

Научная статья

УДК 661.728.7: 546.783: 544.723.212

doi: 10.17223/24135542/38/3

Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов

**Яна Борисовна Чубенко¹, Виталий Васильевич Гузеев²,
Петр Борисович Молоков³, Александра Валерьевна Муслимова⁴**

*^{1, 2, 3, 4}Северский технологический институт – филиал Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск, Россия*

¹yana-sti@bk.ru

²vvguzeev@mephi.ru

³pbmolokov@mephi.ru

⁴avmuslimova@mephi.ru

Аннотация. В настоящее время в производстве высокочистых полупроводниковых материалов в РФ применяют фторсодержащие газы высокой чистоты, суммарное содержание примесей в которых не должно превышать 10 ppm при содержании основного вещества 99,999%. В связи с этим существует необходимость определения примесей во фторсодержащих газах, в частности в гексафториде вольфрама, с низким пределом обнаружения. В ходе исследования количественного состава газа возникает потребность в очистке сбросных вод от вольфрама, предельно допустимая концентрация которого в водных объектах составляет 0,05 мг/л. Перспективным направлением является разработка сорбентов на основе целлюлозы, сорбционные свойства которой общепризнаны и исследованы во многих работах. Известно, что интеграция целлюлозы в различные подложки значительно повышает их сорбционную емкость. Одним из основных способов применения таких композиционных материалов считается погружение в раствор, содержащий ценный компонент, преимуществами являются высокая сорбционная емкость в сравнении с другими природными сорбентами, меньшая себестоимость и экологичность в сравнении с материалами с большей сорбционной емкостью. В настоящей работе предложен способ получения композиционного материала в виде целлюлозосодержащего покрытия на углеродном волокне, включающий стадии промывки и сушки анода и катода, электрохимического осаждения на аноде целлюлозосодержащих покрытий при ступенчатом увеличении напряжения, промывки анодных осадков и сушки до постоянной массы. Толщина покрытия после трех циклов осаждения составила 19,1–21,2 мкм. Исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показали, что материал являлся макропористым с максимумом распределения пор в диапазоне 0,5–2,0 мкм. Содержание вольфрама в растворах определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Сорбционная емкость композиционного материала при величине водородного показателя pH 2, температуре раствора 20°C составила 15,1–16,7 мг/г. Предположено, что сорбция вольфрама из кислых растворов протекала преимущественно по механизму физической сорбции и в меньшей степени анионного обмена.

Ключевые слова: целлюлоза, углеродное волокно, композиционный материал, вольфрам, изотерма сорбции

Благодарности: Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки России, научно-технический отчет «Лаборатория физико-химических методов анализа высокочистых фторсодержащих газов для электроники и интегральной фотоники», шифр научной темы FSWU-2022-0020.

Для цитирования: Чубенко Я.Б., Гузеев В.В., Молоков П.Б., Муслимова А.В. Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 31–44. doi: 10.17223/24135542/38/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/3

Application of a cellulose-containing composite material for tungsten extraction from acidic solutions

Iana B. Chubenko¹, Vitaliy V. Guzeev²,
Petr B. Molokov³, Alexandra V. Muslimova⁴

^{1, 2, 3, 4} *Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi”, Seversk, Russian Federation*

¹ *yana-sti@bk.ru*

² *vvguzeev@mephi.ru*

³ *pbmolokov@mephi.ru*

⁴ *avmuslimova@mephi.ru*

Abstract. Currently, high-purity fluorine-containing gases are used in the production of high-purity semiconductor materials in the Russian Federation. The total content of impurities in them should not exceed 10 ppm with a main substance content of 99.999%. In this regard, there is a need to determine impurities in fluorine-containing gases, in particular, in tungsten hexafluoride, with a low detection limit. During the study of the quantitative composition of the gas, there is a need to purify waste water from tungsten, the maximum permissible concentration of which in water objects is 0,05 mg/l. A promising direction is the development of sorbents based on cellulose, the sorption properties of which are generally recognized and studied in many works. It is known that the integration of cellulose into various substrates significantly increases their sorption capacity. One of the main methods of using such composite materials is considered to be immersion in a solution containing a valuable component, the advantages are high sorption capacity in comparison with other natural sorbents, lower cost and environmental friendliness in comparison with materials with higher sorption capacity. In this paper, a method for producing a composite material in the form of a cellulose-containing coating on carbon fiber is proposed, including the stages of washing and drying the anode and cathode, electrochemical deposition of cellulose-containing coatings on the anode with a stepwise increase in voltage, washing the anode deposits and drying to a constant weight. The coating thickness after three deposition cycles was 19,1 – 21,2 μm . Surface studies using scanning electron microscopy showed that the material was macroporous with a maximum pore distribution in the range of 0,5 – 2,0 μm . The tungsten content in solutions was determined using a mass spectrometer with inductively coupled plasma. The sorption capacity of the composite material at pH 2 and a solution temperature of 20 °C was 15,1 – 16,7 mg/g. It was assumed that

the sorption of tungsten from acidic solutions occurred primarily by the mechanism of physical sorption and, to a lesser extent, of anion exchange.

