

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Трошкина И. Д.

Москва – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Углеродные композиты в сорбционной технологии	12
1.2 Гидрометаллургические методы извлечения рения	21
1.2.1 Экстракционные методы извлечения рения.....	21
1.2.2. Сорбционные методы извлечения рения	24
1.3 Гидрометаллургические методы извлечения индия.....	32
1.4. Заключение к литературному обзору.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	41
2.1. Вещества, использованные в работе	41
2.1.1. Химические вещества	41
2.1.2. Характеристики сорбентов.....	41
2.2. Методики анализов и экспериментов	45
2.2.1. Методика определения рения в водных растворах фотоколориметрическим методом	45
2.2.2. Методика определения индия в водных растворах фотоколориметрическим методом	46
2.2.3. Методика проведения сорбции элементов в статических условиях	46
2.2.4. Методика проведения десорбции элементов в статических условиях..	48
2.2.5. Методика проведения экспериментов по получению изотермы сорбции элементов	48
2.2.6. Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции элементов	48
2.2.7. Методика изучения динамики сорбции элементов из модельных растворов.....	49
2.2.8. Методика проведения циклических испытаний сорбции и десорбции	49
2.2.9. Методика проведения модификации активированного угля	49
2.3. Обработка экспериментальных данных.....	50
2.3.1. Математическая обработка изотермы сорбции	50

2.3.2. Математическая обработка кинетики сорбции	51
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	53
3.1. Экономическое обоснование выбора компонентов композита	53
при модифицировании активированных углей.....	53
3.2. Влияние происхождения активированного угля для модифицирования на сорбцию рения и индия	55
3.3. Влияние количества введенных нанотрубок на сорбцию рения и индия углеродными композитами и их десорбцию	62
3.4. Изучение устойчивости углеродного композита в модельных растворах	63
3.5. Изучение заряда поверхности выбранных материалов.....	64
3.6. Изучение поровых характеристик углеродных композитов	66
3.7. Выводы к главе 3	69
ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ.....	71
4.1. Изучение равновесных характеристик сорбции рения	71
углеродными композитами	71
4.1.1. Влияние кислотности на сорбцию рения углеродными композитами..	71
4.1.2. Влияние конкурирующих ионов на сорбцию рения углеродными композитами	72
4.1.3. Получение изотерм сорбции рения углеродными композитами	73
4.2. Кинетика сорбции рения из сернокислых растворов углеродными композитами	74
4.3. Десорбция рения с углеродных композитов растворами аммиака.....	77
4.4. К механизму сорбции рения углеродными композитами.....	78
4.5. Сорбционное концентрирование десорбатов аминокислотными импрегнатами	79
4.6. Изучение устойчивости углеродных композитов в циклах сорбции– десорбции рения	85

4.7. Выводы к главе 4	86
ГЛАВА 5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ.....	88
5.1. Изучение равновесных характеристик сорбции индия углеродными композитами	88
5.1.1. Влияние кислотности на сорбцию индия углеродными композитами .	88
5.1.2. Влияние примесей на сорбцию индия углеродными композитами.....	89
5.1.3. Получение изотерм сорбции индия углеродными композитами	90
5.2. Кинетика сорбции индия из сернокислых растворов углеродными композитами	92
5.3. К механизму сорбции индия углеродными композитами	94
5.4. Изучение устойчивости сорбционных и десорбционных характеристик углеродных композитов по индию в циклах	95
5.4. Выводы к главе 5	96
ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ СОРБЦИИ РЕНИЯ И ИНДИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ.....	97
6.1 Получение изотерм сорбции рения и индия углеродным композитом Татсорб–УНТ при их совместном присутствии.....	97
6.2. Кинетика сорбции рения и индия наномодифицированными углеродными композитами	98
6.3. Кинетика десорбции рения и индия наномодифицированными углеродными композитами	103
ГЛАВА 7. АПРОБАЦИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ И ИНДИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.....	107
7.1. Сорбция рения наномодифицированным углеродным композитом из вод, образующихся при конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область).....	107

7.1.1. Сорбция рения и индия из вод озера Теплое (о. Итуруп, Сахалинская область)	107
7.1.2. Сорбция рения наномодифицированным углеродным композитом из природных вод Молибденового поля (вулкан Кудрявый, о. Итуруп, Сахалинская область).....	109
7.1.3. Сорбция рения и индия наномодифицированным углеродным композитом Татсорб–УНТ из конденсата фумарольных газов Молибденового поля (вулкан Кудрявый, о. Итуруп, Сахалинская область)	110
7.2. Оценка возможности извлечения рения углеродным нанокompозитом Татсорб–УНТ из растворов выщелачивания концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)..	113
7.2.1. Сорбция рения углеродным нанокompозитом из растворов выщелачивания концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область).....	113
7.2.2. Описание последовательности технологических операций сорбционного извлечения рения из концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)	114
7.2.3. Сравнение технико–экономических параметров сорбционного извлечения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область).....	116
7.3. Сорбция индия из отходов жидкокристаллических дисплеев	118
7.4. Выводы к главе 7	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
Приложение 1	147
Приложение 2.	148
Приложение 3.	149
Приложение 4.	150

ВВЕДЕНИЕ

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 авиа- и космической отраслях, а также в производстве катализаторов риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности. Индий широко применяется для производства жидкокристаллических экранов в электронике.

Молибденовые и медные руды являются основным источником рения, 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 условиях сложившейся ситуации особую значимость приобретает разработка экономичных сорбентов, альтернативных дорогостоящим импортным ионообменным смолам. Перспективным направлением является создание углеродных композитов на основе наномодифицированных активированных углей, предназначенных для извлечения и концентрирования 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 содержания введенных углеродных нанотрубок.

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

3. Установлено, что сорбция рения и индия композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ, модифицированными углеродными нанотрубками, протекает во внешнедиффузионной области с рассчитанными по модели псевдо-второго порядка константами скорости рения $6,5 \cdot 10^{-2}$ и $6,4 \cdot 10^{-2}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹ и индия $9,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,0 \cdot 10^{-1}$ г·мг⁻¹·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 нанокompозитами 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 нанокompозитов 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.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (г. Москва, 2020 г., 2021 г., 2022 г.), I и III научно-практической конференции «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.), I 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 (г. 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.

Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2021–2025 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

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 199 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 42 рисунка.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследований (фотометрия, титриметрия, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, порометрия).

Автор выражает благодарность сотрудникам ООО «Нанотехцентр» и ООО «Глобал СО» за предоставленные 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.)

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Углеродные композиты в сорбционной технологии

Модифицирование приводит к целенаправленному и эффективному улучшению адсорбционных свойств целевых продуктов в технологии углеродных материалов. Хотя используемые методы модифицирования носят в большой степени эмпирический характер, что связано с недостатком проработки механизмов реализации процессов, вызванных сложностями исследований систем, включающих пористые углеродные материалы и модифицирующие реагенты, актуальность привлечения таких материалов для решения широкого круга задач способствует постоянному накоплению экспериментальных данных и развитию теоретических аспектов в этом направлении [1].

К объектам модифицирования углеродсодержащего сырья можно отнести природные угли (гумусовые и сапропелевые), которые по степени углефикации подразделяют на бурые, каменные и антрациты; древесину и растительные отходы; торф и продукты термической переработки углеродсодержащего сырья [1]. Для модифицирования большой интерес представляют сырьевые материалы, среди которых природные угли занимают особое место, поскольку месторождения углей широко распространены в мире.

Авторы работ [1, 2] сделали попытку провести классификацию методов модифицирования, разделив их на физические, физико-химические и химические.

Среди приемов *физического* воздействия (радиационное, ультразвуковое, термическое и др.) в технологии активированных углей доминируют механическое или механохимическая активация, реализуемая в аппаратах высокой энергонапряженности [1]. В процессе обработки углей могут происходить окислительно-гидролитические реакции на их

поверхности, приводящие к образованию разнообразных кислородсодержащих функциональных групп. Включение определённых гетероатомных групп в углеродную матрицу природных полимерных материалов способно уменьшать вероятность разрушения связей между атомами углерода в макромолекулярных структурах, что способствует формированию устойчивого углеродного каркаса карбонизированного материала. Наличие функциональных групп в поверхностных слоях обеспечивает создание специфических свойств, необходимых для эффективных адсорбентов [1].

В результате *физико–химической* модификации углеродных материалов (в парах азотной кислоты, в присутствии пероксида водорода, использование газофазной системы «азотная кислота–пероксид водорода», высокоскоростной нагрев и др.) также происходит изменение углеродной структуры и появление новых функциональных групп.

Химическое модифицирование, например, окислительное, способствует реформированию органической структуры угля, а неокислительное затрагивает только генетические кислородные функциональные группы. Проведение процесса влияет на выходы продуктов активирования, развитие удельной поверхности.

Среди древесных материалов – сырья углеродных адсорбентов выделяют собственно древесину (стеблевую, стволовую, ветьевую, коровую), ее уплотненные (в виде семян, косточек плодов и фруктов, скорлупы орехов) и мягкие (листва, хвоя) разновидности [1]. Природа модификаторов этих материалов (различные кислоты, например) влияет на характер пористой структуры активированных углей. Получение активированных углей с однородной микропористой структурой обеспечивается модифицированием древесины реагентами, способными катализировать реакцию дегидратации компонентов древесины, например, серной и фосфорной кислотами и их производными, разлагающимися при термообработке с образованием свободных кислот [1].

Классификация углеродных материалов (УМ) на основе параметров пористой структуры предполагает их деление на две основные категории: низкопористые вещества и материалы, обладающие развитой удельной поверхностью [3]. К первой группе традиционно относят алмаз, графит, карбин, нефтяной и каменноугольный кокс, технический углерод (сажу), пироуглерод, стеклоуглерод, а также углеродные волокна и композиты, производимые на их основе. Объем потребления данной категории материалов российским промышленным сектором на порядок превышает спрос на УМ второй группы, где доминирующее положение занимают различные типы активированных углей (АУ) [3].

Активные или активированные угли – первые природные сорбенты, которые стали использоваться в различных сферах народного хозяйства. Область их применения чрезвычайно широка и охватывает технологии очистки и сорбции в различных отраслях промышленности и медицины. Данные материалы используются для фильтрации водных растворов и абсорбции паров из газовых выбросов, включая процессы санитарной очистки отходящих газов, серо- и газоочистки на объектах энергетики, в том числе на АЭС. Они применяются для улавливания паров бензина в системах экологического контроля автотранспорта, нейтрализации химического оружия, переработки твёрдых бытовых отходов, кондиционирования воздуха, рекуперации летучих растворителей. Важную роль они играют в медицинской сфере: для гемо- и энтеросорбции, очистки крови, производства фармацевтических препаратов (витаминов, антибиотиков), а также в качестве средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания (противогазы), для удаления вредных веществ из желудочно-кишечного тракта и поглощения запахов. Кроме того, сорбенты на их основе находят применение в вакуумной технике и выступают в роли катализаторов или носителей каталитических добавок [4–8].

Стоит также отметить их значительную роль в гидрометаллургических процессах. Здесь, в частности при переработке жидких радиоактивных

отходов и извлечении ценных компонентов (золота, редких и цветных металлов), активированные угли демонстрируют высокую эффективность в качестве сорбентов. Их применение обеспечивает экономически выгодное и технологически эффективное решение задач по концентрированию, выделению и тонкой очистке широкого спектра целевых компонентов [4, 6].

Активированные угли обладают уникальной поровой структурой, обеспечивающей большую площадь поверхности (удельная поверхность 500–2000 м²/г). Они относятся к группе графитовых тел, представляя собой разновидность микрокристаллического углерода. Графитовые кристаллиты состоят из плоскостей протяженностью 2–3 нм, но с нарушенной ориентацией отдельных плоскостей кристаллической решетки относительно друг друга. В отличие от графита в структуре активных углей слои расположены беспорядочно относительно положений друг друга и не совпадают в перпендикулярном направлении слоев. Расстояние между слоями в структуре углей больше, чем у графита, и составляет ~0,344–0,365 нм. Графитовые кристаллиты содержат 3–4 углеродных слоя [3]. В состав активного угля также входят аморфный углерод и гетероатомы, в частности кислород. Неоднородность массы из кристаллитов графита и аморфного углерода приводит к наличию щелей и пор между отдельными частицами АУ шириной 10⁻¹⁰–10⁻⁸ м [4, 5]. В выпускаемых в промышленном масштабе углях одновременно находятся V-образные и щелевидные поры наряду с порами неправильной формы (например, бутылкообразными).

По классификации, предложенной М.М. Дубининым, поры активированных углей делят на макропоры, мезопоры (переходные), микропоры и супермикропоры. Макропоры – наиболее крупные, их эффективный радиус составляет более 100–200 нм, адсорбция на поверхности таких пор не имеет практического значения из-за малой удельной поверхности. Эффективные радиусы мезопор составляют от 1,5–1,6 до 100–200 нм, а микропор, наиболее мелких и ответственных за адсорбцию, – 0,6–0,7 нм. К супермикропорам относят поры с эффективным радиусом от 0,6–0,7 нм

до 1,5–1,6 нм. Для активированных углей достаточно типично наличие всех видов пор различной формы [9–13].

Получают активные угли из углеродсодержащего сырья в некарбонизованном виде или в форме углей и коксов путём карбонизации измельчённого сырья и дальнейшей активации – обработкой при температуре 800–1000 °С углекислым газом, кислородом, перегретым водяным паром или смесью этих газов, либо пропиткой активирующим агентом с последующей промывкой [4, 5, 13].

Общее количество производимого активированного угля в мире составляет порядка 1,5 млн т в год. В 2023 году российскими предприятиями было выпущено 14 721 т активированного угля [14].

В последние годы предложено использовать для адсорбции различных веществ угли, полученные как из сырьевых, так и синтетических источников, таких как шелуха гречихи [15], скорлупа кедрового ореха [16], косточки плодовых деревьев [17], стебли бамбука [18, 19], сахарная свекла [20], кенаф [21], остатки свиного навоза [22], длинные корни водяного гиацинта *Eichhornia crassipes* [23], фекалии термитов [24], отработанные автомобильные шины [25], полиакрилонитрил [26], УФ–смолы [27].

Адсорбционные характеристики углей определяются при извлечении металлов [28], малахитового зеленого [29], а также ценных элементов при переработке отходов мобильных телефонов [30], исследуется влияние АУ на тиосульфатное выщелачивание золота [31], воздействие нанопузырьков на адсорбцию тяжелых металлов АУ [32].

В то же время проведён ряд исследований адсорбционных характеристик активированных углей после их модификации различными органическими и неорганическими соединениями. В результате меняется пористая структура и физико-химические свойства поверхности, а сорбционная способность повышается [33]. Так, в работе [34] проводили окислительную модификацию (HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 , H_2O_2 , HCl) активных углей, что привело к увеличению кислородсодержащих функциональных

групп на поверхности. В результате повысилась адсорбционная способность углей по отношению к тяжёлым металлам из водных сред вследствие образования комплексных соединений этих металлов с отрицательно заряженными кислотными группами.

Модифицирование углей путём их пропитки водным раствором гидроксида натрия и термической обработкой на воздухе при температуре 200 °С увеличивает динамическую объёмную ёмкость по сероводороду более чем в 8 раз [35].

Активный уголь, полученный из полого плода масличной пальмы и модифицированный аммиаком, имеет повышенную адсорбционную способность по 2,4–дихлорфенолу за счёт образования на поверхности новых функциональных групп [36].

Активные угли – эффективный адсорбент для очистки питьевой воды. В предложенном способе получения минерализованной питьевой воды [37] используют стадии смешения активных углей, минерализующих веществ, полимерного связующего и термического сжатия исходной смеси.

Применяя метод наложения переменного тока на активный уголь, модифицированный полиэтиленамином, можно увеличить его ёмкость при очистке сточных вод в четыре раза [38]. Для удаления ионов тяжёлых металлов предложен активный уголь, модифицированный капролактамом [39].

Широко применяются активные угли и их модифицированные аналоги в сорбционных процессах извлечения редких и редкоземельных элементов.

В работе [40] использовали угли марок БАУ и УМС для извлечения ионов лантана и тербия. Для увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности они были модифицированы 5 % азотной кислотой, что позволило повысить ёмкостные свойства угля по катионам этих элементов.

Композитный адсорбент на основе активного угля из скорлупы кокоса, модифицированный углеродными нанотрубками, показал себя эффективным поглотителем ионов скандия и церия из сернокислых растворов [41].

Была изучена возможность использования активных углей марок ДАС и ПФТ для извлечения рения из сернокисло-хлоридных растворов. Коэффициент распределения рения в них составил более 3000 мл/г [42].

Для сорбции протактиния из расплава LiF-NaF-KF , содержащего фториды тория и неодима, при температуре 650 °С использовали активный уголь АГ-3. При этом увеличение концентрации фторидов неодима и тория снижает эффективность сорбции. Для дополнительной фиксации протактиния активный уголь подвергали модификации металлическим натрием, что привело к увеличению величины емкости протактиния в 20 раз [43].

Улучшению адсорбционных свойств активированных углей способствует модифицирование поверхности. В работе [44] для удаления шестивалентного хрома из водных растворов, содержащих 10–500 мг/л (рН 6), его проводят окислением поверхностных групп азотной кислотой, нагреванием в инертной атмосфере и обработкой аммиаком. Термообработанный уголь проявил лучшие емкостные, кинетические и десорбционные свойства.

Для адсорбции ионов кадмия из сточных вод уголь модифицировали полиэтиленмином при наложении переменного тока, что позволило в 4 раза увеличить емкость модифицированного АУ [38].

Новый магнитный биоадсорбент на основе магнетита для извлечения ионов свинца, мышьяка и кадмия получали иммобилизацией 1,4-бутансультона на поверхности активированного угля, в качестве сырья для которого использовали скорлупу фисташек [45].

Для удаления ионов тяжелых металлов – Ni^{2+} и Co^{2+} из жидкой фазы были использованы окисленные мезопористые угли, полученные твердым или мягким темплатным методами. Материалы были функционализированы 0,5 и 5 М растворами азотной кислоты при 70 и 100 °С [46].

Для усиления межфазного взаимодействия с летучими органическими соединениями поверхность АУ модифицировали осаждением наночастиц оксида металла (Mg, Zn, Cu и Zr) методом самосборки, индуцированной

испарением [47]. По сравнению с чистым АУ осаждение наночастиц оксида цинка увеличило адсорбционную емкость по ацетону и метанолу.

В Российском химико – технологическом университете имени Д.И. Менделеева разработаны способы получения активированных углей, в том числе модифицированных, из различных видов природного сырья Республики Мьянма [48–63]: скорлупы кокосового ореха [48, 49, 50] и ореха макадамии [51], отходов переработки риса [49, 52], отходов древесины железного дерева [53–55], оболочек семян манго [54, 56], отходов плодов тамаринда [57], ископаемых углей [64, 65].

В работе [66] в качестве модификатора использовали фторопласт.

Широкое развитие технологий и науки привело к масштабированию и снижению затрат на синтез углеродных нанотрубок (УНТ), графена и нановолокон, что расширило сферу их практического использования. Углеродные нанотрубки нашли применение в создании новых композитов на основе бетона, керамики и металлов. Функционализирование поверхностей нанотрубками позволило разработать защитные покрытия, твердые смазочные материалы, антибактериальные нанобумаги, каталитические системы и армированные волокна. Кроме того, УНТ стали ключевым компонентом в производстве гибких дисплеев, литий–ионных, солнечных и топливных элементов. Графен, в свою очередь, открыл возможности для проектирования композитов со сложной архитектурой, включая слоистые и пористые структуры [67–73].

Синтез углеродных нанотрубок преимущественно осуществляется следующими методами: дуговым разрядом, лазерной абляцией, а также различными способами испарения графита, включая воздействие электронного и ионного пучков и солнечную абляцию. Широко применяются также методы пиролиза углеводородов и каталитического разложения оксида углерода (II). Дополнительно нанотрубки синтезируют посредством термического разложения карбидов металлов, в пламенных средах, методом электролиза расплавленных солей и хлорирования карбидов [74].

За последние годы углеродные нанотрубки стали активно использоваться в качестве модификатора активированных углей. Например, в работе [75] покрытие активированных углей углеродными нанотрубками позволило повысить сорбционную емкость углей NWC и АГ-5.

Авторами [76] была разработана технология синтеза УНТ напрямую на поверхности активированного угля.

Для улучшения свойств углеродных нанотрубок их окисляют точно так же, как и активируют угли, это один самых распространенных методов модифицирования УНТ. В результате обработки различными реагентами поверхность углеродных нанотрубок очищается, и одновременно с этим на ней образуются различные кислородосодержащие группы, например, гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные.

Чаще всего на поверхности УНТ формируются карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы (рисунок 1) [77]:

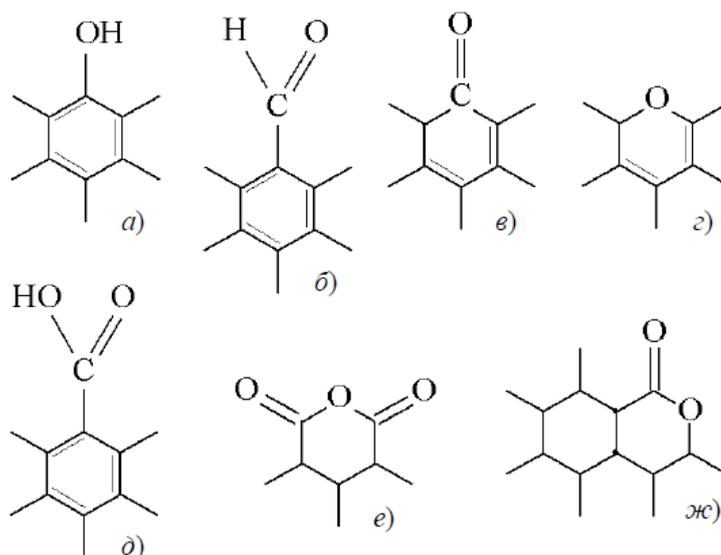


Рисунок 1 – Типы функциональных групп, формирующихся на поверхности УНТ:

а – гидроксильная, б – альдегидная, в – кетонная, г – эфирная,
д – карбоксильная, е – ангидридная, ж – лактонная [80]

В работе [78] авторы приходят к выводу, что при окислении многослойных УНТ азотной кислотой происходит открытие концов нанотрубок и появление кислородосодержащих групп, также это приводит к формированию полициклических соединений.

Согласно работе [79] (рисунок 2). во время модифицирования поверхности УНТ смесью азотной и серной кислот происходит образование серосодержащих функциональных групп по следующему механизму

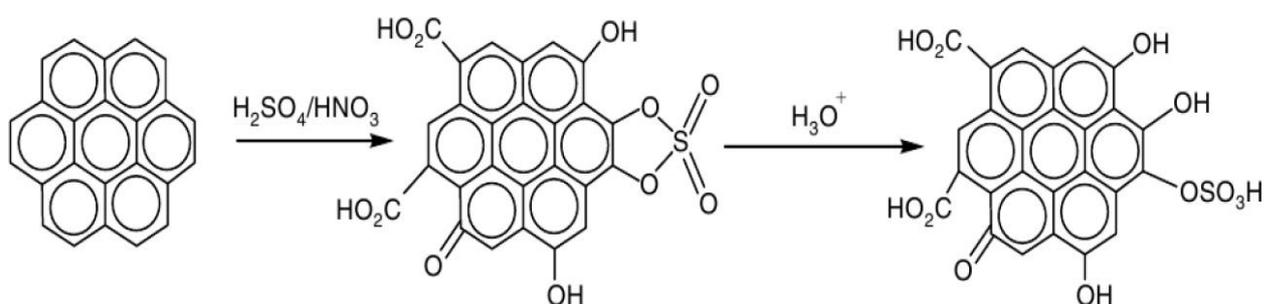


Рисунок 2 – Механизм образования серосодержащих функциональных групп

1.2 Гидрометаллургические методы извлечения рения

1.2.1 Экстракционные методы извлечения рения

В гидрометаллургии часто используется метод жидкостной экстракции, как селективное извлечение металлов из водных растворов. Конечным продуктом технологической цепи производства рения является перренат аммония, он может быть обработан водородом и преобразован в металлический рений [80].

К основным экстрагентам для извлечения рения относятся третичный амин, жирные спирты, этиловые эфиры и их смеси, а также трибутилфосфат.

Поскольку рений в основном содержится в молибденовых источниках, то для их отделения от молибдена в качестве экстрагентов применяют Д2ЭГФК и бис(2-этилгексил)фосфинат триоктилметиламмония, в роли разбавителей выступает керосин или бис(трифторметилсульфонил)имид 1-октил-3-метилимидазол [81]. Экстракция с помощью ТБФ основывается на

различных механизмах извлечения рения и молибдена. Экстракция молибдена максимальна при рН 1.2, в то время как степень извлечения рения падает с увеличением кислотности. Основываясь на этом факте, в работе [82] предложили способ разделения, когда молибден извлекают при рН 2, а рений экстрагируют с небольшим количеством молибдена при значении рН ~0.

Экстрагент ТБФ также применяется для извлечения рения из растворов мокрого пылегазоулавливания обжига молибденита [83, 84].

Из азотнокислых растворов рений успешно извлекают с помощью 2,2'-(имино)бис(N,N'-диоктилацетамида) [85].

Амидные экстрагенты типа А101 также используются для эффективного разделения рения и молибдена [86].

В щелочных средах отделение Re(VII) от Mo(VI) достигается при использовании синергетической смеси первичного амина и нейтрального эфира [87]. Альтернативным вариантом является комбинация трибутилфосфата и триоктиламина [88]. В солянокислых растворах экстракция Re(VII) может осуществляться с применением ТБФ и триоктилфосфиноксида (ТОФО) в сочетании с ТОА или хлоридом триоктилметиламмония (ТОМАС) [89]. Также высокой эффективностью обладает Суанех 923, разбавленный керосином [90]. Достаточно высокая степень разделения Re(VII) и Mo(VI) достигается при использовании смесей триалкиламина (N235) и ТБФ, растворенных в гептане [91]. Перренат-ионы успешно извлекаются из промышленных кислых растворов (например, полученных при выщелачивании медных концентратов) с помощью синергетической системы на основе триоктиламина (Alamine 336) и ТБФ [92].

В Российской Федерации дефицит собственного сырья вынуждает закупать третичные алкиламины за рубежом, что подчеркивает актуальность разработки альтернативных методов экстракции.

Эффективность вторичных алкиламинов для извлечения рения сопоставима с третичными. Перспективным представителем является

диизододециламин (ДИДА), характеризующийся двумя ключевыми преимуществами:

- отсутствием потребности в модификаторах при работе с керосином;
- себестоимостью синтеза в 2–3 раза ниже по сравнению с третичным амином (ТАА).

Исследования [93, 94] демонстрируют применение ДИДА для сепарации рения из кислых растворов, содержащих молибден и вольфрам, включая сравнительный анализ с триоктиламином и диоктиламином.

Для растворов (~260–280 мг/л Re, ~80–90 мг/л Mo) применяют органическую фазу, содержащую 10 об. % третичного амина (Аламин 304–1), 10 об. % изодеканола и 80 % анизола–150 [95].

Для извлечения рения из солянокислых сред изучены смеси на основе триизооктиламина (ТИОА) с 2–октанолом, 2–октанолом или фенетолом [96]. Альтернативой служат системы TritonX–100/N235/ИУК/н–гептан/NaCl, N263/ТБФ/н–гептан/NaCl и микроэмульсии с имидазолиевой ионной жидкостью [94, 97, 98, 99].

Из растворов переработки отходов жаропрочных никелевых суперсплавов наиболее распространена экстракция триалкиламином в смеси с керосином и модификатором (деканолом или 2–этилгексанолом) [100]. Экстракцию из сернокислого электролита (3,3 г/л Re) смесью ТАА : деканол : керосин = 20:15:65 (об.) проводили при соотношении фаз О:В = 1:2. После промывки водой и реэкстракции аммиаком концентрация рения в реэкстракте составила 17,2 г/л Re. Экстракция из объединенных растворов (0,70 г/л Re, Ni, Co, Al, W, Mo, Cr) смесью ТАА : 2–этилгексанол : керосин = 10:10:80 (об.) при О:В = 1:8, с последующей реэкстракцией 2,5 М аммиаком (О:В=4:1) обеспечили концентрацию рения 21 г/л. Последующее упаривание и охлаждение реэкстракта привело к кристаллизации перрената аммония. Анализ осадка методами РФА и РФЛА подтвердил его соответствие черновому

продукту высокого качества: 68,9 мас. % Re, примеси (Ni, Co, Al, W, Mo, Cr) $\leq 0,005$ мас. % [101].

1.2.2. Сорбционные методы извлечения рения

В сорбционной технологии извлечения рения широко распространено использование твердых сорбентов. Основными сорбентами являются анионообменные смолы, используются биосорбенты, хитозан и его производные, активированные угли [102].

В растворах рений находится со степенями окисления от -1 до $+7$, самые распространенные $+4$ и $+7$ [103].

Анионообменные смолы чаще всего синтезируют из дивинилбензола и стирола, они обладают большой селективностью к рению и высокой емкостью. Основные функциональные группы низкоосновных смол – амины, которые полно сорбируют перренат-ион из нейтральных и кислых сред. Примером такой смолы с вторичными аминогруппами может служить выпускаемый компанией Purolite слабоосновный анионит марки Puromet A170, помимо вторичных групп в нем содержатся еще и третичные группы [104].

Извлечение рения сопряжено со значительными трудностями, обусловленными его малой концентрацией в первичном сырье и взаимодействием с ионами других металлов, таких как молибден и вольфрам, в технологических растворах, получаемых из вторичных источников. Эти элементы присутствуют в водных средах в виде оксианионов – ReO_4^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , а также могут образовывать изо- или гетерополианионы, что затрудняет их разделение из-за схожих химических свойств. Ионообменные методы обладают преимуществами при выделении рения, особенно из вторичного сырья, благодаря возможности селективной сорбции его ионов [105, 106].

В ранних исследованиях применялись сильноосновные анионообменные смолы, которые отличались высокой селективностью к

рению, однако процесс десорбции был сложным, требовал дорогостоящих элюентов и усложнял получение чистого перрената аммония [107].

Современные технологии переработки рения основаны на использовании слабоосновных анионообменных смол. В таких процессах водный раствор аммиака выступает в качестве элюента, что позволяет получать перренат аммония высокой степени чистоты [107, 108, 109].

Ученые из Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН), работая совместно с коллегами из Кемеровского государственного университета (КГУ), создали слабоосновные анионообменные смолы с маркировкой АН–82–14Г и АН–105–14Г. Эти смолы, основанные на сополимере стирола и дивинилбензола, были разработаны для извлечения рения из солевых растворов [110].

