

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

ГАКИЕВ АДАМ ЛЕЧИЕВИЧ

**Сорбция рения и индия наномодифицированными углеродными
композитами**

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2026

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Герман Константин Эдуардович, заведующий лабораторией химии технеция федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

доктор технических наук, доцент
Богатырева Елена Владимировна, профессор кафедры цветных металлов и золота федерального государственного автономного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»)

Защита состоится «02» апреля 2026 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

http://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «__» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ 2.6.04. кандидат технических наук

М.А. Вартанян

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью обеспечения сырьевой базы Российской Федерации стратегическим минеральным сырьем, включающим редкие металлы – рений и индий. Рений незаменим как легирующая добавка для жаропрочных суперсплавов, из которых производят лопатки двигателей в авиакосмической отрасли, а также в производстве катализаторов риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности. Индий широко применяется для производства жидкокристаллических экранов в электронике.

Основной источник рения – молибденовые и медные руды, из которых его извлекают как попутный компонент, однако на территории России его содержание в них незначительно. Среди нетрадиционных перспективных источников – фумарольные выбросы вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская обл.), запасы рения в котором поставлены на государственный баланс. Газовая фаза постоянно действующего вулкана большой мощности содержит и другие ценные элементы – высоко востребованный индий, германий, галлий и др. При охлаждении фумарольных выбросов эти элементы переходят в природные воды, конденсат. При переработке твердых концентратов конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый также образуются растворы, которые целесообразно направлять на сорбцию. Однако производство селективных по рению и индию сорбентов на территории России отсутствует. В связи с этим актуально получение доступных сорбционных материалов с более низкой стоимостью по сравнению с зарубежными ионообменными смолами – наномодифицированных активированных углей (углеродных композитов) применительно к извлечению и концентрированию рения и индия из растворов различного происхождения, в том числе образующихся при переработке индийсодержащих отходов.

Степень разработанности темы.

Технологические схемы по извлечению рения из фумарольных газов и вулканических шлаков разработаны в ФГБУ ИМГРЭ (Кременецкий А.А., Шадерман Ф.И., Ключарев Д.С.), Гинцветмете (Гедгагов Э.И.) и АО ВНИИХТ (Синегрибов В.А., Кольцев В.Ю.). Информация о выделении рения и индия и других сопутствующих элементов из природных вод, конденсата и растворов концентрата конденсата фумарольных газов отсутствует. Показана возможность извлечения индия с помощью сорбентов зарубежного производства (Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В.). В ЗАО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы» (Кондруцкий Д.А.) синтезирован селективный по отношению к

индию сорбент. Существуют методы синтеза углеродных нанотрубок непосредственно на поверхности активированных углей, разработанные в Тамбовском государственном техническом университете (Ткачев А.Г., Бураков А.Е., Буракова И.В.). Данные по модификации углей углеродными нанотрубками методом пропитывания для извлечения редких элементов отсутствуют.

Цель работы – определение сорбционных характеристик наномодифицированных углеродных композитов на основе углеродных нанотрубок при извлечении рения и индия из сернокислых растворов.

Задачи работы:

1. Получение углеродных композитов на основе активированных углей и углеродных нанотрубок с их различным содержанием. Выбор нанокompозитов для сорбции рения и индия, изучение их поровых характеристик и заряда поверхности.
2. Изучение сорбции рения и индия из водных растворов углеродными композитами с получением их равновесных и кинетических характеристик.
3. Математическая обработка равновесных и кинетических данных по сорбции рения и индия углеродными композитами.
4. Определение условий совместной сорбции рения и индия углеродными композитами и изучение возможности их разделения.
5. Апробация выбранного наномодифицированного углеродного композита для сорбции рения и индия из растворов фумарольной деятельности вулкана Кудрявый и растворов выщелачивания концентрата конденсата фумарольных газов.
6. Апробация сорбции индия выбранным углеродным композитом из растворов выщелачивания отходов жидкокристаллических дисплеев.

Научная новизна диссертационной работы

1. Выявлена зависимость сорбционно-десорбционных характеристик по рению и индию углеродных нанокompозитов на основе активированных углей ВСК и Татсорб от количества введенных УНТ.

2. Установлено, что при введении углеродных нанотрубок в активированный уголь Татсорб положительный заряд поверхности композита уменьшается. Определена точка нулевого заряда при значении рН 2.

3. Установлено, что сорбция рения и индия композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ, модифицированными углеродными нанотрубками, протекает во внешнедиффузионной

области с определенными по модели псевдо-второго порядка константами скорости рения $6,5 \cdot 10^{-2}$ и $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и индия $9,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определены режимы сорбционного извлечения рения и индия из растворов наномодифицированными углеродными композитами.

2. Доказана возможность десорбции рения при комнатной температуре с композитов, модифицированных углеродными нанотрубками, в отличие от его высокотемпературной десорбции с активированных углей.

3. Выявлены условия совместной сорбции рения и индия из сернокислых растворов углеродными нанокомпозитами и отдельной их десорбции.

4. Показана возможность извлечения рения углеродными композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ из природных вод Молибденового поля, вод озера Теплое, конденсата и растворов концентрата конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый. Степень сорбции рения составила 91–97 % (акт о проведении испытаний от 15.05.25, выданный ООО «ИВИГ»).

5. Предложены блок-схемы сорбционного извлечения и разделения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый и его концентрата.

