

Применение наночастиц магнетита для извлечения вольфрама из водных растворов

© 2025. Н. В. Подвальная¹, к. х. н., с. н. с.,
Ю. А. Бахтеева², к. х. н., с. н. с., М. С. Филинкова², аспирант, м. н. с.,
И. В. Медведева^{2,3}, д. ф.-м. н., в. н. с., профессор,
В. Т. Суриков¹, вед. инженер, И. В. Бызов², н. с.,

¹Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91,

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 18,

³Уральский государственный горный университет,
620144, Россия, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30,
e-mail: podnat@inbox.ru

Изучены физико-химические закономерности магнитной сепарации ионов вольфрама(VI) из водных растворов. В качестве адсорбента использованы наночастицы магнетита Fe_3O_4 , полученные методом химического осаждения. Установлено, что эффективное извлечение ионов вольфрама(IV) ($C_{w0}=0,5$ мг/л) из водных растворов наблюдается при pH 5, концентрации магнетита 20 мг/л и времени контакта раствора с сорбентом в течение 1 часа. Величина максимальной адсорбционной ёмкости магнетита при pH 5 составляет 270 мг/г. Показано, что добавка соли NaCl не оказывает существенного влияния на эффективность извлечения ионов вольфрама из водных растворов, а присутствие Na_2SO_4 приводит к снижению эффективности адсорбции и их извлечения. Предложенный подход, сочетающий адсорбцию и магнитную сепарацию для извлечения ионов вольфрама(VI) из водных растворов, удовлетворяет современным принципам «зелёных технологий» и может быть перспективен в практике водоочистки благодаря простоте и технологичности его реализации.

Ключевые слова: магнетит, ионы вольфрама, очистка воды, адсорбция, магнитная сепарация.

Application of magnetite nanoparticles for tungsten extraction from aqueous solutions

© 2025. N. V. Podvalnaya¹ ORCID: 0000-0001-5993-3591, Yu. A. Bakhteeva² ORCID: 0000-0002-9132-0143,
M. S. Filinkova² ORCID: 0000-0002-7755-9828, I. V. Medvedeva^{2,3} ORCID: 0000-0001-8105-5641,
V. T. Surikov¹ ORCID: 0000-0003-0414-9139, I. V. Byzov² ORCID: 0000-0003-1940-4892,

¹Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
91, Pervomayskaya St., Yekaterinburg, Russia, 620990,

²Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
18, S. Kovalevskoy St., Yekaterinburg, Russia, 620108,

³Ural State Mining University,
30, Kuibysheva St., Yekaterinburg, Russia, 620144,
e-mail: podnat@inbox.ru

Magnetite nanoparticles Fe_3O_4 synthesized by chemical precipitation were used for the magnetic extraction of tungsten(VI) ions ($C_{w0}=0.5$ mg/L) from aqueous solutions. At the first stage, tungsten ions were sorbed by magnetite particles. Then the sorbent was removed from aqueous solutions by magnetic filtration. We studied the pH of the solution, Fe_3O_4 concentration, and the contact time between the target ions and the added MNP effect on the efficiency of tungsten ions magnetic extraction from aqueous solutions. The tungsten removal was strongly dependent on pH of the aqueous solution. The magnetic extraction maximum value (0.0005 mg/L) was observed at pH 5, 20 mg/L magnetite concentration and within 1 hour contact time. The maximum adsorption capacity of Fe_3O_4 was 270 mg/g at pH 5. The obtained value of adsorption capacity is 6 times higher than that known in the literature for other sorbents. This is probably due to the MNP large specific surface area. It was shown that tNaCl addition did not significantly change the efficiency of tungsten ions extraction, as well as Na_2SO_4 presence in aqueous solution the extraction efficiency. These results can be explained

by a change in the MNP surface charge in the presence of anions in aqueous solutions. This method of tungsten (VI) ions magnetic extraction from aqueous solutions satisfies to modern principles of “green technologies” and ensures effectiveness and simplicity of implementation.

Keywords: magnetite, tungsten ions, water purification, adsorption, magnetic separation.

Вольфрам, благодаря твёрдости, высокой температуре плавления и химической устойчивости в различных средах, используется во многих технологиях металлургической, электротехнической и химической промышленности, что приводит к его присутствию в производственных отходах и, в конечном итоге, в окружающей среде (ОС). Проведённые в последние годы исследования доказали вред, наносимый вольфрамом ОС, животным, растениям и микроорганизмам [1–5]. Как и многие другие тяжёлые металлы (ТМ), вольфрам токсичен, внимание к его токсичной природе особенно усилилось после вспышки лейкемии в Неваде, США [6].

Согласно экологическим нормативам Российской Федерации, вольфрам относится к веществам 2-го класса опасности, и для него установлены строгие гигиенический и экологический нормативы. Согласно СанПиН 2.1.4.559-96, значение предельно-допустимой концентрации (ПДК) вольфрама в питьевой воде составляет 0,05 мг/л, а приказом Госкомрыболовства РФ № 25 от 20.01.2010 г. в водных объектах рыбохозяйственного и культурно-бытового назначения установлена величина $ПДК_{рх} = 0,0008$ мг/л.

В настоящее время для удаления ТМ из производственных сточных вод предложено несколько технологий водоочистки, включая мембранное разделение [7, 8], электролиз [9, 10] и фотокатализ [11–13]. Наиболее перспективным является метод адсорбции, который широко используется для удаления многих ТМ, благодаря его высокой эффективности и простоте реализации [14–18].