Лан и его коллеги использовали сильноосновные анионообменные смолы для выделения рения из смешанных растворов молибдена и рения (Mo–Re) [111]. Применяют смолу на основе 4–амино–1,2,4–триазола (4–АТР) для отделения рения [112]. Небекер и Хиски использовали слабоосновную ионообменную смолу Purolite A170 для извлечения рения из растворов выщелачивания меди [113]. Успешно отделяют уран и рений, используя слабоосновную смолу АН–21 и сильноосновную смолу Ambersep A920U соответственно [114, 115]. Авторы работы [116] исследовали извлечение рения из нитратных, хлоридных и сульфатных сред с помощью гелевых слабоосновных смол IRA–67 и WP–1. Изучали извлечение рения из сульфатных растворов, содержащих молибден и мышьяк, с использованием макропористой смолы Purolite A170 и гелевой смолы A172 [117].

В работе [118] использовали метод синтеза с помощью микроволн для создания Re–селективных анионообменных смол, нацеленных на адсорбцию ионов перрената из кислых растворов, содержащих Re(VII), Mo(VI), V(V) и Cu(II).

Коммерчески доступная слабоосновная смола АМВ считается аналогом смолы МТА1701 компании Purolite [119].

Также в технологии используются высокоосновные анионообменники с содержанием функциональных групп четвертичных аминов. В работе [120] с использованием анионита АВ-17 была разработана методика экспресс определения рения в полевых условиях, чувствительность которой в 2-3 раза выше по сравнению со спектрофотометрическим методом анализа с тиоцианатом.

На основе апельсиновой кожуры [121] и химически модифицированной хурмы [122] были разработаны сорбенты для отделения молибдена из системы молибден-рений.

Хитозан и его производные представляют собой пример полимерных сорбентов. Для обеспечения доступности активных аминогрупп его иммобилизуют на поверхности пористых матриц. Перспективными носителями в этом отношении выступают хитозан-углеродные композиты, демонстрирующие улучшенные кинетические характеристики сорбции (время достижения равновесия, скорость) по сравнению с активными углями и анионитами. Наличие в этих композитах как нейтральных, так и протонированных аминогрупп способствует эффективной сорбции отрицательно заряженного перренат-иона (ReO_4^-), однако их эффективность уступает лигниновым анионитам [123].

Высокая селективность активированных углей к перренат-ионам, аналогично другим углеродным материалам [124], в сочетании со способностью функционировать в качестве ионообменников в кислых средах [125, 126], обусловили их широкое применение в сорбционных технологиях извлечения рения. Активированные угли используются в широком диапазоне кислотности раствора, от pH 2 до pH 12. Основным недостатком является высокая температура элюирования около 90–95 °С, с применением 2 н. растворов аммиака или 1–3 % карбоната калия [80, 103, 127].

В работе [128] использование активированных углей позволило разделить перренат-ионы со степенью извлечения 80 % и молибден со степенью извлечения 0,7 % при значении pH 8,2–10,6.

Проведены исследования сорбционного извлечения рения из технологических растворов с использованием гранулированных активных углей марки Duskan Chemical Corp. (Южная Корея). Объектом исследования служили промывные кислотные растворы ферромолибденового производства SeAH (г. Кванъян, Южная Корея), содержащие 155–240 мг/л Re и 38–73 мг/л Mo. Предварительную нейтрализацию растворов осуществляли гидроксидом кальция до достижения pH 6–8. Процесс десорбции проводили аммиачным реагентом при температуре $95 \pm 0,5$ °C в течение 4 ч. При массовой доле сорбента 300–400 г/л зафиксированы следующие показатели эффективности: извлечение рения составило 55–68 % при концентрации в элюате 3 г/л, молибдена – 48–51 % (0,8 г/л). Оптимизация процесса за счет снижения загрузки сорбента до 100 г/л позволила достичь увеличения степени извлечения до 91,5 % для рения и 80 % для молибдена, несмотря на снижение концентраций металлов в элюате до 1,2 г/л и 0,3 г/л соответственно. Дополнительные эксперименты с использованием щелочных растворов (1–3 М NaOH) не продемонстрировали значимого повышения эффективности десорбции по сравнению с аммиачным элюированием [129].

Несмотря на растущее использование активных углей в технологиях сорбционного концентрирования рения, ключевым технологическим ограничением остается низкая эффективность стадии десорбции. Как уже упоминалось выше, процесс десорбции рения с промышленного сорбента КАД–J требует применения растворов карбоната натрия при повышенных температурах (80–90 °C). Исследования подтверждают целесообразность интенсификации десорбции в автоклавных условиях за счет температурного фактора [130].

Модификация специализированного кокса, синтезированного из Шубаркольских угольных месторождений (Казахстан), позволила получить экспериментальный АУ, показавший эффективность при извлечении рения из конвертерных пылей медеплавильных предприятий. Анализ структуры этого

материала выявил наличие развитой системы переходных пор, определяющей его сорбционные свойства [131].

Сорбционное извлечение рения осуществляют с использованием широкого спектра активированных углей марок АГ, АГ-Н, АГ-3, АГ-5, АР-3, КАД, БАУ, СКТ, а также различные сульфоугли. Среди них максимальной эффективностью при работе с кислыми растворами (рН 2–6) характеризуется уголь марки АГ. Следует отметить, что в указанном диапазоне рН наряду с рением возможна сопутствующая сорбция молибдена. Значительное снижение емкости АУ наблюдается в присутствии окислителей (нитрат-, хлорат-ионов) и других примесей [132].

Высокопрочные сорбенты (АР-В, АР-Б, ИГИ Минуглепрома 04) демонстрируют селективность к рению в многокомпонентных солевых растворах. Избирательность углеродных сорбентов по отношению к рению коррелирует с концентрацией азотсодержащих гетероатомов в их структуре [133].

Дешевые в производстве АУ марок СН, НС, СУ, РС из отходов деревообработки и зернопереработки также проявляют способность к сорбции рения. Однако их ограниченная механическая прочность препятствует масштабированию технологий на промышленном уровне [134].

В исследовании [135] проведена оценка сорбционной емкости углей различного генезиса (природного, синтетического, минерального) по отношению к рению в многокомпонентных сернокисло-хлоридных растворах (концентрация SO_4^{2-} – 10 г/л, Cl^- – 1 г/л).

Исходя из литературных данных, активированные угли находят широкое применение в сорбционных процессах рения, но они обладают общими недостатками: низкой механической плотностью, низкой сорбционной емкостью и механической прочностью, повышенной температурой элюирования [136]. Чтобы избавиться от этих недостатков, активированные угли модифицируют.

Например, в работе [138] были использованы биочары – новые биокомпозиты, состоящие из сожженного в вакууме древесного угля, покрытого медью. Сорбционная емкость таких углей по рению после покрытия медью выросла в 3–12 раз.

В исследовании, описанном в работе [137], созданы модифицированные угольные сорбенты для извлечения рения. В качестве исходного материала использовали отходы переработки пшеничной промышленности, а также продукты сгорания бурого угля, полученные на тепловой электростанции. Для отходов пшеничной промышленности процесс подготовки сорбентов включал карбонизацию с последующей химической модификацией с использованием нитрата аммония. Были разработаны три типа углей марок АУ–3, АУ–5 и АУ–7, где числовое обозначение отражает процентное содержание селитры, применённой при модификации. Что касается продуктов сгорания угля, гидропульпу, взятую с ТЭЦ, высушивали до достижения постоянной массы, чтобы сформировать сорбент. Экспериментальные данные показали, что уголь АУ–7 демонстрирует практически полное извлечение рения в широком диапазоне кислотности (рН от 1 до 8). Уголь АУ–3 проявил наилучшую эффективность при значении рН 2, тогда как уголь АУ–5 оказался наиболее результативным в диапазоне рН от 5,5 до 8. Для анализа процесса сорбции были построены изотермы, которые хорошо описываются моделью Ленгмюра. Это указывает на то, что основным механизмом сорбции, вероятно, является анионный обмен, происходящий на поверхности сорбента. Кинетические исследования сорбции рения на золошлаковых сорбентах выявили высокую скорость процесса на начальном этапе, что свидетельствует о быстром связывании рения с активными центрами сорбента. Равновесное состояние в системе устанавливалось спустя 20 мин. после начала эксперимента.

Исследование применения углеродных нанотрубок (УНТ) и графенов в процессах сорбции были проведены для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как лантан (La), тербий (Tb) и лютеций (Lu) [139, 142], а также церий (Ce) [141] и самарий (Sm) [142]. Благодаря своим особым

характеристикам эти углеродные структуры широко используются в качестве электродов при электросорбции [143]. Кроме того, в подобных процессах применяются активированные угли, впервые внедренные в электросорбцию в США [144]. Окисленные графены также задействованы в сорбционных технологиях. Согласно исследованиям [145], уровень pH оказывает значительное влияние на способность этих материалов удерживать ионы РЗЭ. Например, для ионов Ce^{3+} максимальная сорбционная емкость достигла 200 мг/г, а для ионов La(III) – 270 мг/г при значениях pH в диапазоне 4,0–7,0 и температуре 303 К.

Создана мезопористая структура кремнезема КИТ–6, усовершенствованная с применением этаноламина, где в качестве источника кремния использовали Na_2SiO_3 . Характеристики материала исследовали методами инфракрасной спектроскопии с Фурье–преобразованием (FT–IR), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и теории функционала плотности (DFT). Установлено, что сочетание хелатных связей между шиффовым основанием ($-\text{C}=\text{N}-$) и ReO_4^- с электростатическими взаимодействиями обуславливает превосходные адсорбционные свойства. Максимальная емкость по рению достигла 111,41 мг/г. Помимо этого, усовершенствованная структура КИТ–6 проявила высокую регенеративную способность и избирательность к Re(VII) в присутствии конкурирующих ионов, таких как Cu(II) , Mn(II) , Fe(III) и Zn(II) , что увеличивает потенциал материала для извлечения рения из сточных вод промышленного происхождения [146].

С целью удаления ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и др.) из водных растворов в работе [76] применены модифицированные активные угли марок АГ–5 и NWC.

Модификация осуществлена методом газофазного химического осаждения (CVD) с нанесением углеродных нанотрубок. Структурный анализ выявил формирование однородного слоя УНТ диаметром 20–30 нм на поверхности углей без признаков аморфного углерода (рисунок 3).

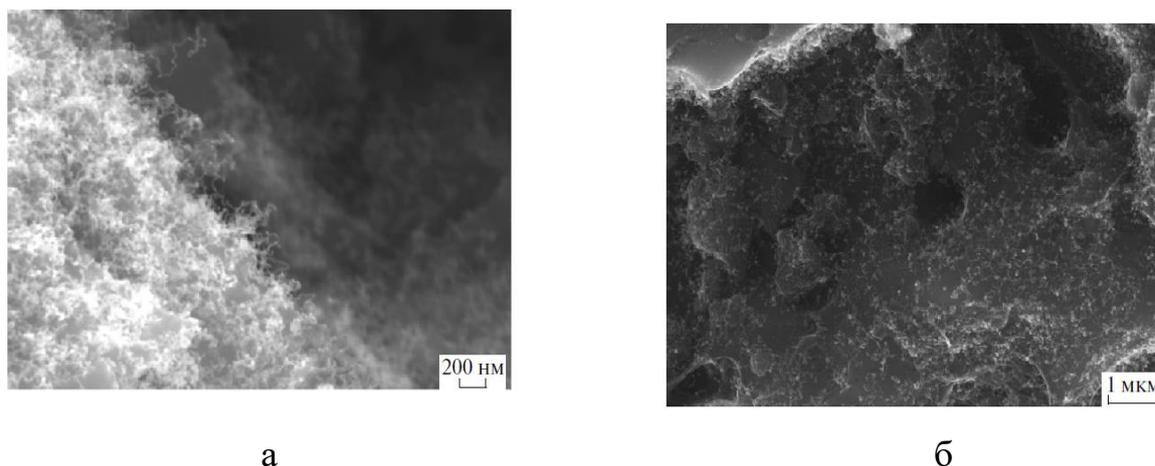


Рисунок 3 – СЭМ–изображение поверхности наномодифицированного образца АУ марки NWC–Н (а) и АГ–5–Н (б)

Исходный материал характеризовался следующими параметрами:

- удельная поверхность: 1150–1350 м²/г,
- ёмкость по метиленовому синему: 230–270 мг/г,
- насыпная плотность: 0,47–0,51 г/см³.

Сравнительная оценка сорбционной емкости стандартных и наномодифицированных образцов в отношении ионов Ni²⁺ и Co²⁺ продемонстрировала увеличение поглотительной способности на 10–30 % для модифицированных материалов.

В работе [147] активный уголь марки NWC был функционализирован углеродными нанотрубками в соответствии с методикой Буракова А.Е. [148].

Кинетические данные сорбции рения на модифицированном образце NWC–Z обработаны с применением четырех моделей: псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, Еловича и внутридиффузионной. Согласно данным корреляции [147], модель Еловича продемонстрировала наилучшее соответствие экспериментальным результатам (R^2 0,970). Высокий коэффициент детерминации свидетельствует о неоднородности энергетической поверхности наномодифицированного угля.

Альтернативные наноматериалы также исследованы для извлечения рения. В работе [147] изучены:

1. ПГХ–композит (оксид графена/полигидрохинон) и
2. ПАК–система (полиаминокумулен/УНТ).

Оба материала показали незначительную сорбционную активность в сернокислых средах. Методом РФА–анализа выявлено формирование плотной расширенной матрицы (рисунок 4).

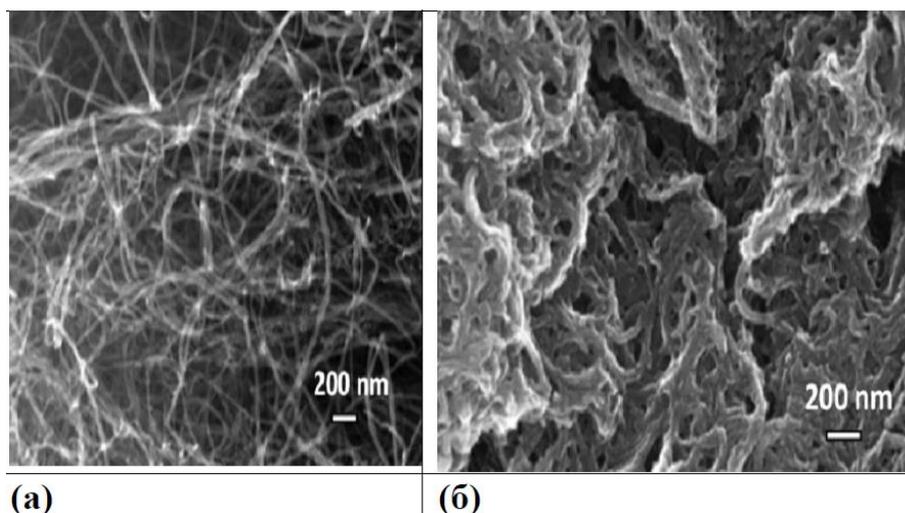


Рисунок 4 – Изображение структуры УНТ (а) и поверхности ПАНИ/УНТ (б)

Таким образом, ПАНИ/УНТ (полианилин/углеродные нанотрубки), напротив, обнаружил улучшенные структурные характеристики, превосходящей по морфологии чистые УНТ и производные композиты.

1.3 Гидрометаллургические методы извлечения индия

Индий – редкий элемент, содержание которого в земной коре составляет от $4 \cdot 10^{-4} \%$ до $5,6 \cdot 10^{-6} \%$. Основная доля мирового производства приходится на создание индий–оловянных оксидов, используемых в жидкокристаллических дисплеях. Другие сферы потребления индия включают в себя сплавы и припои, компаунды и электрические компоненты, полупроводники, небольшая часть идет на исследования [149, 150, 152]

Из-за близости ионного радиуса In^{3+} (0,092 нм) к ионным радиусам цветных металлов, таких как Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , индий способен

замещать их в кристаллической решетке, поэтому некоторая его часть в природе накапливается в сульфидных минералах этих элементов, но извлечение из них экономически невыгодно.

Основным первичным источником индия являются цинковые производства, где он находится в цинковых концентратах в форме изоморфной примеси в сфалерите [151, 153].

Мировая добыча индия в 2024 г. составила 987 т, лидером производства первичного индия из концентратов цинкового производства является Китай (~650 т) и Корея (~200 т). Япония является лидером по производству вторичного индия, где его извлекают из лома индий-оловянного оксида (ИТО) (~64–200 т). Стоимость индия в 2024 г. колебалась от 223 до 273 долларов США за килограмм [151].

Источником индия в России служат цинковые производства, например, медноколчеданные месторождения Урала (3,2 г/т) и полиметаллические месторождения Южной Сибири и Приморья (14,7 г/т индия).

Основным и единственным производителем цинка и индия является АО «Челябинский цинковый завод», где была усовершенствована экстракционная схема извлечения индия и разработана схема получения высокочистых его порошков [153]. Черновой индий производится в количестве 6–7 т, а аффинированный металл (особо чистый, 99,9999 %) порядка 300 кг/г [154, 155].

Переработка оксида индий-олова (Indium Tin Oxide, ИТО) из лома LCD и OLED экранов, нетрадиционного источника, нашла широкое применение в металлургии индия. Стандартный LCD экран может содержать до 0,7 г/см³ или же около 1400 г/т индия в форме ИТО [156].

Основной проблемой переработки таких отходов, является то, что не существует универсального метода переработки. Авторы работы [157] показывают, что восстановление индия и галлия из электронных отходов включает в себя многоэтапный процесс, включающий предварительную

обработку, выщелачивание, разделение и очистку. Использование гидрометаллургических методов, таких как экстракция, сорбция, осаждение и электролиз, требует тщательного анализа исходного сырья.

Нетрадиционным источником индия, как и рения, может стать парогазовая система вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курилы). Суммарный вынос индия из фумарол вулкана составляет около 16–90 кг/год [158].

Гидрометаллургическая технология извлечения индия – многостадийный и сложный процесс, так как индий не имеет специфических химических реакций, которые позволяют отделить его от сопутствующих элементов.

Основная технология извлечения индия из цинковых или медных руд включает в себя обжиг, выщелачивание и электролитическое рафинирование. После этого применяется экстракция для разделения и очистки индия. Такой способ нашел применение еще с 60–ых годов двадцатого века [159].

Известна экстракция индия из кислых хлоридных, сульфатных и нитратных растворов органическими реагентами различных классов. После экстракции индий подвергают электролизу с целью получения высокочистого металла [151].

Для экстракции из хлоридных растворов используются алифатические амины и соли четвертичных оснований.

Из сульфатных растворов индий (In^{3+}) извлекают, как правило, фосфорорганическими кислотами, широкое применение нашла ди-2-этилгексилфосфорная кислота. Основным недостатком этой технологии являются попадание органических веществ и хлорид-ионов со стадии экстракции в циркуляционные растворы цинкового производства, что затрудняет последующий электролиз цинка [160].

В работе [161] авторы исследовали влияние введения в органическую фазу экстрагента, содержащего Д2ЭГФК, алифатического спирта, в частности 2-этилгексанола. По полученным данным такая система помогает улучшить

реэкстракцию индия. Оптимальный реэкстрагент для этой системы – смесь серной кислоты с хлоридом натрия. Извлечение индия на стадии реэкстракции составило 99 %.

Применяются методы избирательного извлечения индия из солянокислой системы индий–олово алкилпирофосфорными или алкилфосфорными кислотами в инертном органическом разбавителе, в основном используют бензол или керосин. Обязательным условием является добавление маскирующего агента фтористого аммония, он позволяет удерживать олово в солянокислом растворе [162].

Для повышения степени извлечения индия из цинковых сульфатных растворов используют экстрагент Д2ЭГФК с введением изо–додецилфосфетановой кислоты, реэкстрагентом выступает серная кислота без хлорид–ионов [163].

Исследование [164] показало, что поли(2–этилгексил)фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК) обладает более высокой экстракционной способностью по сравнению с Д2ЭГФК в широком диапазоне кислотности. Это явление объясняется тем, что П2ЭГФНК не подвергается циклической димеризации, в отличие от Д2ЭГФК. При этом эффективность извлечения индия снижается с увеличением кислотности водной фазы.

В последние годы активно развивается процесс извлечения индия из устаревших жидкокристаллических экранов, в которых индий присутствует в виде прозрачного электрода ИТО, состоящего из 90 % In_2O_3 и 10 % SnO_2 . Процесс начинается с растворения ИТО в 1 М растворе H_2SO_4 , после чего проводится экстракция с использованием Д2ЭГФК. Завершающим этапом является селективная реэкстракция индия с применением 1,5 М HCl , что позволяет достичь 99 % извлечения индия [165].

Сорбционное извлечение индия недостаточно распространено ввиду того, что технологические растворы индиевого производства имеют сложный солевой состав, а существующие иониты не обеспечивают полноту

селективного извлечения индия. Важно учитывать влияние мешающих ионов [170–169].

При использовании катионообменных смол для разделения галлия и индия их разделение достигается только во время элюирования [166, 167].

В работе [170] индий вместе с железом извлекают с помощью слабокислотного катионита Purolite S955. Показано, что с повышением температуры степень извлечения обоих элементов возрастает, а скорость установления равновесия уменьшается.

Исследования показали, что индий активно поглощается монтмориллонитом, модифицированным реагентом Metosol (Д2ЭГФК). Процесс извлечения основан на формировании хелатных комплексов индия с ионогенными группами Д2ЭГФК. Сорбцию осуществляли из сложного раствора, включающего ионы цинка и железа (II), которые не препятствовали практически полному удалению индия из водной среды [171].

Для разделения индия и галлия сорбционным способом был предложен протонированный шабазит, обладающий значительной удельной поверхностью. Эти элементы конкурируют в процессе сорбции, однако селективность шабазита определяется их различным поведением в растворах с рН ниже 3,5, где галлий преимущественно находится в форме $Ga(OH)^{2+}$, а индий – в виде In^{3+} [172].

В работе [173] выявлены закономерности сорбции катионов индия и германия на природном цеолите месторождения Шанканай. В системе, которая одновременно содержит катионы In^{3+} и Ga^{3+} в равных концентрациях, сорбция катионов In^{3+} зависит от количества цеолита и температуры, а катионов Ga^{3+} – от температуры и времени.

Исследовали селективное выделение галлия и индия из отработавших фотоэлектрических модулей с помощью мезопористого активированного угля из скорлупы кокосового ореха, содержащего экстрагент P507. По полученным результатам модифицированный композит сохранил и увеличил степень

извлечения индия и галлия в присутствии ионов Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Mg^{2+} [174].

Из отходов производства фосфорной кислоты индий можно извлечь с использованием природного цеолита. На первом этапе сорбцией удаляются катионы меньшего размера (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{2+}), что приводит к обогащению раствора серебром и индием. Эксперименты показали, что в течение первых 10–15 мин. катионы Ag^+ практически не сорбируются, тогда как катионы In^{3+} в этот период эффективно поглощаются природным цеолитом [175].

Согласно данным [176], гексоцианоферрат (II) железа обладает высокой способностью к сорбции индия, обеспечивая извлечение до 90 % индия из раствора. Однако его эффективность заметно снижается при наличии катионов серебра.

Многолетние исследования сорбции индия различными ионитами выявили, что слабокислотный катионит Levatit TP272 способен эффективно извлекать индий из многокомпонентных смесей, отделяя его от железа благодаря более высокой скорости сорбции [177]. В условиях повышенной кислотности среды максимальную сорбционную активность по отношению к индию продемонстрировали амфолит Purolite S957 и катионит Axion NP1 [178]. Кроме того, установлено, что ионит Purolite S955 подходит для селективного извлечения индия из кислых растворов, полученных при выщелачивании цинковых концентратов, причем процесс сорбции на нем протекает быстрее, а степень сорбции достигает 90–99 % [179].

В исследованиях [180, 181] изучалось влияние различных функциональных групп на способность фосфорсодержащих катионитов к комплексообразованию с катионами индия. Алкильные и алкоксильные заместители оказывают слабое воздействие на сорбцию индия, тогда как их гидроксильные аналоги (например, $-\text{CH}_2\text{OH}$) улучшают гидратацию и доступность активных центров. Амино- и фосфониевые группы значительно

усиливают сорбцию благодаря электронодонорным свойствам и увеличению кислотности фосфорильного центра.

Среди наиболее эффективных катионитов для сорбции In^{3+} выделены: фосфоновые и фосфиновые катиониты, обеспечивающие высокую стабильность хелатных комплексов за счет фосфорильного кислорода; аминфосфоновые амфолиты, отличающиеся рекордной сорбционной емкостью благодаря сочетанию кислотных и основных центров; дифосфоновые катиониты, демонстрирующие повышенную емкость за счет формирования мультидентатных комплексов.

Одним из перспективных подходов к извлечению индия из растворов является биосорбция. Этот метод основан на способности микроскопических водорослей, таких как *Chlorella Sorokiniana*, *Chlorella Vulgaris* и *Scenedesmus* sp., поглощать металлы благодаря функциональным группам клеточной стенки. После сорбции биомассу сжигают для выделения индия, при этом эффективность извлечения достигает 70 % [182].

Пена из полиуретана на основе полиэфира показывает высокую эффективность при извлечении индия из йодидных растворов. В процессе хемосорбции образуется тетраiodоиндат (MInI_4 , где $\text{M} = \text{H}_3\text{O}^+$ или K^+), причем реакция носит экзотермический характер [183].

Исследована возможность сорбции индия на многослойных углеродных нанотрубках в щелочных средах [184]. Полученные данные показывают, что лучшая температура процесса – 60 °С. При этом оптимальное значение pH составляет 10.

Кинетические данные описываются по модели псевдо–первого порядка, а механизм сорбции индия контролируется пленочной диффузией.

1.4. Заключение к литературному обзору

Рений и индий – стратегические материалы, запасы которых закончатся на Земле в числе первых.

Особое внимание к этим элементам обусловлено их уникальными физико-химическими характеристиками.

В настоящее время в России наблюдается критически низкий уровень минерально-сырьевой базы рения. К одному из крупнейших потенциальных источников рения, а также других ценных металлов, в том числе индия, относятся фумарольные газы вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская обл.), расположенного в труднодоступном регионе.

Для комплексной переработки отходов индия замена экстракции на менее пожароопасный процесс – сорбцию может представлять практический интерес.

Низкое содержание этих элементов в земной коре (0,7–1 ppb для Re, 50–200 ppb для In) требует разработки технологий извлечения, как из традиционных, так и альтернативных источников сырья, включающих операции, основанные на гидрометаллургических процессах переработки разбавленных растворов.

Экономическая целесообразность сорбции, одного из них, диктует необходимость применения доступных материалов.

Традиционные сорбенты, несмотря на высокую селективность, часто характеризуются ограниченной ёмкостью, замедленной кинетикой и неудовлетворительными физическими свойствами.

Более дешевые активированные угли, используемые для извлечения рения, имеют низкую механическую прочность, десорбция с них протекает при повышенных температурах.

Для индия же, ввиду сложного состава растворов, применимость активированных углей существенно ограничена.

Анализ современных исследований в области создания новых углеродных материалов свидетельствует о перспективности модификации активированных углей, углеродными наноструктурами (нанотрубками, фуллеренами). При этом литературные данные по применению УНТ-модифицированных АУ для сорбции рения ограничены, для индия – отсутствуют. Этот факт определяет актуальность фундаментального изучения равновесных сорбционных характеристик и кинетических параметров таких композитов в отношении этих элементов.

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

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Получение углеродных композитов на основе активированных углей и углеродных нанотрубок с их различным содержанием. Выбор нанокомпозитов для сорбции рения и индия.
2. Изучение сорбции рения и индия из водных растворов углеродными композитами с получением их равновесных и кинетических характеристик по рению.
3. Математическая обработка равновесных и кинетических характеристик сорбции рения и индия.
4. Определение условий совместной сорбции рения и индия и изучение возможности их разделения.
5. Апробация выбранных наномодифицированных углеродных композитов при сорбции рения и индия из растворов вулканической деятельности и выщелачивания концентрата конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый.
6. Апробация сорбционного извлечения индия из отходов жидкокристаллических дисплеев.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ¹

2.1. Вещества, использованные в работе

2.1.1. Химические вещества

1. Перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-0
2. Хлорид олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ двухводный марки «ч.д.а.»
3. Роданид аммония NH_4SCN марки «ч.д.а.»
4. Хлорид железа (III) шестиводный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч»
5. Соляная кислота HCl марки «о.с.ч»
6. Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ марки «ч.д.а.»
7. 4-(2-пиридилазо)-резорцин марки «ч.»
8. Сульфат индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ марки «ч.д.а.»
9. Перекись водорода H_2O_2 , ГОСТ 177-88
10. Метиловый спирт CH_3OH марки «ч»
11. Ледяная уксусная кислота CH_3COOH марки «ч.д.а.»

2.1.2. Характеристики сорбентов

В работе были использованы:

– активированные угли марок ВСК, ДАС (ОАО «ЭНПО «Неорганика»), БАУ (ООО «Сорбис Групп») и Татсорб (ООО «НПО ПЗС «Татсорб»), их характеристики представлены в таблице 1.

– углеродные нанотрубки марок Глобал СО (ООО «Глобал СО») и Таунит (ООО «НаноТехЦентр»), их характеристики представлены в таблице 2.

¹Методическая часть и химические вещества, используемые в работе стандартны для научной группы Трошкиной И.Д. и отражена в следующих работах: Шилиев А.В. Сорбция рения наноструктурированными анионитами из сернокислых и сернокисло-фульватных урансодержащих растворов: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2013. 127 с.; Вей Мое Аунг. Сорбция рения и скандия из сернокислых растворов активированными углями и углеродными нанокомпозитами: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2020. 144 с.; Вацура Ф.Я. Сорбционное извлечение рения и урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания полиметаллического сырья: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2022. 146 с.; Тарганов И.Е. Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов: дис. канд. техн. наук. Москва, 2024. 160 с. [185–188].