Keywords: cellulose, carbon fiber, composite material, tungsten, sorption isotherm

Acknowledgments: The work was done with the financial support of the Ministry of High Education and Science of the Russian Federation, scientific and technical report "Laboratory of physicochemical methods for analyzing high-purity fluorine-containing gases for electronics and integrated photonics", scientific topic code FSWU-2022-0020.

For citation: Chubenko, I.B., Guzeev, V.V., Molokov, P.B., Muslimova, A.V. Application of a cellulose-containing composite material for tungsten extraction from acidic solutions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 31–44. doi: 10.17223/24135542/38/3

Введение

В настоящее время в производстве высокочистых полупроводниковых материалов в России применяют фторсодержащие газы высокой чистоты, выпускаемые ООО «Пермская химическая компания», АО «Астор», АО «Гало-полимер» и АО «СХК» [1, 2]. Сложность производства этих газов обусловлена применением элементного фтора и высокими требованиями к чистоте продуктов, например для гексафторида вольфрама (ГФВ) суммарное содержание примесей не должно превышать 10 ppm при содержании основного вещества 99,999%. Поэтому актуальной является задача определения примесей в ГФВ с низким пределом обнаружения.

В работах [3, 4] отмечено, что из-за различных физических и химических свойств примесей требовалось одновременное применение нескольких методов анализа. В комбинации с методом ИК-спектроскопии использовали хроматографический метод с обратной продувкой, при этом анализируемый газ на предколонке отделяли от матричного газа и после переноса примесей на аналитическую колонку перенаправляли в обратном направлении к сбросу или отдельной колонке для эффективного разделения [5]. ГФВ улавливали 1 М раствором NaOH в абсорберах. В результате актуальность приобрела проблема очистки сбросных вод от вольфрама, ПДК которого в водных объектах составляет 0,05 мг/л [6].

В работе [7] предложен способ очистки сточных вод от вольфрама с использованием сульфатовосстанавливающих бактерий со степенью извлечения до 98,5%, однако этот способ требовал присутствия органической среды, включающей керосин и олеиновую кислоту. В работе [8] для извлечения ионов вольфрама применили анионит с макропористой структурой. Приведены закономерности процесса сорбции на анионите АМ-2Б негидратированных полианионов состава $W_nO_{3n+a}^{2a-}$, предположено, что вольфрам перемещался подвижным анионом HWO_4^- в зерно анионита, затем происходила полимеризация поглощенных вольфрамат-ионов от границы вглубь зерна.

Селективностью по отношению к вольфраму обладают минеральные и органические иониты с гидроксильными группами. В работе [9] извлекали вольфрам в виде полианионов активированным углем и анионитами АМ-26

и АМП. Отмечено, что степень десорбции вольфрама возрастала при увеличении щелочности раствора. Емкость анионита АМП по вольфраму при pH раствора 5 составляла около 100 мг/г [10]. В другом исследовании вольфрам извлекали анионитом АВ-17-8 [11]. Перечисленные способы были эффективными, но требовали значительных расходов на сорбент. Поэтому в работе [12] предложен доступный природный сорбент – бентонитовая глина. Отмечается, что процесс сорбции протекал при pH 5 с величиной сорбционной емкости (СЕ) 4–8 мг/г. Исследованы также мезопористые сорбенты на основе кремнезема, модифицированных гидразидными группами на основе трет-карбоновых кислот, с СЕ по вольфраму 68,02 ммоль/г при pH раствора 3 [13]. Однако, доступные варианты сорбентов, как правило, не обладали достаточной СЕ по вольфраму.

Перспективным направлением является разработка сорбентов на основе целлюлозы, сорбционные свойства которой общепризнаны и исследованы во многих работах [14–17]. Известно, что интеграция целлюлозы в различные подложки значительно повышает их СЕ [18]. В работе [19] отмечено, что основой для получения композиционных материалов (КМ) может являться углеродное волокно (УВ), такие материалы эффективно применяются в гидрометаллургии для извлечения из сточных вод ценных компонентов, в медицине и во многих отраслях промышленности [20, 21]. Преимущества УВ – развитая активная поверхность, радиационная стойкость и электрическая проводимость [22, 23]. Основными способами применения таких КМ считаются погружение в раствор, содержащий ценный компонент, и размещение над образцами почвы или биологическими образцами для сорбции летучих веществ [24].

Цель настоящей работы – разработка композиционного материала в виде целлюлозосодержащего покрытия на углеродном волокне, имеющего потенциал для применения в промышленности с учетом высокой сорбционной емкости в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей емкостью по отношению к вольфраму.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья для получения КМ использовали хлопковую целлюлозу по ГОСТ 595–79 со степенью полимеризации 2190 ± 109 , с содержанием целлюлозы ($99,1 \pm 0,3\%$), воды ($0,5 \pm 0,1\%$) и нерастворимых в H_2SO_4 остатков ($0,4 \pm 0,02\%$). В качестве токопроводящей подложки использовали УВ Бусофит-Т производства ОАО «СветлогорскХимволокно» с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Целлюлозосодержащие покрытия на УВ получали электрохимической обработкой УВ в охлажденном растворе целлюлозы по схеме, представленной на рис. 1.