В литературе представлены исследования по адсорбции ионов вольфрама в воде различными сорбентами. Нанокристаллический айоваит [19], бёмит [20], синтетический биосорбент в виде монтмориллонитовой глины, покрытой хитозаном [21], и пирит [22], использованные в качестве сорбентов ионов вольфрама, обеспечивают адсорбционную ёмкость 71,9 мг/г; 35 мг/г; 23,9 мг/г и 13,2 мг/г, соответственно. Имеются данные об использовании композитов кремнезёма, модифицированных смолой на основе диаминов [23], углеродной ткани, обработанной серной

кислотой [24], пиролизного угля из рисовой шелухи [25].

Следует иметь в виду, что важной стадией технологии сорбционной водоочистки является полное отделение сорбента от воды после выполнения его функций. Обычно это обеспечивается на последующем этапе механической очистки – фильтровании и гравитационном или центробежном осаждении. Наиболее активные порошковые сорбенты с частицами нано- и микронного масштаба сложно отделять от воды такими методами вследствие термических флуктуаций движения малых частиц при комнатных температурах. Добавление стадии коагуляции для связывания мелких частиц эффективно, но ведёт к возрастанию объёма осадка водоочистки.

При разработке промышленных методов очистки воды от ТМ необходимо учитывать современные требования, предъявляемые к природоохранным технологиям, такие как малые количества и экологическая безвредность добавляемых реактивов и сорбентов, малые объёмы образующихся отходов и энергосберегающие технологии водоочистки. Эти требования могут быть в значительной мере удовлетворены при использовании нового метода магнитной сепарации [26–28]. В этой технологии в качестве агентов водоочистки используются магнитные наночастицы с последующим извлечением их под действием магнитного поля. В последние годы активно ведётся поиск магнитных частиц, которые, с одной стороны, способны активно сорбировать целевые примеси в воде, и, с другой стороны, достаточно легко извлекаются из воды в процессе магнитной сепарации. Для магнитной составляющей чаще всего используются доступные и недорогие железосодержащие материалы, обладающие достаточно высокой намагниченностью, в частности, магнетит – Fe_3O_4 . Эффективное связывание примесей с поверхностью частиц обеспечивается при малом размере частиц сорбентов, причём частицы магнетита могут вступать в реакцию с загрязняющими ионами как за счёт электростатических, так и за счёт химических взаимодействий [29–31]. Применение магнитных наносорбентов с возможностью их магнитной се-

парации в водоочистных и других технологиях приводит к значительному снижению объёма осадка и помогает обеспечивать требования к современным природоохранным технологиям [32, 33]. Показана возможность применения магнетита, покрытого полиэтиленгликолем, для удаления ионов вольфрама из водной среды и определена величина сорбционной ёмкости магнитного сорбента, равная 43,24 мг/г [34]. Недостатками этого способа является проведение сорбции в сильно-кислой среде при pH 2, а также сложный состав и способ синтеза сорбента, которые ограничивают возможность широкого применения этого метода в реальных промышленных условиях для сорбции вольфрама.

Цель настоящей работы – разработка экологичного и технологически простого способа извлечения вольфрама(VI) из водных растворов с использованием в качестве сорбента наночастиц магнетита Fe_3O_4 методом магнитной сепарации.

Объекты и методы исследования

В ходе исследования изучали влияние добавок солей, присутствующих в технологических водных стоках, на эффективность сорбции вольфрама. В качестве исходных веществ использовали соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (чда), нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (осч), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (хч), NaCl (чда) и Na_2SO_4 (хч). Для регулирования величины pH раствора использовали 1M раствор соляной кислоты HCl и 1M раствор аммиака NH_4OH .

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ) были получены методом химического осаждения. Навески $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в соотношении 1:2 растворяли в воде, приготовленные растворы смешивали и по каплям добавляли раствор NH_4OH до установления величины pH 10. Полученные частицы Fe_3O_4 осаждали в градиенте магнитного поля и промывали дистиллированной водой.

Аттестацию продукта реакции выполняли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu, Япония) (CuK_{α} -излучение, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Средний кристаллический размер МНЧ определялся из уравнения Шеррера: $D_{hkl}=k\lambda/(\Delta(2\theta)\cdot\cos\theta)$, где D_{hkl} – размеры кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0,9 (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ – полуширина угла дифракции, θ – брегговский угол, λ – длина волны рассеянного излучения.

Текстурные характеристики МНЧ (удельную поверхность, пористость) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics, США). Магнитные свойства МНЧ были определены на вибромагнитометре при $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Определение дзета-потенциала МНЧ в суспензиях проводилось методом электрофоретического рассеяния света NanoZS (Malvern, Великобритания). Использовался луч He–Ne-лазера с длиной волны $\lambda=633 \text{ нм}$, работающий в режиме обратного рассеяния под углом 173° .

Эксперименты по извлечению ионов вольфрама проводили в объёме раствора $V=50 \text{ мл}$ при $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворы W с исходной концентрацией вольфрама C_{W0} готовили при растворении соли $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в дистиллированной воде.

