

Научная статья
УДК 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТА ОКСИД МАРГАНЦА (IV) / МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ

**Анастасия Анатольевна Белозерова¹, Надежда Викторовна Печищева²,
Ирина Алексеевна Холманских³, Константин Юрьевич Шуняев⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>*

²*pechischeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>*

³*i.a.kholmanskikh@mail.ru*

⁴*k_shun@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>*

Аннотация

Изучены сорбционные свойства композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит по отношению к вольфраму и молибдену. Исследовано влияние pH раствора в диапазоне от 1 до 12, массы сорбента, времени сорбции на степень извлечения вольфрама и молибдена. Показано, что процесс сорбции вольфрама и молибдена на композите описывается моделью Дубинина — Радужкевича.

Ключевые слова:

вольфрам, молибден, композит, оксид марганца (IV), механоактивированный графит

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № 122013100200–2 с использованием оборудования ЦКП «Урал–М».

Для цитирования:

Сорбционное извлечение молибдена и вольфрама из растворов с использованием композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит / А. А. Белозерова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 28–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

Original article

SORPTION EXTRACTION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN FROM SOLUTIONS USING MANGANESE (IV) OXIDE / MECHANO-ACTIVATED GRAPHITE COMPOSITE

Anastasia A. Belozerova¹, Nadezhda V. Pechishcheva², Irina A. Kholmanskikh³, Konstantin Y. Shunyaev⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>*

²*pechischeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>*

³*i.a.kholmanskikh@mail.ru*

⁴*k_shun@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>*

Abstract

The sorption properties of the manganese (IV) oxide/mechanically activated graphite composite with respect to tungsten and molybdenum have been studied. The effect of solution pH in the range from 1 to 12, sorbent mass, sorption time on the degree of extraction of tungsten and molybdenum was studied. It is shown that the process of sorption of tungsten and molybdenum on the composite is described by the Dubinin-Radushkevich model.

Keywords:

tungsten, molybdenum, composite, manganese (IV) oxide, mechanically activated graphite

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No 122013100200–2 using the equipment of the URAL-M Center of collective usage.

For citation:

Sorption extraction of molybdenum and tungsten from solutions using manganese (IV) oxide / mechano-activated graphite composite / A. A. Belozerova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 28–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

Введение

Молибден и вольфрам вследствие близости их химических свойств часто сопутствуют друг другу в рудных месторождениях и вторичных сырьевых источниках, и их разделение является сложной задачей.

В настоящее время гидратированные оксиды и гидроксиды металлов, например гидратированные оксиды титана, циркония, олова, железа и др., широко используются для сорбции ионов металлов

из растворов, поскольку они просты в применении и эффективны. Одним из таких сорбентов является оксид марганца (IV) (MnO_2) и материалы на его основе [1]. Известно, что MnO_2 способен сорбировать вольфрам и молибден. В работе [2] показана и теоретически обоснована возможность сорбционного разделения вольфрама и молибдена на MnO_2 .

Простым методом синтеза MnO_2 является химическое окисление, где в качестве окислителя выступает KMnO_4 , а в качестве восстановителя используют различные соединения, в том числе активированный уголь [3] или графен [4]. В работе [5] в качестве восстановителя использовали спектрально чистый механоактивированный графит, в результате чего был получен композит MnO_2/C (C — механоактивированный графит). Поскольку в его состав входит MnO_2 , можно предположить, что синтезированный композит обладает сорбционной активностью по отношению к вольфраму и молибдену. Сорбционные свойства композита MnO_2/C по отношению к вольфраму и молибдену ранее не исследовали.

Целью данной работы являлась оценка сорбционной способности композита MnO_2/C по отношению к вольфраму и молибдену.

Результаты

Синтез композита MnO_2/C проводили по методике, описанной в работе [5]. Измельчение графита проводили с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы Pulverisette 7 (Fritsch) в течение 120 мин до получения порошка со средним размером кристаллитов ~ 10 нм. Затем в ультразвуковой ванне (ПСБ–2835–05, ООО «ПСБ–ГЛАС») в течение 100 мин проводили ультразвуковую обработку смеси раствора KMnO_4 и порошка графита. Полученный раствор с осадком фильтровали. Сорбент высушивали при 105°C в течение 3 ч. Состав композита MnO_2/C , по данным рентгенофазового анализа, 35:65 мас. %).

Модельные растворы были получены путем соответствующего разбавления растворов, приготовленных из $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ГОСТ 18289–78) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч., ГОСТ 3765–78) с концентрацией вольфрама и молибдена 1000 мг/дм^3 . Значение pH устанавливали при помощи иономера И160–МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов 0,1 и 1 М HCl (о. с. ч., ООО «СИГМА–ТЕК») и 0,1 и 1 М NaOH (ч. д. а., ООО «УфаХимПроект»). Для приготовления всех растворов использовали воду особой чистоты, очищенную на установке УПВА–5 (ПФ «ЛИВАМ»).

Изучение влияния кислотности раствора, массы сорбента, времени сорбции на степень извлечения вольфрама и молибдена из модельного раствора объемом 25 см^3 проводили при температуре 25°C .