6. Показана возможность извлечения индия из растворов выщелачивания отходов жидкокристаллических дисплеев со степенью сорбции за один контакт 57,2 %.

Новизна технического решения по выбору углеродного композита с определенным содержанием углеродных нанотрубок подтверждена выдачей патента РФ № 2802918 с приоритетом от 29 ноября 2022 г.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы и общепринятыми методами проведения экспериментов. В работе для анализа растворов применяли методы титриметрии, фотометрии, масс-спектрометрии; для изучения поверхности углеродных сорбентов – сканирующую электронную микроскопию, порометрию.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость сорбционно-десорбционных характеристик углеродных нанокомпозитов на основе активированных углей по рению и индию от количества введенных углеродных нанотрубок.

2. Сорбционные характеристики углеродных композитов при извлечении рения и индия.

3. Закономерности совместного извлечения рения и индия наномодифицированными углеродными композитами и их разделения.
4. Результаты математической обработки равновесных и кинетических данных по сорбции рения и индия.
5. Результаты сорбции рения и индия из растворов природных вод Молибденового поля, вод озера Теплое, конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый и растворов выщелачивания его концентрата выбранным углеродным композитом, а также сорбции им индия из растворов выщелачивания отходов жидкокристаллических дисплеев.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, корректным применением методов обработки экспериментальных данных, на применении комплекса современных методов исследований (фотометрия, титриметрия, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, порометрия).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2020 г., 2021 г., 2022 г.), I и III научно-практических конференциях «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» (г. Москва, 2020 г., 2024 г.), Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов» (г. Москва, 2020 г.), 1 международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», Сажинские чтения (г. Москва, 2021 г.), Международной научно-практической конференции «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации» (Республика Казахстан, г. Алматы, 2021 г.), XIX Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.), XXIII Международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022 г.), Международной научно-практической конференции «Современные аспекты химической науки и химического образования: теория и практика» (Республика Казахстан, г. Алматы, 2024 г.), The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, 2022).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, аналитическом контроле содержания редких элементов, выборе адсорбентов и проведении их апробации на реальных растворах, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных, опубликовано 11 работ в материалах и тезисах конференций, в том числе международных. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы из 195 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 42 рисунка.

Автор выражает благодарность сотрудникам ООО «Нанотехцентр» и ООО «Глобал СО» за образцы углеродных нанотрубок, ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении анализов растворов, сорбентов и полученных продуктов физико-химическими методами, АО ИВИГ за образцы продуктов фумарольной деятельности вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская обл.)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В литературном обзоре (глава 1) проведен анализ данных, отражающих современное состояние работ по извлечению рения из растворов различного происхождения, который показал, что для этих целей используются иониты и активированные угли, при этом информация по выделению рения модифицированными углеродными композитами ограничена, а сорбенты, селективные на рений, в Российской Федерации не выпускаются. Для извлечения индия в основном используют экстракционный метод, в последние годы изучены ионообменные смолы для его сорбции. Данные по выделению индия активированными углями или композитами отсутствуют.

В методической части (глава 2) дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методики проведения анализов и исследований, приведены

уравнения для математической обработки экспериментальных данных по сорбции. Анализ рения и индия в модельных растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием концентрационного фотоэлектрического фотометра КФК-3М (Россия), рения и индия – методом ICP-MS (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-QC фирмы Thermo Fisher Scientific (США). Концентрацию кислоты определяли с помощью потенциометра «Иономер универсальный ЭВ-74» или pH-метра «SevenEasy pH» (компания «Mettler Toledo»). При изучении динамических характеристик материалов отбор проб осуществляли с помощью универсального коллектора фракций Eldex R (U–200) (США). Для изучения поверхности углеродных композитов применяли метод электронной сканирующей микроскопии с помощью электронного микроскопа JSM 6510LV (Jeol, Япония).

Характеристики используемых сорбционных материалов. В работе использовали активированные угли (АУ) и углеродные нанотрубки (УНТ) российского производства. Основные характеристики некоторых АУ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики активированных углей

Сырье и показатели	Марка АУ			
	ВСК	Татсорб	NWC	ПФТ
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха			Отходы реактопластов
Насыпная плотность, г/л	391	601	520	290
Гранулометрический состав	1,2–1,5	1,4–1,7	0,6–1,7	1,3–1,5
Механическая прочность на истирание, %	75	80	80	60
Объем пор, см ³ /г				
– суммарный	0,98	0,34	0,87	1,28
– макропор	0,05	–	–	0,35
– мезопор	0,10	0,06	–	0,26
– микропор	0,83	0,28	–	0,67
Размер микропор, нм	1,51	0,52	1,21	1,71
Адс. способность по йоду, мг/г	1150	1120	1100	1100

Углеродные нанотрубки изготовлены в ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) и «Глобал СО» (г. Химки), характеристики УНТ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики углеродных нанотрубок

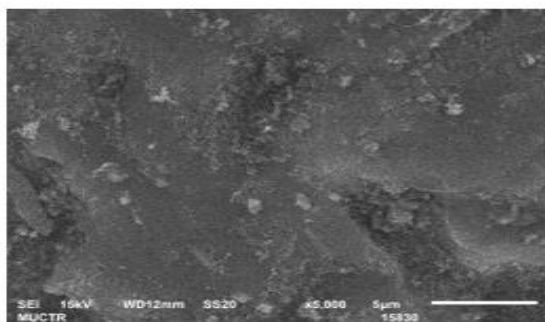
Характеристики	Таунит	Таунит-М	УНТ («Глобал СО»)
Диаметр, нм	20-50	10-30	15-45
Длина, мкм	≥ 2	≥ 2	до 20
Удельная поверхность м ² /г	≥ 90	≥ 270	150-500
Насыпная плотность, г/см ³	0,3-0,6	0,025-0.06	0,2-0,4

Углеродные композиты получали в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом пропитки углей суспензией нанотрубок с последующей сушкой. Характеристики композитов Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ представлены в таблице 3.