Изучение влияния pH раствора на величину извлечения ионов вольфрама с помощью добавленных магнитных частиц проводили в интервале $pH 2 \leq pH \leq 10$ с шагом 1,0. Эксперименты проводили в растворе W ($C_{W0}=0,5 \text{ мг/л}$), к которому были добавлены МНЧ ($C_{MНЧ}=10 \text{ мг/л}$). Время контакта (t) добавленных частиц магнетита с ионами вольфрама в воде составляло 1 час.

Влияние концентрации магнитного адсорбента на величину извлечения ионов вольфрама изучали при добавлении к раствору W ($C_{W0}=0,5 \text{ мг/л}$) частиц магнетита с различными концентрациями $C_{MНЧ}=3; 5; 10; 15$ или 20 мг/л при $t=1 \text{ час}$, pH 2 и 5.

Влияние времени контакта на величину извлечения ионов вольфрама изучали, добавляя к раствору W ($C_{W0}=0,5 \text{ мг/л}$) МНЧ ($C_{MНЧ}=15 \text{ мг/л}$) и выдерживая полученную суспензию в течение $t=0,25; 0,5; 1; 3; 6 \text{ ч}$ при pH 5.

Изотермы адсорбции ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$) были получены в растворах W с $C_{W0}=0,5; 1; 3; 5$ и 10 мг/л при добавлении МНЧ ($C_{MНЧ}=20 \text{ мг/л}$) при $t=1 \text{ час}$, pH 5.

Влияние мешающих ионов на извлечение W оценивали в присутствии ионов Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} . Растворы солей с концентрациями 1 и 100 мМ готовили при растворении соответствующих количеств NaCl и Na_2SO_4 в дистиллированной воде. К раствору соли добавляли раствор W ($C_{W0}=0,5 \text{ мг/л}$) и МНЧ ($C_{MНЧ}=20 \text{ мг/л}$), выдерживали суспензию в течение $t=1 \text{ час}$ при pH 5.

После выдержки суспензии в течение заданного времени частицы отделяли от водного раствора методом магнитной фильтрации [35].

Суспензию МНЧ с помощью перистальтического насоса прокачивали через магнитный фильтр, состоящий из цилиндра, наполненного волокнами из стальной проволоки. Кольцевой постоянный магнит из NdFeB создавал внутри фильтра постоянное магнитное поле с $B_{\max} = 1,2$ Тл и $\text{grad}B_{\max} = (2-4) \cdot 10^3$ Тл/м (по оценкам из других исследований магнитной фильтрации) [36].

Определение остаточной концентрации вольфрама (C_{We}) в растворе проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer-Sciex, США). Для измерений использовали наиболее представительный (30,64%) однозарядный ион изотопа $^{184}\text{W}^+$. Относительная погрешность определения C_{We} в растворе при концентрациях вольфрама (0,001–1,000 мг/л) по результатам трёх параллельных измерений составляла 20%.

Адсорбционную ёмкость q_e рассчитывали по уравнению:

$$q_e = \frac{(C_{w0} - C_{We})V}{m}, \quad (1)$$

где C_{w0} – начальная концентрация W (VI), мг/л; C_{We} – остаточная концентрация W (VI), мг/л; V – объём раствора, л; m – масса адсорбента (МНЧ), г.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1а приведена дифрактограмма синтезированного Fe_3O_4 . Все дифракционные пики индексируются в кубической решётке (пр. гр. **Fd-3m**) и **согласуются с литературными** данными для Fe_3O_4 (ICSD № 85-1436). Средний размер частиц, рассчитанный с использованием уравнения Шеррера, в результате анализа рефлексов (220), (311), (400), (422), (511) и (440), равен 9,8 нм.

На рисунке 1б представлены изотермы низкотемпературной адсорбции азота частицами магнетита, характеризующие удельную поверхность и пористость МНЧ. Полученные изотермы сорбции относятся к IV типу с петлёй гистерезиса НЗ [37]. Такое поведение характерно для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Из изотерм газовой адсорбции азота получено, что удельная поверхность МНЧ составляет $153 \text{ м}^2/\text{г}$, объём пор – $0,27 \text{ см}^3/\text{г}$. Для МНЧ наблюдается мономодальное распределение мезопор с преимущественным размером 8 нм.

По кривой намагничивания определена намагниченность насыщения МНЧ, равная

$80 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (рис. 1в), что согласуется с литературными данными для наноразмерного Fe_3O_4 [38].

На рисунке 2а представлена зависимость остаточной концентрации вольфрама (C_{We}) от рН после магнитной сепарации в дистиллированной воде ($C_{\text{МНЧ}} = 10$ мг/л, время контакта $t = 1$ час). Наиболее эффективно извлечение ионов вольфрама происходит при рН ниже 6. На рисунке 2б представлены зависимости C_{We} от концентрации МНЧ в дистиллированной воде при рН 2 и 5 (время контакта $t = 1$ час). Максимальная величина извлечения W из водных растворов наблюдается при рН 5 и $C_{\text{МНЧ}} = 20$ мг/л. В этих условиях значение остаточной концентрации W составляет $0,0005$ мг/л. На рисунке 2в представлена зависимость остаточной концентрации W в дистиллированной воде от времени контакта МНЧ ($C_{\text{МНЧ}} = 15$ мг/л, рН 5) с раствором ионов W . Видно, что продолжительность контакта оказывает значительный положительный эффект до 1 часа, дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к существенному снижению остаточной концентрации W в растворе.

