH = 3. Сорбция W(VI) в области pH = 3–9 достигает 99 %. Разделение исследуемых ионов на МАГ в солянокислой среде не представляется возможным — максимальная разница в сорбции не превышает 63 % для Re(VII) и Mo(VI) при pH = 11.

Также нами была исследована сорбция на МАГ ионов металлов, которые могут входить в растворы, получаемые при кислотном разложении проб легированных сталей и жаропрочных никелевых сплавов. В практике металлургических аналитических лабораторий, использующих метод ИСП-АЭС, часто возникают проблемы, связанные с наложением спектральных эмиссионных линий макрокомпонентов металлургических материалов — железа, никеля, вольфрама — на линии микрокомпонентов, например мышьяка. Все эти элементы обычно существуют в растворах после разложения металлургических проб в наивысшей степени окисления. На рис. 3 изображены зависимости сорбции ионов Ni(II), Fe(III), W(VI), Cr(VI), As(V) от pH ацетатного буферного раствора.

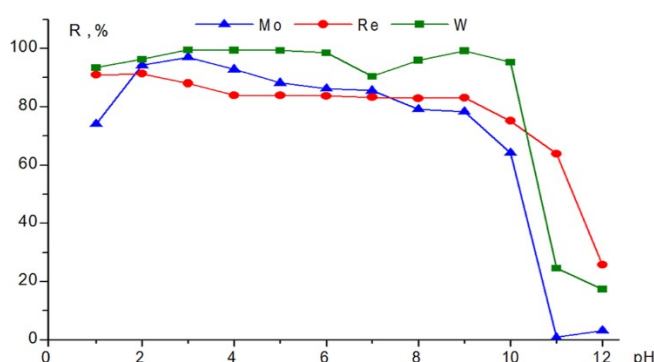


Рис. 2. Зависимость сорбции Re(VII), Mo(VI) и W(VI) от кислотности раствора в среде, содержащей хлорид-ионы: $C_{\text{Re}} = C_{\text{Mo}} = C_{\text{W}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $m_{\text{сорбента}} = 0,1 \text{ г} / 15 \text{ см}^3$ раствора

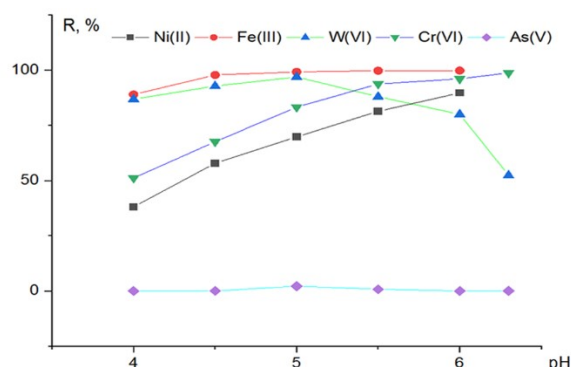


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов металлов и мышьяка в зависимости от pH. Концентрация всех элементов 10 мг/дм^3 . Ацетатный буферный раствор

Из рисунка 3 можно видеть, что мышьяк практически не сорбируется на МАГ, и его в принципе можно отделить от всех исследуемых металлов, сорбция которых в интервале pH ацетатного буфера от 4 до 6,5 достигает значений более 95 %. Возможно, это происходит благодаря свойству МАГ восстанавливать As(V) до As(III), последний при исследуемом pH находится в форме недиссоциированной молекулы H_3AsO_3 , в отличие от всех других элементов, которые существуют в растворе в ионной форме. Для дальнейшей разработки методики разделения необходимо провести исследования, варьируя концентрации изучаемых компонентов и проводя испытания на реальных пробах сталей и сплавов.

Выводы

Таким образом, графит после механоактивации проявляет сорбционные свойства по отношению к Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III), в меньшей степени — к Re(VII) и практически не сорбирует As(V). Полученная информация может быть положена в основу разработки методики отделения рения от молибдена, мышьяка от хрома, никеля и железа в растворах после разложения проб металлургической продукции и сырья перед ИСП-АЭС-анализом.

Список источников

1. Grishin I. S., Smirnov N. N., Smirnova D. N. Mechanochemical modification of activated carbon in air // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 1661–1666.
2. Nasrullah A., Khan A. S., Bhat A. H., et al. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste // Renew. Energy. 2021. Vol. 168. P. 723–733.
3. Zhuang Z., Wang L., Tang J. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 406. P. 124676.
4. Huang J., Zimmerman A. R., Chen H. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater // Environ. Pollut. 2020. Vol. 258. P. 113809.

5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. K., Kim A. V., et al. Adsorption of hexavalent chromium on mechanically activated graphite // *Diamond and related materials*. 2022. Vol. 127. P. 109152.
6. 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.
7. Troshkina I. D., Khaing Zo Naing, Ushanova O. N. et al. Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006. Vol. 79. P. 1419–1422.

References

1. Grishin I. S., Smirnov N. N., Smirnova D. N. Mechanochemical modification of activated carbon in air. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, pp. 1661–1666.
2. Nasrullah A., Khan A. S., Bhat A. H., et al. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste. *Renew. Energy*, 2021, vol. 168, pp. 723–733.
3. Zhuang Z., Wang L., Tang J. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions. *J. Hazard. Mater.*, 2021, vol. 406, pp. 124676.
4. Huang J., Zimmerman A. R., Chen H. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater. *Environ. Pollut.*, 2020, vol. 258, pp. 113809.
5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. K., Kim A. V., et al. Adsorption of hexavalent chromium on mechanically activated graphite. *Diamond and related materials*, 2022, vol. 127, pp. 109152.
6. 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.
7. Troshkina I. D., Khaing Zo Naing, Ushanova O. N. et al. Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, pp. 1419–1422.

Информация об авторах

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;
А. В. Ким — младший научный сотрудник, kim-angelina_95@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0610-1075>;
А. Д. Коробицына — аспирант, младший научный сотрудник, annakorobitsyna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
Л. Г. Бурдина — инженер 1-й категории, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;
П. В. Зайцева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;
С. Х. Эстемирова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;
М. Ю. Скрыльник — младший научный сотрудник, mariyaskrylnik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
А. А. Белозерова — старший научный сотрудник, aa_belozerova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6471-2176>;
К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;
A. V. Kim — Junior Researcher, kim-angelina_95@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0610-1075>;
A. D. Korobitsyna — Graduate Student, Junior Researcher, annakorobitsyna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
L. G. Burdina — 1st category engineer, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;
P. V. Zaitceva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;
S. Kh. Estemirova — PhD (Chemistry), Senior Researcher, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;
M. Yu. Skrylnik — Junior Researcher, mariyaskrylnik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
A. A. Belozerova — Senior Researcher, aa_belozerova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6471-2176>;
K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.