Процесс протекал в электрохимической ячейке из фторопласта с рубашкой водяного охлаждения, для равномерного распределения температуры

в объеме электролита состава 5% $\text{Zn}(\text{OH})_2$ / 10% NaOH / 10% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ использовали лопастную мешалку. Выпрямительное устройство обеспечивало регулировку выходного напряжения с шагом 5 В / 180 с. Плотность тока изменялась в диапазоне от 0,15 до 1,2 mA/cm^2 . Каждый цикл обработки составлял 15 мин. Анодные осадки промывали раствором щелочи, дистиллированной водой и сушили при 50°C.

Таблица 1

Характеристики углеродного волокна Бусофит-Т

Характеристика, ед. изм.	Значение
Диаметр элементарного волокна, мкм	6–10
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	700–900
Объем сорбционных пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	0,3–0,9
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	0,50–2,00
Толщина нетканого материала, мм	2,0–3,0

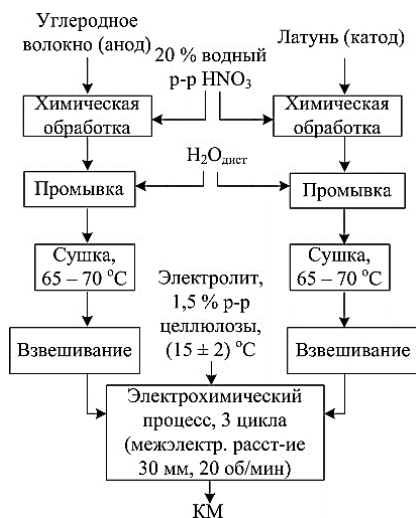


Рис. 1. Схема синтеза композиционного материала

Измерение массы материалов и химических реактивов проводили на аналитических весах CAUY-220 (CAS, Республика Корея) с наибольшим пределом взвешивания 220 г, дискретностью 0,0001 г, I Специальный класс точности по ГОСТ Р 53228–2008. Высушивание проводили в воздушном стерилизаторе ГП 40 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) с диапазоном задаваемых температур от +50 до +200°C.

Поверхность КМ после электрохимической обработки исследовали сканирующим электронным микроскопом VEGA 3SBH (Tescan, Чехия). Содержание вольфрама в растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6200 (Thermo Scientific, США) по длине волны 237,71 нм. КМ после сорбции исследовали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IR8000, Ge-KBr, $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Каждое определение

проводили не менее двух раз, результаты определений усредняли. Погрешность определений при двух параллельных измерениях не превышала 5%.

Результаты и обсуждение

Микрофотографии поверхности КМ представлены на рис. 2. В начале процесса наблюдалось осаждение сферических агломератов целлюлозы диаметром от 0,5 до 3 мкм (рис. 2, а, б). С течением времени количество агломератов возрастало, частицы увеличивались и приобретали произвольную форму (рис. 2, в). Через 15 мин при напряжении 25 В образовывался осадок с системой сферических пор, повторявший рельеф УВ с наибольшей высотой неровностей профиля 2 мкм (рис. 2, г). Изолированные поры имели замкнутый вид и развитую внутреннюю поверхность. Наблюдали сращивание волокон УВ с помощью покрытия.