Таблица 1 – Характеристики активированных углей

Сырье и показатели	Марка АУ			
	ВСК	Татсорб	NWC	ПФТ
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха			Отходы реакто– пластов
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
Адсорбционная способность по йоду, мг/г	1150	1120	1100	1100

Таблица 2 – Характеристики углеродных нанотрубок

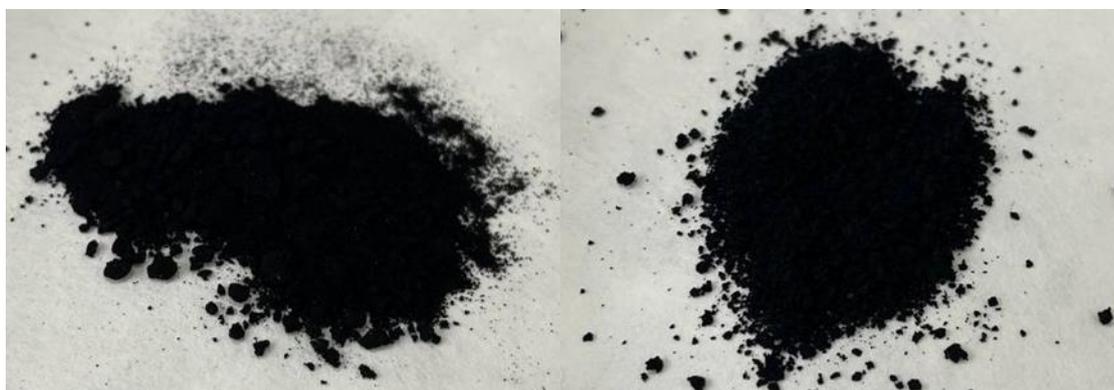
Характеристики	Таунит	Таунит–М	УНТ («Глобал СО»)
Диаметр, нм	20–50	10–30	15–45
Длина, мкм	≥2	≥2	До 20
Удельная поверхность, м ² /г	≥90	≥270	150–500
Насыпная плотность, г/см ³	0,3–0,6	0,025–0,06	0,2–0,4

Характеристики наномодифицированных углеродных композитов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики наномодифицированных углеродных композитов

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	1012	1140

Внешний вид углеродных нанотрубок марок Таунит и Глобал СО, а также наномодифицированных композитов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ отражают рисунки 5 и 6, соответственно.



Глобал СО

Таунит

Рисунок 5 – Внешний вид углеродных нанотрубок марок Глобал СО и Таунит



ВСК-УНТ

Татсорб-УНТ

Рисунок 6 – Внешний вид наномодифицированных композитов
ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ

Согласно СЭМ-изображений (рисунки 7 и 8), углеродный наномодифицированный композит покрыт длинными спутанными пучками углеродных нанотрубок.

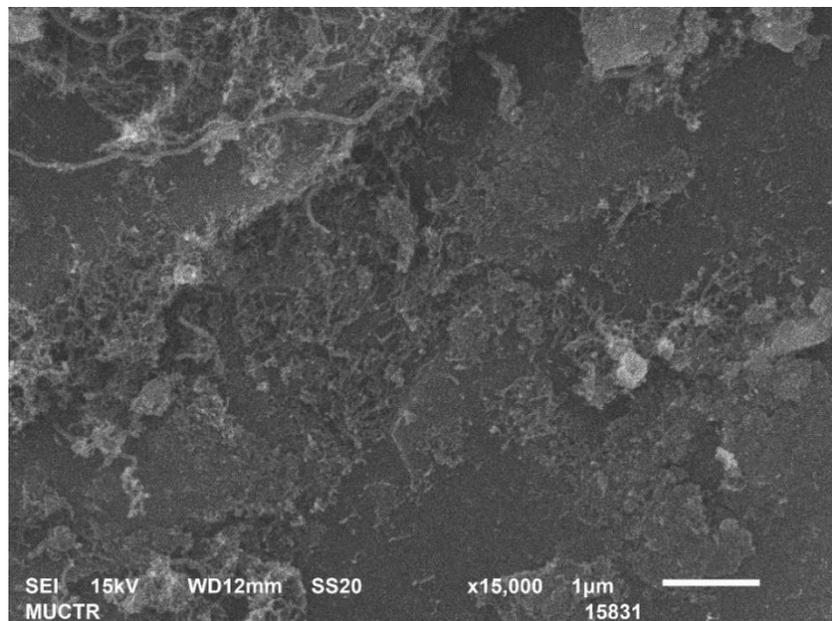


Рисунок 7 – СЭМ-изображение поверхности углеродного композита
при увеличении 15000 раз

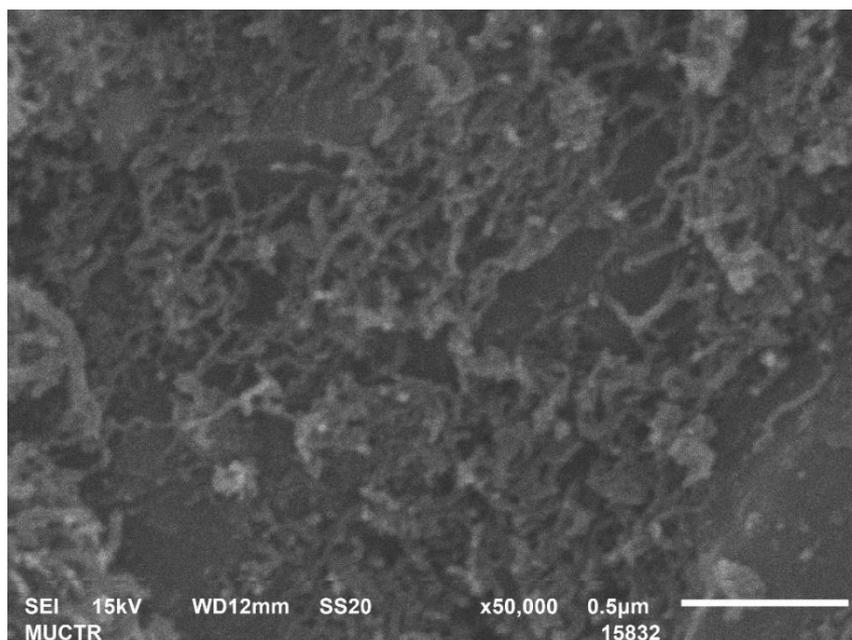


Рисунок 8 – СЭМ-изображение поверхности углеродного композита при увеличении 50000 раз

2.2. Методики анализов и экспериментов

2.2.1. Методика определения рения в водных растворах фотоколориметрическим методом

Для количественного определения содержания рения в растворах с низкой его концентрацией применяют фотометрический метод анализа [189].

В мерную колбу, вместимостью 25 мл, добавляют по 10 мл 4 М HCl (раствор кислоты должен быть бесцветным), после чего из анализируемого ренийсодержащего раствора отбирают аликвоту, содержащую от 5 до 25 мкг Re и переносят в колбу. К полученному раствору добавляют 1 мл раствора Fe (III), который готовят растворением 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл H_2O , и 2 мл NH_4SCN (20 % раствор), а также 1 мл 35 % раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (его приготовление: в мерную колбу на 100 мл отбирают 50 мл концентрированной HCl, добавляют 35 г соли и доводят до метки дистиллированной водой. Нагревают до 60 °С и перемешивают до полного растворения соли).

Объемы растворов доводят до метки водой и через 30 мин. измеряют их оптические плотности на ФЭК ($\lambda = 430$ нм) в кювете длиной 50 мм. В качестве раствора сравнения используют нулевой раствор, приготовленный по той же методике. Содержание Re определяют по калибровочному графику, построенному стандартным методом.

2.2.2. Методика определения индия в водных растворах фотоколориметрическим методом

Для количественного определения содержания индия в растворах с низкой его концентрацией применяют фотометрический метод анализа [189].

В ряд мерных колб вместимостью 25 мл вводят от 1 до 5 мл стандартного раствора индия с интервалом в 1 мл. Добавляют 5 мл раствора 4-(2-пиридилазо)-резорцина и 10 мл ацетатного буферного раствора (рН 3).

Объемы растворов доводят до метки и через 20 мин. измеряют их оптические плотности на ФЭК ($\lambda = 510$ нм) в кювете с длиной 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все реактивы. Содержание In определяют по калибровочному графику, построенному стандартным методом.

2.2.3. Методика проведения сорбции элементов в статических условиях

Перед началом сорбции сорбент контактируют в течение 30 мин. с раствором, имеющим такое же значение рН, как у исходного раствора на сорбцию (рН в сторону низких значений довели раствором концентрированной серной кислоты, а в сторону больших – раствором гидроксида натрия). Затем сорбент контактируют с раствором, содержащим рений в определенной концентрации, при выбранном соотношении фаз сорбента к раствору на аппарате для встряхивания марки ЛАБ-ПУ-01 (120 качаний в 1 мин.) в течение 6–8 ч. Значение рН раствора определяли с помощью рН-метра

«Seven Easy pH» фирмы «Mettler Toledo». После контакта проводили разделение фаз и фильтрацию жидкой фазы через фильтр «белая лента», затем анализировали раствор на содержание рения и индия методами, описанными в разделах 2.2.1 и 2.2.2.

В случае проведения циклических исследований сорбент после фильтрования промывали дистиллированной водой и заливали его новой порцией раствора. Число контактов сорбента с раствором определяли в каждом случае. Во всех случаях использовали свежеприготовленные растворы. Сорбцию проводили, как правило, при комнатной температуре.

По уравнению материального баланса с учетом данных по концентрациям металлов в исходном растворе и растворе после сорбции рассчитывали содержание его в сорбенте. Сорбционную емкость сорбента по металлу рассчитывали по уравнению:

$$CE = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V/m, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация металла в растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л; V – объем раствора на сорбцию, мл; m – масса сорбента, г.

Коэффициент распределения элемента в ионите K_d (мл/г) рассчитывали, как отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе, по уравнению:

$$K_d = (CE_{\text{равн}} / C_{\text{равн}}) \cdot 1000, \quad (2)$$

где $CE_{\text{равн}}$ – равновесная сорбционная емкость, мг/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л.

2.2.4. Методика проведения десорбции элементов в статических условиях

Десорбцию элементов проводили при соотношении фаз насыщенного сорбента к элюенту, равному = 1:100 (0,1 г сорбента : 10 мл раствора) на аппарате для встряхивания марки ЛАБ–ПУ–01 (120 качаний в 1 мин.) в течение 6–8 ч. Раствор после десорбции анализировали на содержание элементов по методикам (разделы 2.2.1 и 2.2.2)

Степень десорбции металла (β , %) рассчитывали по уравнению:

$$\beta = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{C_{Еисх} \cdot m} \cdot 100, \quad (3)$$

где $C_{эл}$ – концентрация элемента в элюате, мг/л; $V_{эл}$ – объем элюента, л; $C_{Еисх}$ – исходная емкость сорбента, мг/г; m – навеска сорбента, насыщенного элементом, г.

2.2.5. Методика проведения экспериментов по получению изотермы сорбции элементов

Изотермы сорбции элементов снимали методом переменных объемов.

Для эксперимента были отобраны 5 проб каждого сорбента навеской 0,1 г и поставлены на сорбцию согласно методике, описанной в разделе 2.2.3, но при разных соотношениях сорбент : раствор (1 : 500; 1 : 1000; 1:1500; 1 : 2000; 1 : 2500). Для снятия изотерм сорбции требуется приготовить растворы состава с концентрацией элемента 20 мг/л и кислотностью, соответствующей рН 2.

2.2.6. Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции элементов

Кинетику сорбции элементов изучали методом ограниченного объема раствора. Для этого должны быть приготовлены растворы с концентрацией элемента (Re или In) 20 мг/л и кислотностью, соответствующей рН 2. Контактное взаимодействие фаз проводят при соотношении фаз (Т:Ж), равном 1:500

(0,1 г сорбента : 50 мл раствора) на аппарате для встряхивания марки ЛАБ–ПУ–01 (120 качаний в 1 мин.). Через определенные промежутки времени (15, 30, 60, 90, 120, 180 мин.) отбирают пробу раствора и проводят ее анализ по методикам, описанным в разделах 2.2.1 и 2.2.2.

2.2.7. Методика изучения динамики сорбции элементов из модельных растворов

Динамику сорбции элементов изучали в стеклянных колонках. Подачу раствора сверху вниз осуществляли с помощью перистальтического насоса Stenner (модель 45МНР10) (США), регулируя скорость его пропускания. Для отбора проб использовали универсальный коллектор фракций Eldex R (U–200) (США). В отобранных фракциях раствора проводили анализ на содержание элементов (разделы 2.2.1, 2.2.2).

2.2.8. Методика проведения циклических испытаний сорбции и десорбции

Для проведения циклических испытаний использовали массу углеродного композита с концентрацией УНТ 0,2 % 0,1 г. Сорбционный этап моделировали путем контакта с водным раствором, подкисленным до рН 2, что соответствует кислотным условиям технологического цикла сорбции рения и индия. Соотношение фаз сорбент : раствор составляло 1:500 (г : мл). Для имитации десорбции в качестве элюента применяли водный раствор аммиака с концентрацией 8 %. Десорбцию проводили при соотношении фаз сорбент : раствор, равном 1: 100 (г : мл).

2.2.9. Методика проведения модификации активированного угля

Для модифицирования активированного угля и получения углеродного композита к навеске угля приливали суспензию УНТ, которую получали обработкой выбранной массы УНТ в воде ультразвуком на протяжении одного

часа. Далее колбу с АУ и суспензией УНТ помещали на аппарат для встряхивания марки ЛАБ–ПУ–01 и перемешивали при нагреве на протяжении двух часов, затем оставляли еще на один час без перемешивания.

2.3. Обработка экспериментальных данных

2.3.1. Математическая обработка изотермы сорбции

Уравнение *Генри* представляет собой наиболее простую модель изотермы адсорбции. Оно справедливо при незначительном покрытии поверхности сорбента. Математически уравнение выражается как (4):

$$CE = K_{\Gamma} \cdot C, \quad (4)$$

где CE – сорбционная емкость, мг/г; C – равновесная концентрация сорбтива, мг/л; K_{Γ} – константа адсорбционного равновесия в модели Генри, л/г.

Модель *Ленгмюра* предполагает образование мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента и наличие на ней адсорбционных центров. Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет вид (5) [190]:

$$\frac{C}{CE} = C \frac{1}{CE_{\infty}} + \frac{1}{CE_{\infty}K}, \quad (5)$$

где C – концентрация элемента, мг/л; K – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, л/мг; CE – адсорбционная емкость, мг/г, CE_{∞} – емкость монослоя, мг/г.

Модель *Фрейндлиха*, в которой предполагается энергетическая гетерогенность поверхности сорбента и экспоненциальное распределение поверхностных центров адсорбции по величине их свободной поверхностной энергии. Линеаризованное уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\log CE = \frac{1}{n} \log C + \log K, \quad (6)$$

где CE – сорбционная емкость мг/г; C – равновесная концентрация элемента в растворе мг/л; K – константа равновесия в модели Фрейндлиха, л/г; n – константа, характеризующая интенсивность взаимодействия сорбат–сорбент.

2.3.2. Математическая обработка кинетики сорбции

Кинетические данные сорбции рения и индия были обработаны по следующим кинетическим моделям:

Модель Лагергрена интерпретирует адсорбцию как процесс, кинетически аналогичный химической реакции первого порядка, где скорость определяется доступностью активных центров на поверхности сорбента. В ходе процесса наблюдается экспоненциальное снижение концентрации свободных адсорбционных участков.

Линеаризованная форма уравнения модели представлена следующим выражением [191]:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \tau, \quad (7)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_t – сорбционная емкость в момент времени τ ; k_1 – константа скорости псевдо–первого порядка; τ – время.

Модель адекватна для начальных стадий сорбции, когда процесс лимитируется доступностью активных центров, а не диффузией [191].

В отличие от подхода Лагергрена, *модель Хо* предполагает, что лимитирующей стадией является химическое взаимодействие между сорбатом и адсорбционными центрами в стехиометрическом соотношении 1:1 [192], также учитывается возможность образования химических связей между сорбтивом и сорбентом. Уравнение модели Хо в линейной форме имеет вид:

$$\frac{T}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau, \quad (8)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_t – сорбционная емкость в момент времени τ ; k_2 – константа скорости псевдо-второго порядка; τ – время.

Модель *внутренней диффузии (Вебера–Морриса)* используется для процессов, контролируемых диффузией сорбата в порах сорбента. Для описания применяют уравнение 9 [193]:

$$Q_t = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + C, \quad (9)$$

где k_{ID} – константа скорости внутренней диффузии; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя. Ненулевое значение C свидетельствует о наличии дополнительного сопротивления в пограничном слое [193].

Модель Еловича или Зельдовича–Чена–Клейтона учитывает обратимость процесса сорбции–десорбции и экспоненциальное уменьшение скорости адсорбции по мере заполнения поверхности. Линеаризованное уравнение записывается как [194, 195]:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\tau), \quad (10)$$

где α – максимальная скорость адсорбции, при полностью свободной поверхности сорбента от сорбтива; β – константа десорбции, не зависящая от степени заполнения поверхности сорбента сорбтивом, рассматривается в качестве постоянной величины. Модель Еловича эффективна для анализа кинетики на модифицированных сорбентах с неоднородной поверхностью [194, 195].

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

3.1. Экономическое обоснование выбора компонентов композита при модифицировании активированных углей

Модифицирование активированных углей (АУ) углеродными нанотрубками (УНТ) с целью улучшения их сорбционных, десорбционных, физических характеристик требует не только экспериментального обоснования эффективности применяемых методов, но и детального экономического анализа. В связи с этим актуальна оценка экономической эффективности процесса модификации, включающая сравнительный анализ используемого исходного сырья и себестоимости получаемых сорбентов.

В качестве исходного сырья были выбраны 6 марок активированных углей: березовый уголь БАУ, уголь ПФТ, уголь ВСК–400, полученный из скорлупы кокосового ореха, которые были предоставлены компанией АО «НПО «Неорганика» и активированные угли Татсорб и NWC, также из скорлупы кокосового ореха, которые были приобретены напрямую у поставщиков.

Представленные в таблице 4 данные отражают экономические аспекты модификации активированных углей углеродными нанотрубками с учетом вариативности материальных затрат. Для сравнения выбрано соотношение масс активного угля и углеродных нанотрубок при модификации – 1:2 (г : мг).

Углеродные одностенные или многостенные нанотрубки марки Таунит характеризуются высокой стоимостью производства, что ограничивает их применение в качестве модификатора для функционализации углеродных композитов.

Компания OCSiAl, которая являлась ключевым поставщиком одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) покинула Российский рынок.

Углеродные одностенные нанотрубки компании «Глобал СО», после завершения технологической оптимизации и уточнения рыночной цены, могут занять нишу экономически эффективного модификатора активных углей.

Таблица 4 – Сравнительный анализ себестоимости углеродного композита

Марка угля	Цена угля, руб/кг	Марка УНТ	Цена УНТ, руб/г	Стоимость 2 г УНТ, руб	Итоговая стоимость, руб/кг
1	2	3	4	5	6
БАУ	150	Таунит	1250	2500	2650
		Tuball	483	966	1116
		Деалтом	60	120	270
		OCSiAl	168	336	486
		Глобал СО	по запросу		
NWC	465	Таунит	1250	2500	2965
		Tuball	483	966	1431
		Деалтом	60	120	585
		OCSiAl	168	336	801
		Глобал СО	по запросу		
ПФТ	170	Таунит	1250	2500	2650
		Tuball	483	966	1116
		Деалтом	60	120	270
		OCSiAl	168	336	486
		Глобал СО	по запросу		
ВСК-400	1440 (по запросу)	Таунит	1250	2500	3940
		Tuball	483	966	2406
		Деалтом	60	120	1560
		OCSiAl	168	336	1776
		Глобал СО	по запросу		

Продолжение таблицы 4.

1	2	3	4	5	6
Татсорб	230	Таунит	1250	2500	2730
		Tuball	483	966	1196
		Деалтом	60	120	350
		OCSiAl	168	336	566
		Глобал СО	по запросу		

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки Деалтом, несмотря на их низкую цену и характеристики, демонстрируют ограниченное применение в модификации композитов из-за агломерации, вызванной повышенной жесткостью структуры и силами ван-дер-вальсового взаимодействия между слоями, что затрудняет их равномерное диспергирование и создание устойчивых суспензий. Это же относится и к МУНТ марки Таунит.

3.2. Влияние происхождения активированного угля для модифицирования на сорбцию рения и индия

Предварительно была изучена сорбция и десорбция рения активированными углями различного происхождения.

Сорбцию осуществляли в статических условиях из раствора следующего состава: Re, In, 20 мг/л; рН 2 по методике 2.2.3. Десорбцию также проводили в статических условиях раствором NH_4OH с концентрацией 8 % по методике 2.2.4. Данные по степени сорбции рения и его десорбции представлены в таблице 5.

По данным таблицы 5 видно, что все выбранные активированные угли извлекают рений при комнатной температуре из растворов достаточно полно. Десорбция же рения при комнатной температуре практически не протекает. Для обеспечения полноты процесса требуется повышение температуры до 70–90 °С [80], а также многократное контактирование.

Таблица 5 – Степень сорбции рения активированными углями и его десорбции

Марка угля	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %
NWC	69,2	6,7
ВСК	88,1	5,6
БАУ	89,4	9,2
ПФТ	88,6	8,2
Татсорб	90,4	1,3

Для сорбции индия были выбраны активированные угли двух марок, а именно Татсорб и ВСК. Сорбцию осуществляли в статических условиях из раствора следующего состава In , 20 мл/г; pH 2 по методике 2.2.3.

Десорбцию также проводили в статических условиях раствором HCl по методике 2.2.4.

Данные по степени сорбции индия и его десорбции представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Степень сорбции индия активированными углями и его десорбции

Уголь	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %
Татсорб	11,3	64,3
ВСК-400	9,5	44,5

Из данных таблицы 6 видно, что степень сорбции индия выбранными активированными углями не превышает 11,3 %.

Сорбция рения и индия углеродными нанотрубками

Предварительно была изучена и возможность сорбции рения углеродными нанотрубками в статических условиях из раствора состава: Re , 20 мл/г; SO_4^{2-} , 10 г/л; pH 2, при соотношении фаз углеродные нанотрубки : раствор, равном 1 : 5000 (г : мл).

Установлено, что одностенные углеродные нанотрубки марок Таунит и Глобал СО демонстрируют крайне низкую эффективность адсорбции рения при таком значении рН, не превышающую 1,5 %, что может быть связано с недостаточной плотностью поверхностных функциональных групп, обладающих специфичностью к анионным формам ReO_4^- в присутствии конкурирующих SO_4^{2-} , или ограниченной доступностью активных центров для сорбции в этих условиях.

Многостенные УНТ марки Таунит также показали низкую степень извлечения рения, не превышающую 1 %, из раствора такого же состава.

Возможность сорбции индия углеродными нанотрубками изучали в статических условиях из раствора состава: In , 20 мл/г; SO_4^{2-} , 10 г/л; рН 2, при соотношении фаз углеродные нанотрубки : раствор, равном 1 : 5000 (г : мл).

Установлено, что одностенные углеродные нанотрубки демонстрируют высокую эффективность извлечения индия, по результатам экспериментов степень извлечения индия на ОУНТ Таунит и Глобал СО составила 44 и 77 %, степень десорбции солянокислым раствором – 88 и 79 % соответственно.

Степень сорбции индия МУНТ марки Таунит составила 35 %. Невысокое значение ее объясняется осложненной сорбцией из-за их агрегации, а также ограниченной доступностью внутренних стенок, на которых расположены карбоксильные и гидроксильные группы.

Для модифицирования активированных углей в лабораторных условиях использовали углеродные нанотрубки в соотношении 500:1 (г:г). Предварительно УНТ помещали в пластиковые колбы объемом 50 мл, добавляли воду при соотношении 50 : 1 (мл : г) и обрабатывали ультразвуком на протяжении 1 ч в ультразвуковой ванночке (JIYAOOWR, Китай) для их диспергирования и создания суспензии.

Суспензии, полученные на основе ОУНТ марок Таунит и Глобал, показали устойчивость во времени и высокую степень диспергирования, внешний вид суспензий ОУНТ отражен на рисунке 9.

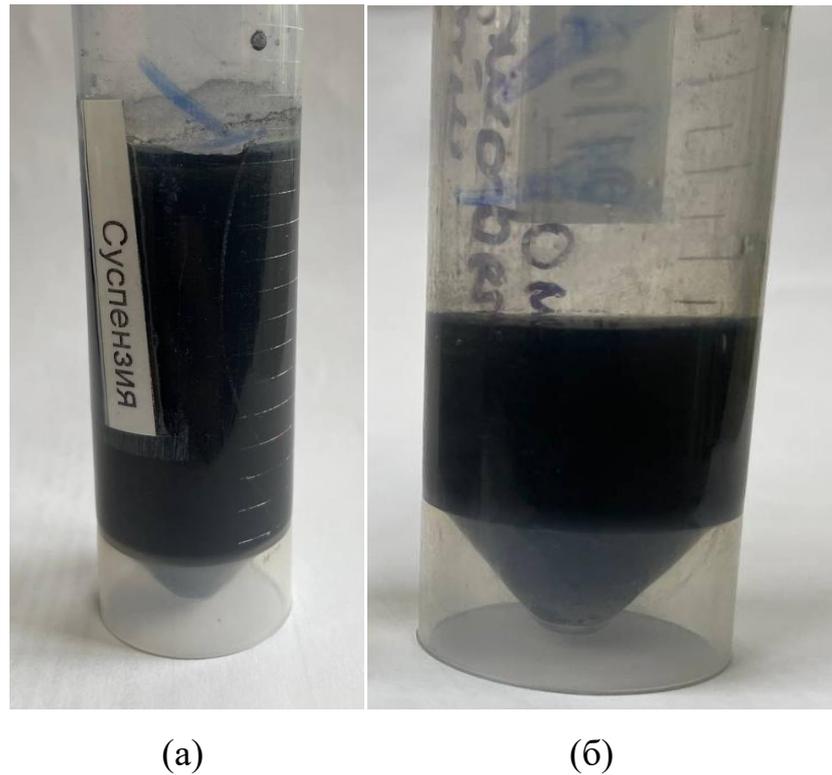
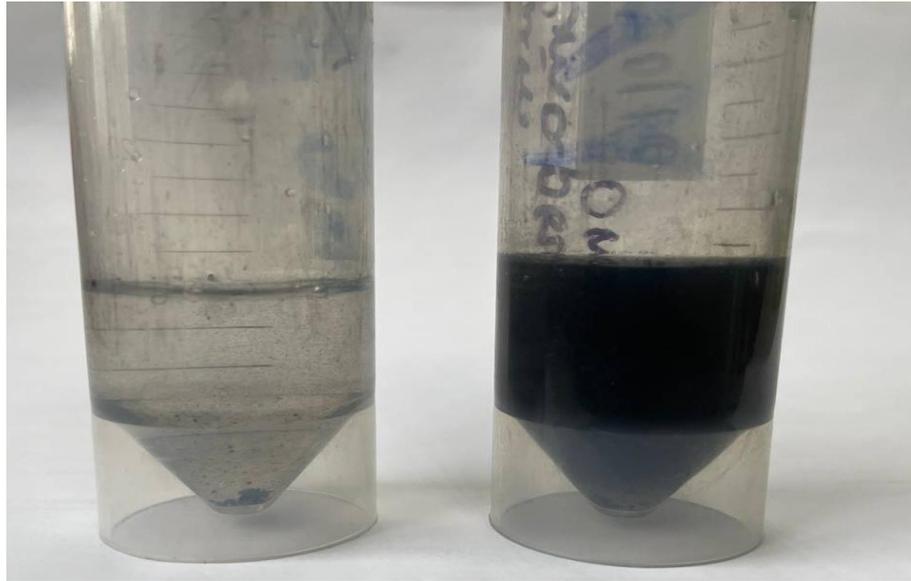


Рисунок 9 – Суспензия ОУНТ марок Глобал СО (а) и Таунит (б)

Многостенные УНТ марок Деалтом и Таунит, как было установлено экспериментально, сложнее разрушаются ультразвуковой обработкой ввиду того, что проявляют образование агрегированных структур из-за ван-дер-ваальсовых сил, а также сближения площади контакта углеродных слоев.

Для достижения стабильной дисперсии и дезинтеграции агломератов МУНТ требуется применение ультразвуковой обработки повышенной интенсивности.

Для сравнения приведен внешний вид суспензий МУНТ Таунит и ОУНТ Таунит (рисунок 10), после обработки ультразвуком в одинаковых условиях по методике, приведенной выше.



(a)

(б)

Рисунок 10 – Суспензии МУНТ (а) и ОУНТ (б) марки Таунит

После модифицирования активированных углей для оценки сорбционных характеристик полученных углеродных композитов проводили сорбцию и десорбцию рения, а также изучали устойчивость углеродных композитов в циклах сорбции–десорбции рения.

Данные по сорбции и десорбции рения отражены в таблице 7.

Десорбцию проводили также в статических условиях при комнатной температуре с использованием растворов NH_4OH (8 %), по методике, описанной в разделе 2.2.4.

Как видно из таблицы 7, модифицирование углеродными нанотрубками активированных углей всех марок повышает десорбцию рения при комнатной температуре. Значение степени его десорбции увеличивается до 68 раз.

Таблица 7 – Степень сорбция рения углеродными композитами и его десорбция

Углеродный композит	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %
Таунит одностенные		
NWC–УНТ	98,2	75,9
БАУ–УНТ	89,4	80,2
ВСК–УНТ	92,3	98,4
Татсорб–УНТ	94,2	96,3
ПФТ–УНТ	89,1	88,4
Таунит многостенные		
NWC–УНТ	90,4	62,9
БАУ–УНТ	82,6	79,3
ВСК–УНТ	90,5	91,3
Татсорб–УНТ	91,1	90,1
ПФТ–УНТ	83,2	81,8
Глобал СО одностенные		
NWC–УНТ	97,1	78,1
БАУ–УНТ	89,9	81,7
ВСК–УНТ	93,4	97,7
Татсорб–УНТ	93,1	98,1
ПФТ–УНТ	90,7	87,2

Для изучения стабильности сорбционных характеристик наномодифицированных углеродных композитов в циклах сорбции–десорбции рения, проводили 5 циклов из растворов указанного выше состава, по методике 2.2.8. Данные по циклическим экспериментам представлены в таблице 8.

Лучшими композитами в отношении устойчивости характеристик в циклах являются ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ. Остальные выбранные углеродные композиты показывают снижение сорбционной емкости по рению и степени его

десорбции к четвертому циклу, при этом углеродный композит на основе березового угля – снижение к третьему циклу.

Повышенная зольность и низкая механическая стабильность активированных углей определенных типов обуславливают необходимость введения большого количества углеродных нанотрубок в композит для увеличения сорбционных характеристик, а также обеспечения повышения механической прочности и устойчивости к абразивному износу.

Таблица 8 – Стабильность сорбционных характеристик наномодифицированных углеродных композитов в циклах сорбции–десорбции

Ком- позит	Номер цикла									
	1		2		3		4		5	
	α , %	β , %								
Татсорб- УНТ	92,1	94,2	92,3	94,1	91,1	93,5	91,3	93,6	91,2	92,9
ВСК- УНТ	91,5	98,4	91,2	95,4	90,2	94,4	90,1	93,2	90,0	93,1
NWC- УНТ	92,4	96,7	90,1	92,4	89,1	90,5	89,5	90,4	86,5	88,2
ПФТ- УНТ	93,4	95,2	91,2	94,4	90,8	93,2	87,2	91,5	84,1	87,2
БАУ- УНТ	90,8	86,2	89,5	85,4	81,5	80,2	75,9	77,2	70,3	74,6

Исследования по сорбции и десорбции индия углеродными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ проводили из растворов указанного выше состава (стр. 58), в таблице 9 отражены полученные данные.

