



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723; 546.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10889

Сорбция ионов Mo(VI) и Re(VII) на кремнеземе, модифицированном диметилгидразидами кислот Versatic

Светлана Александровна Заболотных^{1✉},

Татьяна Дмитриевна Батуева¹, Лариса Геннадьевна Чеканова¹

¹Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, zabolotsveta@mail.ru✉

Аннотация. Представлены результаты изучения процессов сорбции ионов молибдена (VI) и рения (VII) из модельных растворов на диоксиде кремния, полученного из отвальных шламов медно-никелевого производства и модифицированного диметилгидразидами трет-карбоновых кислот Versatic фракции C₁₀₋₁₉. Исследовано влияние модификатора и условий модифицирования на сорбционные равновесия при различной кислотности среды. Показано, что обработка поверхности кремнезема диметилгидразидами приводит к увеличению его сорбционной емкости по ионам молибдена (VI) и смещению интервала pH максимального извлечения ионов рения (VII).

Рассмотрена возможность сорбционного разделения ионов Mo(VI) и Re(VII) при их совместном присутствии из растворов различной кислотности. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции при 296, 313 и 333 К. Для установления лимитирующей стадии процесса, полученные зависимости адсорбционной емкости от времени обрабатывали с помощью уравнений внутренней и внешнедиффузной кинетики, мультилинейной диффузионной модели Морриса и Вебера. Рассчитаны константы скорости сорбции ионов Mo(VI) и Re(VII) для уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка. Полученные изотермы адсорбции молибдат- и перренат-ионов обработаны в координатах уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, определены основные параметры каждой модели. С помощью констант сорбционного равновесия Ленгмюра для различных температур рассчитаны термодинамические параметры сорбции. Отрицательные значения интегральной энтропии и энергий Гиббса свидетельствуют об экзотермическом и самопроизвольном протекании процесса извлечения и Mo(VI), и Re(VII). Для установления характера взаимодействия сорбента с адсорбатами рассчитаны дифференциальные энтальпии сорбции ионов. Их значения (менее 10 кДж/моль) указывают, что сорбция как молибдат-, так и перренат-ионов на изученном сорбенте обусловлена преимущественно физическими силами. При этом сорбция ионов молибдена (VI) имеет более высокие значения кинетических и равновесных характеристик, чем сорбция ионов рения (VII). С ростом температуры равновесие для обоих ионов смещается в сторону десорбции.

Ключевые слова: кремнеземы, диметилгидразиды, молибден, рений, сорбция.

Благодарности: авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.х.н. Касикову А.Г. за предоставленный образец кремнезема. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 122012100306-4.

Для цитирования: Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г. Сорбция ионов Mo(VI) и Re(VII) на кремнеземе, модифицированном диметилгидразидами кислот Versatic // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 6. С. 829-840. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10889>



Original article

Adsorption of Mo(VI) and Re(VII) ions on silica modified with Versatic acid dimethyl hydrazides

Svetlana A. Zabolotnykh¹✉, Tatyana D. Batueva¹, Larisa G. Chekanova¹

¹Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation, zabolotsveta@mail.ru✉

Abstract. The article presents the results of studying the adsorption processes of molybdenum (VI) and rhenium (VII) ions from silicon dioxide-based model solutions which had been obtained from waste sludge at copper-nickel production and modified with fraction C₁₀₋₁₉ of tertiary carboxylic Versatic acid dimethyl hydrazides. It studied the influence of the modifier and modification conditions on adsorption equilibria at different acidities of the medium. It was shown that the treatment of the silica surface with dimethyl hydrazides leads to an increase in its adsorption capacity with regard to molybdenum (VI) ions and a shift in the pH range for the maximum extraction of rhenium (VII) ions. It considered the possibility of adsorption separation of Mo(VI) and Re(VII) ions in their joint presence from solutions of different acidity. The kinetic and thermodynamic parameters of adsorption were determined at 296, 313, and 333 K. To establish the limiting stage of the process, the obtained adsorption capacity – time dependences were processed using the equations of internal and external diffusion kinetics and the Weber-Morris intraparticle diffusion model. The adsorption rate constants for Mo(VI) and Re(VII) ions were calculated for the pseudo-first and pseudo-second order equations. The obtained adsorption isotherms for molybdate and perrhenate ions were processed in the coordinates of the Langmuir and Freundlich equations and the main parameters for each model were determined. Using the Langmuir adsorption equilibrium constants for various temperatures, the thermodynamic adsorption parameters were calculated. Negative values of integral entropy and Gibbs energies indicate exothermic and spontaneous extraction of both Mo(VI) and Re(VII). To establish the nature of the sorbent interaction with adsorbates, the differential enthalpies of ion adsorption were calculated. Their values (less than 10 kJ/mol) indicate that the adsorption of both molybdate and perrhenate ions on the studied sorbent was mainly due to physical forces. What is more, the adsorption of molybdenum (VI) ions had higher values of kinetic and equilibrium characteristics than the adsorption of rhenium (VII) ions. As the temperature increased, the equilibrium for both ions shifted towards desorption.

Keywords: silicas, dimethyl hydrazides, molybdenum, rhenium, adsorption.