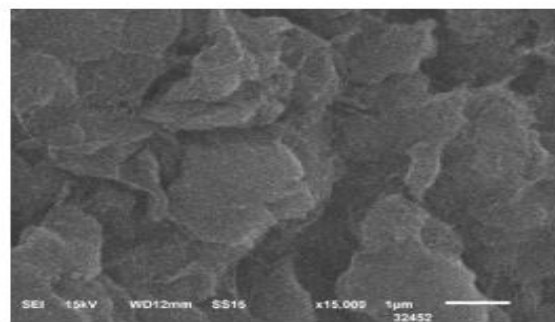
Таблица 3 – Характеристики наномодифицированных углеродных композитов Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ

Сырье и показатели	Марка АУ	
	Татсорб-УНТ	ВСК-УНТ
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха	
Насыпная плотность, г/л	480	387
Объем пор, см ³ /г		
– суммарный	0,25	0,86
– макропор	-	0,03
– мезопор	0,04	0,07
– микропор	0,21	0,74
Размер микропор, нм	0,51	1,53
Адсорбционная способность по йоду, мг/г	1120	1170

Морфологию поверхности углеродных композитов ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно СЭМ изображениям поверхность композита ВСК-УНТ покрыта агломератами нанотрубок, Татсорб-УНТ – длинными спутанными пучками нанотрубок (рисунок 1).



а



б

Рисунок 1 – Поверхность модифицированных композитов ВСК-УНТ (а) и Татсорб-УНТ (б), покрытых нанотрубками

В главе 3 приведены данные по получению и характеристикам углеродных композитов, модифицированных УНТ. Установлено, что на сорбцию и десорбцию рения при комнатной температуре происхождение АУ для модифицирования не оказывает влияния. Показано, что степень десорбции рения при комнатной температуре с АУ после модифицирования выбранных углей увеличилась до 68 раз.

Изучено влияния количества введенных нанотрубок на сорбцию рения и индия углеродными композитами и их десорбцию (рисунок 2)

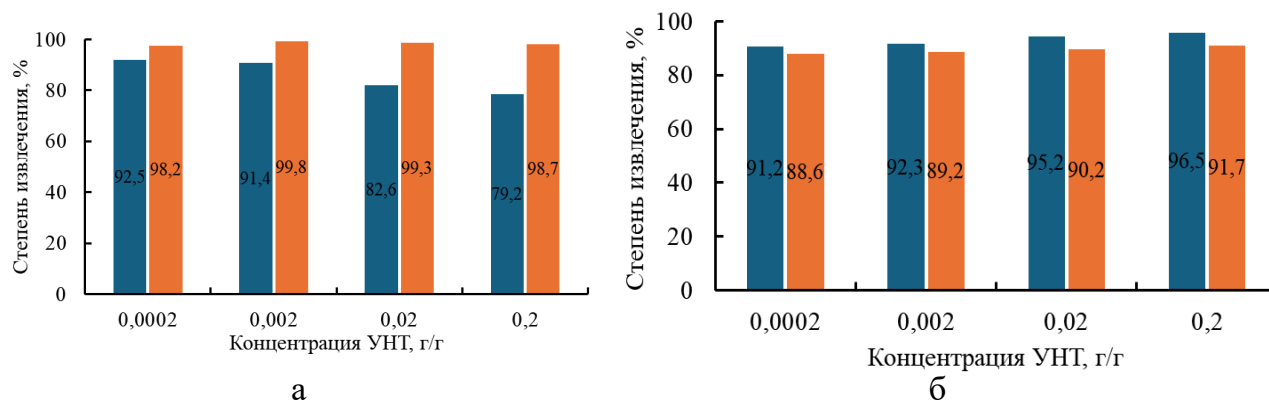


Рисунок 2 – Влияние массы введенных УНТ на сорбцию (■) и десорбцию (■) рения (а) и индия (б)

Методом гидролитической адсорбции изучен заряд поверхности полученного углеродного композита Татсорб-УНТ, а также определена точка нулевого заряда. Зависимости изменения величины водородного показателя ΔpH от исходного pH раствора для АУ, УНТ и углеродного композита представлены на рисунке 3.