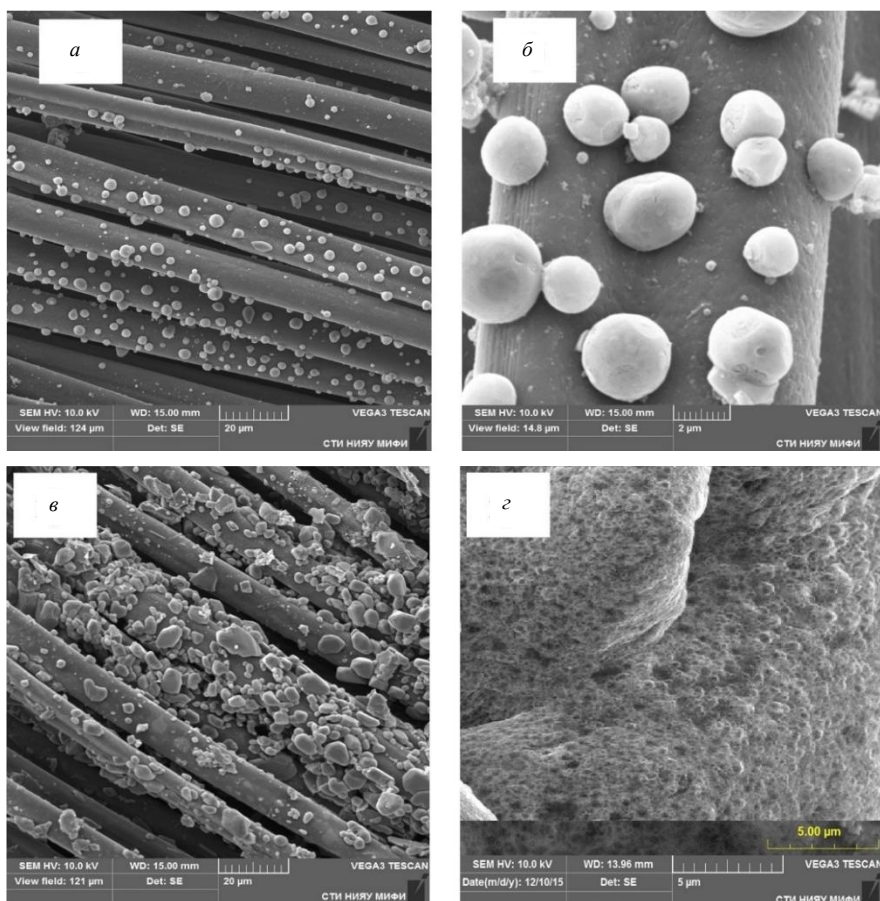


Рис. 2. Микрофотографии поверхности углеродного волокна после электрохимической обработки: а – $U = 5$ В, $\tau = 2$ мин; б – $U = 5$ В, $\tau = 2$ мин; в – $U = 10$ В, $\tau = 5$ мин; г – $U = 25$ В, $\tau = 15$ мин

Полученные КМ являлись макропористыми с максимумом распределения пор в диапазоне 0,5–2,0 мкм. Формирование такой структуры было обусловлено активным выделением кислорода на аноде. Толщина покрытия после трех циклов осаждения составила 19,1–21,2 мкм.

Навески КМ массой 1,5 г помещали в 90 мл раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, величину pH корректировали, объем доводили до 100 мл, колбы плотно закрывали. Процесс сорбции проводили в диапазоне pH от 1 до 10 при температуре раствора 22–23°C. Через 72 ч КМ извлекали и определяли содержание вольфрама в растворах. Зависимость СЕ КМ от pH растворов представлена на рис. 3.

СЕ, мг W/г

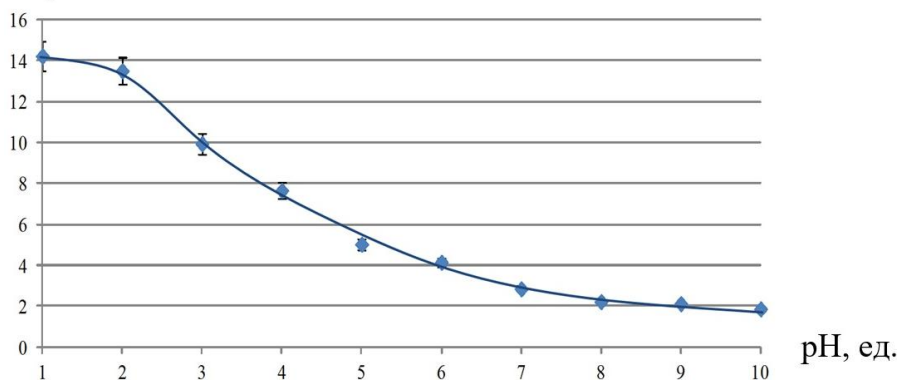


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости композиционного материала от pH процесса сорбции

СЕ по W, мг/г

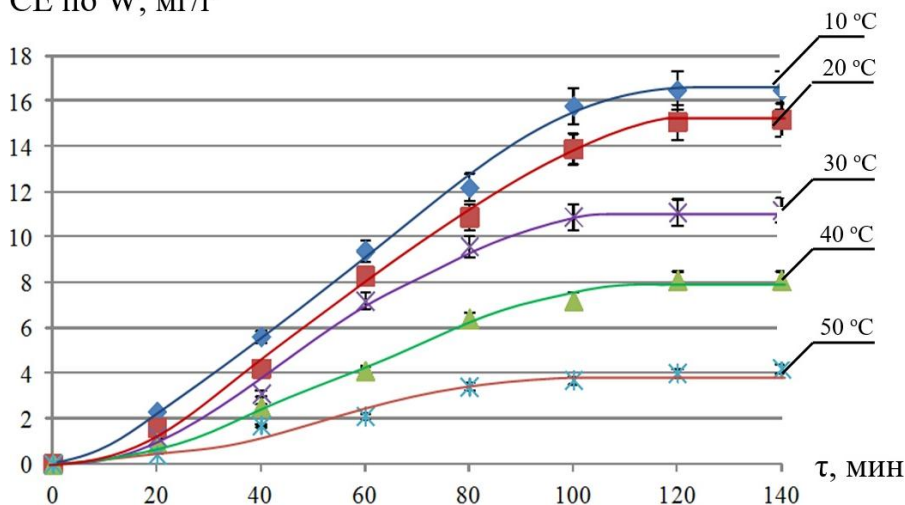


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости композиционного материала от температуры при pH 2

КМ обладал наибольшей СЕ по отношению к вольфраму в интервале значений рН 1–3 (более 10 мг/г). СЕ снижалась с увеличением щелочности раствора, что согласовывалось с известными данными [9, 10]. С целью определения зависимости СЕ от температуры был проведен ряд экспериментов при термостатировании растворов до 50°C, скорости перемешивания 100 об/мин, рН 2 (рис. 4).