Acknowledgments: the authors express their gratitude to A. G. Krasikov, Head of the Laboratory of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, for providing the silica sample. This work was carried out using the equipment of the Core Facilities Centre “Research of materials and matter” at the Perm Federal Research Centre of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

The study received financing within the framework of state order; state registration number 122012100306- 4

For citation: Zabolotnykh S.A., Batueva T.D., Chekanova L.G. Adsorption of Mo(VI) and Re(VII) ions on silica modified with Versatic acid dimethyl hydrazides. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(6): 829-840. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10889>

Введение

Молибден и рений широко применяются в различных областях промышленности в качестве компонентов жаропрочных сплавов [1-3]. Молибден имеет большое количество источников добычи: непосредственно молибденовые, а также медно-молибденовые, вольфрам-молибденовые, свинец-молибденовые и ванадиево-молибденовые руды [4]. В тоже

время, рений является рассеянным элементом, не имеет собственных минералов и добывается попутно из молибденовых и медных руд при их переработке на основные компоненты [2]. Потребность в соединениях рения приводит к необходимости его отделения от других металлов, в частности молибдена. В связи с этим поиск новых методов разделения рения и молибдена является актуальной задачей.

Выбор метода и реагентов для выделения веществ в первую очередь зависит от



их формы существования в растворах. В зависимости от кислотности среды молибден (VI) в растворах существует в виде: $\text{pH} < 1$ – оксокатионов MoO_2^{2+} , $\text{pH} 1$ – MoO_2OH^+ , $\text{pH} > 2$ – H_2MoO_4 , HMoO_4^- и MoO_4^{2-} [5]. Рений (VII) образует перренат-ионы ReO_4^- , устойчивые к гидролизу [6] и существующие в широком интервале pH. Для выделения молибдена из технологических растворов и отходов используют методы его осаждения в виде неорганических и органических соединений (гидроксид аммония, уротропин) [7]. Помимо этого, для извлечения молибдена и рения применяют экстракцию алифатическими спиртами или третичными аминами [8, 9], ионный обмен (основные иониты марки Purolite) и сорбцию [10, 11]. Среди большого количества сорбентов, предлагаемых для выделения элементов, наилучшими характеристиками обладают поверхностно-модифицированные сорбенты. Одним из распространенных неорганических сорбентов является импрегнированный различными органическими реагентами диоксид кремния [12].

Сырьем для получения модификатора является кубовый остаток от производства неоексановой кислоты, который образуется в результате протекания побочных реакций и является коммерческим продуктом с торговым названием Versatic 1019 (смесь α -разветвленных третичных карбоновых кислот общей формулы $\text{CH}_3\text{R}_1\text{R}_2\text{CC}(\text{O})\text{OH}$, где R_1 и R_2 – алкильные радикалы с суммой атомов углерода 1019) [13]. Диметилгидразиды $\text{RC}(\text{O})\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$ кислот Versatic, полученные в лаборатории органических комплексообразующих реагентов «ИТХ УрО РАН», показали себя в качестве эффективных экстрагентов различных ионов металлов [14, 15]. Данные реагенты, закрепленные на неорганической основе, например, на мезопористом диоксиде кремния, придают получаемым сорбентам основные свойства, позволяющие извлекать комплексные анионы металлов

из кислых растворов [16]. Целью данной работы является изучение равновесных и кинетических характеристик сорбции ионов молибдена (VI) и рения (VII) на кремнеземе, синтезированного из отходов медно-никелевого и никелевого производства и модифицированного диметилгидразидами, и установление возможности их сорбционного разделения.

Экспериментальная часть

Объекты исследования Кремнезёмная основа (SiO_2) получена в соответствии с методикой, описанной [17] из шлаков медно-никелевого и никелевого производства. Модификация поверхности кремнезёмов осуществлялась методом пропитки при мольных соотношениях кремнезёмная основа : модификатор = 1:0.1 и 1:0.01 [18]. Навеску кремнезёма помещали в круглодонную колбу, добавляли рассчитанное количество $\text{N}'\text{,N}'$ -диметилгидразида (ДМГД) трет-карбоновых кислот Versatic фракции C_{10-19} , этиловый спирт и кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов (сорбент III выдерживали без кипячения), затем образец отфильтровывали, сушили при температуре 70°C до удаления этанола.

Текстурные свойства сорбентов (таблица 1) определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 90°C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) и общий объём пор ($V_{\text{пор}}$) определяли методом Брунауэр-Эммет-Теллера, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод Барретт-Джойнер-Халенда в интервале размеров пор 1.7-300 нм [19].

Для приготовления 0.01 моль/ дм^3 раствора MoO_4^{2-} навеску $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., «ОНИКС») 0.2420 г растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 см^3 . Раствор ReO_4^- с концентрацией 0.01 моль/ дм^3 готовили растворе

Таблица 1. Характеристики исходного и модифицированных сорбентов
 Table 1. Characteristics of the original and modified sorbents

№	I	II	III	IV
Сорбенты и условия их модификации	SiO ₂	I + ДМГД 1019, t=80°C	I + ДМГД 1019, t=25°C	I + ДМГД 1019, t=80°C
SiO ₂ : ДМГД	–	1:0.1	1:0.01	1:0.01
S _{уд} , м ² /г	84.58	2.69	60.80	71.56
V _{пор} , см ³ /г	0.48	0.003	0.35	0.44
d _{пор} , нм	16.29	4.35	15.29	17.39
pH _{ИЭТ}	8.34	7.35	8.73	8.58
СОЕ _{Н+} , ммоль/г	1.07	0.80	1.15	1.15
pK _{a1}	6.60	4.38	5.78	5.98

нием навески ГСО NaReO₄ (Sigma Aldrich) 0.1370 г в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 см³.