Величина рН является одним из определяющих факторов эффективной адсорбции ионов W из водных сред. Это, вероятно, связано с электростатическим характером взаимодействия МНЧ и W [34]. В изученном интервале концентраций вольфрама (0,5–10 мг/л) в кислой среде состав раствора представлен преимущественно анионами моновольфрамата (WO_4^{2-}) [39]. В интервале значений рН < 6 величина дзета-потенциала МНЧ принимает положительные значения вследствие протонирования гидроксильных групп на поверхности магнетита (рис. 3, кривая 1). Максимальный положительный заряд МНЧ 25 ± 2 мВ в воде наблюдается при рН 5. На рисунке 3 (кривая 2) показаны значения дзета-потенциала МНЧ в дистиллированной воде в присутствии W ($C_{w0} = 0,5$ мг/л). Изменение положительного заряда МНЧ на отрицательный при $4 \leq \text{pH} \leq 5$ подтверждает их эффективное взаимодействие с анионами WO_4^{2-} .

На рисунке 4 представлена изотерма адсорбции W на МНЧ при рН 5 и $T = 25$ °С. Для описания изотермы была использована классическая модель Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции [30]:

$$q_e = \frac{q_m b C_{We}}{1 + b C_{We}}, \quad (2)$$

где q_e – ёмкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/г; q_m – максимальная адсорбци-

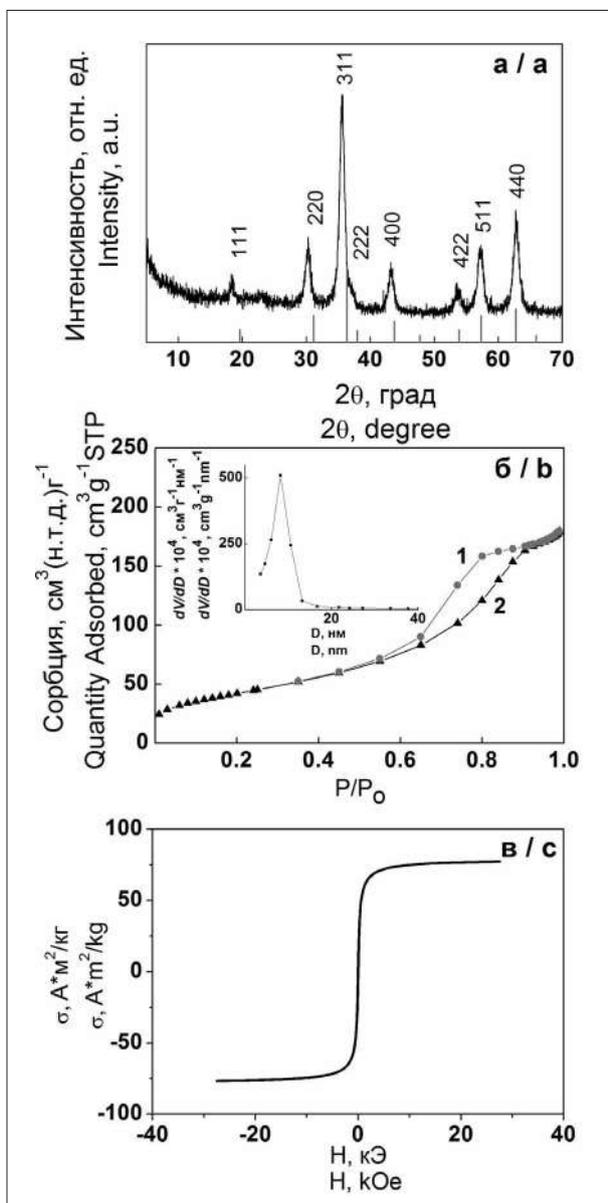


Рис. 1. Дифрактограмма (а); изотермы низкотемпературной адсорбции азота (1 – адсорбция, 2 – десорбция), кривая распределения пор по размерам (вставка) (б); кривая намагничивания при T=25 °С (в) порошка наночастиц Fe₃O₄.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern (a); N₂ sorption isotherms (1 – adsorption, 2 – desorption), pore size distribution curve (insert) (b); magnetization curve at T=25 °C (c) of the Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (MNP) powder

онная ёмкость, мг/г; *b* – константа адсорбционного равновесия, л/мг; *C_{We}* – остаточная концентрация W, мг/л.

Параметры изотермы Ленгмюра могут быть получены из линеаризованной формы уравнения (2):