Таблица 9 – Степень сорбция индия углеродными композитами и его десорбция

Углеродный композит	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %
Татсорб–УНТ	95,6	98,1
ВСК–УНТ	95,6	98,2

Из данных видно, что и сорбция, и десорбция индия прошли полно по сравнению с исходными активированными углями выбранных марок (таблица 6). По результатам экспериментов можно сделать вывод, что сорбция индия на углеродном композите идет избирательно на углеродных нанотрубках (см. также главу 5). Происхождение активированного угля, выбранного для модифицирования, не влияет на сорбционно-десорбционные показатели углеродных композитов по индию.

3.3. Влияние количества введенных нанотрубок на сорбцию рения и индия углеродными композитами и их десорбцию

На рисунках 11–12 отражено влияние концентрации введенных УНТ Глобал СО от 0,0002 до 0,2 г/г на сорбцию рения и индия из растворов следующего состава: Re (In), 20 мг/л; SO_4^{2-} , 10 г/л, pH 2

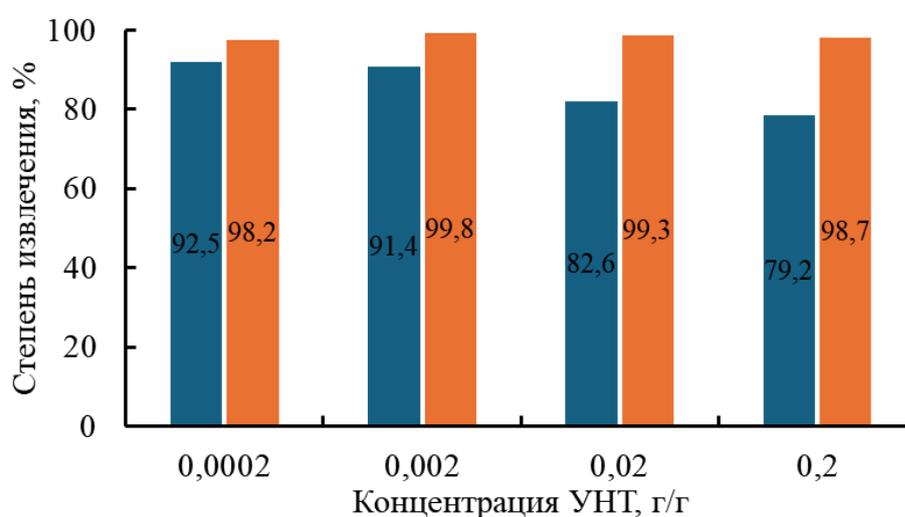


Рисунок 11 – Влияние содержания УНТ на сорбцию и десорбцию рения

Из полученных данных видно, что сорбция рения уменьшается при увеличении концентрации введенных УНТ в АУ в изученных условиях на 3,8 %. Это происходит из-за закрытия поверхности активированного угля нанотрубками, которые не сорбируют рений.

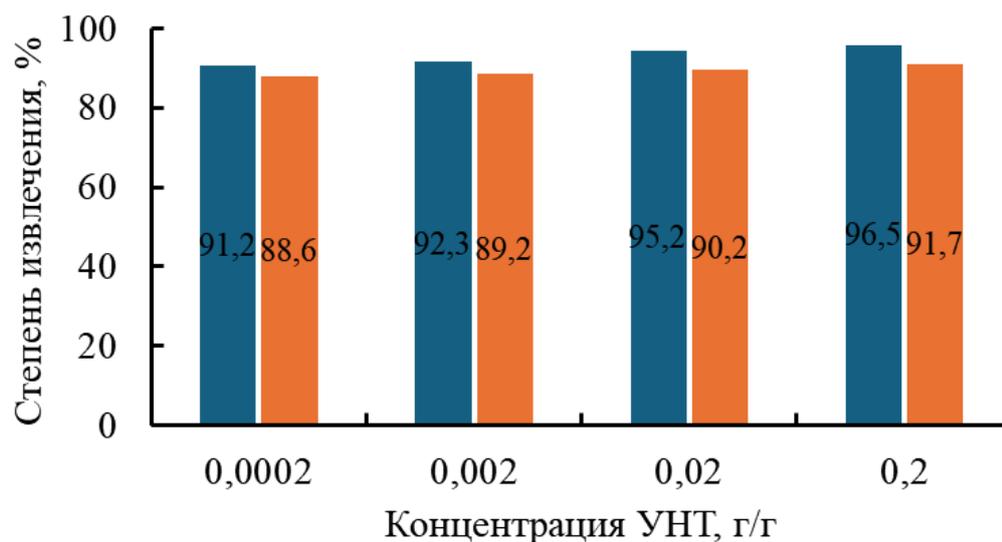


Рисунок 12 – Влияние содержания УНТ на сорбцию и десорбцию индия

Сорбция индия же, напротив, увеличивается в выбранных условиях в 9 раз, поскольку она практически не протекает на активированных углях, а происходит с участием углеродных нанотрубок.

Исходя из полученных данных, с учетом экономических показателей модификации, оптимальное значение концентрации углеродных нанотрубок для введения в композит составляет 0,002 г/г (0,2 %).

При увеличении концентрации УНТ степень десорбции рения увеличивается на 11,5 %, индия – на 3,1 %.

3.4. Изучение устойчивости углеродного композита в модельных растворах

С целью исследования устойчивости к деградации углеродных нанотрубок (УНТ) в углеродных композитах были проведены циклические испытания, моделирующие рабочие режимы сорбента в процессах адсорбции–десорбции

(раздел 2.2.8). Количественную оценку десорбции/выщелачивания УНТ из композита осуществляли гравиметрическим методом. Для этого образцы после каждого цикла подвергали сушке до достижения постоянной массы при температуре 70 °С в течение 4–6 ч. Полученные экспериментальные данные по потере массы УНТ приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Изменение массы г углеродных композитов в циклах

Углеродный композит	Масса углеродного композита, г в циклах									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Татсорб–УНТ	0,100	0,100	0,100	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099	0,098	0,098
ВСК–УНТ	0,100	0,100	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099	0,098	0,098
NWC–УНТ	0,100	0,100	0,100	0,099	0,099	0,099	0,099	0,099	0,098	0,098
БАУ–УНТ	0,100	0,100	0,098	0,095	0,091	0,089	0,085	0,081	0,076	0,074
ПФТ–УНТ	0,100	0,100	0,099	0,099	0,098	0,098	0,098	0,096	0,095	0,095

Как отмечено в разделе 3.2, наблюдается интенсивный абразивный износ ряда композитов. На примере композита БАУ–УНТ установлено, что вследствие низкой механической стабильности угля к 5–му циклу испытаний регистрируется значительная потеря массы. Лучшими материалами оказались композиты на основе углей ВСК, Татсорб и NWC.

Ключевым механизмом деградации в этом случае является не вымывание углеродных нанотрубок (УНТ), а механическое истирание основы угля.

3.5. Изучение заряда поверхности выбранных материалов

Для объяснения причин одновременной сорбции рения и индия на активированных углях, углеродных нанотрубках и получаемых углеродных композитах методом гидролитической адсорбции изучен заряд их поверхности, а также определены точки нулевого заряда. Методика определения заряда поверхности описана в работе [196].

По результатам измерений построены графики зависимости изменения величины водородного показателя ΔpH от исходного pH раствора для активированного угля, углеродных нанотрубок и полученного углеродного композита Татсорб–УНТ (рисунок 13).

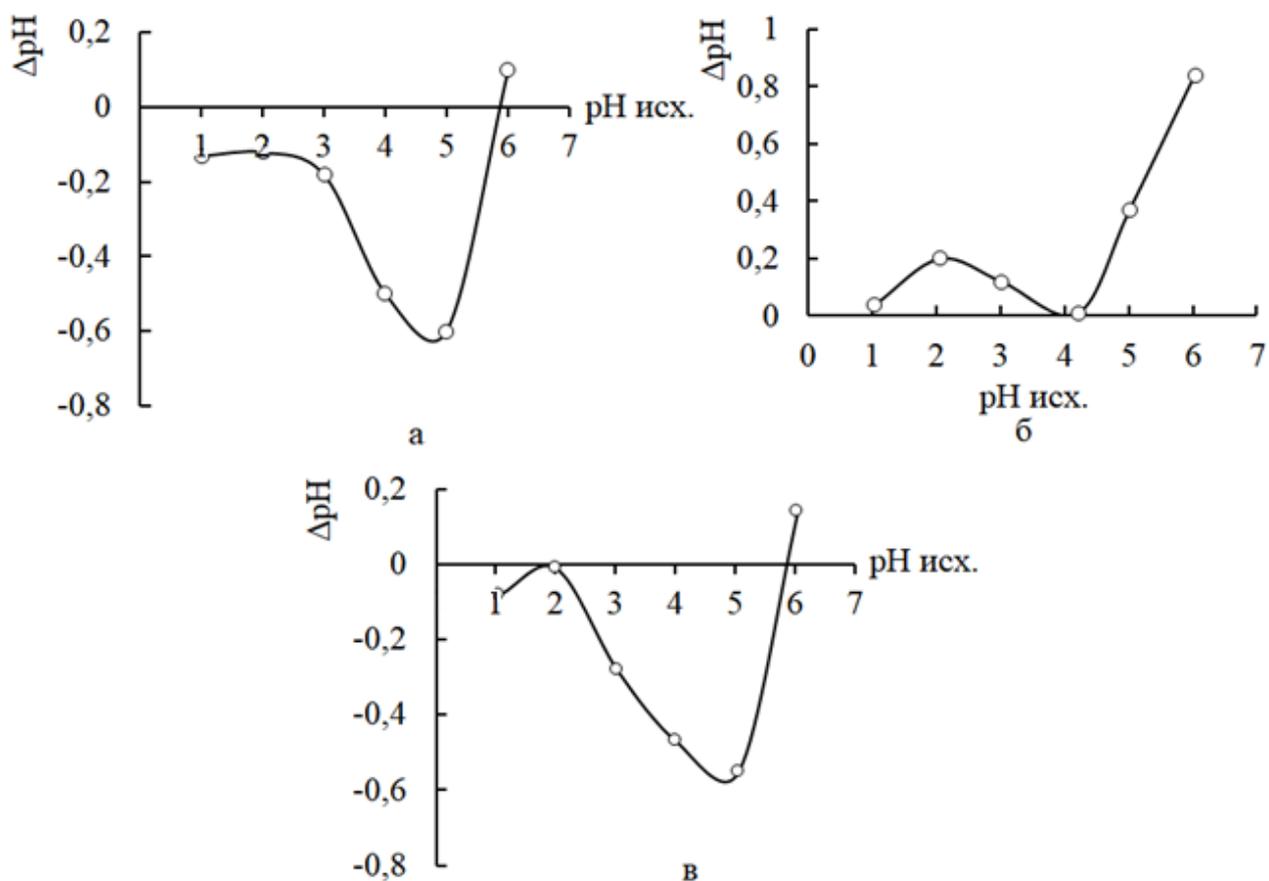


Рисунок 13 – К определению поверхностного заряда активированного угля (а), УНТ (б), углеродного композита Татсорб–УНТ (в)

Отрицательные значения ΔpH на рисунке 13 говорят о том, что поверхность протонирована, и анионы эффективно адсорбируются из растворов. При положительных значениях ΔpH , наоборот, поверхность приобретает отрицательный заряд. Видно, что поверхность активированного угля характеризуется положительным поверхностным зарядом, в то время как углеродные нанотрубки обладают отрицательным зарядом. При модифицировании наблюдается снижение величины положительного заряда

поверхности углеродного композита. При значении рН 2 заряд поверхности практически равняется нулю, что делает возможным одновременную сорбцию рения и индия. Более подробно механизм сорбции элементов описан в разделах 4.5. и 5.3.

3.6. Изучение поровых характеристик углеродных композитов

В таблице 3 раздела 2.1.2. приведены поровые характеристики углеродных материалов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ.

Для изучения поровых характеристик использовали углеродный композит Татсорб–УНТ с концентрацией УНТ Глобал СО 0,002 г/г.

Количественную оценку его текстурных характеристик проводили путем исследования пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) на автоматизированном анализаторе удельной поверхности. Изотермы адсорбции регистрировали в широком диапазоне относительных давлений P/P_0 (10^{-5} –0,995). Перед измерениями образцы подвергали термовакуумной регенерации (температура 120 °С для Татсорб–УНТ, 250 °С для АУ Татсорб) для удаления адсорбированных примесей. На рисунке 14 представлена изотерма адсорбции–десорбции азота углеродным композитом Татсорб–УНТ.

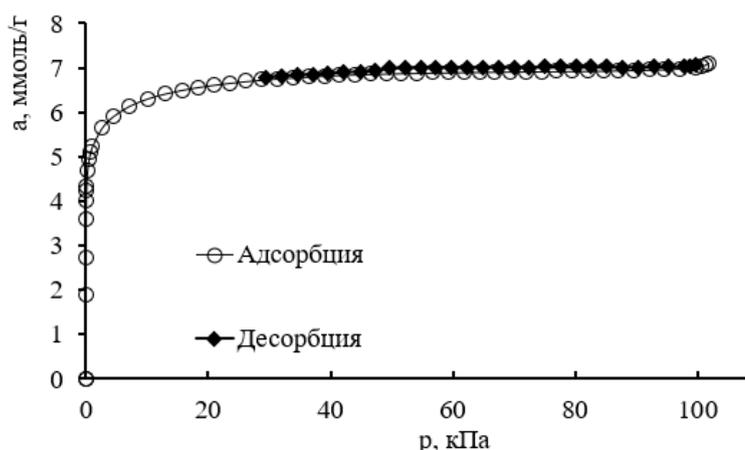


Рисунок 14 – Изотерма адсорбции–десорбции азота углеродным композитом Татсорб–УНТ

Кривая адсорбции показывает рост в диапазоне низких давлений (0–10 кПа), а затем выходит на стабильный уровень при более высоких значениях давления. Такое поведение соответствует изотерме типа I согласно классификации IUPAC, что указывает на наличие микропористой структуры материала с размером пор менее 2 нм.

Наличие петли гистерезиса, соответствующей типу H4 по классификации ИЮПАК, свидетельствует о наличии микропор в материале. Петля типа H4 характеризует наличие узких щелевидных пор, при этом могут наблюдаться поры неправильной формы.

В таблице 11 приведены поровые характеристики активированного угля Татсорб и углеродного композита Татсорб–УНТ.

Таблица 11 – Поровые характеристики углеродных материалов, полученные методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота

Образец	T_p , °C	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	$S_{МЕ}$, м ² /г	$W_{МЕ}$, см ³ /г
Татсорб	250	0,28	23,2	0,52	730	0,34	4,83	0,06
Татсорб–УНТ	120	0,21	23,3	0,51	530	0,25	5,79	0,04

В таблице 11 отражены различные значения поровых характеристик, где:
 T_p – температура термовакuumной регенерации образца перед измерением, °C;
 W_0 – удельный объем микропор по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), см³/г;
 E_0 – характеристическая энергия адсорбции по бензолу по ТОЗМ, кДж/моль;
 x_0 – средняя полуширина (радиус) микропор по ТОЗМ, нм;
 $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ, м²/г;
 W_S – суммарный объем пор, см³/г.
 Его рассчитывали по формуле:

$$W_s = a_{max} \cdot \left(\frac{\rho_l}{M}\right)^{-1}, \quad (10)$$

где a_{max} – максимальное значение адсорбции азота на адсорбенте, ммоль/г;

ρ_l – плотность жидкого азота при 77 К и давлении 1 атм, г/см³;

M – молярная масса азота, г/моль;

S_{ME} – удельная площадь поверхности мезопор по методу Киселева, м²/г;

$W_{ME} = W_s - W_0$, удельный объем мезопор, см³/г.

Из данных таблицы 11 видно, что при модифицировании углеродными нанотрубками удельная площадь, удельный объем и микропор, радиус микропор, суммарный объем пор снижаются. Уменьшение значений перечисленных характеристик связаны с нанесением на поверхность угля УНТ.

Методом квантовой теории функционала плотности закаленного твердого тела (QSDFT), который учитывает неоднородность углеродных материалов, были получены графики функции плотности распределения микропор активированного угля Татсорб и углеродного композита Татсорб–УНТ (рисунок 15).

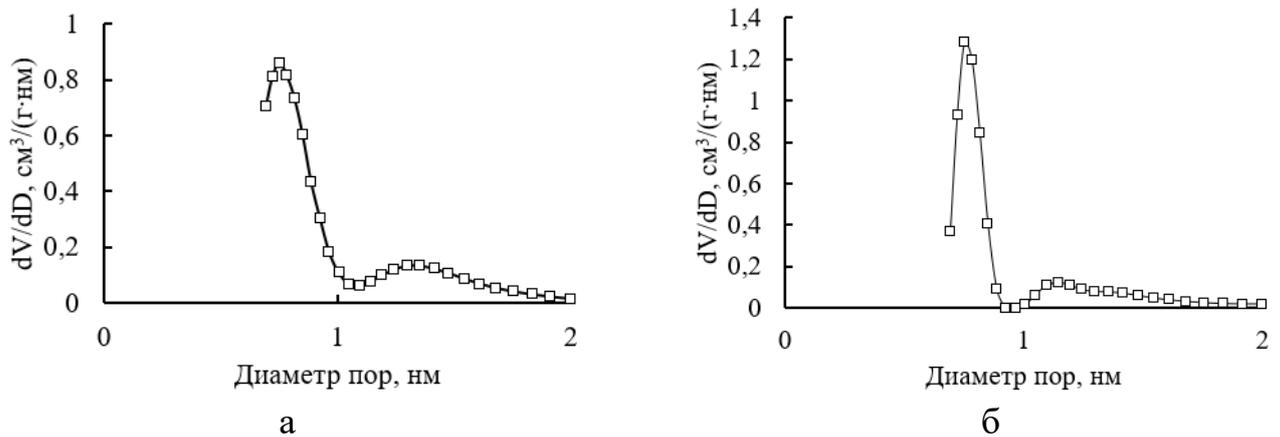


Рисунок 15 – Зависимости функции плотности распределения микропор (а – АУ Татсорб, б – углеродный композит Татсорб–УНТ)

Из полученных данных видно, что оба углеродных материала обладают микропористой структурой. При модифицировании активированного угля в

углеродном композите часть пор, диаметром 0,8–1 нм, как видно из рисунка перекрывается УНТ, что приводит к их снижению, также наблюдается уменьшение диаметра пор. Снижение происходит из-за введения деформированных углеродных нанотрубок в виде суспензии на поверхность композита.

3.7. Выводы к главе 3

1. Анализ оценки стоимости активированных углей и углеродных нанотрубок, используемых для получения углеродных композитов показал, что для модифицирования наиболее предпочтительны активированные угли БАУ и Татсорб, после завершения технологической оптимизации и уточнения рыночной цены нанотрубки компании «Глобал С» могут занять нишу экономически эффективного модификатора активированных углей.
2. Установлено, что происхождение активированного угля для модифицирования не оказывает влияния на сорбцию и десорбцию рения при комнатной температуре. Показано, что десорбция рения при комнатной температуре с активированных углей ВСК, Татсорб, NWC, БАУ, ДАС, ПФТ после модифицирования увеличилась до 68 раз.
3. Изучение влияния концентрации углеродных нанотрубок в композите, введенных в композит, показало, что сорбция рения уменьшается на 8 %, индия возрастает в 9 раз, сорбционные характеристики углеродных композитов по рению и индию увеличиваются с повышением содержания УНТ до 0,2 г/г.
4. Методом гидролитической адсорбции изучен заряд поверхности углеродных композитов в сравнении с зарядом активированных углей и углеродных нанотрубок. Установлено, что заряд поверхности практически равен нулю при значении кислотности раствора, соответствующей рН 2, что делает возможным одновременную сорбцию перренат–аниона и катиона индия.
5. Изотерма адсорбции азота углеродным композитом Татсорб–УНТ указывает на наличие микропористой структуры материала с размером пор

менее 2 нм. Установлено, что полученная изотерма адсорбции азота относится к типу I (IUPAC), что подтверждает микропористую структуру материала с размером пор < 2 нм. Наличие петли гистерезиса типа H4 свидетельствует о присутствии узких щелевидных пор, включая поры сложной морфологии.

6. Методом QSDFT (Метод квантовой теории функционала плотности закаленного твердого тела) установлено, что при модифицировании активированного угля Татсорб происходит перекрывание пор диаметром 0,8–1 нм и снижение диаметра пор.

ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ

4.1. Изучение равновесных характеристик сорбции рения углеродными композитами

В гидрометаллургии рения сорбционные процессы предпочтительны в виду того, что экстракционный передел обладает высокой пожароопасностью, а осадительный – реагентозатратен.

На основании проведенного анализа литературных данных можно утверждать, что активированные угли, используемые в сорбционных процессах извлечения рения, обладают высокими сорбционными характеристиками. Однако, десорбция с них протекает только при повышенных температурах, что существенно усложняет и удорожает технологический процесс извлечения рения из растворов.

Важным технологическим и научным решением этой проблемы может стать наномодифицирование углеродными нанотрубками активированных углей, например, производимых из скорлупы кокосовых орехов.

Такие углеродные композиты сочетают высокие сорбционные характеристики активированных углей, но благодаря модификации приобретают улучшенные физические, механические и десорбционные характеристики.

4.1.1. Влияние кислотности на сорбцию рения углеродными композитами

Эксперименты проводили по методике, описанной в разделе 2.2.3. Характеристики исходного активированного угля, углеродных нанотрубок, используемых в модифицировании, и углеродного композита приведены в разделе 2.1.2.

Наномодифицированные углеродные композиты получали методом пропитывания по методике, описанной в разделе 2.2.9.

На рисунке 17 представлены емкостные характеристики углеродных композитов Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ в зависимости от кислотности раствора при исходной концентрации рения в модельном растворе 20 мг/л.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что углеродные композиты проявляет максимальную сорбционную эффективность в отношении рения в среде со значением рН 2, что согласуется с зарядом поверхности (раздел 3.5).

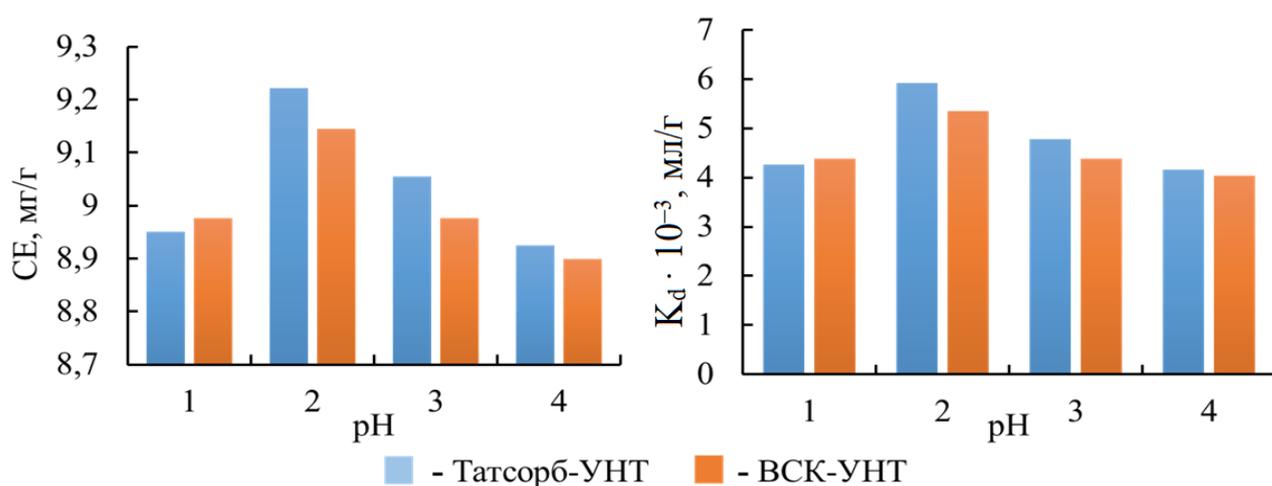


Рисунок 17 – Зависимость сорбционной емкости и коэффициента распределения по рению от кислотности раствора при сорбции углеродными композитами Татсорб–УНТ и ВСК –УНТ

4.1.2. Влияние конкурирующих ионов на сорбцию рения углеродными композитами

В реальных растворах, образующихся в результате вулканической деятельности, могут присутствовать сульфат- и хлорид-ионы, из-за наличия серы и хлора в фумарольных газах. Вследствие высокой агрессивности среды,

обуславливающей коррозию оборудования, в растворе появляются катионы железа и других цветных металлов.

Изучено влияние этих основных конкурирующих ионов на сорбцию рения углеродными композитами Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ.

Сорбцию проводили из раствора с концентрацией рения 20 мг/л, рН 2, время сорбции – 24 ч, соотношение фаз 500 : 1 (мл : г). Полученные данные отражены на таблице 12.

Таблица 12 – Влияние конкурирующих ионов на сорбцию рения углеродными композитами

Концентрация ионов, г/л	Степень сорбции, %					
	Татсорб–УНТ			ВСК–УНТ		
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe ³⁺
1	99,6	97,8	97,6	99,4	98,2	97,6
4	98,6	94,6	97,4	98,8	94,4	97,2
8	97,2	94,2	96	97,4	93,8	95,8
12	96,4	93,4	91,4	96,1	93,6	91,8

По данным таблицы 12 видно, что основным конкурирующим ионом в выбранном интервале его концентраций, который влияет на сорбцию рения, является Fe³⁺, которое снижает количество анионных групп в углеродном композите тем самым уменьшая долю рения, переходящего в композит за счет анионного обмена.

4.1.3. Получение изотерм сорбции рения углеродными композитами

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения наномодифицированными углеродными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–

УНТ из раствора состава: Re , 20 мг/л; SO_4^{2-} , 10 г/л; pH 2. Обработку данных изотерм (рисунок 18) проводили по методике, описанной в разделе 2.3.1.

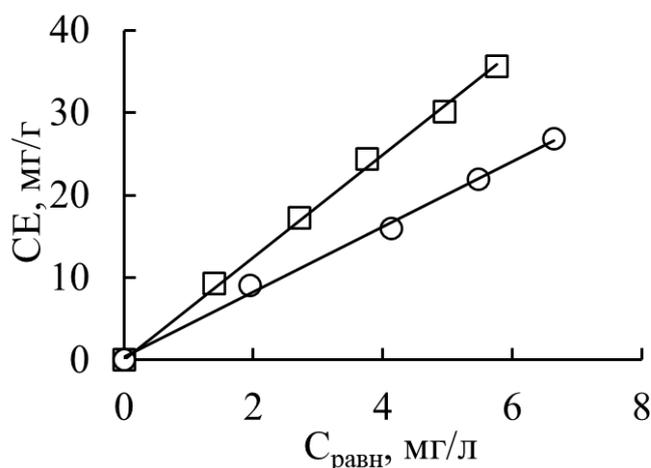


Рисунок 18 – Изотермы сорбции рения композитами: ВСК–УНТ (○) и Татсорб–УНТ (□)

Изотермы имеют линейную форму и адекватно описываются с помощью уравнения Генри (рисунок 18). Константа Генри при сорбции рения композитом ВСК–УНТ составила $4,10 \pm 0,05$ л/мг (R^2 0,9962) при сорбции рения композитом Татсорб–УНТ – $6,22 \pm 0,05$ л/мг (R^2 0,9981).

4.2. Кинетика сорбции рения из сернокислых растворов углеродными композитами

Кинетические данные позволяют определить, с какой скоростью протекает реакция и как быстро устанавливается равновесие, а также внести дополнительную информацию для объяснения механизма сорбции.

Эксперименты по изучению кинетических характеристик проводили методом ограниченного объема раствора при комнатной температуре по методике, описанной в разделе 2.2.6. Содержание рения в растворе составило 20 мг/л, кислотность раствора – pH 2.

По экспериментальным данным были построены интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами (рисунок 19).

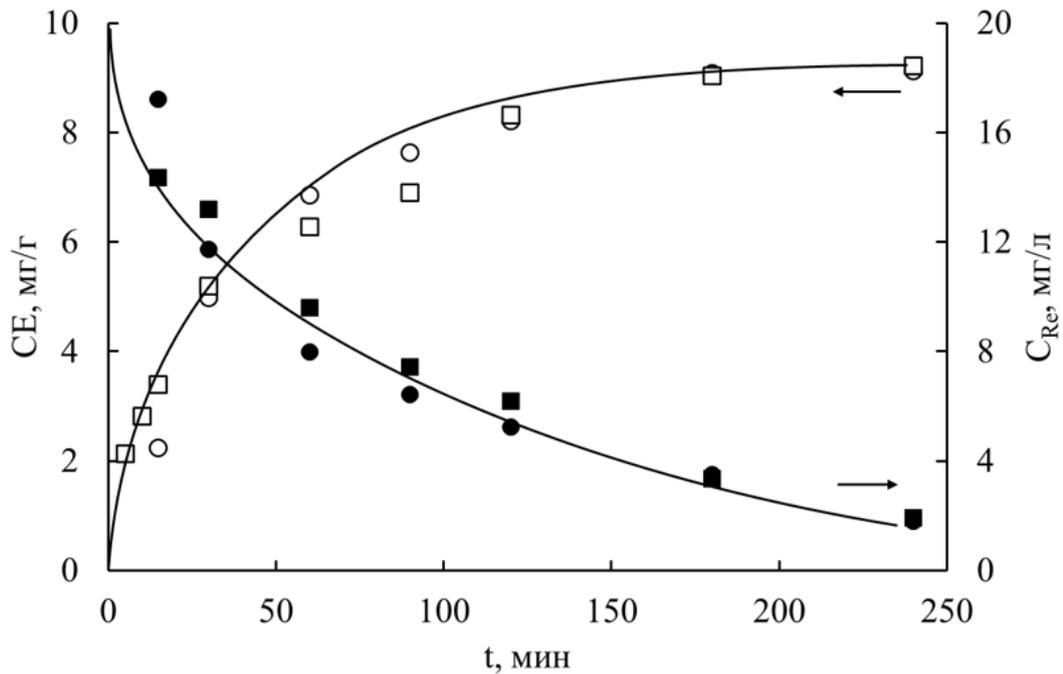


Рисунок 19 – Интегральные кинетические кривые сорбции рения из сернокислых растворов (○ – ВСК–УНТ, □ – Татсорб–УНТ)

Ход полученных интегральных кинетических кривых показывает (рисунок 19), что 200–220 мин. достаточно для сорбции рения обоими наномодифицированными композитами.

Математическую обработку кинетических данных сорбции рения из сернокислого раствора проводили в соответствии с методикой (раздел 2.3.2).

Графическое изображение линеаризованных зависимостей по моделям кинетических данных сорбции представлено на рисунке 20.