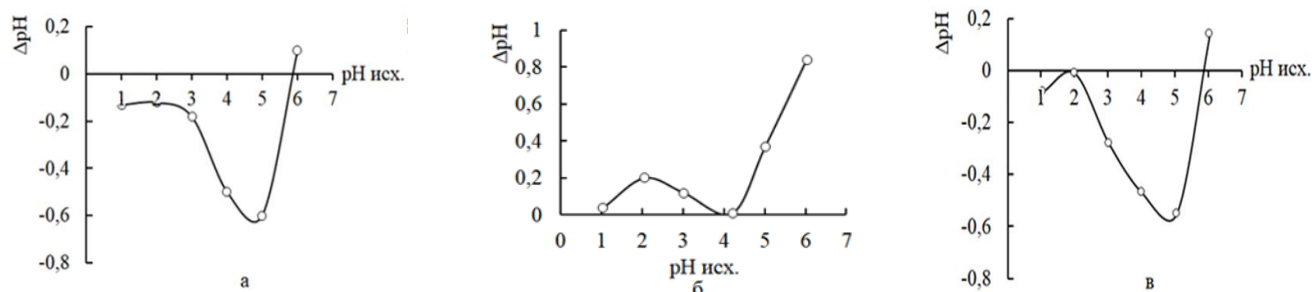


Рисунок 3 – К определению поверхностного заряда АУ (а), УНТ (б) и нанокомпозита (в) методом гидролитической адсорбции

Отрицательные значения свидетельствуют о том, что поверхность протонирована, и анионы адсорбируются из растворов. При положительных значениях, наоборот, поверхность приобретает отрицательный заряд.

Гравиметрическим методом оценены потери массы полученных углеродных композитов в 10 циклах «слабокислый раствор (pH 2) – вода – раствор аммиака (8 %)», имитирующих сорбцию и десорбцию элементов. Наиболее устойчивы композиты на основе АУ марок Татсорб, ВСК и NWC с потерей массы, не превышающей 2 %.

В главе 4 представлены сорбционные характеристики углеродных композитов при извлечении рения из сернокислых растворов. Предварительно установлено, что степень извлечения рения одностенными нанотрубками не превышает 1,5 %.

Показано, что композиты проявляют максимальную сорбционную эффективность в отношении рения в среде со значением pH 2, что согласуется с зарядом их поверхности. Среди изученных конкурирующих ионов в диапазоне концентраций 1-12 г/л наибольшее негативное влияние оказывает катион Fe^{3+} .

Методом переменных объемов получены линейные изотермы сорбции рения композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ из раствора состава: Re, 20 мг/л; SO_4^{2-} , 10 г/л; pH 2 (рисунок 4). Константа Генри составила $4,10 \pm 0,05$ л/мг и $6,22 \pm 0,05$ л/мг, соответственно.

Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые, ход которых (рисунок 5) показывает, что 200-220 мин достаточно для насыщения обоими композитами.

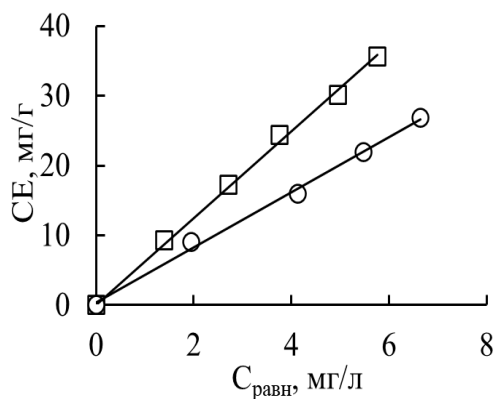


Рисунок 4 – Изотермы сорбции
рения композитами ВСК-УНТ и Татсорб-
УНТ (□)

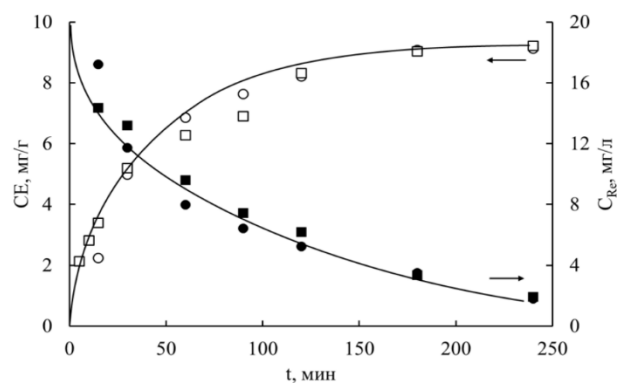


Рисунок 5 – Интегральные кинетические
кривые сорбции рения композитами
ВСК-УНТ (○) и Татсорб-УНТ

Аппроксимация кинетических данных по моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модели внутренней диффузии, а также модели Еловича показала, что наибольший коэффициент корреляции при использовании обоих композитов (таблица 5) наблюдается при привлечении модели псевдо-второго порядка. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

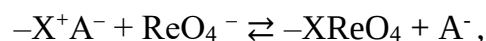
Таблица 5 – Значения констант скорости сорбции рения углеродными композитами
ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
ВСК-УНТ							
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0,012	0,975	0,065	0,990	0,60	0,906	0,70	0,983
Татсорб-УНТ							
0,019	0,963	0,064	0,992	0,56	0,955	1,07	0,926

Десорбцию рения проводили в статических условиях при комнатной температуре с использованием растворов NH_4OH , 8 %. Степень десорбции рения из композита ВСК-УНТ составила 98,4 %, из композита Татсорб-УНТ – 96,3 %.

Рассматривая механизм сорбции рения углеродным композитом, следует учитывать помимо физической сорбции микроколичеств рения эквивалентный ионный обмен

перренат-иона на ионы, расположенные на поверхности угля, который можно описать уравнением:



где X^+ – катион, расположенный на поверхности угля.