$$\frac{C_{We}}{q_e} = \frac{C_{We}}{q_m} + \frac{1}{(bq_m)} \quad (3)$$

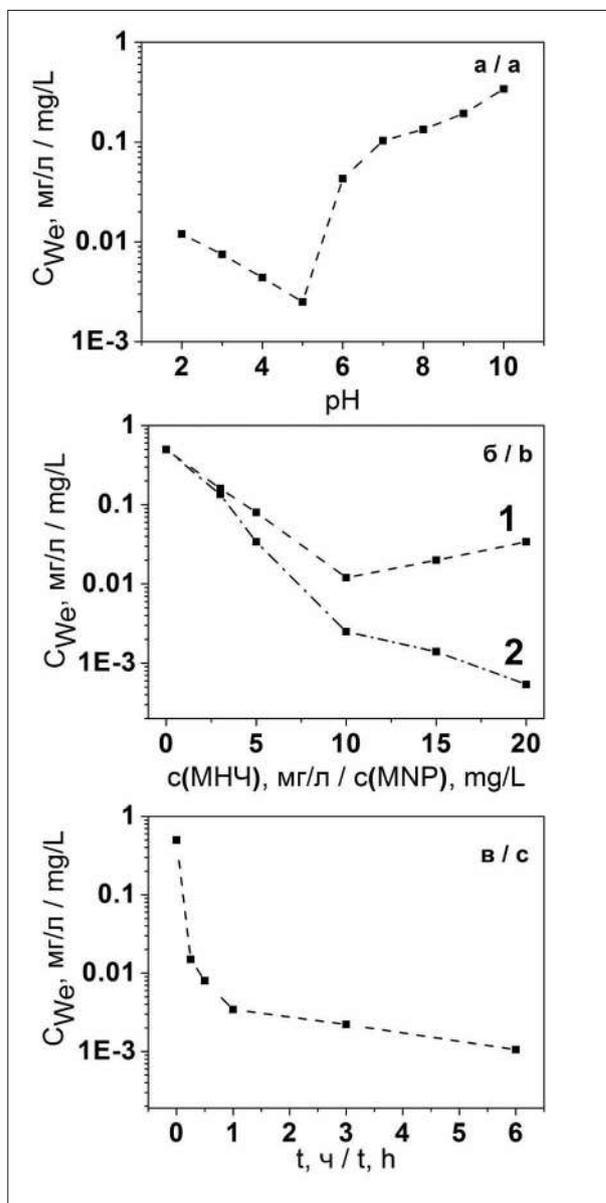


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации вольфрама, *C_{We}*: а) от pH водного раствора, *C_{МНЧ}*=10 мг/л; б) от концентрации МНЧ при pH 2 (1), pH 5 (2); в) от времени контакта, *C_{МНЧ}*=15 мг/л, pH 5. *C_{wo}*=0,5 мг/л
Fig. 2. Dependences of tungsten residual concentration, *C_{We}*, in aqueous solution: a) on pH, *C_{MNP}*=10 mg/L; b) on MNP concentration at pH 2 (1), pH 5 (2); c) on preliminary exposure time, *C_{MNP}*=15 mg/L, pH 5. *C_{wo}*=0.5 mg/L

На основе экспериментальных данных были рассчитаны значения параметра *C_{We}*/*q_e* и построена его зависимость от *C_{We}* (рис. 4, вставка). Видно, что точки могут быть аппроксимированы прямой. Это свидетельствует о том, что адсорбция ионов вольфрама магнитными частицами может быть описана изотермой Ленгмюра. Из линейной зависимости *C_{We}*/*q_e* от *C_{We}* можно определить значения *q_m*.

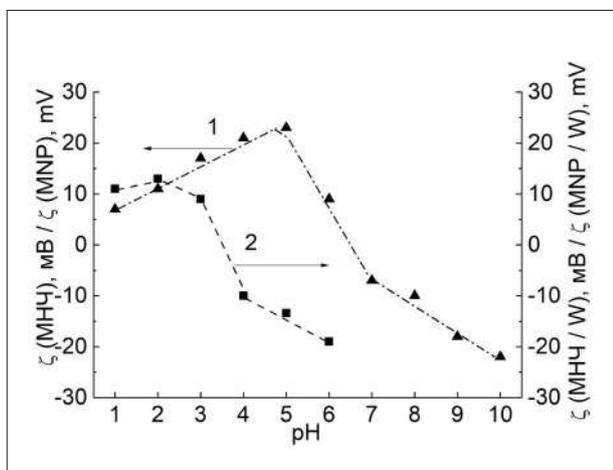


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала МНЧ от величины рН: в дистиллированной воде (1); в водном растворе Na_2WO_4 (2). $C_{\text{МНЧ}}=10$ мг/л, $C_{\text{WO}}=0,5$ мг/л / **Fig. 3.** Dependence of MNPs zeta-potential on pH in distilled water (1); in Na_2WO_4 aqueous solution (2). $C_{\text{MNP}}=10$ mg/L, $C_{\text{WO}}=0.5$ mg/L

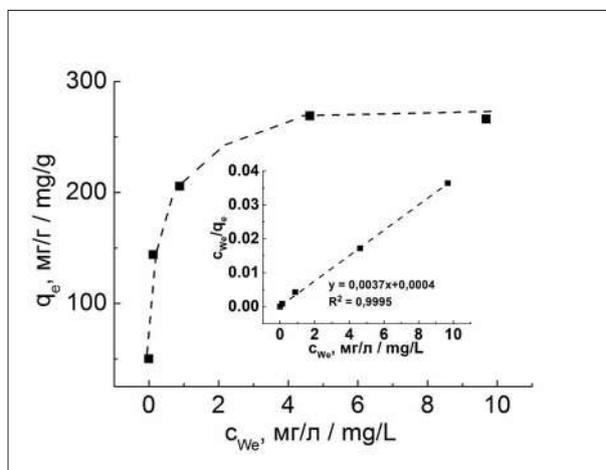


Рис. 4. Изотерма адсорбции ионов вольфрама на МНЧ при рН 5. Вставка – экспериментальные данные по сорбции ионов вольфрама на МНЧ в координатах уравнения (3) / **Fig. 4.** Sorption isotherm for W on MNPs at pH 5. Insert – Langmuir adsorption isotherm

Максимальная адсорбционная ёмкость МНЧ, рассчитанная по полученным данным, составляет 270 мг/г.