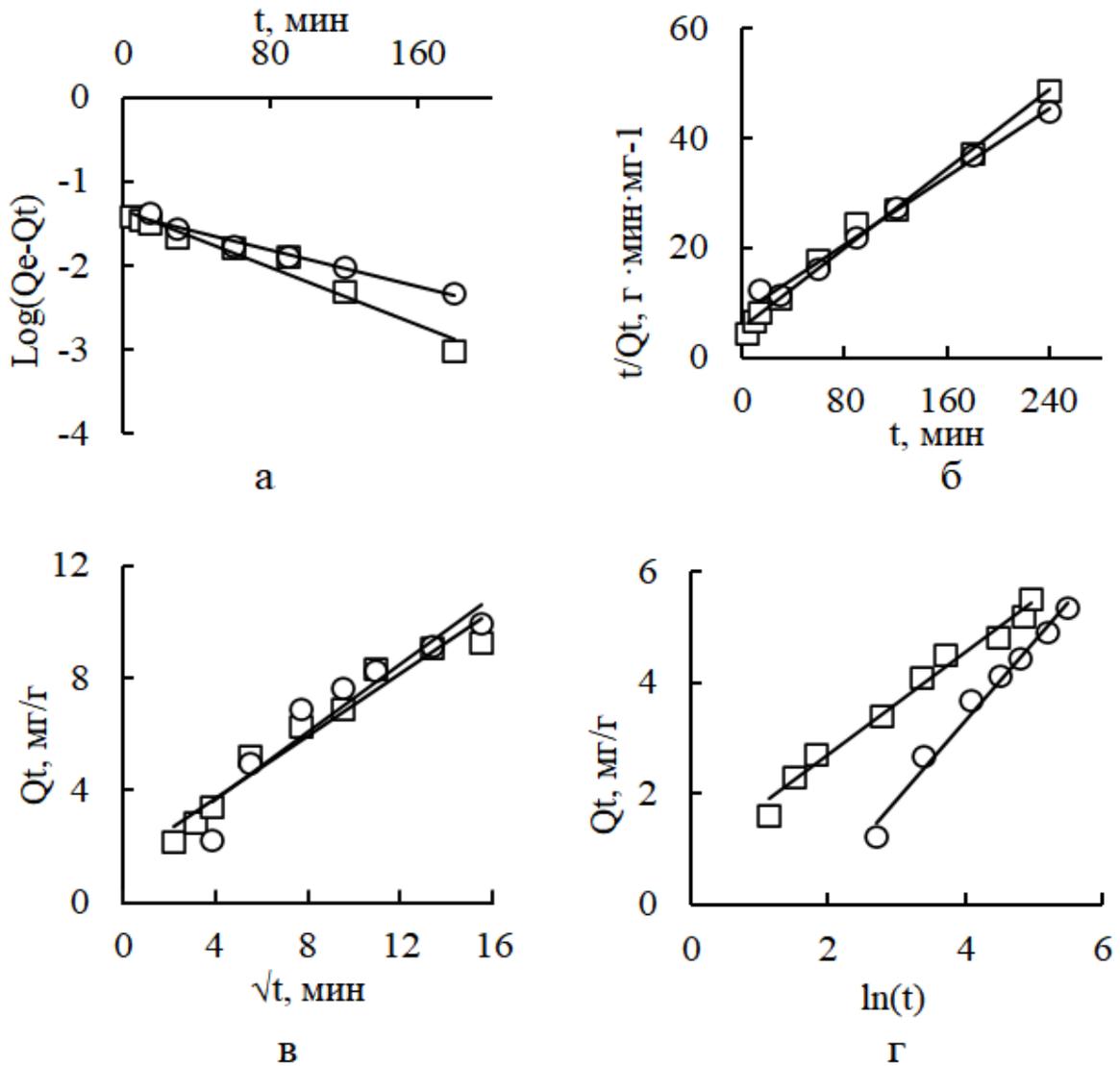


Рисунок 20 – Линеаризованные кинетические данные сорбции рения углеродными композитами по моделям: а – псевдо-первого порядка; б – псевдо-второго порядка; в – внутренней диффузии, г – Еловича
 ○ – ВСК-УНТ, □ – Татсорб-УНТ

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 характерен для обработки по модели псевдо-второго порядка (таблица 13).

Таблица 13 – Значения констант скорости сорбции рения наномодифицированными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ, рассчитанные по кинетическим и диффузионным моделям

Модель псевдо–первого порядка		Модель псевдо–второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
ВСК–УНТ							
k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2	k_p , мг·г ⁻¹ ·мин ^{-0,5}	R^2	β , г·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

Исходя из литературных данных [197] следует полагать, что соответствие линейности кинетических данных сорбции при использовании уравнения псевдо–первого и псевдо–второго порядка не позволяет определить вклад тех или иных процессов, влияющих на скорость сорбции.

Уравнение внутридиффузионной модели, в отличие от модели псевдо–второго или псевдо–первого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции [192, 193]. При линеаризации кинетических данных сорбции рения композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ по модели Вебера–Морриса линия не проходит через начало координат, что указывает на протекание процесса во внешнедиффузионной области.

4.3. Десорбция рения с углеродных композитов растворами аммиака

Для изучения десорбции рения предварительно осуществляли сорбцию в статических условиях из раствора следующего состава: Ре, 20 мг/л; SO₄²⁻, 10 г/л, при кислотности, соответствующей рН 2, по методике (раздел 2.3.4)

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

Изучено влияние концентрации раствора аммиака на десорбцию рения с углеродных композитов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ. Данные по концентрации рения в элюате и степени его десорбции приведены на рисунке 21.

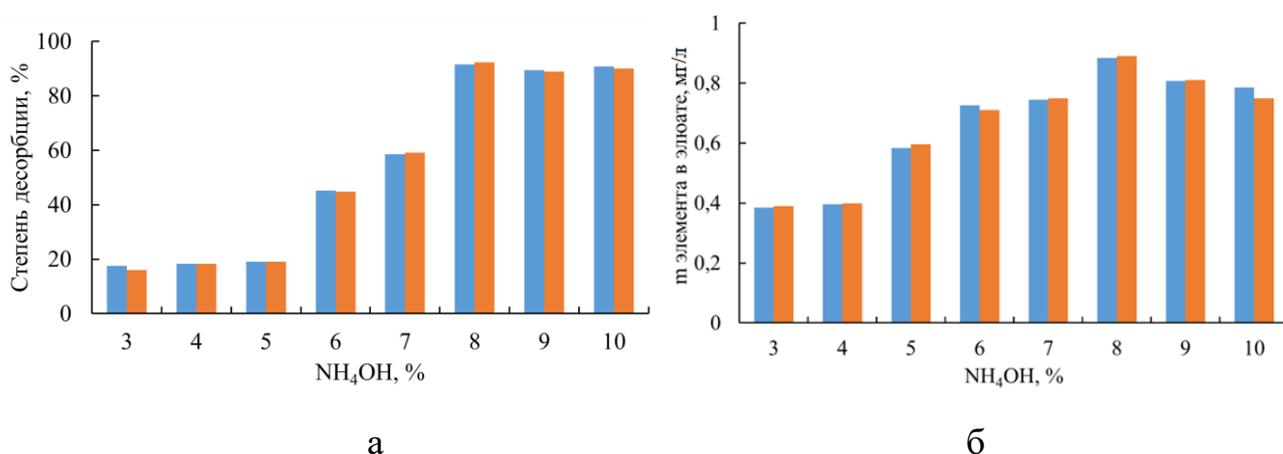


Рисунок 21 – Влияние концентрации аммиака на степень десорбции рения с углеродных композитов Татсорб–УНТ (■) и ВСК–УНТ (■) (а) и концентрацию рения в элюате (б)

Как видно из рисунка 21, максимальная степень десорбции достигается при использовании раствора аммиака с концентрацией 8 %, при дальнейшем увеличении концентрации аммиака, не происходит заметного увеличения степени десорбции, что делает экономически невыгодным использование более концентрированного раствора.

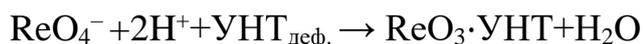
4.4. К механизму сорбции рения углеродными композитами

Рассматривая механизм сорбции рения углеродным композитом, следует учитывать помимо физической сорбции микроколичеств рения, эквивалентный ионный обмен перренат-иона на ионы, расположенные на поверхности угля:



где X^+ – катион, расположенный на поверхности угля

В механизм сорбции может вносить вклад окислительная активность углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки для модифицирования активированных углей предварительно обрабатывают ультразвуком с целью перевода в суспензию. При этом они разрушаются, становясь дефектными. Богатые дефектами углеродные нанотрубки могут восстанавливать рений по реакции:



По литературным данным [105] такая реакция может происходить, но основываясь на полученных данных, кислород, растворенный в воде, обращает эту реакцию, скорость окисления намного ниже скорости восстановления.

4.5. Сорбционное концентрирование десорбатов аминосодержащими импрегнатами

Материал данного раздела был опубликован в работе [198].

Концентрирование и очистку десорбатов, образующихся при элюировании рения из углеродных наноконкомпозитов, можно проводить с использованием сорбционных материалов другого типа или экстрагентов.

Для извлечения металлов сорбционным методом применяются специализированные материалы, такие как импрегнаты и ТВЭКСы, которые включают подвижную фазу экстрагента и объединяют свойства сорбентов и экстрагентов.

Извлечение и концентрирование рения можно осуществлять используя, например, импрегнаты с триоктиламином или твердый экстрагент ТВЭКС–ДИДА.

Эти материалы характеризуются высокими кинетическими показателями, устойчивостью к набуханию и значительной механической прочностью, однако им присущи недостатки, типичные для экстракционных методов, в частности, перенос экстрагента в водную фазу в растворённой и эмульгированной формах.

В гидрометаллургии при обработке цветных, редких и радиоактивных элементов экстракционным методом формируются рафинаты, содержащие растворённые экстрагенты, такие как трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, а также первичные и третичные амины, среди которых особенно распространены первичный амин Primene-JMT и третичный амин ТОА.

Растворенный экстрагент, перешедший из импрегната или ТВЭКСа, а также рафинаты экстракции – экологически напряженные объекты. Они подлежат очистке, а растворенный экстрагент – регенерации.

В работе исследована возможность адсорбции растворенных аминов. Для сравнения сорбции растворенных в водной фазе аминов углеродными материалами: активированным углем Татсорб, полученным в работе углеродным композитом Татсорб-УНТ, углеродным сорбентом, модифицированным полимером УС-ПТФЭ использовали синтетический неионогенный сополимер Поролас-Т и природный адсорбент – ракушечник [198].

В таблице 14 отражены равновесные характеристики сорбентов при адсорбции аминов.

Таблица 14 – Равновесные характеристики адсорбентов при извлечении аминов

Адсорбент	Primene-JMT			Триоктиламин		
	СЕ, ммоль/г	Степень извлечения, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	СЕ, ммоль/г	Степень извлечения, %	$K_d \cdot 10^{-3}$, см ³ /г
Татсорб	1,23	71,0	0,25	1,63	94,4	1,68
Татсорб-УНТ	1,54	88,8	0,79	1,70	98,5	6,50
УС-ПТФЭ	1,38	79,7	0,39	1,68	97,3	3,55
Поролас-Т	1,58	91,0	1,02	1,70	98,3	5,78
Ракушечник	1,06	61,2	0,16	1,66	95,8	2,27

Как видно из таблицы 14, третичный амин ТОА лучше сорбируется выбранными материалами, чем первичный амин Primene–JMT, что может быть связано с его меньшей склонностью к эмульгированию. При этом лучшими ёмкостными характеристиками обладают синтетический неионогенный сополимер Поролас–Т и активированный уголь, модифицированный нанотрубками Татсорб–УНТ (таблица 12). При адсорбции первичного амина Primene–JMT коэффициент его распределения составил $1,02 \cdot 10^3$ и $7,9 \cdot 10^2$ см³/г, третичного амина ТОА – $5,78 \cdot 10^3$ и $6,50 \cdot 10^3$ см³/г, соответственно.

Кинетику адсорбции экстрагентов изучали методом ограниченного объёма раствора. Интегральные кинетические кривые сорбции аминов Primene–JMT и ТОА приведены на рисунках 22 и 23 соответственно.

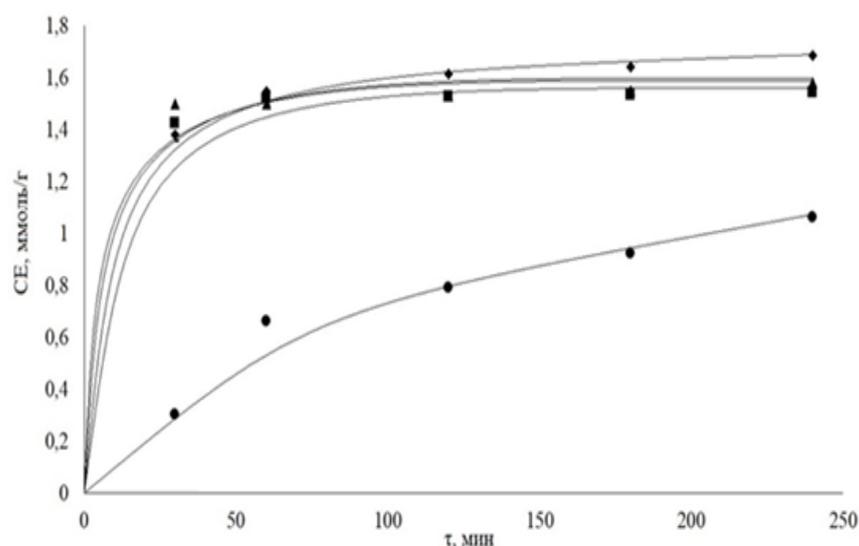


Рисунок 22 – Интегральные кинетические кривые адсорбции первичного амина материалами различного типа (— Татсорб, ■ Татсорб-УНТ, ● Ракушечник, ◆ УС-ПТФЕ, ▲ Поролас)

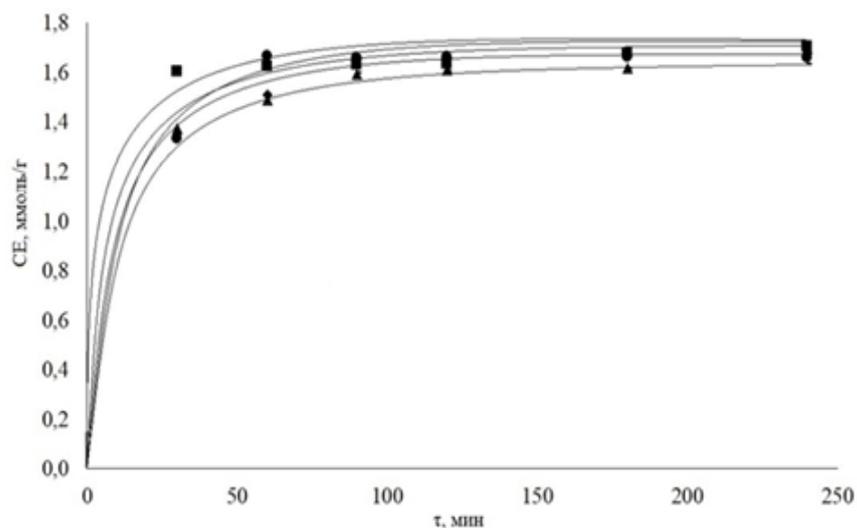


Рисунок 23 – Интегральные кинетические кривые адсорбции третичного амина ТОА материалами различного типа (■ Татсорб-УНТ, ● Ракушечник, ◆ УС-ПТФЭ, ▲ Поролас)

Линеаризованные кинетические интегральные кривые сорбции аминов Primene-JMT и ТОА по модели псевдо-второго порядка представлены на рисунках 24 и 25 соответственно.

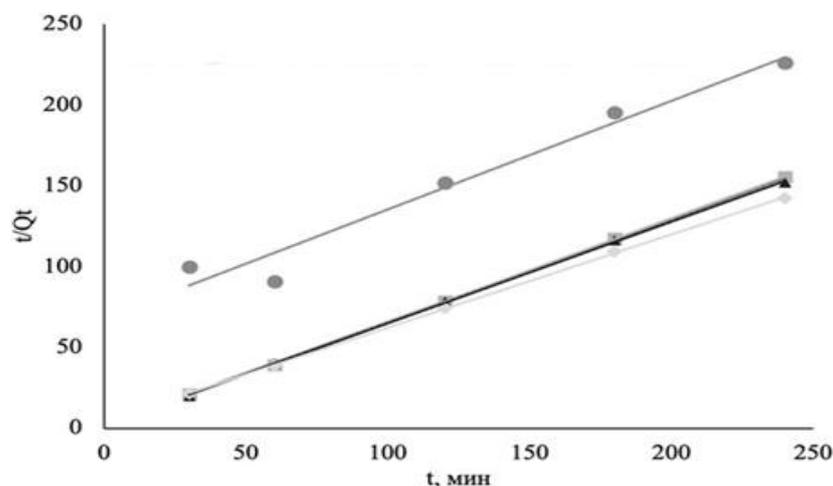


Рисунок 24 – Линеаризованные кинетические кривые адсорбции первичного амина Primene-JMT из водных растворов по модели псевдо-второго порядка материалами различного типа (■ Татсорб-УНТ, ● Ракушечник, ◆ УС-ПТФЭ, ▲ Поролас)

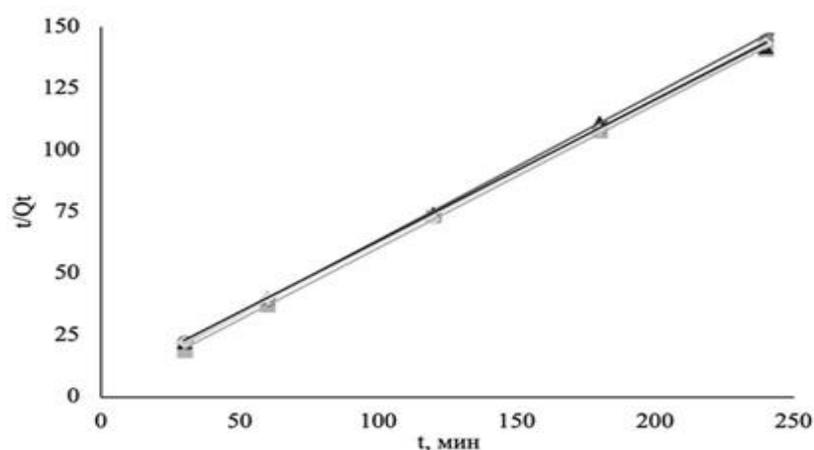


Рисунок 25 – Линеаризованные кинетические кривые адсорбции третичного амина ТОА из водных растворов по модели псевдо-второго порядка материалами различного типа (- Татсорб, ■ Татсорб-УНТ, ● Ракушечник, ◆ УС-ПТФЭ, ▲ Поролас)

Константы скорости (k_1 , k_2 и β) адсорбции экстрагентов, рассчитанные с использованием кинетических моделей, приведены в таблицах 15 и 16.

Таблица 15 – Константы скорости адсорбции первичного амина Primene-JMT, рассчитанные по кинетическим моделям псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модели Еловича

Адсорбент	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	$k_1 \cdot 10^2$, 1/мин	R^2	k_2 , г/(ммоль · мин) ⁻¹	R^2	β , г/ммоль	R^2
Ракушечник	1	0,967	1,40	0,969	2,95	0,971
Татсорб	2	0,942	1,02	0,994	11,53	0,851
Татсорб-УНТ	1,5	0,811	1,01	0,998	19,81	0,789
УС-ПТФЭ	1,2	0,958	1,03	0,995	7,29	0,948
Поролас-Т	0,7	0,977	1,01	0,998	25,77	0,883

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что кинетические данные по адсорбции экстрагентов Primene-JMT и ТОА более адекватно

описываются по модели псевдо–второго порядка (таблицы 15, 16). Коэффициент детерминации R^2 составляет 0,970–0,997. Соответствие экспериментальных данных кинетическому уравнению псевдо–второго порядка может указывать на то, что взаимодействие между сорбтивом (сорбатом) и функциональной группой сорбента подчиняется закону действующих масс для реакций второго порядка (скорость взаимодействия пропорциональна произведению концентраций двух реагирующих веществ), компоненты взаимодействуют друг с другом в соотношении 1:1.

Таблица 16 – Константы скорости адсорбции третичного амина ТОА, рассчитанные по кинетическим моделям псевдо–первого порядка, псевдо–второго порядка и модели Еловича

Адсорбент	Модель псевдо–первого порядка		Модель псевдо–второго порядка		Модель Еловича	
	$k_1 \cdot 10^2$, 1/мин	R^2	k_2 , г/(ммоль · мин) ⁻¹	R^2	β , г/ммоль	R^2
Ракушечник	3,1	0,991	1,03	0,993	6,51	0,885
Татсорб	0,20	0,965	1,03	0,997	7,47	0,932
Татсорб–УНТ	0,76	0,886	1,01	0,997	22,47	0,869
УС–ПТФЭ	0,24	0,934	1,03	0,991	6,22	0,932
Поролас–Т	0,09	0,888	1,02	0,992	6,76	0,975

Лучшее значение коэффициента детерминации при использовании модели Еловича в случае адсорбции первичного амина Primene–JMT ракушечником может свидетельствовать об энергетической неоднородности поверхности природного адсорбента, что, в свою очередь, способствует протеканию хемосорбции.

Поскольку на практике часто используют деструктивные методы очистки растворов от экстрагентов, сравнение полученных результатов проводили с данными по очистке от растворённого масла такими адсорбентами как

активированный углеродный волокнистый материал, терморасширенный графит и пенополифенолкарбамид. При адсорбции масла из водных растворов степень извлечения ими составляет 91, 84 и 84 % соответственно, что сравнимо с данными, полученными в работе по очистке первичного амина адсорбцией на стиролдивинилбензольном неионогенном сополимере Поролас–Г и угле Татсорб–УНТ, модифицированном углеродными нанотрубками (88,8–91,0 %) и по очистке этими адсорбентами третичного амина (98,3–98,5 %).

Для десорбции экстрагентов с насыщенных адсорбентов использовали раствор карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³. В полученных элюатах наблюдали расслаивание фаз, которое позволяет выделить экстрагент и отправить его в оборот.

4.6. Изучение устойчивости углеродных композитов в циклах сорбции–десорбции рения

Активированные угли в промышленности, как известно [80], выдерживают не более четырех-пяти циклов, после которых они теряют свои сорбционные характеристики и их либо утилизируют, либо регенерируют.

Таблица 17 отражает поведение углеродных композитов ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ при извлечении рения в пяти циклах сорбции–десорбции.

Таблица 17 – Степень сорбции рения углеродными композитами (α) и его десорбции (β) в циклах

Уголь	Номер цикла									
	1		2		3		4		5	
	α , %	β , %								
Татсорб–УНТ	92,1	94,2	92,3	94,1	91,1	93,5	91,3	93,6	91,2	92,9
ВСК–УНТ	91,5	98,4	91,2	95,4	90,2	94,4	90,1	93,2	90,0	93,1

Состав раствора, из которого вели сорбцию: Re 20 мг/л, рН 2, соотношение фаз 500: 1 (мл : г). Десорбцию проводили 8 %-ным раствором аммиака.

Из полученных данных видно, что углеродные композиты на протяжении пяти циклов сохраняют свои сорбционные характеристики, снижение практически минимально для обоих композитов. Уменьшение емкости по рению не превышает 5 %.

4.7. Выводы к главе 4

1. Показано, что углеродные композиты проявляют максимальную сорбционную эффективность в отношении рения в слабокислой среде (рН 2).

2. Основным конкурирующим ионом, который влияет на сорбцию рения, в интервале концентраций 1–12 г/л, является катион Fe^{3+} .

3. Показано, что изотермы сорбции рения углеродными композитами имеют линейную форму и адекватно описываются с помощью уравнения Генри. Константа Генри при сорбции рения композитом ВСК–УНТ составила $4,10 \pm 0,05$ л/мг ($R^2 0,9962$), для Татсорб–УНТ – $6,22 \pm 0,05$ л/мг ($R^2 0,9981$).

4. В механизме сорбции рения, помимо физической сорбции, следует учитывать эквивалентный ионный обмен перренат-иона на ионы, расположенные на поверхности угля. Определенный вклад может вносить окислительная активность углеродных нанотрубок, способных восстанавливать рений на поверхности.

5. Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами. Математическая обработка кинетических данных по диффузионным и кинетическим моделям показала, что с высоким значением коэффициента детерминации при сорбции рения композитами ВСК–УНТ ($R^2 0,9901$) и Татсорб–УНТ ($R^2 0,992$) они описываются с помощью модели псевдо-второго порядка. Ненулевое пересечение линеаризованных зависимостей, полученных обработкой данных по модели Вебера–Морриса, указывает на значительный вклад в процесс внешней диффузии.

6. Максимальная степень десорбции рения с углеродных нанокompозитов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ достигается при использовании раствора аммиака с концентрацией 8 %.

7. Показано, что возможно использование углеродного композита Татсорб–УНТ для очистки водных растворов от первичного амина Primene–JMT и третичного амина ТОА. Сорбционная емкость по этим аминам составила 1,54 и 1,7 ммоль/г, а степень извлечения 88,8 и 98,5 % соответственно.

9. Установлено, что фазовая стабильность углеродных нанокompозитов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ сохраняется при проведении 5 циклов сорбции–десорбции. Уменьшение емкости по рению не превышает 5 %.

ГЛАВА 5. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ

5.1. Изучение равновесных характеристик сорбции индия углеродными композитами

На основании анализа литературных сведений можно утверждать, что для извлечения индия из основных первичных и вторичных источников широко используется экстракция в отличие от сорбции.

Учитывая растущий спрос на индий в высокотехнологичных отраслях, его извлечение из нетрадиционных источников является перспективным направлением исследований.

Активированные угли, используемые в сорбции различных элементов, практически не применяются для извлечения индия ввиду низкой эффективности. В связи с этим их модифицирование углеродными нанотрубками на фоне недостаточной изученности сорбции индия и определение сорбционных характеристик по отношению к индию представляет, как научный, так и определенный практический интерес.

5.1.1. Влияние кислотности на сорбцию индия углеродными композитами

Эксперименты по влиянию кислотности проводили по методике, описанной в разделе 2.2.3. В качестве сорбента использовали углеродные композиты Татсорб–УНТ и ВСК-УНТ. Характеристики исходного активированного угля, углеродных нанотрубок, используемых в модифицировании, и углеродного композита представлены в разделе 2.1.2.

На рисунке 26 представлены емкостные характеристики углеродных композитов в зависимости от кислотности раствора при исходной концентрации индия в модельном растворе, равной 20 мг/л.

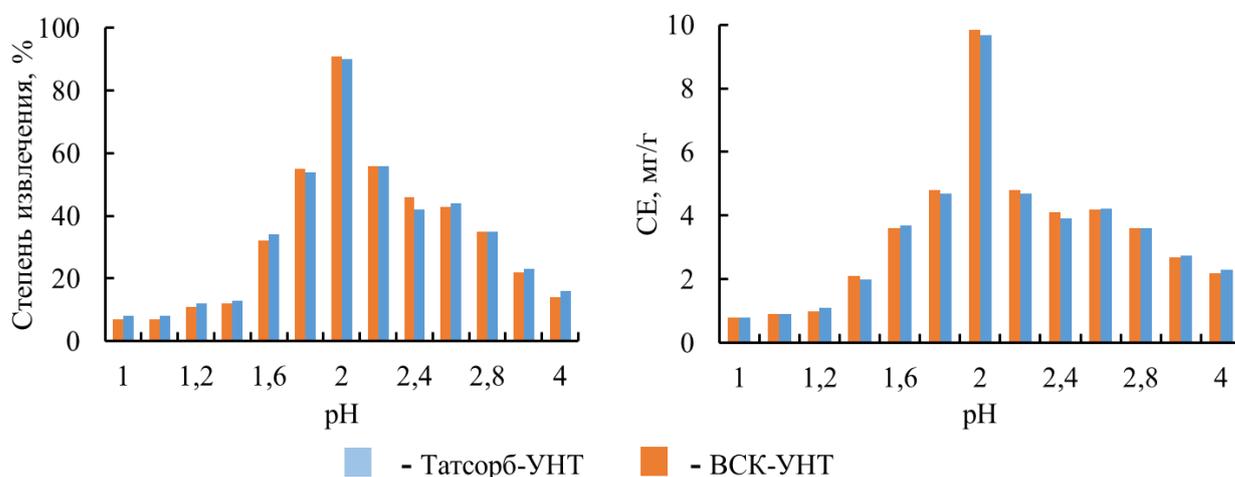


Рисунок 26 – Влияние pH раствора на сорбционные характеристики углеродных композитов Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ при извлечении индия из сернокислых растворов

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что углеродные композиты Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ проявляют максимальную сорбционную эффективность в отношении индия в среде с кислотностью pH 2.

5.1.2. Влияние примесей на сорбцию индия углеродными композитами

Было изучено влияние основных конкурирующих ионов на сорбцию индия углеродными композитами Татсорб-УНТ и ВСК-УНТ. Сорбцию проводили в статических условиях из раствора с концентрацией индия 20 мг/л, при выбранном в разделе 5.1.1 значении pH 2, времени сорбции 24 ч, соотношении фаз 500 : 1 (мл : г). Полученные данные отражены в таблице 18.

Таблица 18 – Влияние конкурирующих ионов на сорбцию индия углеродными композитами из сернокислых растворов

Концентрация ионов, г/л	Степень сорбции, %											
	Татсорб–УНТ						ВСК–УНТ					
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
1	99,4	85,7	96,5	97,6	97,5	66,3	99,3	86	96,2	97,5	97,8	66,6
4	98,7	81,2	92,8	96,5	96,9	64,1	98,7	80,9	92,5	96	96,8	64,3
8	72,6	72,6	91	88,7	93,2	63,1	72,4	72,9	91,3	88,4	93,5	63,4
12	68,2	71,3	85,6	80,6	86,2	60	68,5	71,2	85,7	80,7	85,4	59,6

Из данных таблицы 18 видно, что на сорбцию индия влияют практически все выбранные ионы.

Степень извлечения индия композитами Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ снижается в соответствии с этим в ряду: Cu²⁺ < SO₄²⁻, Cl⁻ < Fe²⁺ < Fe³⁺ < Ni²⁺.

5.1.3. Получение изотерм сорбции индия углеродными композитами

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции индия наномодифицированными углеродными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ из раствора состава: In, 20 мг/л; SO₄²⁻, 10 г/л; pH 2. Результаты экспериментов отражены на рисунке 27. Обработку данных проводили по методике, описанной в разделе 2.3.1.