Концентрирование рения из элюатов возможно при использовании импрегнатов на основе аминов, основной недостаток которых – потери экстрагента за счет растворения в водной фазе. Показана возможность адсорбции из водных растворов аминов композитом Татсорб-УНТ, АУ Татсорб, а также углеродным сорбентом УС-ПТФЭ, сополимером Поролас-Т и природным адсорбентом – ракушечником. Лучшими емкостными характеристиками обладают сополимер Поролас-Т и нанокompозит Татсорб-УНТ. При адсорбции первичного амина Primene-JMT коэффициент распределения составил $1,02 \cdot 10^3$ и $7,9 \cdot 10^2$ см³/г, третичного амина TOA – $5,78 \cdot 10^3$ и $6,50 \cdot 10^3$ см³/г, соответственно.

В главе 5 изучены сорбционные характеристики углеродных композитов при сорбции индия из сернокислых растворов. Предварительно в статических условиях была изучена сорбция индия одностенными УНТ из раствора состава: $[\text{In}]$ – 20 мг/л, $[\text{SO}_4]^{2-}$ – 10 мг/л, pH 2. Степень извлечения индия ими составила 77 %.

Влияние pH на сорбцию индия композитами Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ отражают данные рисунка 6. Изотерма сорбции индия композитами Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ имеет выпуклую форму (рисунок 7).

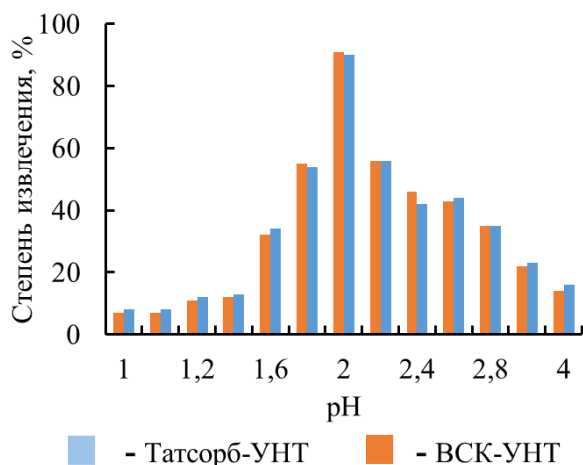


Рисунок 6 – Влияние pH раствора на сорбцию индия углеродным композитом

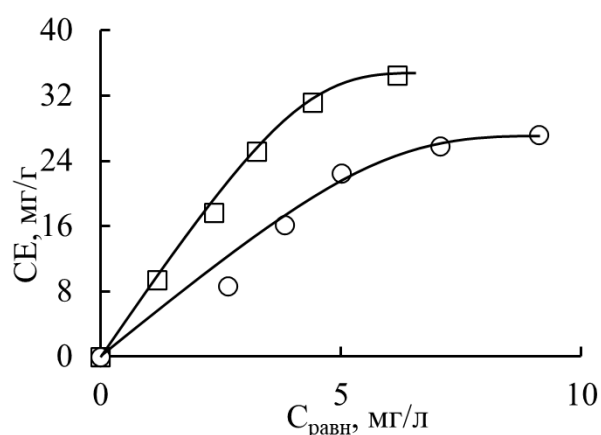


Рисунок 7 – Изотермы сорбции индия композитами (○ – ВСК-УНТ и □ – Татсорб-УНТ)

Установлено, что сорбция индия протекает эффективно при значении pH раствора, равного 2. Степень извлечения индия при сорбции из слабокислых растворов (pH 2) снижается в ряду ионов: $\text{Cu}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cl}^- < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ni}^{2+}$. Все выбранные ионы оказывают влияние на его сорбцию, что свидетельствует о невысокой селективности композитов по отношению к индию. Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы изотермы, для композита ВСК-УНТ составила $(3,71 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ л/мг, максимальная сорбционная емкость по индию – $27,20 \pm 0,05$ мг/г, для композита Татсорб-УНТ $(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$ л/мг и $34,50 \pm 0,05$ мг/г, соответственно.

Анализ данных, полученных обработкой по различным кинетическим и диффузионным моделям, показал, что сорбция индия углеродными композитами протекает во внешнедиффузионной области.

В механизме сорбции индия углеродным композитом, помимо физической сорбции на поверхности углеродного композита, следует учитывать его сорбцию углеродными нанотрубками, расположенными на поверхности сорбента. Взаимодействие катиона индия может протекать в соответствии с уравнением:



Стабильность сорбционных характеристик наномодифицированных углеродных композитов Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ по индию в 5 циклах сорбции-десорбции отражают данные таблицы 6.

Таблица 6 – Степень сорбции (α) и десорбции индия (β) в циклах

Уголь	Номер цикла									
	1		2		3		4		5	
	α , %	β , %	α , %	β , %	α , %	β , %	α , %	β , %	α , %	β , %
Татсорб-УНТ	95,5	93,2	91,2	92,2	90,3	91,4	88,2	90,1	86,8	89,6
ВСК-УНТ	95,6	94,5	91,9	92,9	89,9	91,0	88,7	90,2	86,1	89,7

В главе 6 представлены результаты по совместному сорбционному извлечению рения и индия углеродными композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ.

Методом переменных объемов получены изотермы сорбции рения и индия наномодифицированным углеродным композитом Татсорб-УНТ (рисунок 8).