Концентрированную H₂SO₄ (ρ=1.83 г/см³, х.ч., «СигмаТек») использовали для приготовления растворов меньшей концентрации. Раствор 0.1 моль/дм³ NaOH готовили из фиксанала.

Методы исследования. Для установления возможности сорбционного извлечения ионов из водных растворов предварительно изучена их индивидуальная и совместная сорбция при 296 К в интервале кислотности от 5 моль/дм³ H₂SO₄ до pH 10. В мерные колбы на 50 см³ вносили 0.100±0.005 г сорбента, рассчитанные количества растворов H₂SO₄ или NaOH, создавали концентрацию иона металла 0.001 моль/дм³, доводили до метки дистиллированной водой и выдерживали при постоянной температуре в термостатирующей бане ТЖ-ТБ-01/16 в течение 30 мин. При изучении совместной сорбции в растворе создавали одинаковую концентрацию по обоим ионам металла (0.001 моль/дм³). Отделяли осадок фильтрованием, измеряли pH фильтрата на иономере И-160М и определяли остаточное содержание металла фотометрически [20, 21]. Сорбционную емкость (E, ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{n_0 - n_{\text{ост}}}{m} \cdot 1000,$$

где n₀ – введенное количество иона металла, моль; n_{ост} – остаточное содержание иона металла в фильтрате после сорбции, моль; m – масса сорбента, г.

Изучение кинетических и термодинамических параметров, а также совместной сорбции проводили на кремнеземе III (наиболее устойчивом к набуханию). Для Mo(VI) pH смесей поддерживали в интервале 2.2-2.5, для Re(VII) – 1.91-1.95.

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [22] при температурах 296, 313 и 333 К. Навески сорбента 0.100±0.005 г помещали в мерные колбы на 50 см³, вносили аликвоту раствора соли металла, рассчитанные количества 0.1 моль/дм³ раствора H₂SO₄, разбавляли до метки водой и выдерживали в течение различного времени (3, 5, 8, 10, 15 мин и т.д.).

Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использовали графоаналитический метод построения зависимостей $-\ln(1-F)=f(\tau)$ (внешнедиффузионная кинетика) и $F=f(\tau^{1/2})$ (внутридиффузионная кинетика). $F=E/E_e$ – степень завершения процесса, E и E_e – значения адсорбции в момент времени τ и в состоянии равновесия. Также применяли мультилинейную диффузионную модель Вебера и Морриса [23, 24], которая описывается уравнением:

$$E = K_{id} \cdot \tau^{1/2} + C,$$

где E – величина адсорбции (ммоль/г) в момент времени τ, мин; K_{id} – константа скорости адсорбции внутри частицы (внутренняя диффузия); C – константа, связанная с толщиной диффузионного пограничного слоя (внешняя диффузия).

Если значение C мало или близко к нулю, то считается, что скорость сорбции лимитируется преимущественно внутренней диффузией [25].

Для описания кинетики адсорбции применяли уравнения псевдопервого (Лагергрена):

$$\ln(E_{eq} - E) = \ln E_{eq} - k_1 \cdot \tau$$

и псевдвторого порядка (Хо и Маккея) [26]:

$$\frac{\tau}{E} = \frac{1}{k_2 \cdot E_{eq}^2} + \frac{\tau}{E_{eq}}$$

где τ – время, мин; k_1 и k_2 – константы скорости реакции соответственно псевдопервого, мин^{-1} , и псевдвторого порядка, $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$; E и E_{eq} – количества адсорбированного металла в момент времени τ и после установления равновесия.

Для определения термодинамических параметров процесса строили изотермы адсорбции при температурах 296, 313 и 333 К. В мерных колбах на 50 см^3 готовили серию растворов с концентрациями молибдата или перрената натрия от 0.1 до 5 $\text{ммоль}/\text{дм}^3$, вносили 0.100 ± 0.005 г сорбента и выдерживали в течение 30 мин (для Mo) или 45 мин (для Re). Полученные изотермы обрабатывали в линейных координатах уравнений Ленгмюра:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{K_L \cdot E_{max}} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{E_{max}}$$

и Фрейндлиха [27]:

$$\ln E = \ln K_F + n \cdot \ln C_{eq},$$

где K_L и K_F – константы адсорбционного равновесия уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха; C_{eq} – равновесная концентрация металла, $\text{моль}/\text{дм}^3$; E – количество адсорбированного металла для равновесной концентрации C_{eq} , $\text{моль}/\text{г}$; E_{max} – предельная адсорбция, $\text{моль}/\text{г}$; n – показатель приближения изотермы к прямой. На основании полученных значений констант адсорбции Ленгмюра строили график $\ln K_L = f(1/T)$ (T – температура, К), определяли тангенс угла наклона прямой и рассчитывали энтальпию адсорбции как $\Delta H = -R \cdot \text{tg} \alpha$ ($\text{кДж}/\text{моль}$), $R = 8.314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$. Значения свободной энергии Гиббса

($\text{кДж}/\text{моль}$) для разных температур рассчитывали по уравнению $\Delta G = -RT \ln K_L$, значения энтропий ($\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$) – из уравнения $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ [24].

Для установления механизма сорбции определяли дифференциальную (изостерическую) теплоту адсорбции (q_A , $\text{кДж}/\text{моль}$) [27]. На полученных изотермах проводили линии, параллельные оси абсцисс, и по точкам их пересечений с графиками находили значения соответствующих концентраций для разных температур. Строили зависимость $\ln C = f(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой находили значение дифференциальной теплоты адсорбции $q_A = R \cdot |\text{tg} \alpha|$. Для молибдена выбрана изостера со значением адсорбции 0.15 $\text{ммоль}/\text{г}$, для рения – 0.02 $\text{ммоль}/\text{г}$.