Навеску сорбента массой 0,2 г помещали в модельный раствор, содержащий вольфрам или молибден, с концентрацией 10 мг/дм^3 , объем раствора составлял 25 см^3 . Сорбцию проводили в течение 30 мин при температуре 25°C в статическом режиме. Отделяли сорбент от анализируемого раствора центрифугированием в течение 15 мин при $8000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Содержание вольфрама и молибдена в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС) на спектрометре SpectroBlue (SPECTRO Analytical Instruments). Рабочие параметры спектрометра: поток плазмообразующего аргона $13,0 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, вспомогательный поток аргона $0,80 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, поток аргона через распылитель $0,80 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, мощность плазмы 1200 Вт, регистрация спектра по высоте пика, скорость подачи раствора $30 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, время продувки 30 сек. Спектральная линия: W II 239,709, Mo II 202,95 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов вольфрама и молибдена с концентрацией $1,0 \text{ мг/см}^3$ (ГСО 6066–2003 и ГСО 8086–94).

Степень сорбции (R) рассчитывали как отношение разницы между исходным (C_0 , мг/дм^3) и равновесным (C_e , мг/дм^3) содержанием сорбируемых ионов в растворе к исходному содержанию:

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

Емкость сорбента (a_e , ммоль/г или мг/г) вычисляли по формуле:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}. \quad (2)$$

Влияние pH на количество вольфрама и молибдена, сорбированного из раствора с использованием композита MnO_2/C , изучали в диапазоне pH 1–12 (рис. 1). Установлено, что наибольшая степень сорбции молибдена и вольфрама на композите MnO_2/C достигается в кислой среде при pH = 1 и составляет более 98 %.

В диапазоне pH от 2 до 3 степень сорбции для молибдена и вольфрама падает. Затем при pH = 4 в случае вольфрама увеличивается, а для молибдена при pH = 5, в диапазоне pH 6–12 изменяется незначительно. Наибольшая разница степени извлечения вольфрама и молибдена наблюдается при pH = 4.

Изучили влияние массы сорбента на степень извлечения вольфрама и молибдена из раствора с использованием композита MnO₂/C (рис. 2). Из рис. 2 видно, что с увеличением массы сорбента от 0,15 г до 0,25 г степень сорбции увеличивается незначительно (не более 0,5 %). Для дальнейших исследований выбрана навеска сорбента массой 0,15 г.

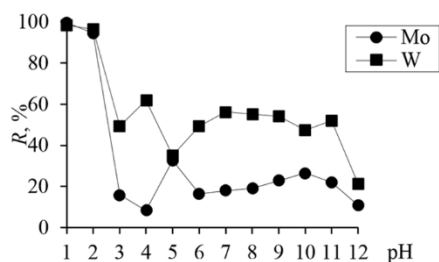


Рис. 1. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C от pH раствора
 $V = 25 \text{ см}^3$, $C_{\text{Mo/W}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

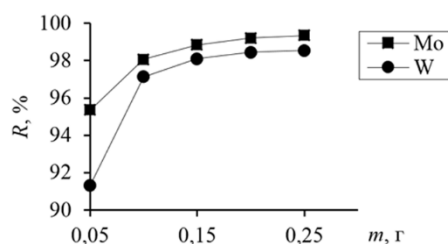


Рис. 2. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C от массы сорбента,
pH = 1, $V = 25 \text{ см}^3$, $C_{\text{Mo/W}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

Было изучено влияние времени контакта на извлечение вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C. Сорбцию проводили в течение 5, 10, 30, 60, 120 мин при pH = 1, массе сорбента 0,15 г в статических условиях. Результаты представлены на рис. 3. Установлено, что MnO₂/C сорбирует основное количество вольфрама и молибдена за 60 мин, далее концентрация уменьшается незначительно.

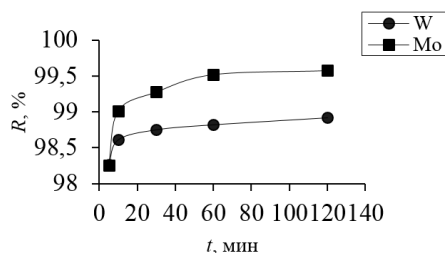


Рис. 3. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C от времени сорбции, pH = 1,
 $m_{\text{сорбента}} = 0,15 \text{ г}$, $V = 25 \text{ см}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

Анализ экспериментальных изотерм сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C при pH = 1, массе сорбента 0,15 г и температуре 25 °C проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра (3) и Фрейндлиха (4), Дубинина — Радускевича (5–6):

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{K_L a_{\max}} + \frac{C_e}{a_{\max}}; \quad (3)$$

$$\ln a_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e; \quad (4)$$

$$a_e = a_{\max} \exp(-k\varepsilon^2); \quad (5)$$

$$\varepsilon = R_0 T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right), \quad (6)$$

где C_e и a_e — концентрация вольфрама и молибдена в растворе (ммоль/дм³) и количество сорбированного вещества (ммоль/г) в момент достижения сорбционного равновесия соответственно; $a_{\max}$ — максимальная сорбционная емкость (ммоль/г); K_L — константа Ленгмюра; K_F и $1/n$ — константы изотермы Фрейндлиха, ε — потенциал адсорбции, отражающий изменение свободной энергии для перемещения молекулы из раствора к адсорбируемой области, (кДж/моль); k — константа, связанная с энергией адсорбции (моль²/кДж²).