Константа Генри для сорбции рения составила $3,84 \pm 0,05$ л/г, для сорбции индия – $1,18 \pm 0,05$ л/г соответственно. Получены интегральные кинетические кривые сорбции рения и индия композитом Татсорб-УНТ (рисунок 9)

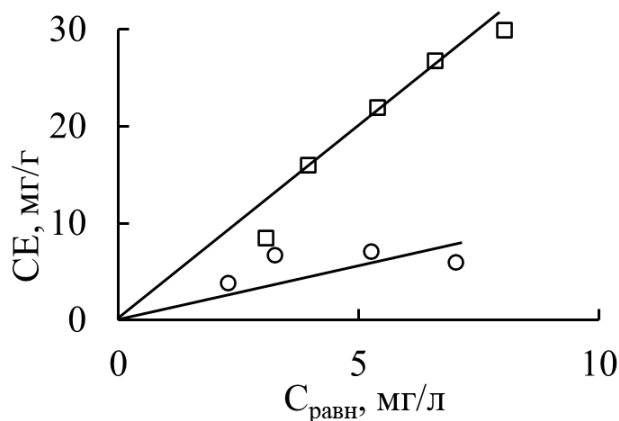


Рисунок 8 – Изотермы сорбции рения и индия композитом Татсорб-УНТ (○ – индий и □ – рений)

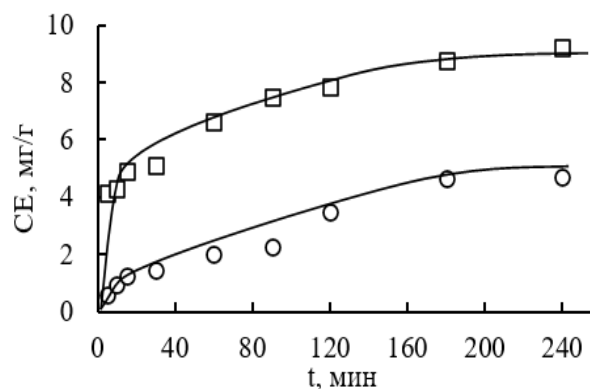


Рисунок 9 – Интегральные кинетические кривые сорбции рения (□) и индия (○) композитом Татсорб-УНТ

Аппроксимация кинетических данных по кинетическим и диффузионным моделям показала, что наибольший коэффициент корреляции наблюдается при использовании модели псевдо-второго порядка. Процесс протекает во внешнел диффузионной области.

Проведена последовательная десорбция индия соляной кислотой и рения раствором аммиака. Степень десорбции рения соляной кислотой не превышает 8 %, индий десорбируется практически полностью. На втором этапе десорбция рения протекает медленно и для установления равновесия требуется 24 ч. Степень десорбции рения при использовании композита ВСК–УНТ достигает 87 %, при применении композита Татсорб–УНТ – 36 %.

В главе 7 приведены результаты апробации углеродного композита Татсорб-УНТ для извлечения рения и индия из растворов вулканической деятельности и растворов выщелачивания концентрата конденсата фумарольных газов, а также для извлечения индия из отходов. Доказана возможность использования композита для извлечения рения из природных вод Молибденового поля вулкана Кудрявый, а также рения и индия – из вод озера Теплое и конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый. Степень совместного

извлечения элементов за один контакт из вод озера Теплое и конденсата fumarольных газов составила: рения – 94,3 и 71 %, индия – 99,9 и 32 %. Блок-схема сорбционного извлечения рения и индия из конденсата fumarольных газов вулкана Кудрявый представлена на рисунке 12.

Методом десорбции определено содержание рения в сорбентах-конcentратах, насыщенных рением из природных вод Мо-поля вулкана Кудрявый в течение 15 суток, которое составило 1,2–1,5 мг/г, в том числе углеродного композита Татсорб-УНТ – 1,3 мг/г.

Последовательность операций по сорбции рения и индия из растворов выщелачивания твердого концентрата конденсации газов представлена на рисунке 13.

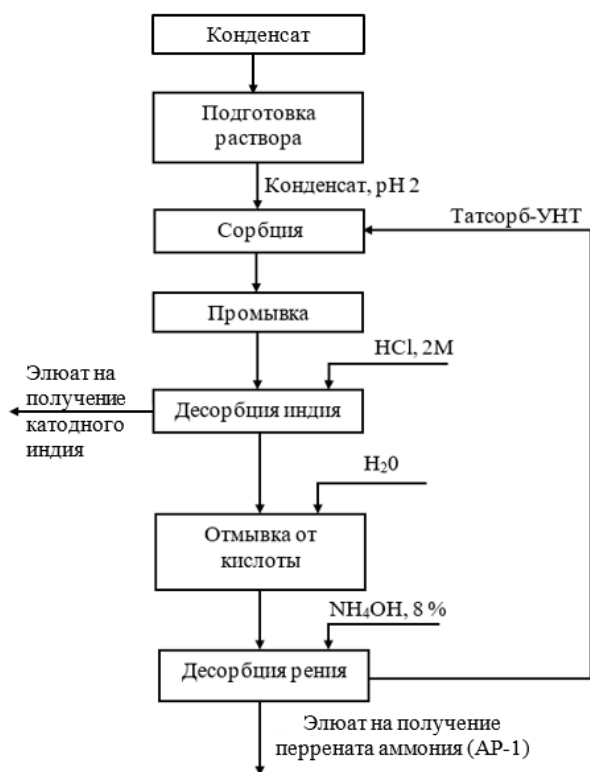


Рисунок 12 – Блок-схема сорбционного извлечения рения и индия из конденсата fumarольных газов вулкана Кудрявый