Обсуждение результатов

Сорбция. Модификация диоксида кремния ДМГД приводит увеличению сорбционной емкости по ионам молибдена (VI) в интервале pH 2.0–4.0 (рис. 1а). На исходном кремнеземе (I) она составила 0.21 $\text{ммоль}/\text{г}$, а на сорбенте III – 0.34 $\text{ммоль}/\text{г}$. Увеличение количества диметилгидразида (сорбент II – 1:0.1, сорбенты III и IV – 1:0.01) не оказывает значительного влияния на характеристики сорбции.

Интервал pH наибольшей сорбции ионов Re(VII) значительно различается для разных кремнезёмов (рис. 1б). Так, на сорбенте I E_{max} составила 0.1 $\text{ммоль}/\text{г}$ ($\text{pH}_{\text{равн}} 0$), на сорбентах II и III – 0.12 и 0.073 $\text{ммоль}/\text{г}$ соответственно ($\text{pH}_{\text{равн}} 2$); IV – 0.092 $\text{ммоль}/\text{г}$ ($\text{pH}_{\text{равн}} 4.18$).

Изучение сорбции ионов молибдена (VI) и рения (VII) от pH на сорбенте III при совместном присутствии (рис. 2) показало, что максимумы их извлечения находятся при разных значениях pH: 2.0 для рения и 3.0–4.0 для молибдена. Это

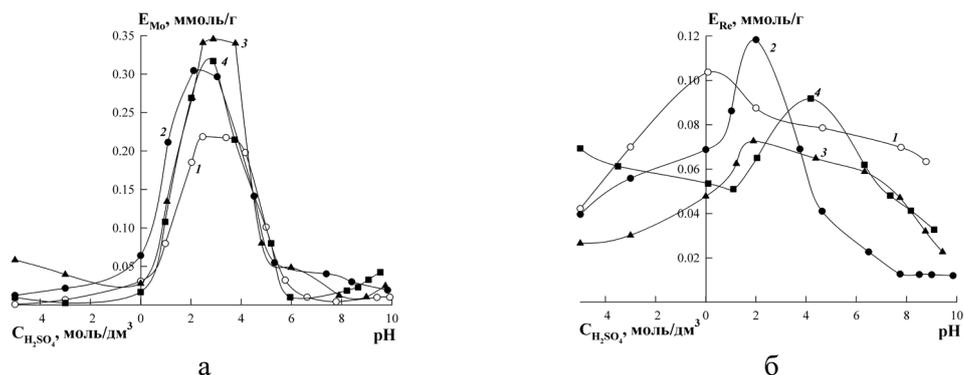


Рис. 1. Сорбционная емкость сорбентов по отношению к ионам Mo(VI) (а) и Re(VII) (б) от $pH_{равн}$ и концентрации кислоты:
 1 – сорбент I, 2 – сорбент II, 3 – сорбент III, 4 – сорбент IV.

Fig. 1. Adsorption capacity of sorbents with respect to Mo(VI) (a) and Re(VII) (b) ions depending on pH_{eq} and acid concentration:
 1 – sorbent I, 2 – sorbent II, 3 – sorbent III, 4 – sorbent IV.

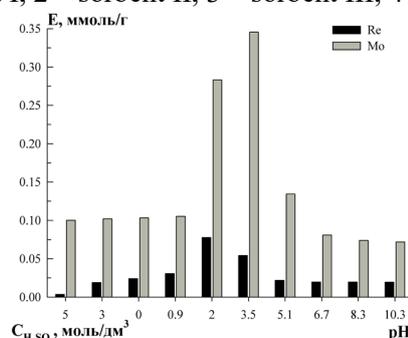


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости сорбента III от $pH_{равн}$ для Mo(VI) и Re(VII) при их совместном присутствии.

Fig. 2. Dependence of the adsorption capacity of sorbent III on pH_{eq} for Mo(VI) and Re(VII) in their joint presence.

говорит о возможности разделения элементов в интервале pH 3.0-4.0.

Кинетика сорбции. Построены кинетические кривые сорбции молибдена и рения на сорбенте III (рис. 3). Увеличение температуры не оказывает значительного влияния на вид кинетических кривых сорбции молибдат-ионов, лишь наблюдается небольшое увеличение емкости сорбента. Для сорбции перренат-ионов увеличение температуры приводит к уменьшению количества адсорбированного металла, что связано с преобладанием процесса десорбции. При всех температурах достаточно 30 и 45 мин для достижения максимального значения сорбции ионов Mo(VI) и Re(VII), соответственно.