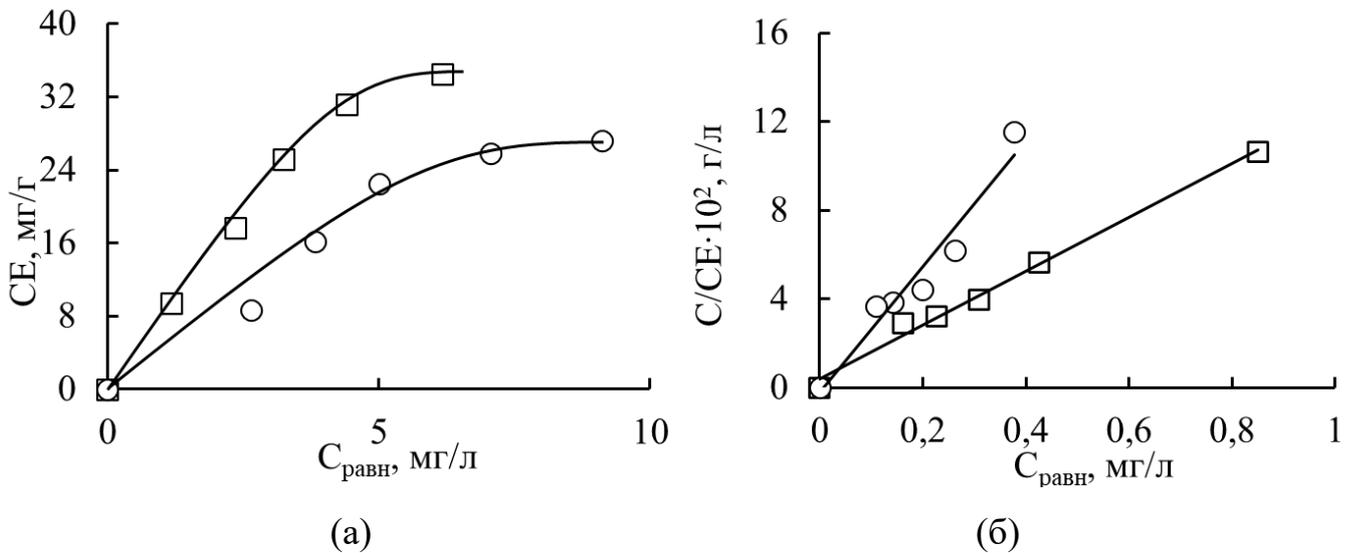


Рисунок 27 – Изотермы сорбции индия из сернокислых растворов (рН 2) композитами (а) и их анаморфозы (б) (○ – ВСК-УНТ и □ – Татсорб-УНТ)

Показано, что изотермы имеют выпуклую форму и адекватно описываются с помощью уравнения Ленгмюра (рисунок 27). Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфоз изотермы, для композита ВСК-УНТ составила $(3,71 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ л/мг, максимальная сорбционная емкость по индию – $27,2 \pm 0,5$ мг/г, (R^2 0,915), для композита Татсорб-УНТ $(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$ л/мг и $34,5 \pm 0,5$ мг/г, (R^2 0,947) соответственно.

На основании полученных данных можно утверждать, что углеродный композит Татсорб-УНТ предпочтителен для задач, где важна высокая сорбционная емкость. Исходя из полученных ранее данных, в сорбцию индия большой вклад вносят углеродные нанотрубки выбранной марки. Учитывая, что объем пор и размер микропор углеродного композита Татсорб-УНТ значительно меньше, чем у композита ВСК-УНТ (таблица 3) при одном содержании УНТ концентрация индия в углеродном композите Татсорб-УНТ выше.

5.2. Кинетика сорбции индия из сернокислых растворов углеродными композитами

Эксперименты по изучению кинетических характеристик углеродных композитов по индию проводили методом ограниченного объема раствора при комнатной температуре по методике, описанной в разделе 2.2.6. Концентрация индия в растворе (рН 2) составляла 20 мг/л.

Получены интегральные кинетические кривые, ход которых показывает, что для установления равновесия сорбции индия на композитах требуется 170–180 мин. (рисунок 28).

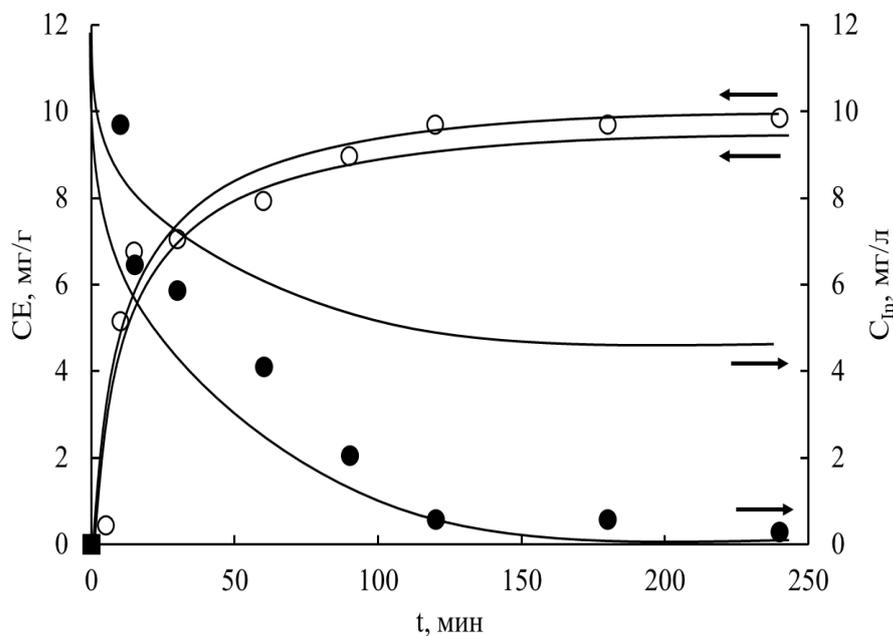


Рисунок 28 – Интегральные кинетические кривые сорбции индия композитами ВСК–УНТ (○) и Татсорб–УНТ (□).

Математическую обработку кинетических данных сорбции индия из сернокислого раствора проводили в соответствии с методикой (раздел 2.3.2).

Графическое изображение линеаризованных по моделям кинетических данных сорбции зависимостей представлено на рисунке 29.

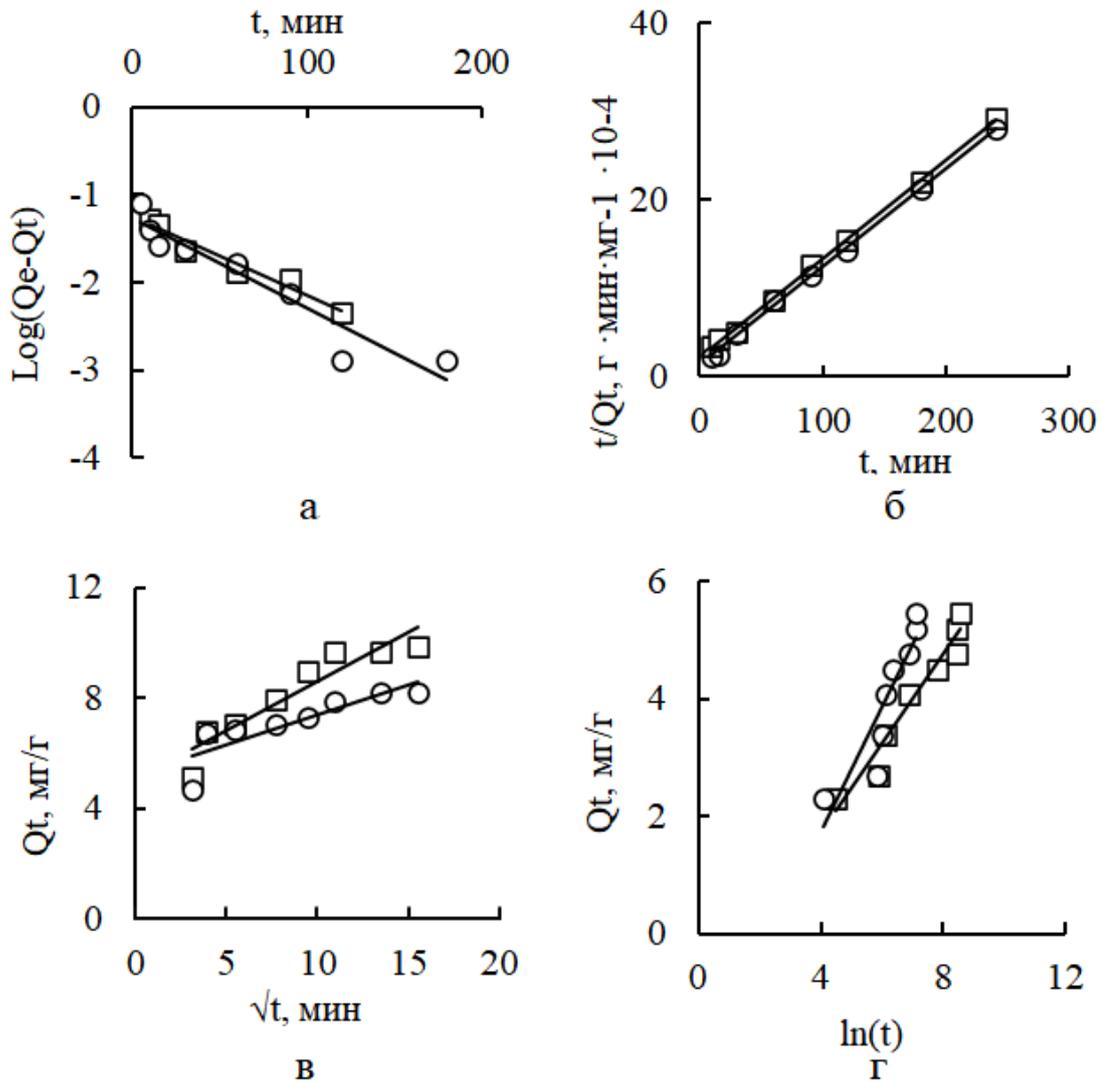


Рисунок 29 – К обработке кинетических данных сорбции индия по моделям:

а – псевдо–первого порядка; б – псевдо–второго порядка;

в – внутренней диффузии, г – Еловича

○ – ВСК–УНТ, □ – 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 для обоих композитов наблюдается при привлечении модели псевдо–второго порядка (таблица 20).

Таблица 20 – Значения констант скорости сорбции индия модифицированными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ

Модель псевдо–первого порядка		Модель псевдо–второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	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
ВСК–УНТ							
0,023	0,905	0,092	0,998	0,35	0,874	1,32	0,949
Татсорб–УНТ							
0,017	0,970	0,1	0,998	0,22	0,733	2,07	0,834

При линеаризации кинетических данных сорбции углеродными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ по модели Вебера–Морриса линия не проходит через начало координат, что указывает на протекание процесса во внешнедиффузионной области [193].

5.3. К механизму сорбции индия углеродными композитами

Сорбция индия углеродными композитами, основываясь на литературных и экспериментальных данных, проходит на углеродных нанотрубках, которые расположены на его поверхности после модификации.

Как было показано в разделе 3.2, сорбция индия активированными углями ограничена размером микропор (<2 нм).

Взаимодействие катиона индия с карбоксильными группами УНТ может протекать в соответствии с уравнением:



5.4. Изучение устойчивости сорбционных и десорбционных характеристик углеродных композитов по индию в циклах

Для оценки устойчивости характеристик углеродных композитов сорбцию индия проводили из раствора следующего состава раствора: In, 20 мг/л, рН 2, соотношение фаз 500:1 (мл : г). при времени 8 ч. Десорбцию осуществляли раствором соляной кислоты с концентрацией 4 М, при соотношении фаз 1:100 (г : мл) и времени 24 ч.

Таблица 21 отражает поведение углеродных композитов при извлечении индия в пяти циклах сорбции–десорбции.

Таблица 21 – Степень сорбции (α) и десорбции индия (β) в циклах

Уголь	Номер цикла									
	1		2		3		4		5	
	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

Из полученных данных видно (таблица 21), что углеродные композиты на протяжении пяти циклов сохраняют свои сорбционные характеристики. Некоторое их снижение (9–10 %) связано с тем, что часть индия остается связанной с углеродными нанотрубками в выбранных условиях проведения эксперимента. Для полного извлечения может потребоваться несколько контактов десорбции.

5.4. Выводы к главе 5

1. Установлено, что углеродные композиты проявляют максимальную сорбционную эффективность в отношении индия в слабокислой среде (рН 2).
2. Степень извлечения индия композитами Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ при сорбции из слабокислых растворов (рН 2), содержащих конкурирующие ионы в диапазоне концентраций 1–12 г/л, снижается в ряду: $\text{Cu}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ni}^{2+}$.
3. Установлено, что изотермы сорбции индия имеют выпуклую форму и адекватно описываются с помощью уравнения Ленгмюра. Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы, для сорбции композитом 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, (R^2 0,915), для сорбции композитом Татсорб–УНТ $(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$ л/мг, $34,50 \pm 0,05$ мг/г, (R^2 0,947) соответственно.
4. Доказано, что сорбция индия углеродным нанокompозитом обусловлена наличием углеродных нанотрубок в их составе.
5. 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 наблюдается при привлечении модели псевдо–второго порядка (0,9983 и 0,9986, соответственно). Значение коэффициента детерминации по модели Вебера–Морриса при сорбции индия композитом ВСК–УНТ (R^2 0,8747) и композитом Татсорб–УНТ (R^2 0,7336), а также ненулевое пересечение линейных зависимостей по модели внутренней диффузии, свидетельствуют о значительном вкладе внешней диффузии в сорбцию индия.
6. Выявлено незначительное снижение (9–19 %) сорбционных характеристик углеродных композитов Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ при проведении пяти циклов сорбции-десорбции.

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ СОРБЦИИ РЕНИЯ И ИНДИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОЗИТАМИ

6.1 Получение изотерм сорбции рения и индия углеродным композитом Татсорб–УНТ при их совместном присутствии

Методом переменных объемов получены изотермы сорбции рения и индия наномодифицированным углеродным композитом Татсорб–УНТ из раствора состава: [Re] – 20 мг/л, [In] – 10 мг/л, $[\text{SO}_4]^{2-}$ – 10 г/л, pH 2. Выбор концентрации индия обусловлен его меньшим по сравнению с рением содержанием в фумарольных газах вулкана Кудрявый.

Изотермы сорбции обоих элементов (рисунок 30) имеет линейную форму.

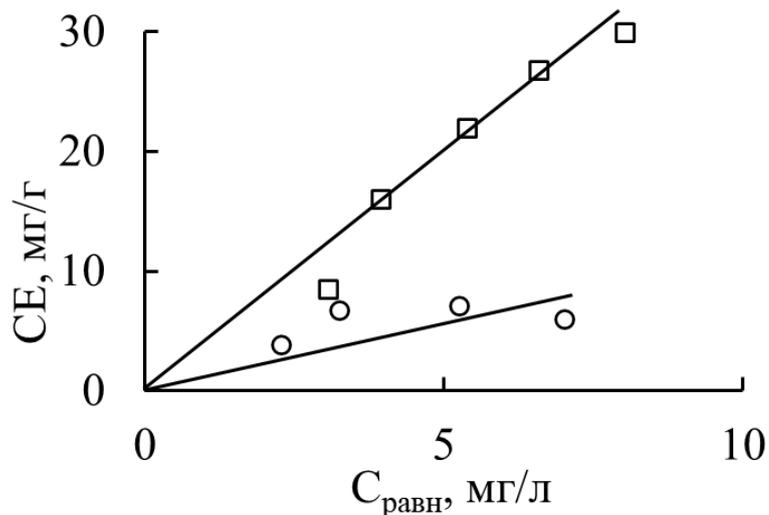


Рисунок 30 – Изотермы сорбции рения и индия композитом Татсорб–УНТ

○ – индий, □ – рений

Обработку данных проводили по методике, описанной в разделе 2.3.1. Показано, что изотермы имеют линейную форму и адекватно описываются с помощью уравнением Генри (рисунок 30). Константа Генри для сорбции рения составила $3,84 \pm 0,05$ л/г, для сорбции индия – $1,18 \pm 0,05$ л/г соответственно.

6.2. Кинетика сорбции рения и индия наномодифицированными углеродными композитами

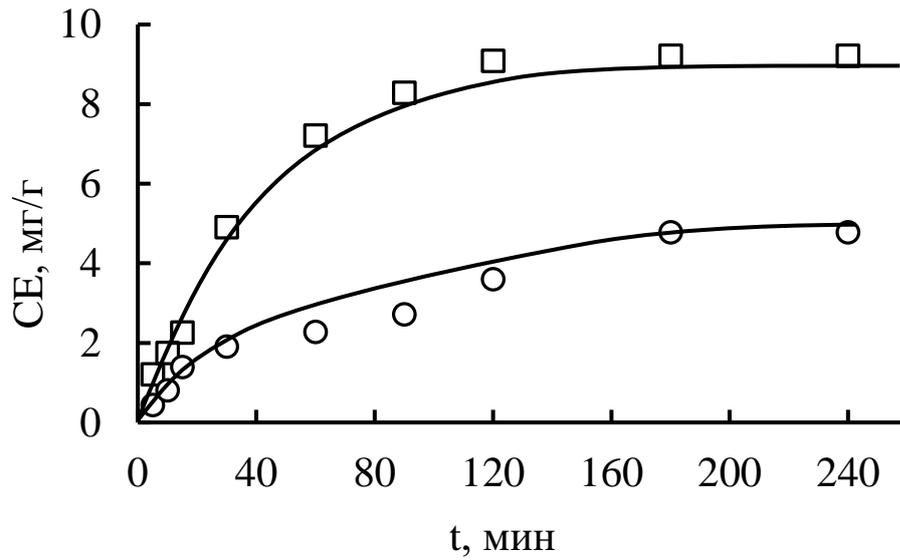
При изучении кинетических характеристик сорбции рения и индия использовали три образца композита, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками марки Таунит и производства Глобал СО. Масса нанотрубок, которую вводили в композит, составила от 0,2 до 20 % от массы композита. Сорбцию проводили из раствора состава: [Re] – 20 мг/л, [In] – 10 мг/л, $[\text{SO}_4]^{2-}$ – 10 г/л, pH 2.

Данные по сорбции представлены в таблице 22, где ТУ–1 – уголь Татсорб, модифицированный одностенными УНТ марки Глобал СО, ТУ–2 – уголь Татсорб, модифицированный УНТ марки Таунит, ТУ–3 – уголь Татсорб, модифицированный одностенными УНТ с влажностью 90 % марки Глобал СО.

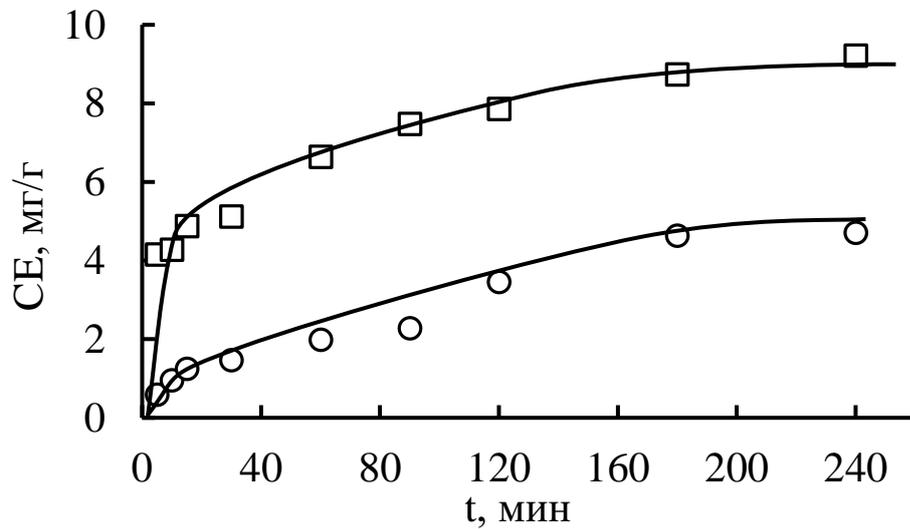
Таблица 22– Совместная сорбция рения и индия углеродными композитами

Композит	Рений				Индий		
	СЕ, мг/г	α , %	$K_d \cdot 10^{-3}$, мл/г	$\beta_{\text{Re/In}}$	СЕ, мг/г	α , %	$K_d \cdot 10^{-3}$, мл/г
ТУ–1	10,5	96,1	10,9	7,8	3,6	73,5	1,3
ТУ–2	10,7	97,9	20,6	8,8	4,1	82,3	2,3
ТУ–3	10,2	93,7	6,5	3,3	3,9	79,4	1,9

По экспериментальным данным были построены интегральные кинетические кривые сорбции рения углеродными композитами Татсорб–УНТ и ВСК–УНТ (рисунок 31).



а



б

Рисунок 31 – Интегральные кинетические кривые сорбции рения (□) и индия (○) наномодифицированными углеродными композитами ВСК–УНТ (а) и Татсорб–УНТ (б)

Для установления равновесия при сорбции рения требуется в случае использования композита ВСК–УНТ для рения 180 мин., индия – 200 мин., в случае использования композита Татсорб–УНТ для рения – 280 мин., индия – 210 мин.

Графическое изображение линеаризованных по моделям кинетических данных сорбции зависимостей представлено на рисунках 32 и 33.

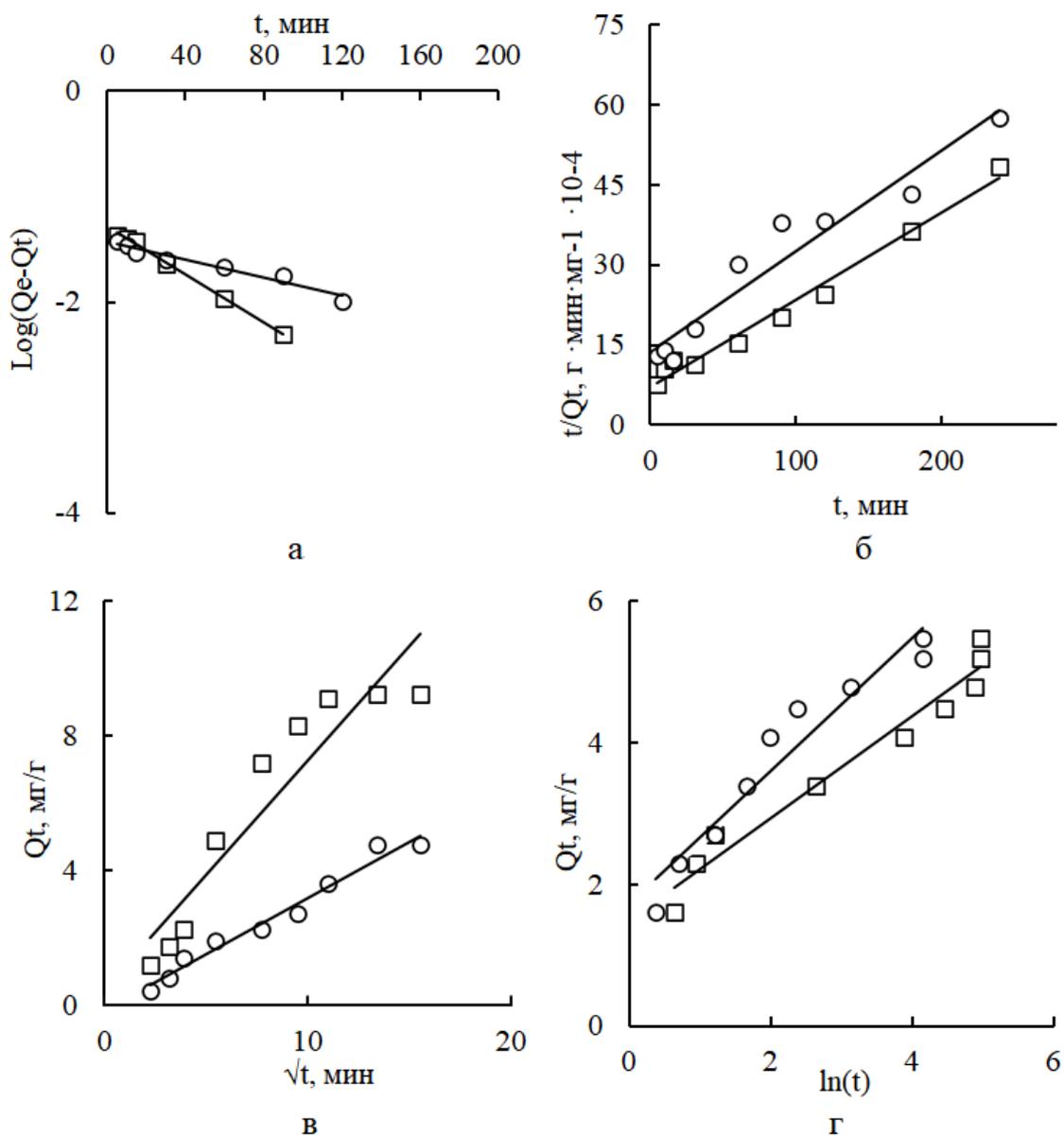


Рисунок 32 – Линеаризация кинетических данных сорбции элементов композитом ВСК–УНТ по моделям: а – псевдо–первого порядка; б – псевдо–второго порядка; в – Еловича, г – внутренней диффузии
○ – индий, □ – рений

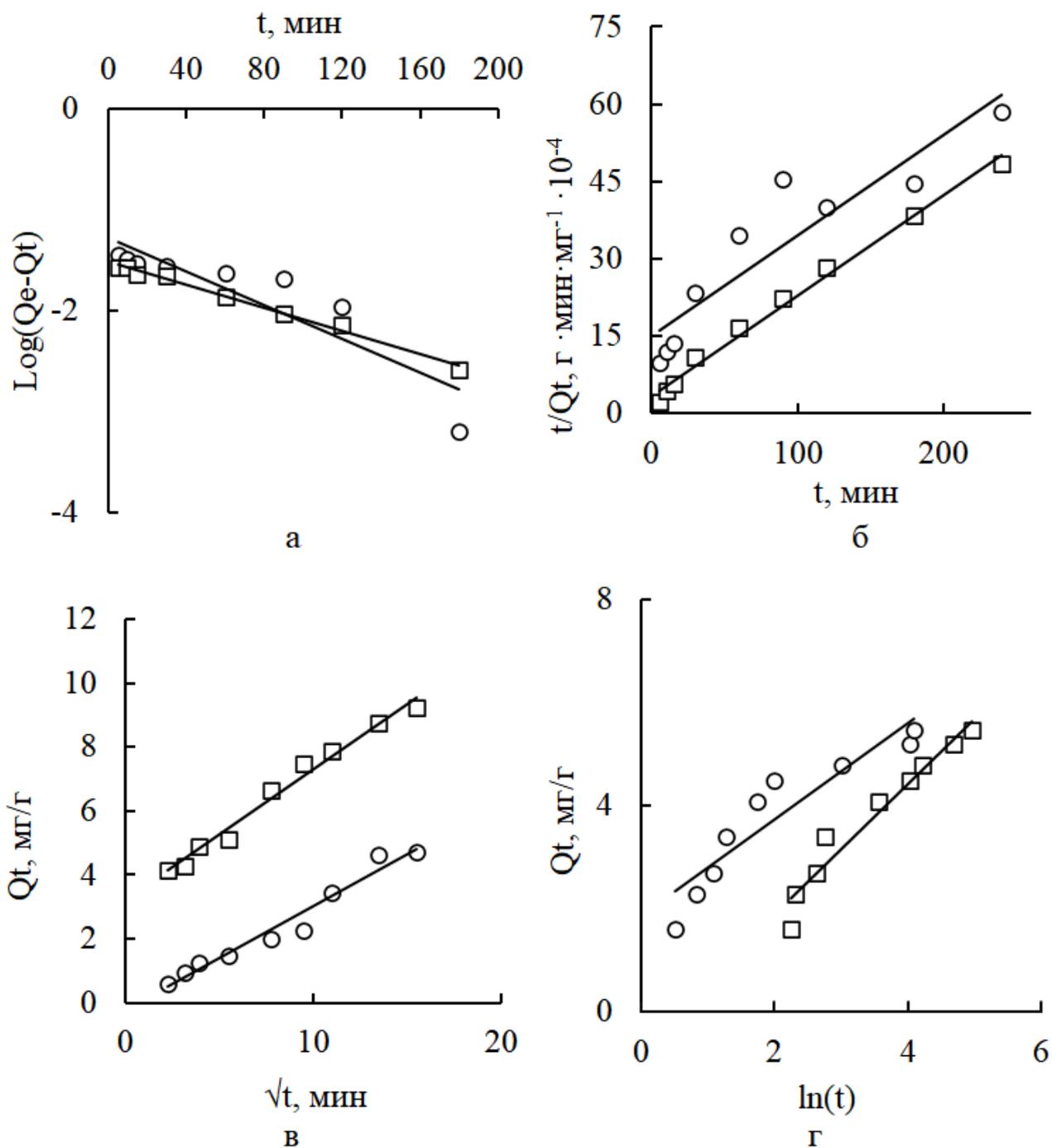


Рисунок 33 – Линеаризация кинетических данных сорбции элементов композитом Татсорб–УНТ по моделям: а – псевдо–первого порядка; б – псевдо–второго порядка; в – Еловича, г – внутренней диффузии
 ○ – индий, □ – рений

Аппроксимация кинетических данных по моделям псевдо–первого и псевдо–второго порядка, модели внутренней диффузии, а также модели Еловича с расчетом констант скоростей совместной сорбции рения и индия композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ и коэффициентов детерминации отражена в таблице 23.

Таблица 23– Константы скоростей совместной сорбции рения и индия углеродными композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ

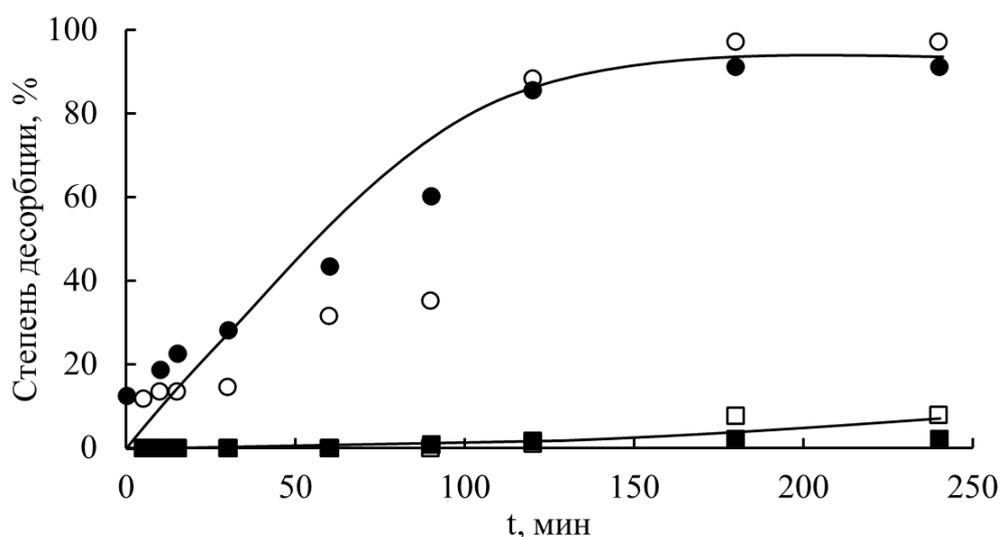
Элемент	Модель псевдо–первого порядка		Модель псевдо–второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2	k_p , мг· г ⁻¹ ·мин ^{-0,5}	R^2	β , г·мг ⁻¹	R^2
	ВСК–УНТ							
Re	0,061	0,968	0,059	0,999	0,257	0,525	0,77	0,740
In	0,001	0,948	0,232	0,937	0,335	0,973	0,94	0,927
	Татсорб–УНТ							
Re	0,013	0,990	0,061	0,990	0,41	0,982	0,79	0,949
In	0,019	0,804	0,231	0,851	0,322	0,959	1,06	0,861

Наибольший коэффициент корреляции при сорбции рения обоими композитами наблюдается при привлечении модели псевдо–второго порядка, для индия же наибольший коэффициент корреляции – при использовании модели внутренней диффузии.