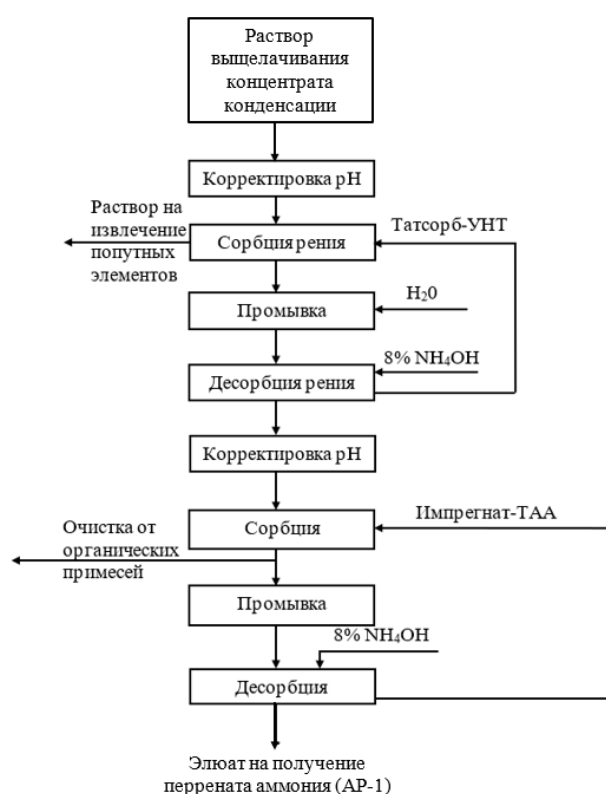


Рисунок 13 – Блок-схема сорбционного извлечения рения из концентрата конденсата газов вулкана Кудрявый

Оценена возможность извлечения рения из растворов выщелачивания твердого концентрата конденсации газов. Степень сорбции рения композитом Татсорб-УНТ составила 97 % на фоне незначительной сорбции индия (8,8 %), которая объясняется

полученными на модельных растворах данными по негативному влиянию конкурирующих ионов – железа и других, присутствующих в большом количестве в растворах выщелачивания из-за сильной коррозии оборудования, работающего в агрессивных условиях.

Сравнение технико-экономических параметров извлечения рения и индия из конденсата показало, что использование композита Татсорб-УНТ, за счет основного его преимущества – возможности сорбировать одновременно рений и индий, обуславливает снижение количества оборудования, а также уменьшение производственных площадей и численности обслуживающего персонала.

Апробирована сорбция индия из растворов сернокислотного выщелачивания К-дисплея. Степень его сорбции композитом Татсорб-УНТ за один контакт составила 57,2 %, десорбции раствором соляной кислоты (2 М) – 69,1 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований, направленных на сорбционное извлечение рения и индия из конденсата и растворов выщелачивания твердого концентрата конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый, а также индия из растворов выщелачивания отходов ЖК-дисплеев, выявлены сорбенты с лучшими емкостными характеристиками: углеродные композиты Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ, модифицированные углеродными нанотрубками (Глобал СО).

Выводы:

1. Методом пропитывания получены углеродные наномодифицированные композиты, содержащие одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. Выявлено влияние содержания нанотрубок в углеродном композите на емкостные и десорбционные характеристики извлечения рения и индия. При увеличении содержания УНТ емкость композитов ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ по рению по сравнению с емкостью исходного угля незначительно уменьшается, по индию возрастает. Степень десорбции рения растворами аммиака при комнатной температуре увеличивается до 68 раз.

2. Методом гидролитической адсорбции изучен заряд поверхности композитов в сравнении с зарядом активированных углей и УНТ. Установлено, что изменение сорбционно-десорбционных характеристик композитов по рению и индию при введении УНТ определяется изменением заряда их поверхности. Показано, что при значении pH 2 заряд поверхности равен нулю.

3. В статических условиях изучена сорбция рения и индия нанокompозитами из сернокислых растворов и получены равновесные и кинетические характеристики. Изотермы сорбции рения из растворов (рН 2) адекватно описываются уравнением Генри, индия – уравнением Ленгмюра. Аппроксимация кинетических данных по моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модели внутренней диффузии, а также модели Еловича показала, что наибольший коэффициент корреляции при использовании композитов ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ для сорбции рения и индия наблюдается при привлечении модели псевдо-второго порядка.

4. Установлено, что фазовая стабильность углеродного нанокompозита Татсорб-УНТ сохраняется при проведении 5 циклов сорбции-десорбции. Уменьшение емкости по рению не превышает 5 %.

5. В механизме сорбции рения, помимо физической адсорбции, следует учитывать эквивалентный анионный обмен перренат-иона на ионы, расположенные на поверхности угля, индия – катионный обмен с ионами на поверхности УНТ.

6. Показано, что после совместной сорбции углеродным композитом разделение рения и индия происходит путем последовательной десорбции индия раствором соляной кислоты (2 М) и рения раствором аммиака (8 %).

7. Проведена апробация углеродного композита для сорбции индия из раствора выщелачивания жидкокристаллических дисплеев. Степень его сорбции за один контакт составила 57,2 %, степень десорбции – 69,1 %.