Полученная величина сорбционной ёмкости значительно выше, чем для известных нам из литературы сорбентов вольфрама. Согласно данным [34], сорбционная ёмкость частиц магнетита, покрытых полиэтиленимином, составляет 43 мг/г. Вероятно, более низкая величина сорбционной ёмкости магнитных частиц в работе [34] связана с меньшей величиной удельной поверхности этих частиц по сравнению с синтезированными нами МНЧ 16 и 153 м²/г, соответственно. С одной стороны, функционализация поверхности магнетита полиэтиленимином может приводить к повышению эффективности взаимодействия магнитного сорбента с ионами вольфрама за счёт наличия дополнительных функциональных групп. С другой стороны, присутствие на поверхности магнетита покрытия на основе полимера может уменьшать пористость сорбента и приводить к снижению величины удельной

поверхности. Кроме того, гидротермальный способ синтеза, предложенный в работе [34], может приводить к укрупнению частиц в процессе синтеза и, как следствие, к уменьшению величины активной поверхности.

Соли, содержащиеся в водных растворах, могут оказывать влияние на эффективность сорбции вольфрама. В таблице представлены значения остаточной концентрации W после магнитной сепарации из водных растворов, содержащих добавки солей NaCl и Na_2SO_4 , при рН 5. Добавление NaCl в раствор W не оказывает заметного влияния на величину сорбции. Присутствие Na_2SO_4 значительно снижает эффективность магнитной сепарации W при повышении концентрации соли до 100 мМ. Эти результаты могут быть объяснены изменением заряда поверхности МНЧ в присутствии анионов в водных растворах [40, 41].

На рисунке 5 представлены зависимости дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей, растворённых в воде, при рН 5. Добавление NaCl незначительно понижает заряд

Таблица / Table

Значения остаточной концентрации вольфрама в водных растворах (рН 5, $C_{\text{WO}}=0,5$ мг/л), содержащих примесные соли, после магнитного извлечения
Tungsten residual concentrations in aqueous solutions (pH 5, $C_{\text{WO}}=0.5$ mg/L) with added salts after magnetic separation

Соль / Salt	Концентрация соли, мМ Salt concentration, mM	C_{We} , мг/л / mg/L
NaCl	1	0,0005±0,0002
	100	0,0002±0,0001
Na_2SO_4	1	0,0028±0,0005
	100	0,0245±0,0032

поверхности МНЧ и, как следствие, эффективность извлечения W из растворов не снижается. Добавление Na₂SO₄ приводит к переизрядке поверхности МНЧ от положительного значения к отрицательному. Соответственно, ионы вольфрама, обладающие также отрицательным зарядом, слабо взаимодействуют с МНЧ и эффективность магнитной сепарации W может снижаться.

Таким образом, установленные корреляции между изменением остаточной концентрации вольфрама и дзета-потенциала МНЧ в двух случаях: при изменении pH водного раствора и при добавлении солей NaCl и Na₂SO₄ могут указывать на важную роль механизма электростатического притяжения ионов вольфрама к наночастицам магнетита. Однако на основании полученных данных сделать окончательный вывод о характере взаимодействий этих частиц пока нельзя. Для выявления роли возможного химического взаимодействия между наночастицами магнетита и ионами вольфрама в воде требуются дополнительные исследования.

Заключение

Проведённые исследования позволяют разработать экологичный и технологически простой способ извлечения W из водных растворов с использованием в качестве сорбента наночастиц магнетита Fe₃O₄, синтезированного методом осаждения. Достоинством этого сорбента является достаточно высокая сорбционная ёмкость в сочетании с возможностью его извлечения из воды в процессе магнитной се-

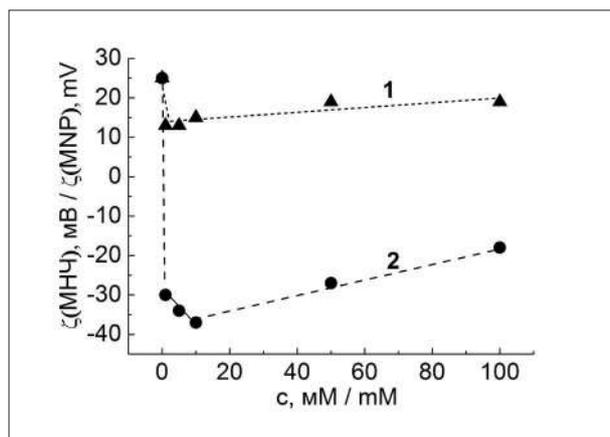


Рис. 5. Зависимость дзета-потенциала МНЧ от концентрации солей NaCl (1), Na₂SO₄ (2) в водных растворах при pH 5

Fig. 5. Dependences of MNPs zeta-potential on concentrations of NaCl (1) and Na₂SO₄ (2) concentrations in aqueous solutions at pH 5

парации, заменяющей стадию традиционной механической очистки. Величина остаточной концентрации вольфрама, которую позволяет получить предложенный способ, ниже значения ПДК_{рх} = 0,0008 мг/л, требуемого для водоёмов рыбохозяйственного значения. Оптимальное значение pH 5, близкое к значению кислотности технологических сточных вод предприятий, производящих вольфрамовую продукцию, обеспечивает экологичность предлагаемого способа, поскольку это позволяет исключить добавки дополнительных реагентов для проведения сорбции. Кроме того, преимуществом предлагаемого способа, помимо простоты, является близость значения кислотности раствора к области нейтральных значений, что обеспечивает снижение износа оборудования в процессах проведения сорбции вольфрама из водных сред.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России ИХТТ УрО РАН (№ 124020600024-5) и в рамках государственного задания Минобрнауки России ИФМ УрО РАН.