Согласно значениям коэффициентов линейной корреляции для зависимостей

внешне- и внутридиффузионной кинетики (табл. 2) для молибдат-ионов при комнатной температуре лимитирующей стадией является внешняя диффузия, то есть перенос массы сорбата из объема жидкости к частицам сорбента. При повышении температуры скорость движения ионов в растворе увеличивается, и на скорость адсорбции на начальном этапе начинает оказывать значительное влияние внутренняя диффузия. На рис. 4 (график 1) представлена кинетическая зависимость сорбции молибдена при 313 К, обработанная по уравнению Вебера и Морриса. Можно выделить две стадии: 1 – значение тангенса угла наклона (K_{id}) больше значения свободного коэффициента (C), из чего можно сделать вывод, что основной лимитирующей стадией в

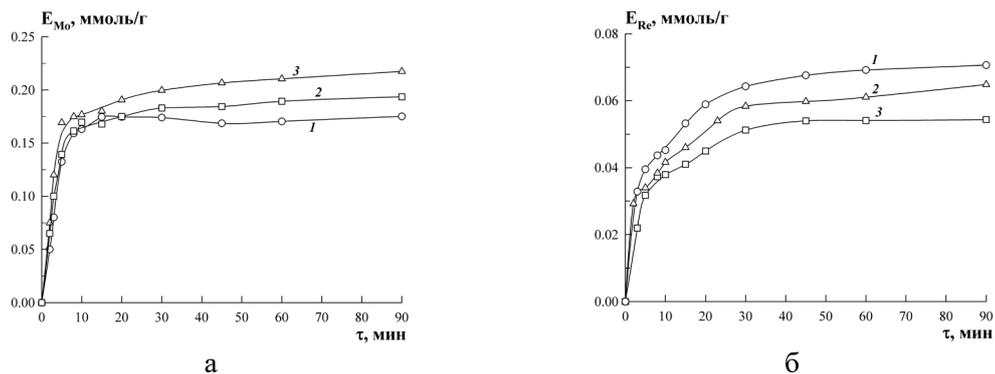


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции ионов MoO_4^{2-} (а) и ReO_4^- (б) на сорбенте III при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К.

Fig. 3. Kinetic curves of adsorption of MoO_4^{2-} (a) and ReO_4^- (b) ions on sorbent III at different temperatures: 1 – 296 K, 2 – 313 K, 3 – 333 K.

Таблица 2. Значения коэффициентов линейной корреляции зависимостей $-\ln(1-F)=f(\tau)$ и $F=f(\tau^{1/2})$
 Table 2. The values of the correlation coefficients of the linear dependences $-\ln(1-F)=f(\tau)$ and $F=f(\tau^{1/2})$

Ион	Т, К	R^2		Лимитирующая стадия
		$-\ln(1-F)=f(\tau)$	$F=f(\tau^{1/2})$	
MoO_4^{2-}	296	0.9842	0.9021	внешняя диффузия
	313	0.6355	0.7079	
	333	0.9310	0.9642	смешаннодиффузионная кинетика
ReO_4^-	296	0.9759	0.9868	смешаннодиффузионная кинетика
	313	0.9629	0.9759	
	333	0.9529	0.9291	

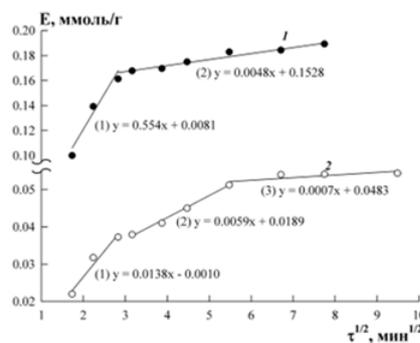


Рис. 4. Обработка кинетических кривых сорбции: 1 – MoO_4^{2-} при 313 К, 2 – ReO_4^- при 333 К, в координатах модели Вебера и Морриса.

Fig. 4. Processing of kinetic curves of adsorption: 1 – MoO_4^{2-} at 313 K, 2 – ReO_4^- at 333 K, in the coordinates of the Weber-Morris model

первые 10 мин является внутренняя диффузия; 2 – K_{id} значительно меньше, а C больше, значит на этом отрезке времени скорость адсорбции лимитируется внешней диффузией.

Полученные значения коэффициентов корреляции для различных моделей диффузии для рения достаточно высокие и близкие, что указывает на смешаннодиффузионный характер его сорбции на

выбранном сорбенте (табл. 2). По уравнению Вебера и Морриса обработана кинетическая зависимость сорбции рения при 333 К (рис. 4, график 2). Выделены три стадии: 1 – как и в случае с молибденом в первые 10 мин скорость адсорбции лимитируется в основном внутренней диффузией; 2 – переходный этап, когда влияние внешней диффузии начинает постепенно расти. На отрезке 3 основная часть актив-

Таблица 3. Кинетические параметры адсорбции ионов MoO_4^{2-} и ReO_4^- на сорбенте III при различных температурах

Table 3. Kinetic parameters of MoO_4^{2-} and ReO_4^- ion adsorption on sorbent III at different temperatures

Ион	Т, К	Кинетика псевдопервого порядка		Кинетика псевдвторого порядка	
		R^2	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г}/(\text{ммоль}\cdot\text{мин})$
MoO_4^{2-}	296	0.3748	0.0232	0.9976	7.14
	313	0.8360	0.0237	0.9996	2.28
	333	0.9426	0.0179	0.9901	1.63
ReO_4^-	296	0.9940	0.0576	0.9992	2.55
	313	0.8832	0.0415	0.9975	2.82
	333	0.9688	0.0889	0.9989	3.62

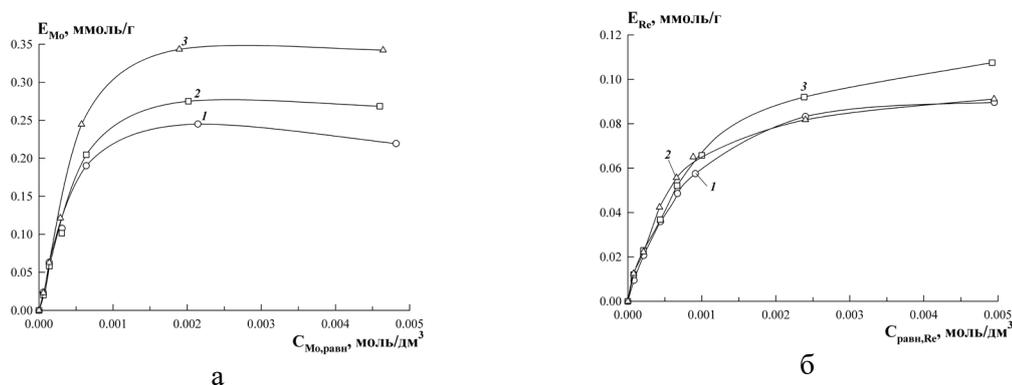


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов MoO_4^{2-} (а) и ReO_4^- (б) на сорбенте III при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К.