6.3. Кинетика десорбции рения и индия наномодифицированными углеродными композитами

Была проведена последовательная десорбция индия и рения. Результаты десорбции соляной кислотой представлены на рисунке 34, раствором аммиака – на рисунке 35. На первом этапе десорбции соляной кислотой степень десорбции рения 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 %.



■ – Re, ВСК-УНТ; ● – In, ВСК-УНТ ; □ – Re, Татсорб-УНТ; ○ – In, Татсорб-УНТ

Рисунок 34 – Интегральные кинетические кривые десорбции рения и индия раствором HCl

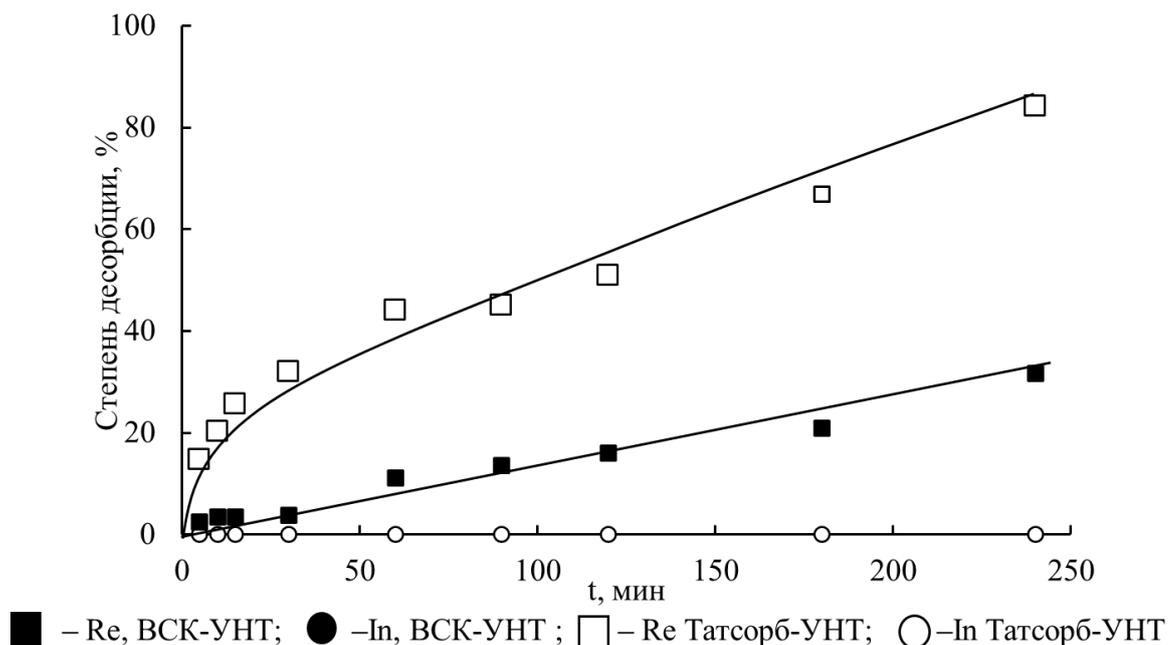


Рисунок 35 – Интегральные кинетические кривые десорбции рения и индия раствором NH_4OH

*Наложение данных для сорбции индия композитами ВСК-УНТ и Татсорб-УНТ

Для изучения динамических характеристик десорбции предварительно выбранный объем композита насыщали до 20 мг/г по рению, и 5 мг/г по индию (раздел 6.1). После этого при скорости пропускания раствора 1 колоночный объем в час проводили последовательную десорбцию, сначала индия с помощью раствора 2М HCl с последующей промывкой водой 10 колоночными объемами и затем рения 8 % раствором NH_4OH .

Динамические характеристики десорбции рения и индия углеродным композитом Татсорб–УНТ представлены на рисунке 36.

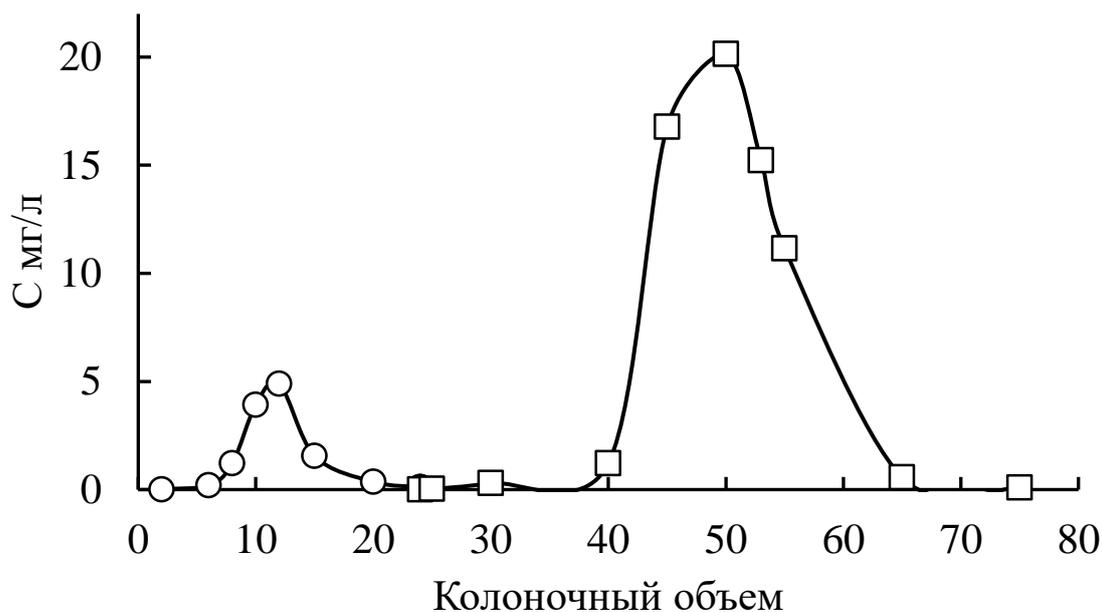


Рисунок 36 – Выходная кривая десорбции рения (□) и индия (○) с углеродного композита Татсорб–УНТ

Максимальная концентрация рения в элюате составила 20 мг/л, индия 4,8 мг/л. При этом 85 % индия переходит в элюат за 10 колоночных объемов, 85 % рения – за 20 колоночных объемов.

6.4. Выводы к главе 6

1. Показано, что изотермы сорбции рения и индия при совместном присутствии в растворах имеют линейную форму и адекватно описываются с помощью уравнения Генри. Константа Генри для сорбции рения составила $3,84 \pm 0,05$ л/г, для сорбции индия – $1,18 \pm 0,05$ л/г соответственно.
2. Показано, что для установления равновесия при совместной сорбции рения и индия композитом ВСК–УНТ требуется: для рения – 180 мин., индия – 200, композитом Татсорб–УНТ – 280 и 210 мин. соответственно.
3. Наибольший коэффициент корреляции при сорбции рения композитами ВСК–УНТ и Татсорб–УНТ наблюдается при привлечении модели псевдо-второго порядка (R^2 0,999 и 0,990), при сорбции индия – модели внутренней

диффузии (R^2 0,973 и 0,959). Процесс сорбции рения и индия углеродными композитами протекает во внешнедиффузионной области.

4. Установлено, что осуществление последовательной реагентной десорбции с насыщенного из растворов при совместном присутствии рения и индия углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ позволяет разделить элементы. На первом этапе десорбции соляной кислотой (2 М) степень десорбции рения не превышает 8 %, индий десорбируется практически полностью; на втором – степень медленной десорбции рения раствором аммиака (8 %) достигает 99 %.

ГЛАВА 7. АПРОБАЦИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ РЕНИЯ И ИНДИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

7.1. Сорбция рения наномодифицированным углеродным композитом из вод, образующихся при конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

При охлаждении высокотемпературных фумарольных газов, состоящих на более чем 90 % из водяных паров, рений переходит в *конденсат*, а также концентрируется в *природных водах*, в том числе в *озерной воде*.

7.1.1. Сорбция рения и индия из вод озера Теплое (о. Итуруп, Сахалинская область).

Сорбцию из вод озера Теплое, расположенного в ~10 км от вулкана Кудрявый проводили в статических условиях с использованием материалов различного типа.

Анализы проб на рений и другие элементы проводили в Российском химико–технологическом университете им. Д.И. Менделеева методом ICP–MS.

Для элементного анализа образцов методом масс–спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP–MS) использовали масс–спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP–Qc фирмы Thermo Fisher Scientific, США.

Прибор был предварительно откалиброван с использованием многоэлементных стандартных растворов с известными концентрациями. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой степени чистоты (99,998 %). Отобранная озерная вода имела следующий состав по основным элементам, мкг/л: Re, 1,46; In, 0,0255; Ge, 1,99; Mo, 22,6; Te, 0,0855; Pd, 0,057; Ag, Pt и Au, <ПО (предела обнаружения) ($1,12 \cdot 10^{-5}$; $1,49 \cdot 10^{-4}$; $2,01 \cdot 10^{-4}$, соответственно).

Сорбент предварительно контактировали с модельным раствором, рН которого соответствует рН пробы озера, в течение двух часов, при соотношении фаз сорбент : раствор, равного 1:100 (г : мл) на аппарате для встряхивания марки ЛАБ–ПУ–01 (120 качаний в 1 мин.). После контакта проводили разделение фаз, подготовленный сорбент был использован для сорбции рения и других элементов из пробы озера «Тёплое» при том же соотношении фаз в течение четырех часов. По истечении времени проводили разделение фаз и раствор передавали на анализ. По уравнению материального баланса с учетом данных по концентрациям рения в исходном растворе и растворе после сорбции рассчитывали содержание его в сорбенте (сорбционную емкость, мг/г).

Было апробировано 6 образцов сорбента: сильноосновный анионит АВ–17, два слабоосновных анионита АН–105 и Purolite A 170, ТВЭКС–ДИДА, импрегнат ТАА–ФОР и углеродный композит, изготовленный в РХТУ им. Д.И. Менделеева. При исходном содержании рения и индия в озерной воде 1,46 и 0,0255 мкг/л степень извлечения рения составила 49,8–99,9 %, индия – 99,8–99,9 % (таблица 24).

Таблица 24 – Сорбция рения и индия из озерной воды (о. Тёплое)

№	Сорбент	Концентрация после сорбции, мкг/л		Степень извлечения, %	
		Re	In	Re	In
1	Анионит АН–105	< ПО	$2,31 \cdot 10^{-5}$	99,9	99,9
2	Purolite A 170	< ПО	$1,71 \cdot 10^{-5}$	99,9	99,9
3	ТВЭКС–ДИДА	0,7310	$2,99 \cdot 10^{-5}$	49,8	99,9
4	Анионит АВ–17	0,0781	$3,58 \cdot 10^{-5}$	94,6	99,8
5	Импрегнат ТАА–ФОР	0,7087	$1,59 \cdot 10^{-5}$	51,4	99,9
6	Татсорб–УНТ	0,0541	$1,51 \cdot 10^{-5}$	94,3	99,9

Степень сорбции рения углеродным нанокомпозитом Татсорб–УНТ составила 94,3 %, индия – 99,9 %.

7.1.2. Сорбция рения наномодифицированным углеродным композитом из природных вод Молибденового поля (вулкан Кудрявый, о. Итуруп, Сахалинская область)

Сорбцию рения из природных вод Мо–поля осуществляли в непрерывном режиме при времени нахождения сорбционных материалов (рисунок 37) в грунте – 15 суток (количество дождливых дней – 7).



Рисунок 37 – Сборка с упакованными в фильтроткань (бельтинг) сорбентами

После контакта и отделения сорбентов осуществляли анализ их на рений. Было апробировано четыре образца сорбентов: два сильноосновных анионита, слабоосновный анионит и углеродный композит, изготовленный в РХТУ им. Д.И. Менделеева (рисунок 38).



Рисунок 38 – Извлеченные из сборки, насыщенные и высушенные сорбенты

Емкость сорбентов по рению составила 1,23–1,5 мг/г, в том числе углеродного композита Татсорб–УНТ – 1,3 мг/г, что свидетельствует о высокой эффективности выбранного композита.

7.1.3. Сорбция рения и индия наномодифицированным углеродным композитом Татсорб–УНТ из конденсата фумарольных газов Молибденового поля (вулкан Кудрявый, о. Итуруп, Сахалинская область)

При снижении температуры фумарольных газов, состоящих из более чем на 90 % воды, происходит их конденсация. Анализ представленной пробы конденсата, осуществленный методом ICP–MS, показал, что содержание рения в нем составляет 0,0361 мг/л, а индия – 0,0917 мг/л (таблица 25).

Таблица 25 – Сорбция рения, индия и молибдена из конденсата фумарольных газов

Элемент	Исходная концентрация элемента, мг/л	Сорбционная емкость, мг/г	Степень извлечения, %
Re	0,0361	0,005	71
In	0,0917	0,006	32
Mo	0,918	0,114	62

Сорбцию рения и индия углеродным композитом Татсорб–УНТ осуществляли в статических условиях при соотношении фаз 1:200 (г : мл) в течение суток. Предварительно проводили корректировку рН исходного конденсата до 2.

Степень извлечения рения углеродным композитом Татсорб–УНТ за один контакт составила 71 %, индия – 32 %.

При этом эффективно сорбируется и молибден (62 %).

Описание последовательности технологических операций сорбционного извлечения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область).

Фумарольные газы при снижении температуры конденсируются и накапливаются в емкостях, где проводится корректировка рН раствора до 2. После корректировки рН конденсат поступает на сорбцию рения и индия с помощью углеродного композита Татсорб–УНТ. Насыщенный этими металлами композит подвергают операции десорбции индия раствором соляной кислоты с концентрацией 2 М. Десорбат направляют на концентрирование путем осаждения и перерастворения в серной кислоте осадка и получение товарного продукта индия – катодного индия (губки или слитка) методом электролиза.

Отмытый от кислоты композит подвергают десорбции рения раствором аммиака (8 %). Композит Татсорб–УНТ возвращают на стадию сорбции из конденсата. Десорбат направляют на концентрирование и очистку и после осаждения получают перренат аммония марки АР-1.

Последовательность операций сорбционного извлечения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область) представлена на рисунке 39.

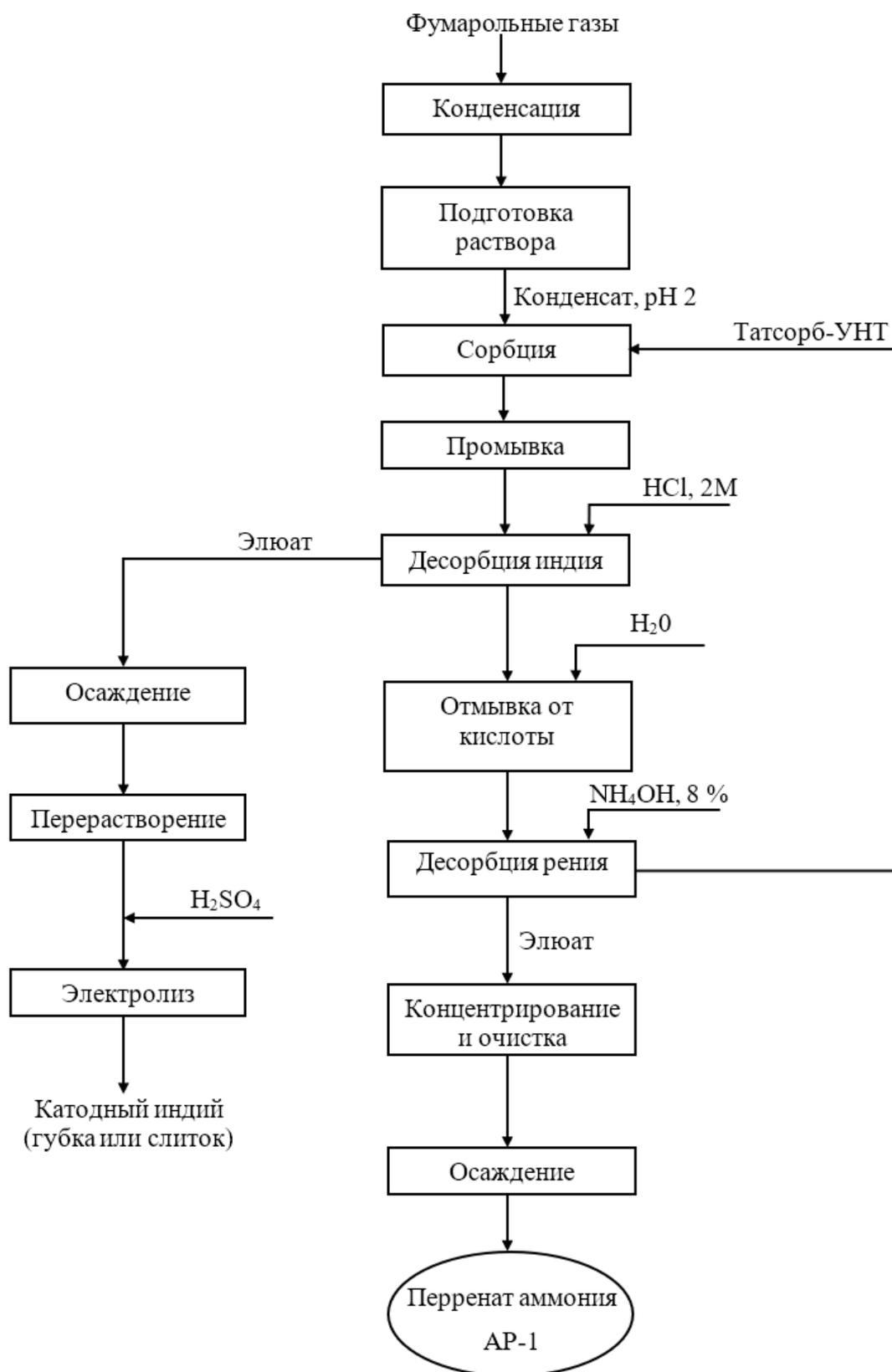


Рисунок 39 – Последовательность операций сорбционного извлечения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

7.2. Оценка возможности извлечения рения углеродным нанокompозитом Татсорб–УНТ из растворов выщелачивания концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

7.2.1. Сорбция рения углеродным нанокompозитом из растворов выщелачивания концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

При переработке твердого концентрата конденсации фумарольных газов, наработанного в процессе испытаний на территории вулкана Кудрявый, могут быть получены растворы выщелачивания, имеющие следующий состав по основным компонентам, мг/л: Re, 3,078; In, 0,040; Ge, 0,013; Ga, 0,017; Mo, 29,211; Sc, 0,007; Rb, 0,001; Sr, 0,051; Y, 0,010; La, 0,003; Ce, 0,007; Pr, 0,001; Nd, 0,005; Sm, 0,002; Gd, 0,001; Dy, 0,001; Er, 0,001; Yb, 0,001; Nb, 0,141; V, 0,506; Ti, 0,170; Co, 2,377; Pd, 0,001; Ru, 0,005; Ag, 0,002; Cr, 166,2; Fe, 229,3; Ni, 129,08; Cu, 1420,3; S, 1027,1.

Сорбцию рения и индия осуществляли в статических условиях. Для этого применяли углеродный композит Татсорб–УНТ, изготовленный в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

При сорбции из раствора выщелачивания, предварительно скорректированного по кислотности до значения pH 2, степень извлечения рения составила 97 %, индия – 8,8 %; степень десорбции рения аммиачным раствором за один контакт – 46,9 %.

Низкая степень сорбции индия объясняется большим влиянием конкурирующих ионов (в первую очередь железа (III)), которые присутствуют в растворах выщелачивания из-за высокой агрессивности фумарольных газов, вызывающей сильную коррозию конструкционных материалов установки, используемой для получения концентрата. Данные согласуются с полученными результатами по конкурирующему действию ионов различного типа, полученными при сорбции индия из модельных растворов (раздел 5.1.2).

В связи с этим для извлечения индия необходимо использовать другие сорбционные материалы, которые более селективны в присутствии значительного количества ионов железа [170, 171, 177, 179].

7.2.2. Описание последовательности технологических операций сорбционного извлечения рения из концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

В специальной установке при конденсации фумарольных газов при снижении температуры образуется твердый концентрат, который после накопления подвергают операции выщелачивания с последующей корректировкой рН раствора до 2. Рений из этих растворов извлекают с помощью углеродного композита Татсорб–УНТ. Насыщенный рением композит подвергают десорбции раствором аммиака (8 %). Десорбат после корректировки кислотности направляют на второе сорбционное концентрирование и очистку после с помощью импрегната-ТАА.

Раствор после сорбции на импрегнате ТАА, содержащий растворенный триалкиламин, направляют на адсорбционную очистку с помощью композита Татсорб–УНТ (раздел 4.6), после регенерации которого раствором соды выделившийся триалкиламин направляют на операцию приготовления или донасыщения импрегната.

После десорбции рения с импрегната ТАА раствором аммиака из образовавшегося элюата осаждают перренат аммония марки АР–1.

Последовательность операций сорбционного извлечения рения из концентрата конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый представлена на рисунке 40.

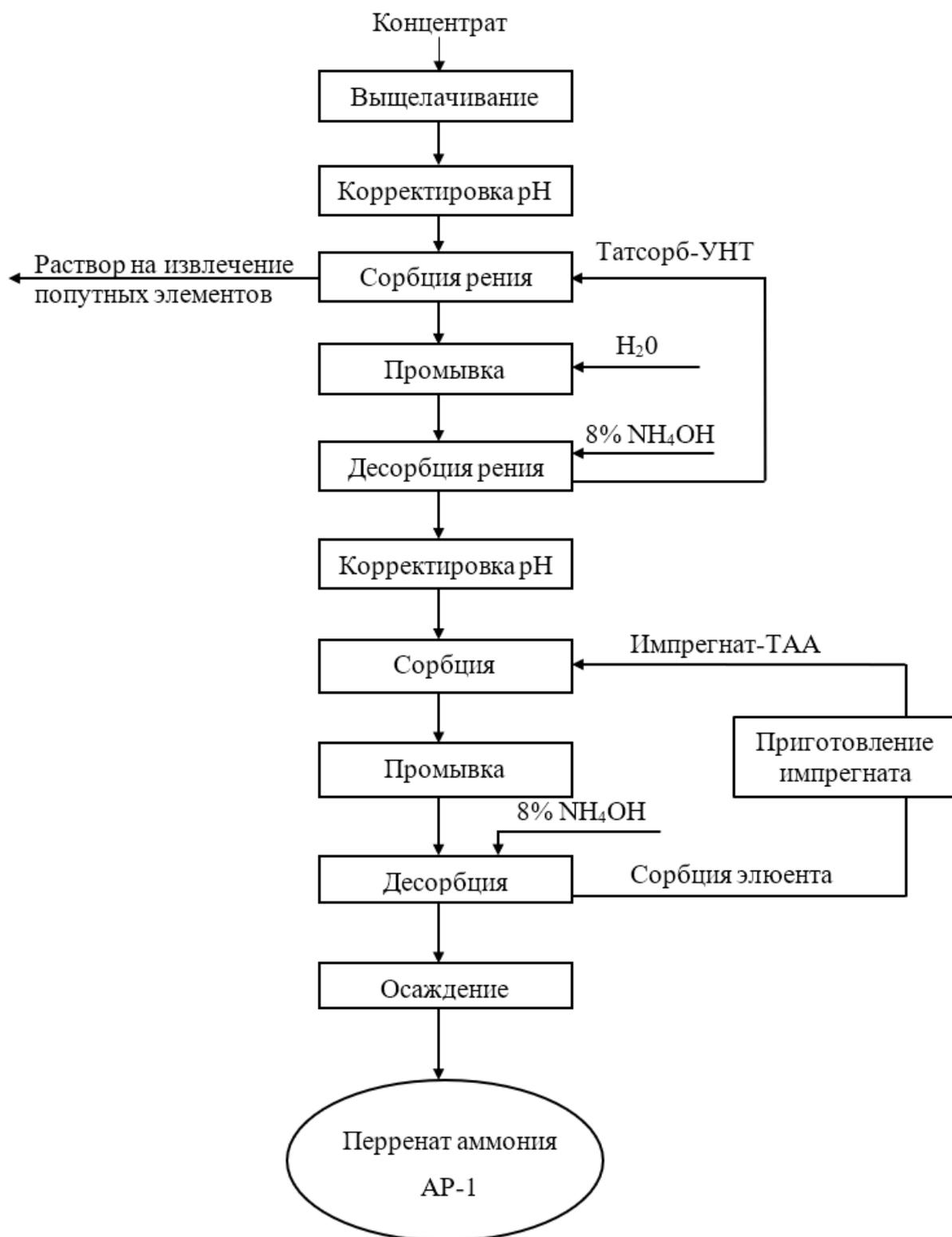


Рисунок 40 – Последовательность операций сорбционного извлечения рения из растворов выщелачивания концентрата конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

7.2.3. Сравнение технико–экономических параметров сорбционного извлечения рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская область)

Использование углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ, выбранного в результате проведенных в работе исследований, позволяет совместно извлекать два основных дорогостоящих и дефицитных элемента, присутствующих в фумарольных газах вулкана Кудрявый.

Поскольку элементы находятся в различном ионном состоянии – рений в виде перренат–аниона ReO_4^- , а индий – катиона In^{3+} необходимость извлечения их из растворов с невысокой концентрацией обуславливает применение сорбентов двух типов – анионитов и катионитов. Возможно использование хелатообразующих сорбентов, но в настоящий момент информация по совместному извлечению рения и индия такими материалами неизвестна. Селективные катиониты и аниониты российского производства для извлечения рения и индия отсутствуют. В связи с этим сравнительную оценку проводили с широко используемым для извлечения рения слабоосновным анионитом Puromet A 170 и для индия – катионитом Dowex 50WX8.

В таблице 26 проведено сравнение основных преимуществ и недостатков сорбционного извлечения рения и индия с использованием вышеупомянутых сорбентов.

Как видно из таблицы 26, основное преимущество углеродного композита Татсорб–УНТ – возможность сорбировать одновременно рений и индий обуславливает и другие достоинства его использования – меньшее количество оборудования, и соответственно, меньше производственных площадей и обслуживающего персонала.

Таблица 26 – Сравнение технологических параметров сорбции рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый при использовании углеродного композита Татсорб–УНТ, слабоосновного анионита Puromet A 170 и катионита Dowex 50WX8

Параметр сравнения	Анионит Puromet A 170	Сильнокислотный катионит Dowex 50WX8	Татсорб–УНТ
Страна–производитель	Китай, Румыния	Бельгия	Россия
Извлечение элементов	Только Re	Только In	Оба элемента
Реагенты и их расход	Раствор аммиака –элюента	Раствор соляной кислоты–элюент	Элюенты и их расход предположительно те же
Срок службы сорбента, лет	5–10	5–10	2–3
Количество единиц оборудования	1	1	Вдвое меньше
Производственные площади, усл. ед.	1	1	Вдвое меньше
Количество обслуживающего персонала, усл. ед.	1	1	Вдвое меньше
Стоимость сорбентов, руб/кг	8000–25000	Нет в наличии	1500–2700

Немаловажно, что композит может выдерживать и более высокие по сравнению с анионитом и катионитом температуры при хранении. Для смол максимальная температура хранения 30 °С, превышение температурного режима хранения может привести к снижению емкости и растрескиванию гранул. Композит же выдерживает температуру до 70 °С без какого-либо воздействия и потерь характеристик.

7.3. Сорбция индия из отходов жидкокристаллических дисплеев

Для апробации процесса извлечения индия из жидкокристаллических дисплеев (ЖК–дисплеев) мобильных телефонов был выбран телефон марки Samsung (2016 г.). Согласно литературным данным, среднее содержание индия в дисплеях телефонов этого типа составляет ~3,5 мг.

Телефон подвергли механической разборке, в ходе которой был извлечен ЖК–дисплей, с которого удалили излишки защитного стекла, а поляризаторы отделили путем обработки ацетоном. В результате была получена стеклянная подложка, покрытая слоем оксида индия–олова (ITO), внешний вид которой отражен на рисунке 41.



Рисунок 41 – Стеклянная подложка, покрытая слоем оксида индия–олова

Для проведения процесса выщелачивания образец стекла шириной 1 см и массой 0,7341 г предварительно измельчили в ступке (рисунок 42).



Рисунок 42 – Раздробленная стеклянная подложка, покрытая слоем оксида индия–олова

Навеску полученного измельченного образца (0,7341г) помещали в химический стакан, содержащий 37 мл 1 М раствора серной кислоты (H_2SO_4) [199] и подвергали интенсивному перемешиванию при комнатной температуре в течение двух часов. Концентрация индия в растворе выщелачивания, определенная с использованием фотометрического метода анализа (раздел 2.2.2), составила 65 мг/л. Учитывая объем раствора 0,037 л, общая масса извлеченного индия – 2,405 мг. Измеренное значение рН раствора составило 0,66.

Сорбция индия из раствора выщелачивания ЖК–дисплея

Для извлечения индия из раствора выщелачивания ЖК–дисплея использовали углеродный композит Татсорб–УНТ. После предварительной корректировки рН раствора до 2, при значении которого по результатам проведенной работы наблюдается наиболее высокий коэффициент распределения индия (раздел 5.1.1), сорбцию осуществляли при соотношении фаз сорбент: раствор 1 : 100 (г : мл). Степень сорбции индия в выбранных условиях за один контакт составила 57,2 %, степень десорбции индия с насыщенного углеродного композита раствором соляной кислоты с концентрацией 2 М при соотношении фаз 1:10 (г : мл) – 69,1 %.

Полученные результаты позволяют рекомендовать углеродный композит Татсорб–УНТ для сорбции индия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ЖК–дисплеев.