Заполнение поверхности сорбента протекало плавно, что позволило выдвинуть предположение о физическом характере сорбции. При охлаждении раствора достигалась максимальная СЕ ($16,5 \pm 0,8$) мг/г, для насыщения КМ требовалось не менее двух часов. При повышении температуры раствора СЕ снижалась в связи с десорбцией адсорбированных на поверхности КМ молекул при их возрастающей подвижности.

Для построения изотермы сорбции вольфрама процесс проводили в течение 120 мин при термостатировании растворов при 20°C, скорости перемешивания 100 об/мин, рН 2. Экспериментальные данные и модельные изотермы сорбции представлены на рис. 5.

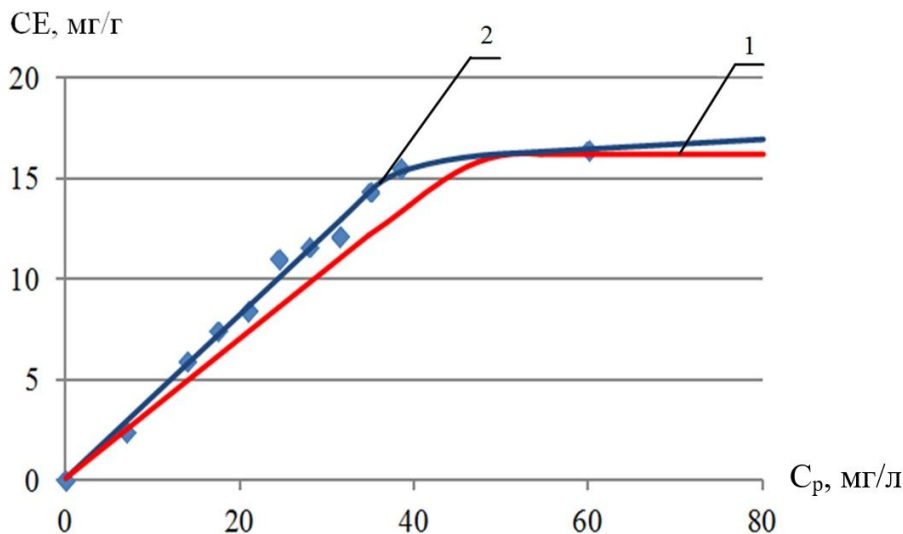


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных с модельными изотермами сорбции вольфрама композиционным материалом при рН 2:
1 – изотерма Лэнгмюра; 2 – изотерма Фрейндлиха

Величину максимальной СЕ установили обработкой изотермы сорбции по уравнению Лэнгмюра (табл. 2).

Таблица 2

Параметры изотерм сорбции вольфрама композиционным материалом при рН 2

Вид изотермы	CE_{∞} , мг/г	К	$1/n$	r^2
Лэнгмюра	15,9	$K_L = 1,0085 \text{ л/мг}$	–	0,89
Фрейндлиха	–	$K_F = 1,0113 \text{ (мг/г)/(л/мг)}^{1/n}$	0,64	0,97

Обработка методом наименьших квадратов подтвердила возможность применения уравнения Фрейндлиха с коэффициентом корреляции 0,97 для описания процесса сорбции вольфрама. Модель изотермы Лэнгмюра с коэффициентом корреляции 0,89 не являлась достаточно точной, – это означало, что поверхность КМ не была энергетически однородной, и в процессе сорбции происходило первоначальное заполнение адсорбционных центров с наименьшей энергией. Имело место протекание полимолекулярной адсорбции. Степень извлечения вольфрама составила 86%.

ИК-спектры УВ до электрохимической обработки и после сорбции вольфрама представлены на рис. 6. На ИК-спектре КМ по сравнению с исходным были выявлены валентные колебания связанных водородной связью и свободных гидроксильных групп в области $3\,400\text{--}3\,200\text{ см}^{-1}$. Область $3\,000\text{--}2\,800\text{ см}^{-1}$ описывала валентные колебания С–Н-связей. В области $1\,740\text{ см}^{-1}$ наблюдали полосу валентных колебаний карбоксиметильной группы, в области $1\,427\text{ см}^{-1}$ – плоскостных колебаний гидроксильной группы. Совокупность пиков определяла колебания связей С–С в области $970\text{--}1\,035\text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям связи С–О в группе СН–ОН соответствовала полоса 1060 см^{-1} . Эти признаки являлись характерными для целлюлозы в составе КМ.