Fig. 5. Isotherms of adsorption of MoO_4^{2-} (a) and ReO_4^- (b) ions on sorbent III at different temperatures: 1 – 296 K, 2 – 313 K, 3 – 333 K.

ных центров сорбента заполнена, миграция сорбата в пределах пор сорбента практически отсутствует, и рост значения адсорбции связан с постепенным переносом ионов рения из объема раствора к поверхности сорбента.

Согласно данным таблицы 3 полученные кинетические кривые сорбции MoO_4^{2-} и ReO_4^- хорошо описываются уравнениями псевдвторого порядка. При этом константа скорости адсорбции молибдена снижается с ростом температуры, что указывает на преимущественно физический характер адсорбции. Для рения константа скорости незначительно увеличивается с ростом температуры.

Термодинамика сорбции. Построены изотермы адсорбции ионов Mo(VI) и Re(VII) на сорбенте III (рис. 5) при различных температурах. В таблице 4 представлены рассчитанные значения коэф-

фициентов для наиболее часто применяемых моделей описания сорбционных изотерм. Коэффициенты корреляции для модели Ленгмюра имеют более высокие значения, то есть для данного интервала концентраций ионов металлов можно говорить о мономолекулярной адсорбции. Так же на изотермах наблюдаются пологие участки, что указывает на предел заполнения поверхности сорбента. При увеличении температуры равновесные константы сорбции, особенно для ионов молибдена (VI), уменьшаются, то есть равновесие смещается в сторону десорбции. Помимо этого, с изменением температуры от 296 до 333 К увеличивается значение теоретической предельной емкости сорбента (E_{max}).

Для расчета термодинамических параметров сорбции использовали константы адсорбционного равновесия модели Ленгмюра (табл. 5). Процесс для обоих

Таблица 4. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для изотерм адсорбции ионов MoO_4^{2-} и ReO_4^- на сорбенте III

Table 4. The constants of the Langmuir and Freundlich equations for the adsorption isotherms of MoO_4^{2-} and ReO_4^- ions on sorbent III

Модель	Параметр	MoO_4^{2-}			ReO_4^-		
	T, K	296	313	333	296	313	333
Ленгмюра	R^2	0.9883	0.9823	0.9882	0.9982	0.9805	0.9885
	K_L	1081.6	345.6	209.8	1043.4	983.2	880.6
	E_{max} , ммоль/г	0.43	1.01	1.91	0.12	0.13	0.14
Фрейндлиха	R^2	0.8429	0.8726	0.8734	0.9374	0.8943	0.9608
	K_F	0.005	0.01	0.015	0.0023	0.0017	0.0026
	n	0.497	0.593	0.620	0.559	0.496	0.560

Таблица 5. Термодинамические параметры адсорбции ионов MoO_4^{2-} и ReO_4^-

Table 5. Thermodynamic parameters of MoO_4^{2-} and ReO_4^- ion adsorption.

Ион	T, K	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·K	q_A , кДж/моль
MoO_4^{2-}	296	-17.13	-35.30	-61.51	7.45
	313	-15.21		-64.11	
	333	-14.80		-61.50	
ReO_4^-	296	-17.12	-3.77	45.06	2.81
	313	-17.89		45.26	
	333	-18.78		45.06	

металлов является экзотермическим, при этом абсолютное значение энтальпии для MoO_4^{2-} выше, чем для ReO_4^- , то есть температура влияет на сорбционное равновесие ионов молибдена (VI) сильнее. Отрицательные значения изменения энтропии для молибдена свидетельствуют о снижении беспорядка в системе, что характерно для сорбции, так как происходит связывание подвижных анионов на поверхности неподвижного сорбента. Положительные значения энтропии сорбции рения подтверждают существенное влияние десорбции на извлечение.

Полученные значения дифференциальной теплоты адсорбции q_A для обоих ионов менее 10 кДж/моль, из чего можно сделать вывод о преимущественно физическом характере сорбции [28].