References

1. Strigul N., Koutsospyros A., Arienti P., Christodoulatos C., Dermatas D., Braida W. Effects of tungsten on environmental systems // *Chemosphere*. 2005. V. 61. No. 2. P. 248–258. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.083
2. Thomas V.G., Roberts M.J., Harrison P.T.C. Assessment of the environmental toxicity and carcinogenicity of tungsten-based shot // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2009. V. 72. No. 4. P. 1031–1037. doi: 10.1016/j.ecoenv.2009.01.001
3. Ringelberg D.B., Reynolds C.M., Winfield L.E., Inouye L.S., Johnson D.R., Bednar A.J. Tungsten effects on microbial community structure and activity in a soil // *J. Environ. Qual.* 2009. V. 38. No. 1. P. 103–110. doi: 10.2134/jeq2008.0022
4. Kelly A.D.R., Lemaire M., Young Y.K., Eustache J.H., Guilbert C., Molina M.F., Mann K.K. *In vivo* tungsten exposure alters B-cell development and increases DNA damage in murine bone marrow // *Toxicol. Sci.* 2013. V. 131. No. 2. P. 434–446. doi: 10.1093/toxsci/kfs324
5. Laulitch F., Brocato J., Cartularo L., Vaughan J., Wu F., Kluz T., Sun H., Oksuz B.A., Shen S., Peana M., Medici S., Zoroddu M.A., Costa M. Tungsten-induced carcinogenesis in human bronchial epithelial cells // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2015. V. 288. P. 33–39. doi: 10.1016/j.taap.2015.07.003
6. Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N. A review of tungsten: from environmental obscurity to scrutiny // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. No. 1. P. 1–19. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.007

7. Castro-Muñoz R., González-Melgoza L.L., García-Depraect O. Ongoing progress on novel nanocomposite membranes for the separation of heavy metals from contaminated water // *Chemosphere*. 2021. V. 270. Article No. 129421. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129421
8. Kim D., Lim D.S., Lee H.J., Kim I.C., Kwon Y.N., Myung S. Hollow-fiber mixed-matrix membrane impregnated with glutaraldehyde-crosslinked polyethyleneimine for the removal of lead from aqueous solutions // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 663. Article No. 121031. doi: 10.1016/j.memsci.2022.121031
9. Liu C., Wu T., Hsu P.C., Xie J., Zhao J., Liu K., Sun J., Xu J., Tang J., Ye Z., Lin D., Cui Y. Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode // *ACS Nano*. 2019. V. 13. No. 6. P. 6431–6437. doi: 10.1021/acsnano.8b09301
10. Sun J., Liu L., Yang F. A $\text{WO}_3/\text{PPy}/\text{ACF}$ modified electrode in electrochemical system for simultaneous removal of heavy metal ion Cu^{2+} and organic acid // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 394. Article No. 122534. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122534
11. Cheng L., Liu S., He G., Hu Y. The simultaneous removal of heavy metals and organic contaminants over a $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{mesoporous TiO}_2$ nanotube composite photocatalyst // *RSC Adv.* 2020. V. 10. No. 36. P. 21228–21237. doi: 10.1039/d0ra03430d
12. Xiao Y., Tan S., Wang D., Wu J., Jia T., Liu Q., Qi Y., Qi X., He P., Zhou M. $\text{CeO}_2/\text{BiOIO}_3$ heterojunction with oxygen vacancies and $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox centers synergistically enhanced photocatalytic removal heavy metal // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. Article No. 147116. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147116
13. Badi M.Y., Esrafil A., Pasalari H., Kalantary R.R., Ahmadi E., Gholami M., Azari A. Degradation of dimethylphthalate using persulfate activated by UV and ferrous ions: optimizing operational parameters mechanism and pathway // *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2019. V. 17. No. 2. P. 685–700. doi: 10.1007/s40201-019-00384-9
14. Azari A., Nabizadeh R., Mahvi A.H., Nasser S. Integrated Fuzzy AHP-TOPSIS for selecting the best color removal process using carbon-based adsorbent materials: multi-criteria decision making vs. systematic review approaches and modeling of textile wastewater treatment in real conditions // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 102. No. 18. P. 7329–7344. doi: 10.1080/03067319.2020.1828395
15. Gaydukova A.M., Kolesnikov V.A., Pokhvalitova A.A. Treatment of electroplating wastewater from metal ions with the use of sorption in static mode and electroflotation // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-160-166
16. Glushankova I.S., Kalinina E.V., Demina E.N. Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 3. P. 100–108 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-100-108
17. Zazouli M.A., Azari A., Dehghan S., Salmani Malekko-lae R. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons developed from eucalyptus bark and *Crataegus oxyacantha* core // *Water Sci. Technol.* 2016. V. 74. No. 9. P. 2021–2035. doi: 10.2166/wst.2016.287
18. Fayazi M., Ghanei-Motlagh M. Enhanced performance of adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuel over copper(II)-alginate beads containing polyethyleneterephthalate derived activated carbon // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 604. P. 517–525. doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.035
19. Cao Y., Guo Q., Shu Z., Jiao C., Luo L., Guo W., Zhao Q., Yin Z. Tungstate removal from aqueous solution by nanocrystalline iowaite: an iron-bearing layered double hydroxide // *Environ. Pollut.* 2019. V. 247. P. 118–127. doi: 10.1016/j.envpol.2019.01.021
20. Hur H., Reeder R.J. Tungstate sorption mechanisms on boehmite: systematic uptake studies and X-ray absorption spectroscopy analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 461. P. 249–260. doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.011
21. Gecol H., Miakatsindila P., Ergican E., Hiibel S.R. Biopolymer coated clay particles for the adsorption of tungsten from water // *Desalination*. 2006. V. 197. No. 1–3. P. 165–178. doi: 10.1016/j.desal.2006.01.016
22. Cui M., Johannesson K.H. Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite // *Chem. Geol.* 2017. V. 464. No. 53. P. 57–68. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.11.034
23. Dinker M.K., Patil N.V., Kulkarni P.S. A diamino based resin modified silica composite for the selective recovery of tungsten from wastewater // *Polym. Int.* 2016. V. 65. No. 12. P. 1387–1394. doi: 10.1002/pi.5189
24. Afkhami A.A., Madrakian T., Amini A. Mo(VI) and W(VI) removal from water samples by acid-treated high area carbon cloth // *Desalination*. 2006. V. 243. No. 1. P. 258–264. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.028
25. Dias D., Don D., Jandosov J., Bernardo M., Pinto F., Fonseca I., Sanches A., Caetano P., Lyubchik S., Lapa N. Highly efficient porous carbons for the removal of W(VI) oxyanion from wastewaters // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 412. Article No. 125201. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125201
26. Tatarintseva E.A., Arefieva O.A., Olshanskaya L.N., Petrov A.A., Bugerara F. Extraction of copper and zinc ions from wastewater by a sorbent based on chitosan // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 1. P. 148–153 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153
27. Almomani F., Bhosale R., Khraisheh M., Kumar A., Almomani T. Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP) // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 506. Article No. 144924. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144924
28. Li Xu.-M., Xu G., Liu Yu., He T. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles: synthesis and application in water treat-