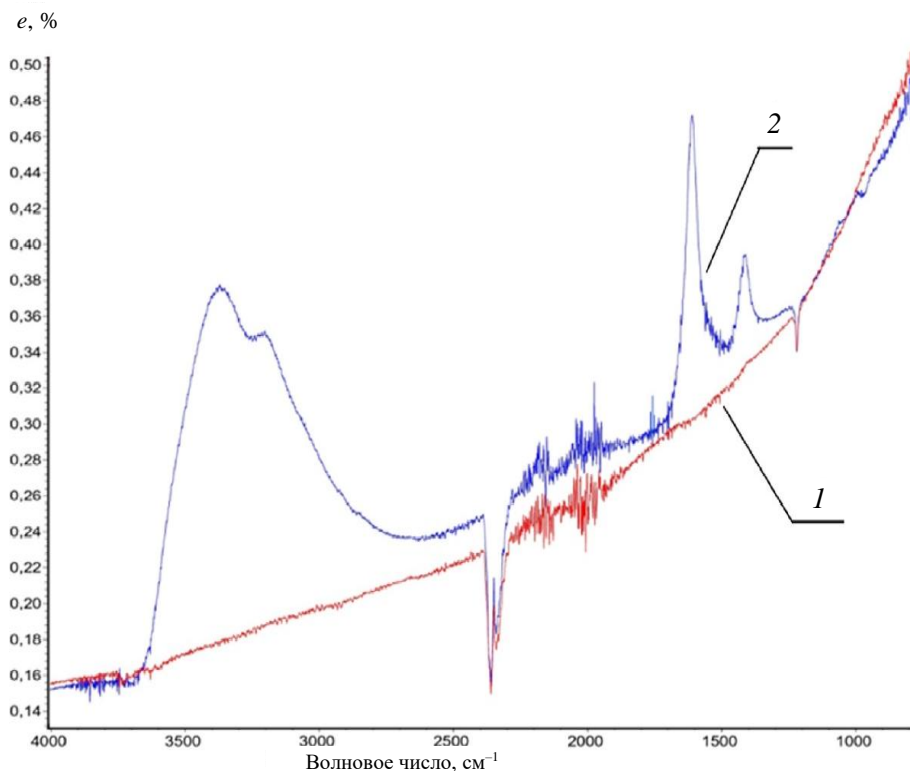


Рис. 6. ИК-спектр углеродного материала: 1 – до электрохимической обработки в растворе целлюлозы; 2 – композиционный материал после сорбции вольфрама

С учетом протекания физической сорбции выраженные свойства адсорбированного вещества и КМ должны были сохраниться. Анализ ИК-спектров выявил в составе КМ после сорбции соединение состава $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с полосой поглощения в области $1\ 610\ \text{см}^{-1}$ и менее интенсивными полосами в области $930\text{--}950\ \text{см}^{-1}$, что позволило предположить преимущественно физический характер сорбции вольфрама. В меньшей степени процесс протекал по механизму анионного обмена.

Сопоставление полученной для КМ величины СЕ с другими материалами, используемыми для извлечения вольфрама из растворов (анионит АМП – $100\ \text{мг/г}$, мезопористые кремнеземы – $12,51\ \text{мг/г}$, бентонитовая глина – $8\ \text{мг/г}$, оксидный сорбент Fe–Mn – $0,18\ \text{мг/г}$ [10, 12, 13]), показало, что КМ имел потенциал для применения в промышленности с учетом высокой СЕ в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей СЕ.

Выводы

В результате работы получен композиционный материал в виде целлюлозосодержащего покрытия толщиной $19,2\text{--}21,2\ \mu\text{м}$ на углеродном волокне. Способ получения включал стадии промывки и сушки анода и катода, электрохимического осаждения на аноде целлюлозосодержащих покрытий при ступенчатом увеличении напряжения с шагом $5\ \text{В} / 180\ \text{с}$ в течение трех циклов, промывки анодных осадков и сушки до постоянной массы. Композиционный материал являлся макропористым с максимумом распределения пор в диапазоне $0,5\text{--}2,0\ \mu\text{м}$.

Сорбционная емкость композиционного материала в процессе сорбции вольфрама из кислых растворов при величине водородного показателя pH 2, температуре раствора 20°C , перемешивании со скоростью $100\ \text{об/мин}$ составила $15,1\text{--}16,7\ \text{мг/г}$. Предположено, что сорбция протекала преимущественно по механизму физической сорбции и в меньшей степени анионного обмена. Сопоставление с исследованными к настоящему времени сорбентами показало, что композиционный материал имеет потенциал для применения с учетом высокой сорбционной емкости в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей сорбционной емкостью.

Список источников

1. Пат. 2206499 С1 Российская Федерация, МПК В01Д 53/02, В01Д 53/04, В01J 20/18. Способ очистки газообразного трифторида азота / Игумнов С.М., Харитонов В.П.; заявитель и патентообладатель Игумнов С.М. № 2002105042/12; заявл. 26.02.2002; опубл. 20.06.2003, бюл. № 4.
2. Пат. 2744357 С1 Российская Федерация, МПК С01В 21/083, F25J 3/08, С07С 17/38. Способ очистки трифторида азота от примеси тетрафторида углерода / Чолач А.Р., Яковин Д.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» № 2020123306; заявл. 14.07.2020; опубл. 05.03.2021, бюл. № 7.