Заключение

Из результатов проведенных исследований установлено, что интервал рН максимальной сорбции для ионов Mo(VI) на всех сорбентах шире, чем для ионов Re(VII). Емкость рассмотренных сорбентов по молибдену (0.35 ммоль/г) и его

константа скорости адсорбции при комнатной температуре (7.14 г/(ммоль·мин)) значительно выше по сравнению с параметрами рения (0.12 ммоль/г и 2.6 г/(ммоль·мин), соответственно). Абсолютные значения интегральной и дифференциальной теплот адсорбции ионов Mo(VI) выше, что указывает на преимущество сорбции ионов молибдена, чем ионов рения. Различие в знаках величин энтропии означает, что в процессе извлечения молибдат-ионов преобладает сорбция, а на извлечение перренат-ионов значительно влияет десорбция. При этом параметры сорбции Re(VII) менее зависят от температуры. Согласно полученным результатам, возможно сорбционное разделение ионов молибдена (VI) и рения (VII) в интервале значений рН 2.5-3.0.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



Список литературы

1. Денисова Э.И. Прикладное материаловедение. Металлы и сплавы. Екатеринбург: УрФУ, 2018. 216 с.
2. Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Влияние кислотности растворов на сорбцию рения и молибдена на некоторых слабоосновных анионитах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12, № 1. С. 78-84.
3. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Сорбция ионов молибдена (VI) новыми синтетическими сорбентами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18, № 3. С. 309-315.
4. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2011. № 12. С. 170-175.
5. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Гусейнова А.Р. Комплексообразование в системе молибден (VI) – 3,5-ди-Вг-ПААФ – гидроксилламин в растворе и на сорбенте // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2002. Т. 43, № 3. С. 155-162.
6. Шарафутдинов У.З., Курбанов М.А., Аликулов Ш.Ш., Ганиева Д.С. Исследование сорбционных свойств анионитов при совместной сорбции урана и рения в процессе подземного выщелачивания урана // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2021. № 3-1. С. 136-146.
7. Колобов Г.А., Воденников С.А., Павлов В.В., Воденникова О.С., Печерица А.К. Извлечение молибдена из отработанных растворов и расплавов травления молибденосодержащих продуктов // *Металлургия*. 2018. Т. 39, № 1. С. 68-73.
8. Дворникова А.М., Касиков А.Г. Изучение возможности селективной экстракции рения смесью алифатических спирта и кетона из кислых растворов переработки ренийсодержащих // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2021. Т. 12, № 2 (5). С. 83-86.
9. Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения и молибдена экстракцией синергетическими смесями на основе третичных аминов и алифатических кетонов из азотнокислых растворов // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2015. Т. 31, № 5. С. 190-194.
10. Умарахунов М.Х., Садыкова У.А., Ходжаева Г.А. Сорбция молибдена (VI) из растворов минеральных солей // *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85. № 2. С. 391-393.
11. Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Dvornikova A.M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents // *Separation Science and Technology*. 2021. Vol. 56. Is. 2. P. 242-251.
12. Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2017. № 5. С. 42-49.
13. Паспорт продукта: Versatic 1019 Acid. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Momentive Specialty Chemicals B. V. Revision date 29.06.2011.
14. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Versatic Functional Tert-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // *Separation science and technology*. Vol. 50, no. 4, pp. 512-519.
15. Батуева Т.Д., Щербань М.Г. Экстракция рения (VII) гидразидами и N',N'-диалкилгидразидами кислот Versatic // *Журнал неорганической химии*. 2017. Т. 62, № 10. С. 1413-1418.
16. Batueva T., Kondrashova N., Chekanova L.G., Scherban M. Sorption of rhenium (VII) and molybdenum (VI) by modified mesoporous silicas // *Separation Science and Technology*. 2022. Vol. 57, Is. 4. P. 532-541.
17. Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г. Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2019. № 3. С. 368-375.
18. Batueva T.D., Kondrashova N.B., Scherban M.G. Sorbents based on mesoporous silicas modified with hydrazide functional groups // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series*. 2019. Vol. 95, no. 3. P. 52-60.
19. Батуева Т.Д., Заболотных С.А., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства кремнеземов, модифицированных гидразидными функциональными группами // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95. Вып. 7. С. 910-918.
20. Методика количественного химического анализа № 119–X. Определение молибдена в минеральном сырье фотометрическим



методом в виде роданидного комплекса. Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293756/4293756712.pdf> (дата обращения 25.05.2022)

21. ГОСТ 25278.16-87. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения рения. Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829157.pdf> (дата обращения 25.05.2022)

22. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.

23. Карпов С.И. Дисс. докт. хим. наук. Воронеж, 2020, 388 с.

24. Фам Т.М., Лебедева О.Е. Изучение кинетики и термодинамики адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. 2017. Т. 274, № 25. С. 5-11.

25. Вей Мое Аунг. Дисс. канд. техн. наук. М. 2020. 144 с.

26. Piatek J., Bruin-Dickason C.N., Jaworski A., Chen J., Slabon A. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt(II) and nickel(II) recovery // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 530, 147299.

27. Михеева Е.В. Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра. Томск, ТПУ, 2011. 36 с.

28. Макаревич Н.А. Теоретические основы адсорбции. Архангельск, САФУ, 2015. 362 с.

References

1. Denisova E.I. Applied Materials Science. Metals and alloys. Ekaterinburg, UrFU Publ., 2018, 216 p.

2. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Y.V., Mikhailenko M.A. Effect of solution acidity on the sorption of rhenium and molybdenum on certain low-base anion exchangers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(1): 78-84. (In Russ.)

3. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov E.A., Sorption of molybdenum ions (VI) by new synthetic sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2018; 18(3): 309-315. (In Russ.)

4. Vatolin N.A., Khalezov B.D., Kharin E.I., Zelenin E.A. A brief review of molybdenum concentrate processing methods and the search for an environmentally friendly technology, *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*. 2011; 12: 170-175.

5. Kochelaeva G.A., Ivanov V.M., Guseinova A.R., Complexation in the molybdenum (VI) – 3,5-di-Br-PAAF – hydroxylamine system in solution and on a sorbent. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2002; 43(3): 155-162.