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбентов образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели характеризуются различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией [6].

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

Модель	Параметр модели	W	Mo
Ленгмюра	$K_L \cdot 10^{-3}$, дм ³ /ммоль	11.03	4.98
	$a_{\max}$, ммоль/г	0.45	0.48
	R^2	0.13	0.21
Фрейндлиха	K_F , (ммоль/г)·(дм ³ /ммоль) ^{1/n}	3.65	1.62
	1/n	1.02	0.77
	R^2	0.90	0.80
Дубинина — Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0.015	0.020
	E , кДж/моль	5.8	5.0
	$a_{\max}$, ммоль/г	0.12	3.07
	R^2	0.97	0.98

Из таблицы видно, что для описания процесса сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C лучше всего подходит модель Дубинина — Радушкевича (наибольший R^2). Моделей Ленгмюра не подходит для описания данного процесса (наименьшее значение R^2), поэтому согласно теории на поверхности сорбента находится мало активных адсорбционных центров с одинаковой энергией. Модель Дубинина — Радушкевича может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (7)$$

По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина — Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между вольфрамом, молибденом и активными центрами на поверхности сорбента и определить, является ли закрепление ионов вольфрама и молибдена физическим процессом или же оно имеет химический характер. Считается, что в случае, если $8 < E < 16$ кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму, а при $E < 8$ кДж/моль процесс адсорбции носит физический характер [6]. Рассчитанное значение E для вольфрама и молибдена составляет 5,8 и 5,0 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о физической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Максимальная сорбционная емкость составила 0,18 и 0,29 мг/г для вольфрама и молибдена соответственно, что гораздо меньше, чем максимальная сорбционная емкость бинарного оксидного сорбента Fe-Mn, которая для вольфрама и молибдена составляет 65,42 [7] и 27,69 мг/г [7] соответственно.

Выводы

Изучены сорбционные свойства композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит по отношению к вольфраму и молибдену. Установлено, что наибольшая степень извлечения молибдена и вольфрама на композите оксид марганца (IV)/C достигается в кислой среде при pH = 1. Наибольшая разница степени извлечения вольфрама и молибдена наблюдается при pH = 4. Процесс сорбции вольфрама и молибдена на композите описывается моделью Дубинина — Радушкевича. Максимальная сорбционная емкость композита составила 0,18 и 0,29 мг/г для вольфрама и молибдена соответственно.

Список источников

- Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review // New J. Chem. 2020. No. 16. P. 1–67.
- Song Y., Chen X., Zhao Z., Zhang J., He L. Theoretical Basis for the Separation of W and Mo with Manganese Dioxide: A Speciation-Based Approach // Metall. Mater. Trans B. 2016. V. 47B. P. 675–685.
- Mopoung S., Amornsakchai P., Mopoung R., Thiannang P. Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal // Chem. Asian J. 2019. V. 12. No. 1. P. 126–136.
- Ji C., Ren H., Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 21978–21987.

5. Печищева Н. В., Эстемирова С. Х., Кожина Г. А., Шуняев К. Ю., Скрыльник М. Ю. Sonoхимический синтез нанокompозитов MnO₂/C // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 11. С. 49–54.
6. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // J. Chem. 2017. ID 3039817.
7. Song Y., He L., Chen X., Zhao Zh. Removal of tungsten from molybdate solution by Fe–Mn binary oxide adsorbent // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 27. P. 2492–2502.

References

1. Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review. *New J. Chem.*, 2020, no. 16, pp. 1–67.
2. Song Y., Chen X., Zhao Z., Zhang J., He L. Theoretical Basis for the Separation of W and Mo with Manganese Dioxide: A Speciation-Based Approach. *Metall. Mater. Trans B*, 2016, vol. 47B, pp. 675–685.
3. Mopoung S., Amornsakchai P., Mopoung R., Thianngam P. Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal. *Chem. Asian J.*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 126–136.
4. Ji C., Ren H., Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 21978–21987.
5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kozhina G. A., Shunyaev K. Yu., Skrylnik M. Yu. Sonoхимический синтез нанокompозитов MnO₂/C [Sonochemical synthesis of MnO₂/C nanocomposites]. *Butlerovskie soobshheniya* [Butlerov communications], 2015, vol. 44, no 11, pp. 49–54. (In Russ.).
6. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J. Chem.*, 2017, ID 3039817.
7. Song Y., He L., Chen X., Zhao Zh. Removal of tungsten from molybdate solution by Fe–Mn binary oxide adsorbent. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2017, vol. 27, pp. 2492–2502.

Информация об авторах

А. А. Белозерова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
И. А. Холманских — инженер, магистр второго года обучения;
К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Belozerova — PhD (Chemistry) Senior Researcher;
N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
I. A. Kholmanskikh — Engineer, Student;
K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

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.