3. Королев Ю.М. Фторидный передел в технологии вольфрама. М. : Спутник +, 2018. 152 с.
4. Красовский А.И. Фторидный процесс получения вольфрама. М. : Наука, 1981. 260 с.
5. Trubyanov M.M. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia // *Journal of Chromatography A*. 2016. Vol. 1447. P. 129–134.
6. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М., 2021. 988 с. URL: https://ds278-krasnoyarsk-r04.gosweb.gosuslugi.ru/netcat_files/19/8/SP123685_21_0.pdf
7. А.с. АС 922088 А1 СССР, МПК C02F3/28, C02F3/28, C02F101/20, C02F103/16. Способ очистки сточных вод от ионов вольфрама и молибдена / Илялетдинов А.Н., Зайнуллин Х.Н., Смирнова Г.Ф., Галиакбаров М.Ф.; заявитель и патентообладатель Уфимский нефтяной институт № 2864014/29-26; заявл. 03.01.1980; опубл. 23.04.1982, бюл. № 15.
8. Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю. Влияние pH среды на поглощение и кинетику сорбции вольфрама (VI) из водных растворов // *Труды СКГМИ (ГТУ)*. 2000. № 7. С. 134–141.
9. Гетоева Е.Ю. Интенсификация процессов сорбционного извлечения анионов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов : дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 2015. 178 с.
10. Пат. RU 2230129 C1 Российская Федерация, МПК C22B34/36, 3/24. Способ сорбции вольфрама (VI) / Воропанова Л.А., Гагиева Ф.А., Гагиева З.А., Пастухов А.В.; заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А. № 2002125955/02; заявл. 01.10.2002; опубл. 10.06.2004, бюл. № 6.
11. Пат. RU 2633677 C1 Российская Федерация, МПК C22B34/36, C01G41/00, C22B3/12, C22B3/24. Способ переработки растворов после карбонатной переработки вольфрамовых руд / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Передерин Ю.В., Кантаев А.С.; заявитель и патентообладатель АО «Закаменск» № 2016140095; заявл. 11.10.2016; опубл. 16.10.2017, бюл. № 29.
12. Пат. RU 2176677 C2 Российская Федерация, МПК C22B34/36, 3/24. Способ извлечения вольфрама (VI) из водного раствора / Воропанова Л.А.; заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А. № 96116265/02; заявл. 06.10.1998; опубл. 10.12.2001, бюл. № 3.
13. Батуева Т.Д. Мезопористые кремнеземные материалы и их сорбционная способность по отношению к ионам вольфрама (VI) и молибдена (VI) // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55, № 11. С. 1213–1218.
14. Роговин З.А. Химия целлюлозы и ее спутников. М. : Госхимиздат, 1953. 679 с.
15. Maurer S.A. Cellulase Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51 (35). P. 11389–11400.
16. Аутлов С.А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения // *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 33–41.
17. Никифорова Т.Е. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентам из водных сред // *Химия растительного сырья*. 2010. № 4. С. 23–30.
18. Azzouz A. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples // *Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 108. P. 347–369.
19. Земскова Л.А. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы // *Российский химический журнал*. 2004. Т. 158, № 5. С. 53–57.
20. Джиордано К. Сорбенты и их клиническое применение. Киев : Вища школа, 1989. 400 с.
21. Игумнов М.С. Электрохимические методы извлечения редких, благородных и цветных металлов из вторичного сырья // *Российский химический журнал*. 1988. Т. 42, № 6. С. 135–142.

22. Симамура С. Углеродные волокна. М. : Мир, 1987. 304 с.
23. Ермоленко И.Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск : Наука и техника, 1982. 272 с.
24. Trevino M.J. Nanosorbents as Materials for Extraction Processes of Environmental Contaminants and Others // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 2–19.

References

1. Igumnov S.M., Kharitonov V.P. Applicant and patent holder Igumnov S.M. *Method for purifying gaseous nitrogen trifluoride* / Patent RF № 2002105042/12; declared 26.02.2002; published 20.06.2003, bulletin No. 4.
2. Cholach A.R., Yakovlin D.V.; applicant and patent holder Federal State Budgetary Institution of Science "Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". *Method for purifying nitrogen trifluoride from carbon tetrafluoride impurities* / Patent RF No. 2020123306; declared. 14.07.2020; published. 05.03.2021, bulletin No. 7.
3. Korolev Yu.M. *Ftoridny`j peredel v texnologii vol`frama* [Fluoride conversion in tungsten technology]; Sputnik +: Moskva, 2018; P. 115–117.
4. Krasovskij A.I. *Ftoridny`j process polucheniya vol`frama* [The fluoride process of producing tungsten]; Nauka: Moskva, 1981; P. 45–47.
5. Trubyanov M.M. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia. *Journal of Chromatography A*. 2016, 1447, 129–134.
6. SanPiN 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy` i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy` obitaniya* [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans], 2021, P. 590.
7. Author's Certificate, A.S. 922088 A1 CCCP, MPK C02F3/28, C02F3/28, C02F101/20, C02F103/16. *Sposob ochistki stochny`x vod ot ionov vol`frama i molibdena* [Method for purifying wastewater from tungsten and molybdenum ions] / Ilyaletdinov A.N., Zainullin Kh.N., Smirnova G.F., Galiakbarov M.F.; applicant and patent holder Ufa Oil Institute – No. 2864014/29-26; declared 03.01.1980; published 23.04.1982, bulletin No. 15.
8. Voropanova L.A. Vliyanie rN sredy` na pogloshhenie i kinetiku sorbcii vol`frama (VI) iz vodny`x rastvorov [Effect of pH of the medium on the absorption and sorption kinetics of tungsten (VI) from aqueous solutions] / L. A. Voropanova, E. Yu. Getoeva // *Proceedings of SKGMI (STU)*. 2000. No. 7. P. 134–141.
9. Getoeva E. Yu. *Intensifikaciya processov sorbcionnogo izvlecheniya anionov xroma (VI), molibdena (VI) i vol`frama (VI) iz vodny`x rastvorov* [Intensification of processes of sorption extraction of chromium (VI), molybdenum (VI) and tungsten (VI) anions from aqueous solutions]; dis. ... cand. of Technical Sciences. Vladikavkaz, 2015. P. 178.
10. Voropanova L.A., Gagieva F.A., Gagieva Z.A., Pastukhov A.V. *Method of sorption of tungsten (VI)* / Pat. RU 2230129 C1 Russian Federation, IPC C22B34/36, 3/24. applicant and patent holder L.A. Voropanova – No. 2002125955/02; application 01.10.2002; publ. 06/10/2004, bulletin. No. 6.
11. Dyachenko A.N., Kraidenko R.I., Perederin Yu.V., Kantayev A.S. *Sposob pererabotki rastvorov posle karbonatnoj pererabotki vol`framovy`x rud* [Method for processing solutions after carbonate processing of tungsten ores] / Patent. RU 2633677 C1 Russian Federation, IPC C22B34/36, C01G41/00, C22B3/12, C22B3/24.; applicant and patent holder JSC Zakamensk – No. 2016140095; declared 11.10.2016; published 16.10.2017, bulletin No. 29.
12. Voropanova L.A. *Sposob izvlecheniya vol`frama (VI) iz vodnogo rastvora* [Method for extracting tungsten (VI) from an aqueous solution] / Patent. RU 2176677 C2 Russian Federation,