6. Sharafutdinov U.Z., Kurbanov M.A., Alikulov Sh.Sh., Ganieva D.S., Adsorption properties of anion-exchange resins in joint uranium and rhenium sorption during in-situ uranium leaching. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*. 2021; 3-4: 136-146. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_31_0_136

7. Kolobov G.A., Vodennikov S.A., Pavlov V.V., Vodennikova O.S., Pecheritsa A.K. Extraction of molybdenum from exhaust solutions and fusions of etch of molybdenum-containing products. *Metallurgiya*. 2018; 39(1): 68-73. (In Russ.)

8. Dvornikova A.M., Kasikov A.G. The study of the selective rhenium solvent extraction possibility with the mixture of aliphatic alcohol and ketone from acid solutions of rhenium-containing wastes processing. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2021; 12(2 (5)): 83-86. <https://doi.org/10.37614/2307-5252.2021.2.5.016>

9. Petrova A.M., Kasikov A.G. Recovery of rhenium (VII) and molybdenum (VI) by solvent extraction with synergistic mixture of tertiary amines and aliphatic ketones from nitric acid solutions. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2021; 31(5): 190-194. (In Russ.)

10. Umarakhunov M.Kh., Sadykova U.A., Khodzhaeva G.A., Sorption of molybdenum(VI) from mineral salt solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011; 85(2): 334-335. <https://doi.org/10.1134/S003602441102035X> (In Russ.)

11. Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Dvornikova A.M., Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents. *Separation Science and Technology*. 2021; 56(2): 242-251. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718709>

12. Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U. Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnates containing trialkylamines. *Izv. vuzov. Tsvet. Metallurgiya*. 2017; 5: 42-49. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49>



13. Versatic 1019 Acid. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Momentive Specialty Chemicals B. V. Revision date 29.06.2011.
14. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Versatic Functional tert-carboxylic acids as metal extractive agents. *Separation science and technology*. 2015; 50(4): 512-519. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.968258>
15. Batueva T.D., Shcherban' M.G. Rhenium (VII) extraction with Versatic hydrazides and N',N'-dialkylhydrazides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017; 62(10): 1409-1413. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100035>
16. Batueva T.D., Kondrashova N.B., Chekanova L.G., Scherban M.G., Sorption of rhenium (VII) and molybdenum (VI) by modified mesoporous silicas. *Separation Science and Technology*. 2022; 57(4): 532-541. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1921801>
17. Timoshchik O.A., Shchelokova E.A., Kasikov A.G., Influence of conditions for obtaining amorphous silica by sol-gel method on its properties. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2019; 3: 368-375. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.368-375>
18. Batueva T.D., Kondrashova N.B., Scherban M.G., Sorbents based on mesoporous silicas modified with hydrazide functional groups. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series*. 2019; 95(3): 52-60. <https://doi.org/10.31489/2019Ch3/52-61>
19. Batueva T.D., Zabolotnykh S.A., Chekanova L.G., Physical and chemical properties of silicas modified with hydrazide functional groups. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2022; 95(7): 910-918. <https://doi.org/10.31857/S0044461822070106>
20. Methods of quantitative chemical analysis No. 119-X. Determination of molybdenum in minerals by photometric method in the form of rhodanide complex. Available at: <https://files.stroy-inf.ru/Data2/1/4293756/4293756712.pdf> (accessed 25.05.2022)
21. State standard 25278.16-87. Alloys and ligatures of rare metals. Methods of rhenium determination. Available at: <https://files.stroy-inf.ru/Data2/1/4294829/4294829157.pdf> (accessed 25.05.2022)
22. Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Methods of Ionites Research. M. Khimiya Publ. 1976. 208 p.
23. Karpov S.I. Diss. doct. chem. nauk. Voronezh, 2020, 388 p.
24. Pham T.M., Lebedeva O.E., Studying the kinetics and thermodynamics of diamond green adsorption on a magnetic composite. *Nauchnyye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye nauki*. 2017; 274(25): 5-11. (In Russ.)
25. Wei Moe Aung. Diss. cand. tech. nauk. M. 2020. 144 p.
26. Piatek J., Bruin-Dickason C.N., Jaworski A., Chen J., Slabon A. Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt(II) and nickel(II) recovery. *Applied Surface Science*. 2020; 530: 147299. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147299>
27. Mikheeva E.V. Adsorption on a homogeneous solid surface. Langmuir equation. Tomsk, TPU Publ., 2011, 36 p.
28. Makarevich N.A. Theoretical bases of adsorption. Arkhangelsk, NArFU Publ., 2015, 362 p.

Информация об авторах / Information about the authors

С.А. Заболотных – научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, к.х.н., «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

Т.А. Батуева – старший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, к.х.н., «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

Л.Г. Чеканова – доцент, заведующий лабораторией органических комплексообразующих реагентов, к.х.н., «ИТХ УрО РАН», Пермь, Россия

S.A. Zabolotnykh – Ph.D. (chemistry), researcher, Laboratory of Organic Complexing Reagents, "Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS", Perm, Russian Federation, e-mail: zabolotsveta@mail.ru

T.D. Batueva – Ph.D. (chemistry), senior researcher, Laboratory of Organic Complexing Reagents, "Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS", Perm, Russian Federation

L.G. Chekanova – Ph.D. (chemistry), associate professor, head of the Laboratory of Organic Complexing Reagents, "Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS", Perm, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 14.06.2022; одобрена после рецензирования 11.12.2022; принята к публикации 18.12.2022.
The article was submitted 14.06.2022; approved after reviewing 11.12.2022; accepted for publication 18.12.2022.