- ment // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2011. V. 4. P. 14–24. doi: 10.2174/2210682011101010014
29. Stoian O., Covaliu C.I., Paraschiv G., Catrina (Traistaru) G.-A., Niță-Lazăr M., Matei E., Biriș S.Ș., Tudor P. Magnetite oxide nanomaterial used for lead ions removal from industrial wastewater // *Materials*. 2021. V. 14. No. 11. Article No. 2831. doi: 10.3390/ma14112831
30. Gautam R.K., Gautam P.K., Banerjee S., Soni S., Singh S.K., Chattopadhyaya M.C. Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V. 204. P. 60–69. doi: 10.1016/j.molliq.2015.01.038
31. Meena A.H., Arai Yu. Effects of common groundwater ions on chromate removal by magnetite: importance of chromate adsorption // *Geochem. Trans.* 2016. V. 17. No. 1. Article No. 1. doi: 10.1186/s12932-016-0033-9
32. Carlos L., Garcia Einschlag F.S., González M.C., Mártire D.O. Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater // *Waste Water – Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*. 2013. V. 3. P. 63–77. doi: 10.5772/54608
33. Ambashta R.D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 180. No. 1–3. Article No. 38. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105
34. Deng Z., Luo Y., Bian M., Guo X., Zhang N. Synthesis of easily renewable and recoverable magnetic PEI-modified Fe₃O₄ nanoparticles and its application for adsorption and enrichment of tungsten from aqueous solutions // *Environ. Pollut.* 2023. V. 330. Article No. 121703. doi: 10.1016/j.envpol.2023.121703
35. Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Zhakov S.V., Byzov I.V., Filinkova M.S., Uimin M.A., Murzakaev A.M. Magnetic separation of water suspensions containing TiO₂ photocatalytic nanoparticles // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 269. Article No. 118716. doi: 10.1016/j.seppur.2021.118716
36. Svoboda J. *Magnetic techniques for the treatment of materials*. London: Kluwer Academic Publishers, 2004. 642 p. doi: 10.1007/1-4020-2107-0
37. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. No. 4. P. 603–619. doi: 10.1351/pac198557040603
38. Suzdalev I.P., Maksimov Yu.V., Buravtsev V.N., Imshennik V.K., Novichihin S.V., Matveev V.V., Lyubutin I.S. Magnetic properties of monodisperse nanomagnetite // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 6. No. 1. P. 163–168. doi: 10.1134/S1990793112010228
39. Mokhosoev M.V., Shevtsova N.A. Molybdenum and tungsten ions status in aqueous solutions. Ulan-Ude: Buryatskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1977. 107 p. (in Russian).
40. Wang H., Zhao X., Han X., Tang Zh., Liu Sh., Guo W., Deng Ch., Guo Q., Wang H., Wu F., Meng X., Giesy J.P. Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles in aqueous solution // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 586. P. 817–826. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.060
41. Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Uimin M.A., Byzov I.V., Zhakov S.V., Yermakov A.E., Shchegoleva N.N. Magnetic sedimentation and aggregation of Fe₃O₄-SiO₂ nanoparticles in water medium // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 159. P. 35–42. doi: 10.1016/j.seppur.2015.12.043