- IPC C22B34/36, 3/24.; applicant and patent holder Voropanova L.A. – No. 96116265/02; declared 06.10.1998; published 10.12.2001, bulletin No. 3.
13. Batueva T.D. Mezoporisty'e kremnezemny'e materialy` i ix sorbionnaya sposobnost` po otnosheniyu k ionam vol'frama (VI) i molibdena (VI) [Mesoporous silica materials and their sorption capacity with respect to tungsten (VI) and molybdenum (VI) ions] / *Neorganicheskie materialy*, 2019, 55, 11, P. 1213–1218.
 14. Rogovin Z.A. *Chemistry of cellulose and its satellites* [Chemistry of cellulose and its satellites]; Gosximizdat: Moskva, 1953; P. 304–312.
 15. Maurer S.A. Cellulase Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 35, 11389–11400.
 16. Outlov S.A. Microcrystalline cellulose: structure, properties and areas of application [Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications]. *Ximiya rastitel'nogo syr'ya*. 2013, 3, P. 33–41.
 17. Nikiforova T.E. Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbents from aqueous media [Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbents from aqueous media] / *Ximiya rastitel'nogo syr'ya*. 2010, 4, P. 23–30.
 18. Azzouz A. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018, 108, 347–369.
 19. Zemskova L.A. Modified sorption-active carbon fibrous materials [Modified sorption-active carbon fiber materials]. *Ros. Xim. Zh.* 2004, 158, 5, P. 53–57.
 20. Giordano K. *Sorbents and their clinical applications* [Sorbents and their clinical application]; Vishha shkola: Kiev, 1989; P. 21–30.
 21. Igumnov M.S. Electrochemical methods for extracting rare, noble and non-ferrous metals from secondary raw materials [Electrochemical methods of extraction of rare, noble and non-ferrous metals from secondary raw materials]. *Ros. Xim. Zh.* 1988, 42, 6, P. 135–142.
 22. Shimamura S. *Carbon fibers* [Carbon Fibers]; Mir: Moskva, 1987; P. 39–49.
 23. Ermolenko, I.N. *Element-containing carbon fiber materials* [Elemental-containing carbon fiber materials]. Nauka i tekhnika: Minsk, 1982; P. 158–178.
 24. Trevino, M.J. Nanosorbents as Materials for Extraction Processes of Environmental Contaminants and Others. *Molecules*. 2022, 27, 2–19.

Сведения об авторах:

Чубенко Яна Борисовна – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа высокочистых фторсодержащих газов для электроники и интегральной фотоники Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: yana-sti@bk.ru

Гузеев Виталий Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

Молоков Петр Борисович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: pbmolokov@mephi.ru

Муслимова Александра Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: avmuslimova@mephi.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Chubenko Iana B. – Junior Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Analysis of High-Purity Fluorinated Gases for Electronics and Integrated Photonics, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi” (Seversk, Russian Federation). E-mail: yana-sti@bk.ru.

Guzeev Vitaliy V. – PhD in Technology, Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi” (Seversk, Russian Federation). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

Molokov Petr B. – PhD in Technology, Associate Professor, Head of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi” (Seversk, Russian Federation). E-mail: pbmolokov@mephi.ru.

Muslimova Alexandra V. – PhD in Chemistry, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi” (Seversk, Russian Federation). E-mail: avmuslimova@mephi.ru.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 18.12.2024; accepted for publication 29.09.2025
Статья поступила в редакцию 18.12.2024; принята к публикации 29.09.2025