8. Доказана возможность использования нанокompозита Татсорб-УНТ для извлечения рения из природных вод Молибденового поля вулкана Кудрявый, а также рения и индия – из вод озера Теплое и конденсата фумарольных газов. Степень совместного извлечения элементов из вод озера Теплое и конденсата за один контакт составила: рения – 94,3 и 71 %, индия – 99,9 и 32 %. Степень сорбции рения из раствора выщелачивания твердого концентрата конденсации фумарольных газов составила 97 % на фоне незначительной сорбции индия (8,8 %).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

Полученные результаты по выбору и апробации углеродного нанокompозита Татсорб-УНТ для извлечения рения и индия позволяют рекомендовать его для комплексной сорбционной переработки растворов, образующихся в результате

фумарольной активности вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская обл.) и растворов выщелачивания отходов индия.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Gakiev A.L. Recovery of indium from sulfuric acid solution by carbon composites modified with nanotubes / **A.L. Gakiev**, I.D. Troshkina, A.Y. Kryukov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 70, No 1. – P. 106-110 – DOI: 10.1134/S0036023624602241. (**Scopus**).
2. Тарганов И.Е. Адсорбционное извлечение аминов из водных растворов / И.Е. Тарганов, **А.Л. Гакиев**, А.А. Кадирбеков [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2024. – № 2. – С. 91-100. – DOI:10.25750/1995-4301-2024-2-091-100. (**Scopus**).

Патент:

1. Патент № 2802918 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/24, В01J 20/22. Способ извлечения рения активированным углем из водных растворов: № 2022131016: заявл. 29.11.2022: опубл. 05.09.2023 / И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, С.А. Яцевич С.А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Публичные доклады на международных и российских научных мероприятиях:

1. Гакиев А.Л. Кинетика адсорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов наномодифицированным активированным углем / А.Л. Гакиев, М.А. Вей, И.Д. Трошкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 9 (232). – С. 49-51.
2. Трошкина И.Д. Сорбция рения из сернокислых растворов углеродными нанокompозитами / И.Д. Трошкина, И.В. Буракова, А. Вей Мое, А.Л. Гакиев // Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: Материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием, посвященного 160-летию Н.Д. Зелинского, Москва, 19 октября – 15 ноября 2020 года / Минобрнауки России, РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2020. – 328 с. – ISBN 978-5-4465-3028-1. – С. 143-145.

3. Вей Мое Аунг. Влияние состава элюента на десорбцию рения из модифицированного активированного угля / А. Вей Мое, А.Л. Гакиев / Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов, Санкт-Петербург, 12 – 16 апреля 2021 года. Том 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 169-170.
4. Трошкина И.Д. Сорбция рения углеродными материалами / И.Д. Трошкина, М.А. Вей, А.Л. Гакиев [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 13 (248). – С. 79-83.
5. Трошкина И.Д. Сорбция рения углеродными материалами нанокompозитами на их основе / И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, А. Вей Мое, И.Е. Тарганов // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации», посвященной 80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского ученого-интернационалиста – академика НАН РК Ергожина Едила Ергожаевича, Алматы, 3 ноября 2021 года. – С. 166-172.
6. Трошкина И.Д. Извлечение рения из нетрадиционного сырья / И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, А.А. Пономарчук // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение: материалы научно-практической конференции, посвященной памяти академика Николая Петровича Сажина, Москва, 09–10 декабря 2021 года – Москва: АО «Гиредмет», 2021. – 194 с. – С. 147-148.
7. Targanov I.E. Features of the kinetics of impregnation of a polymer carrier trialkylamine / I.E. Targanov, I.D. Troshkina, A.L. Gakiev // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in Synthesis and Complexing: сборник тезисов шестой Международной научной конференции, Москва, 26 – 30 сентября 2022 года / Российский университет дружбы народов. – Москва: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2022. – Р. 414.
8. Трошкина И.Д. Сорбция палладия углеродными материалами / И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, А.А. Абдусоломов, С.А. Яцевич // Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов / Ответственный за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, 194 с. ISBN 978-5-90168-851-9. – С. 86.
9. Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение рения импрегнатами / И.Д. Трошкина, И.Е. Тарганов, А.Л. Гакиев, М.А. Солодовников // Сборник материалов Республиканской

научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической нефтехимической отраслей и производства строительных материалов». Институт общей и неорганической химии АН РУЗ. Ташкент, 12-14 мая 2022 г. – Ташкент, РУЗ, 2022. – С. 774-775.

10. Трошкина И.Д. Сорбция редких элементов композитами на основе активированного угля / И.Д. Трошкина, А.В. Бардыш, А.Л. Гакиев // Международная научно-практическая конференция «Современные аспекты химической науки и химического образования: теория и практика», посвященная 70-летию д.х.н., профессора, академика МАИН и НАН ВШК Н.А. Бектенова и д.х.н., профессора, член-корреспондента РАЕ Г.И. Меировой (15-16 мая 2024 г., Алматы: Казахский национальный педагогический университет имени Абая). – Улагат Алматы, 2024. – С. 116-120.

11. Трошкина И.Д., Гакиев А.Л., Штейнберг М.Г. Сорбция рения при переработке концентрата конденсации фумарольных газов // Сборник докладов Третьей научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. «Освоение, воспроизводство, использование». – М.: ФГБУ «ВИМС», 2024. – 198 с. ISBN 978-5-6049827-2-3. – С. 145-148.