7.4. Выводы к главе 7

1. Осуществлена апробация сорбционного извлечения рения и индия из растворов, образующихся в результате фумарольной активности вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Сахалинская обл.). Доказана возможность использования углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ для извлечения рения из природных вод Молибденового поля, а также рения и индия – из вод озера Теплое и конденсата фумарольных газов. Степень совместного извлечения элементов за один контакт из вод озера Теплое и конденсата фумарольных газов составила: рения – 94,3 и 71 %, индия – 99,9 и 32 %.
2. Методом десорбции определено содержание рения в сорбентах–концентратах различного типа, насыщенных рением из природных вод Мо–поля вулкана Кудрявый в течение 15 суток, которое составило 1,23–1,5 мг/г, в том числе углеродного композита Татсорб–УНТ – 1,3 мг/г.
3. Оценена возможность сорбционного извлечения рения из раствора выщелачивания твердого концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый с использованием углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ. Степень извлечения рения 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 использованного оборудования установки, работающей в агрессивных условиях.
4. Предложены блок–схемы извлечения рения и индия из конденсата и растворов выщелачивания твердого концентрата конденсации фумарольных

газов вулкана Кудрявый с использованием углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ.

5. Дан сравнительный анализ эффективности использования углеродного композита Татсорб–УНТ при совместном извлечении рения и индия из конденсата фумарольных газов вулкана Кудрявый.
6. Апробирована сорбция индия на углеродном композите Татсорб–УНТ из раствора сернокислотного выщелачивания ЖК–дисплея. Степень сорбции индия за один контакт составила 57,2 %, степень его десорбции раствором соляной кислоты с концентрацией 2 М – 69,1 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы и выводы

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).

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 рН 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.

Научные перспективы развития темы:

1. Изучение влияния реагентной модификации углеродных композитов с целью повышения эксплуатационной устойчивости.

2. Получение нанокompозитов на основе углеродных волокнистых материалов с целью увеличения скорости сорбции рения, индия, германия, галлия и других элементов.

3. Изучение кинетики перехода углеродных нанотрубок в водные растворы при использовании углеродных гранулированных и волокнистых нанокompозитов.

Технологические перспективы развития темы:

1. Нарботка опытной партии углеродного нанокompозита Татсорб–УНТ.

2. Апробация сорбционного извлечения рения и индия углеродным нанокompозитом Татсорб–УНТ из конденсата фумарольных газов и рения из растворов выщелачивания твердого концентрата конденсации фумарольных газов вулкана Кудрявый в рамках пилотных и полупромышленных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В.М., Клушин В.Н., Нистратов А.В. и др. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. 326 с.
2. Стась Н.Ф., Рудько Ф.Г. Модифицирование активных углей пропиткой водно–спиртовыми растворами хемосорбентов // Журн. прикладн. химии. 1989. № 5. С. 958–961.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев.: Наукова думка, 1981. 196 с.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 226 с.
5. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgia. 2000. 352 с.
6. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
7. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., и др. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 346–353.
8. Мухин В.М. Производство активных углей как важное направление развития углехимии и их роль в будущем // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–1. С. 71–75.
9. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. Общая характеристика микро– и супермикропор для щелевидной модели. М.: АН СССР. Серия химическая. 1979. № 8. С. 1691–1696.
10. Лукьянов А.Н., Кононова О.Н. Неоднородные сорбенты. М.: ИНФРА–М; Красноярск: Сиб. федер. ун–т, 2018. 188 с.
11. Уокер Ф. Химические и физические свойства углерода. М: Мир, 1969. 366 с.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
14. Маркетинговое исследование «Рынок активированного угля в России 2017-2024 гг. Цифры, тенденции, прогноз.» ТК Solutions. 2024. 102 с.
15. Меринова О.М., Носкова Т.В. Получение активированного угля из шелухи гречихи для удаления из воды алюминия // Международный студенческий научный вестник. 2015. № 3. С. 530–531.
16. Богаев А.В., Горелова О.М., Комарова Л.Ф. Получение активированных углей для водоочистки и водоподготовки из скорлупы кедрового ореха // Наука и молодёжь: проблемы, поиски, решения. 2015. С. 289–291.
17. Кирста В.С., Асваров М.Ш. Способы получения активированного угля из косточек плодовых деревьев // Актуальные проблемы химии и образования. 2018. С. 72–76.
18. Чу К.Н., Спицын А.А., Пономарёв Д.А. Получение активированного угля из стеблей бамбука // Евразийский союз учёных. 2020. С. 73–76.
19. Putra Negara D.N.K., Tirta Nindhia T.G., Surata I.W., et al. Nanopore structures, surface morphology, and adsorption capacity of tabah bamboo-activated carbons // Surfaces and Interfaces. 2019. V. 16. P. 22–28. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.04.002.
20. Хабашова А.У., Нурлыбаева А.М., Калмаханова М.С. Получение активированного угля из остатков сахарной свеклы для адсорбции // Образование, обучение и воспитание: актуальные проблемы теории и практики. 2024. С. 13–16.
21. Macías-García A., Carrasco-Amador J.P., Encinas-Sánchez V., et al. Preparation of activated carbon from kenaf by activation with H_3PO_4 . Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications // J. of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103196. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103196.
22. Xiaona Z., Xuhui M., Liu P., et al. Adsorptive and capacitive properties of the activated carbons derived from pig manure residues // J. of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103066. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103066.

23. Cao F., Lian C., Yu J., et al. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes* // *Bioresource Technology*. 2019. V. 276. P. 211–218. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.007.
24. Demarchi C.A., Michel B.S., Nedelko N., et al. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions // *Powder Technology*. 2019. V. 354. P. 432–441. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.06.020.
25. Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Порандайкина О.А. Получение активированного угля из твёрдых продуктов пиролиза отработавших автомобильных шин // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. 2015. С. 283–287.
26. Jasminder S., Soumen B., Haripada B. Dynamic CO₂ adsorption on activated carbon adsorbents synthesized from polyacrylonitrile (PAN): Kinetic and isotherm studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 280. P. 357–366. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.031.
27. Fu Q., Rui Y., Min L., et al. Recognition performance and mechanism of the activated carbon based UF resin towards traces of Fe(III) in rare earth solutions // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2017. V. 5. P. 1638–1644. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.002.
28. Ji Hye Park., Ra Hyun Hwang., Hyung Chul Yoon., Kwang Bok Yi. Effects of metal loading on activated carbon on its adsorption and desorption characteristics // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 74. P. 199–207. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.03.004.
29. Wenyan Q., Tong Y., Guojun Y., et al. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption // *Fuel*. 2019. V. 249. P. 45–53. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.05.

30. Maria A.Z., Eduardo H.T., Daniel A.B., Guilherme L.D. Adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using biopolymers and activated carbon // *J. of Environmental Management*. 2017. V. 188. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.078.
31. Olvera O.G., Domanski D.F.R. Effect of activated carbon on the thiosulfate leaching of gold // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 188. P. 47–53. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.06.005.
32. Kyzas G.Z., Bomis G., Kosheleva R.I., et al. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon // *Chem. Engineering J.* 2018. V. 356. P. 91–97. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.019.
33. Кравченко В.В., Алемасова Н.В. Тенденции в химии активированного угля: производство и модификация // *Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности*. 2023. С. 332–334.
34. Wang X., Cheng H., Ye G., et al. Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases // *Chemosphere*. 2022. V. 287. 131995 DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.131995
35. Барковский И.Е., Лысиков А.И., Веселовская Ж.В., и др. Модифицированные щёлочью активированные угли для сорбции и каталитического окисления сероводорода в процессе очистки воздуха: влияние термической обработки на свойства материала // *Катализ в промышленности*. 2019. С. 219–226.
36. Shaarani F.W., Nameed B.H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 169. №1–3. P. 180–185.
37. Маслюков А.П., Сапрыкин В.В., Маслюков В.А. и др. Способ получения гранулированного материала для очистки и минерализации питьевой воды и гранулированный материал, полученный этим способом // Патент РФ 2703157, опубл. 15.10.2019.

38. Xinling X., Hongliang G., Xuan L., et al. Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2019. V. 7. P. 103–183.
39. Юстратов В.П., Соловьева Ю.В., Исследование адсорбции ионов меди (II) из водных растворов модифицированными активными углями // *Вестник КузГТУ*. 2006. № 1. С. 112–114.
40. Максимов А.С., Юминова А.А., Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А. Активные угли в процессе извлечения ионов лантана и тербия из водных растворов // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2019. № 3. С. 5–17.
41. Буракова И.В., Трошкина И.Д., Бураков А.Е. и др. Наномодифицированный активированный уголь для удаления ионов скандия и церия из сернокислых растворов // *Перспективные материалы*. 2019. № 9. С. 44–53.
42. Вей М.А., Марченко М.В., Веселова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция рения из сернокисло–хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. № 10. С. 76–78.
43. Фёдоров Ю.С., Самонин В.В., и др. Сорбция активированным углем протактиния, тория и других актинидов из расплава LiF–NaF–Kf // *Радиохимия*. 2022. Т. 64. № 6. С. 561–567.
44. Reyes J., Reyes R.B., González A., et al. Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons // *J. of Environmental Management*. 2019. V. 236. P. 815–822. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.014.
45. Nejadshafiee V., Islami M.R. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone–modified magnetic activated carbon as a bio–adsorbent // *Materials Science and Engineering*. 2019. V. 101. P. 42–52. DOI: 10.1016/j.msec.2019.03.081.
46. Marciniak M., Goscianska J., Frankowski M., Pietrzak R. Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions // *J. Molecular Liquids*. 2019. V. 276. P. 630–637. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.042.

47. Ke Zhou., Weiwu Ma., Zheng Zeng., et al. Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 372. P. 1122–133. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.218.
48. Со Вин Мьинт. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 5. С. 280–284.
49. Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в Республике Мьянма как сырья для производства активных углей // *Химическая промышленность сегодня*. 2016. № 2. С. 20–25.
50. Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса Республики Мьянма в активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2017. 212 с.
51. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Naing Linn Soe, et al. New carbon base nano absorbents from Myanmar macadamia nutshells, applied for the adsorption of n-butanol from vapor–gas mixture // *International Research Journal*. 2024. № 12 (150). DOI: 10.60797/IRJ.2024.150.4.
52. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Nistratov A.V., Klushin V.N. Activated carbon based on rice husks of Myanmar enterprises as a remover of organic solvent vapors from the air // *International Russian Conference on Ecology and Environmental Engineering (RusEcoCon 2022)*. Sochi. № 1. V. 1061. 012033
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1061/1/012033>
53. Клушин В.Н., Мухин В.М., Наинг Линн Сое, и др. Способ получения активного угля на основе древесного сырья. Патент РФ № 2675569; опубл. 19.12.2018. Бюл. № 35.
54. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, и др. Технологические аспекты и показатели переработки отходов древесины железного дерева и оболочек семян манго на углеродные адсорбенты // *Химическая промышленность сегодня*. 2018. № 4. С. 28–34.

55. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2019. 150 с.
56. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2019. 149 с.
57. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, A.V. Nistratov, V.N. Klushin. Efficiency of using granular activated carbon obtained from Tamarind fruit processing waste for the purification of multi components impurities in industrial draining wastewater // *Advances in Ecology and Environmental Engineering. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. 2024. P. 217–228. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-64423-8_19
58. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зин Мое, и др. Способ получения активного угля на основе растительных отходов // Патент РФ № 2675576; опубл. 19.12.2018. Бюл. № 35.
59. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Nistratov A.V., Klushin V.N., Myanmar agricultural wastes processing by using the method of pyrolysis to produce new nanosorbents for environmental pollution control // *International Research Journal*. 2025. № 1 (151). P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.151.62>.
60. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Min Thu, et al. Inexpensive resources of Myanmar as a source of carbon adsorbents // *International Journal of Modern Agriculture*. 2020. V. 9. № 3. P. 342–350.
61. Со Вин Мьинт, Мин Тху, Наинг Линн Сое и др. Особенности активных углей, полученных химическим модифицированием из отходов растительного сырья Республики Союз Мьянма // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. № 1. С. 32–35.
62. Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Зин Мое, и др. Термический рециклинг растительных отходов Мьянмы с получением углеродных адсорбентов // *Башкирский химический журнал*. 2020. Т. 27, № 1. С. 61–67.

63. Курилкин А.А., Нистратов А.В., Клущин В.Н., и др. Способ получения высокочистого углеродного материала из растительных отходов // Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin». 2024. Т. 6. № 4. С 43-53.
64. Zaw Ye Naing, Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N. Kinetics and balance of adsorption of n-butanol from its vapor-air mixtures by activated carbon from the fossil coal of the Kalewa deposit // International Russian Conference on Ecology and Environmental Engineering (RusEcoCon 2022). Sochi. № 1. V. 1061. 012032. DOI: 10.1088/1755-1315/1061/1/012032
65. Zao Ye Naing, Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N. Chemical activation as a promising method of converting fossil coal from the Tigyt deposit into activated carbons // Advances in Ecology and Environmental Engineering. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. 2024. P. 469-478 https://doi.org/10.1007/978-3-031-64423-8_41
66. Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Адсорбция рения углеродным композитом, содержащим фторполимер // Успехи в химии и химической технологии. М.: ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева». 2022. Т. 36. № 9. С. 64–66.
67. Bergmann C.P., Machado F.M. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications // Springer. 2015. 122 p.
68. Hussain C.M., Kharisov B. Advanced environmental analysis: applications of nanomaterials: V. 1 // RSC Publishing. 2016. 534 p.
69. Thakur V.K., Thakur M.K. Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications // CRC Press. 2016. 439 p.
70. Xing B., Senesi N., Vecitis C.D. Engineered Nanoparticles and the Environment: Biophysicochemical Processes and Toxicity // Wiley. 2016. 512 p.
71. Aliofkhazraei M. Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites // InTech. 2016. 180 p.
72. Kumar R., Khan M.A., Haq N. Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation // Crit. Rev. Environm. Sci. Technol. 2014. V. 44. № 9. P. 1000–1035.

73. Gadhave A., Waghmare J. Removal of heavy metal ions from wastewater by carbon nanotubes (CNTs) // *Int. J. Chem. Sci. Applic.* 2014. V. 5(2). P. 56–67.
74. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59.
75. Рухов А.В. Математическое моделирование процессов адсорбции ионов кобальта активированными углями, модифицированными нанотрубками // *Вестник ТГТУ.* 2013. Т. 19. № 2. С. 360–366.
76. Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е., Ткачев А.Г. Модифицирование поверхности пор активированных углей наноуглеродом и исследование их адсорбционных характеристик // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2015. Т. 51. № 4. С. 357–561.
77. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр». 2013. 152 с.
78. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T. et al. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acid on their stability in aqueous dispersions // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 73–79.
79. Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. Chemistry of carbon nanotubes // *Aust. J. Chem.* 2003. V. 56. P. 635–651.
80. Палант А. А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-принт». 2015. 329 с.
81. Quijada-Maldonado E., Allain A., Perez B., et al. Selective liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) and rhenium (VII) from a synthetic pregnant leach solution: Comparison between extractants and diluents // *Minerals Engineering.* 2020. V. 145. 106060.
82. Alamdari E.K., Darvishi D., Haghshenas D.F. et al. Separation of Re and Mo from roasting-dust leach-liquor using solvent extraction technique by TBP // *Separation and Purification Technology.* 2012. V. 86. P. 143–148.

83. Cheema H.A., Ilyas S., Masud S., Muhsan M.A. Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 191. P. 116–121.
84. Aghajani H., Gheshlaghi Soflaei F. Introduction and calculation of interaction coefficients in solvent extraction of rhenium from molybdenite // *Minerals Engineering*. 2022. V. 190. 107869.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107869>.
85. Ali M.C., Suzuki T., Tachibana Y., et al. Selective extraction of perrhenate anion in nitric acid solution using 2,2'-(imino)bis(N, N'-dioctylacetamide) as an extractant // *Separation and Purification Technology*. 2012. V. 92. P. 77–82.
86. Zhou T.L., Zhong X., Ma R.J. et al. The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium // *Hydrometallurgy*. 1982. V. 8. P. 379–388.
87. Yu S.Q., Chen J.Y. Mechanism of synergistic extraction of rhenium (VII) by primary amines and neutral phosphorus esters // *Hydrometallurgy*. 1985. V. 14. P. 115–126.
88. Cao Z.F., Hong Z., Qiu Z.H. Solvent extraction of rhenium molybdenum in alkaline solution // *Hydrometallurgy* 2009. V. 97. P. 153–157.
89. Sato T., Sato K. Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines // *Hydrometallurgy*. 1990. V. 25. P. 281–291.
90. Srivastava R.R., Kim M.S., Lee J.C., Ilyas S. Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from an acidic chloride solution using Cyanex 923 // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 157. P. 33–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.011>
91. Sun H., Yu J.J., Li G.H., et al. Co-volatilizing-water leaching process for efficient utilization of rhenium-bearing molybdenite concentrate // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 192. 105284. DOI: [10.1016/j.hydromet.2020.105284](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105284).

92. Hong T., Liu M.B., Ma J., et al. Selective recovery of rhenium from industrial leach solutions by synergistic solvent extraction // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 236. 116281. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116281.
93. Gerhardt N.I., Palant A.A., Dungan S.R. Extraction of tungsten (VI), molybdenum (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 55. P. 1–15.
94. Gerhardt N.I., Palant A.A., Petrova V.A., Tagirov R.K. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors // *Hydrometallurgy*. 2001. V. 60. P. 1–5.
95. Kim H.S., Park J.S., Seo S.Y., et al. Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 156. P. 158–164.
96. Petrova A.M., Kasikov A.G. Rhenium(VII) solvent extraction with mixtures of tertiary amine and oxygen-containing extractants from sulphate media // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. P. 270–274.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.033>
97. Lou Z.N., Guo C.F., Feng X.D., et al. Selective extraction and separation of Re(VII) from Mo(VI) by TritonX-100/N235/ isoamyl alcohol/n-heptane/NaCl microemulsion system // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 157. P. 199–206.
98. Lou Z.N., Cui X.R., Zhang S.Q. et al. Extraction of Re (VII) from hydrochloric acid medium by N263/TBP/n-heptane/NaCl microemulsion // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. P. 329–335.
99. Qi W., He J., Li M., Zhai M., Zhao L. Efficient extraction of rhenium through demulsification of imidazolium ionic liquid-based microemulsions from aqueous solution // *Separation and Purification Technology*. 2022. V. 297. 121574. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121574>.
100. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., et al. Process for electrochemical decomposition of superalloys // Patent US 2008/0110767 A1. №11/741,347 pub. 16.05.2008.

101. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К. и др. Вскрытие отходов жаропрочных никелевых суперсплавов электрохимическим методом // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Матер. XI Межд. научно–практ. конф. М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2015. С. 58–61.
102. Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. Современные методы определения рения // Журн. аналитическ. химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 828–841.
103. Лебедев К.Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1963. 208 с.
104. Блохин А.А., Михайленко М.А. Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения // Цветные металлы. 2019. № 10. С. 18–27.
105. Kołczyk–Siedlecka K., Socha R., Yang X. et al. Study on kinetics and mechanism of Re(VII) ion adsorption and desorption using commercially available activated carbon and solutions containing Se(VI) as an impurity // Hydrometallurgy. 2023. V. 215. 105973. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105973>.
106. Mikhaylenko M., Blokhin A. Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. 2012 SME Annual Meeting and Exhibit 2012. SME 2012. Meeting Preprints. P. 750–756.
107. Zhang B., Liu H., Wang W., Gao Z., Cao, Y. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins // Hydrometallurgy. 2017. V. 173. P. 50–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.002>.
108. Chanturiya V.A., Matveeva T.N., Getman V.V. et al. Substantiation of new reagent compositions for the effective extraction of rhenium in the processing of complex molybdenum ores // Minerals. 2023. V. 13. № 3. 372. DOI: <https://doi.org/10.3390/min13030372>.
109. Xinke F., Hongzhao L., Hanfei W., Bo Z. Industrial application of rhenium comprehensive recovery from spraying water by ion exchange resin method in Jinduicheng Molybdenum Company // Conservation and Utilization of Mineral Resources. 2021. V. 3. P. 60–65. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001–0076.2021.03.009>.

110. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V. et al. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // *Hydrometallurgy*. 1999. V. 51. P. 19–35.
111. Lan X., Liang S., Song Y. Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process // *Hydrometallurgy*. 2006. V. 82. P. 133–136.
112. Xiong Y., Cui X.R., Zhang P. et al. Improving Re(VII) adsorption on diisobutylamine-functionalized graphene oxide // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 1. P. 1010–1018.
113. Nebeker N., Hiskey J.B. Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 125–126. P. 64–68.
114. Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A. et al. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions // *Hydrometallurgy*. 2013. V. 131–132. P. 127–132.
115. Zagorodnyaya A., Abisheva Z., Sharipova A. et al. Regularities of rhenium and uranium sorption from mixed solutions with weakly basic anion exchange resin // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2015. V. 36. № 6. P. 391–398.
116. Laatikainen M., Virolainen S., Paatero E., Sainio T. Recovery of ReO_4 by weakly basic anion exchangers: Modeling of sorption equilibrium and rate // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 153. P. 19–28.
117. Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 158. P. 74–82.
118. Cyganowski P., Cierlik A., Lesniewicz A., et al. Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 185. P. 12–22.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.013>.
119. Korovin V., Pohorielov Yu., Shestak Yu. et al. Rhenium recovery from highly concentrated sulfuric media using AMR anionite in column mode // *IOP. Conf. Series:*

Earth and Environmental Science. 2023. № 1156. 012027. DOI: 10.1088/1755–1315/1156/1/012027.

120. Borisova L.V., Gatinskaya N.G., Savvin S.B., Ryabukhin V.A. Adsorption–spectrophotometric determination of rhenium from reflectance spectra of its complex on a PAN–AV–17 adsorbent // J. of Analytical Chemistry. 2002. V. 57. № 2. P. 134–137.

121. Shan W.J., Fang D.W., Zhao Z.Y. et al. Application of orange peel for adsorption and separation of Mo(VI) from Mo–Re containing industrial effluent // Biomass Bioenergy. 2012. V. 37. P. 289–297.

122. Xiong Y., Wang H.T., Lou Z.N. et al. Selective adsorption of Mo(VI) from Mo–Re effluent by chemically modified astringent persimmon // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. P. 1855–1861.

123. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. Сорбция рения хитозан–углеродными волокнистыми материалами // Российский журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1229–1232.

124. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Сорбционное концентрирование и определение методом инверсионной вольтамперметрии перренат–ионов в минеральном сырье // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 6. С. 77–80.

125. Колпакова Н.А., Гольц Л.Г. Определение рения в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперметрии // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62. № 4. С. 418–422.

126. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Мельникова И.А. Определение рения в рудном сырье методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 92–95.

127. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технология. М.: МИСИС. 2003. 440 с.

128. Delin C., Heming C., Qingying M., Change X. Separation of Re and Mo by adsorption of active carbon // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 1993. V. 3, № 1. С. 35–37.
129. Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J. et al. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 129/130. P. 145–150.
130. Елшин В.В., Леонова Л.В., Ознобихин Л.М. Извлечение рения из растворов с использованием процесса автоклавной десорбции // *Материалы сайта: www.minproc.ru*. Дата обращения 25.05.23.
131. Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р. Характеристики углеродного сорбента при адсорбции рения // *Материалы Междунар. научно–практич. конф. "Физико-химические процессы в газовых и жидких средах"*. Караганда, 2005. 388 с.
132. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352 с.
133. Шереметьев М.Ф., Киселева Е.П., Гуляев Н.Д., и др. Исследование, разработка и испытания сорбционной технологии селективного извлечения и концентрирования рения из растворов сложного солевого состава с низким содержанием рения // VII Всес. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии": Тез. докл. Воронеж. 1991. С. 141–142.
134. Troshkina I.D., Gafarov I.G., Jakushenkov N.A. Use of natural sorbents for effluents decontamination from oil products and metals // *Proc. of Intern. symp. on land reclamation (ISLR)*. Beijing, China. 2000. P. 616–622.
135. Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Адсорбция рения из серноокисло–хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33. № 9. С. 40–42.

136. Трошкина И.Д., Ушанова О.Н., Мухин В.М. Сорбция рения из сернокислых растворов активными углями // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. № 3. С. 38–41.
137. Злобина Е.В., Троеглазова А.В., Калина И.А. Сорбционное извлечение и концентрирование рения угольными сорбентами // Сборник Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. 2020. С. 249–250.
138. Hui H., Longli S., Bangqiang J., et al. Low concentration Re(VII) recovery from acidic solution by Cu–biochar composite prepared from bamboo (*Acidosasa longiligula*) shoot shell // Minerals Engineering. 2018. V. 124. P. 123–136.
139. Xu X., Jiang X., Jiao F. et al. Tunable assembly of porous three–dimensional graphene oxide–corn zein composites with strong mechanical properties for adsorption of rare earth elements // J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2018. V. 85. P. 106–114.
140. Tong S., Zhao S., Zhou W. et al. Modification of multi–walled carbon nanotubes with tannic acid for the adsorption of La, Tb and Lu ions // Microchimica Acta. 2011. V. 174(3–4). P. 257–264.
141. Wang F., Wang W., Zhu Y., Wang A. Evaluation of Ce(III) and Gd(III) adsorption from aqueous solution using CTS–g–(AA–co–SS)/ISC hybrid hydrogel adsorbent // J. of Rare Earths. 2017. V. 35. №7. P. 697–708.
142. Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres // J. Rare Earths. 2016. V. 34. P. 99–104.
143. Zou L., Morris G., Qi D. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water // Desalination. 2008. V. 225(1–3). P. 329–340.
144. Blair J.W., Murphy G.W. Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area. // Advances in Chemistry (Saline Water Conversion). 1960. V. 27. P. 206–223. DOI: 10.1021/ba-1960-0027.ch020

145. Zhu Y., Zheng Y., Wang A.A. Simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015. V. 72. P. 410–420.
146. Jing G., Danyang Z., Yuejiao W., et al. Ethanolamine modified ordered mesoporous silica KIT-6: One-pot and rapid microwave synthesis, and efficient recovery for rhenium(VII) // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. V. 656. Part A. 130337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130337>.
147. Трошкина И.Д., Буракова И.В., Вей Мое Аунг, Гакиев А.Л. Сорбция рения из сернокислых растворов углеродными нанокompозитами // *Сборник статей: Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалах*. 2020. С. 128–130.
148. Бураков А.Е., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., и др. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 334–342.
149. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение. М.: Наука. 1987. 256 с.
150. Федров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. М.: Наука. 2000. 276 с.
151. Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey. 2024. 212 p. DOI: <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.
152. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Травкин В.Ф. Индий. Технологии получения. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2004. 168 с.
153. Грейвер Н.С., Сажин Н.П., Стригин И.А. Основы металлургии. М.: Металлургиздат. 1967. Т. 4. Редкие металлы. С. 552–562.
154. <https://habr.com/ru/companies/onlinepatent/articles/780392/> (дата обращения 14.01.25.)
155. Наумов А.В. Индий: факты и фактики // *Химия и жизнь*. 2018. № 1. Интернет-ресурс, дата обращения 14.01.25.

156. Toi T., Luan P. A review of indium recycling methods from LCD screen wastes // *J. of Mining and Earth Sciences*. 2021. V. 62. № 3(b). P. 80–93.
157. Kluczka J. A Review on the Recovery and Separation of Gallium and Indium from Waste // *Resources*. 2024. V. 13. № 3. 35.
DOI: <https://doi.org/10.3390/resources13030035>
158. Кременецкий А.А., Чаплыгин И.В. Содержание индия и других редких металлов в газах вулкана Кудрявый // *Доклады академии наук*. 2010. Т. 430. № 3. С. 365–370.
159. Sami V., Don I., Erkki P. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2011. V.107. №1–2. P. 56–61.
160. Варганов М.С., Загребин С.А., Бошняк М.В. и др. Модернизация технологии экстракционного извлечения металлического индия из сернокислых растворов на основе Д2ЭГФК // *Современные технологии производства цветных металлов*. 2023. С. 30–37.
161. Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Загребин С.А. и др. Экстракционное выделение индия из сернокислых растворов цинкового производства // *Цветные металлы*. 2024. № 2. С. 40–45.
162. Левин И.С., Михайлов В.А., Юхнин Б.А. Способ экстракции индия из солянокислых растворов, содержащих олово // *Патент СССР*. № 137340. Оpubл. 01.01.61.
163. Казанбаев Л.А. Способ извлечения индия из сульфатных цинковых растворов // *Патент РФ*. №2238994. Оpubл. 27.10.2004.
164. Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А. Экстракция индия из сернокислых растворов в системах с поли(2–этилгексил) фосфонитрильной кислотой // *Цветные металлы*. 2021. № 11. С. 42–47.
165. Virolainen S., Ibane D., Paatero E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 107. P. 56–61.
166. Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия. 1966 г. 416 с.

167. Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г., Каримов М.М. и др. Сорбция ионов индия (III) из искусственных и технологических растворов фосфорсодержащим ионитом на основе поливинилхлорида // Физико–химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2014. С. 262–264.
168. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка на модифицированном монтмориллоните // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017. Т. 58. № 3. С. 135–143.
169. Кондруцкий Д.А., Гаджиев Г.Р., Бобров А.Ф. и др. Способ получения комплексообразующего сорбента для селективного извлечения индия // Патент РФ №2560361. Оpubл. 20.08.2015.
170. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Набойченко С.С., Мельцев Г.И. Исследование кинетики совместной сорбции ионов индия и железа на полифункциональном катионите // Вестник Ом. Ун-та. 2015. № 3. С. 55–51.
171. Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Усольцев А.В. и др. Сорбционная технология извлечения индия из растворов цинкового производства // Metallurgy редких и благородных металлов. 2017. С. 43–50.
172. Saez P., Diez D., Gomez J.M. et al. Sorbent selection for the recovery of gallium and indium from aqueous solutions: a sustainable approach to the recovery of strategic metals from LED lamps // Environmental Science and Pollution Research. 2024. V. 31. P. 48–64.
173. Sultanbayeva G., Agatayeva A., Kaiynbayeva R. et al. Study of the sorption properties of natural zeolite in relation to indium(III) and gallium(III) cations on the model systems // Crystals. 2022. V. 12. № 9. 1220.
DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12091220>.
174. Wenxuan W., Xinhai X., Dengguo L. et al. Selective isolation of gallium and indium from waste photovoltaic modules facilitated by extractant–mesoporous activated carbon composites // Separation and Purification Technology. 2024. V. 330, Part C. 125510. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125510>.

175. Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. и др. Влияние нормы природного цеолита на процесс сорбции катионов серебра (I) и индия (III) // Химия и химическая технология в XXI веке. 2018. С. 35–36.
176. Агатаева А.А., Кайынбаева Р.А., Ермекова К.Е. и др. Влияние нормы гексацианоферрата (II) железа на сорбцию катионов серебра (I), индия (III) и галлия (III) // Образовательная система: структурные преобразования и перспективные направления развития научной мысли. 2019. С. 384–387.
177. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А. и др. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. № 5. С 720–729.
178. Свирский И.А., Смирнов А.Л., Рычков В.Н. Сорбция индия ионами из сернокислых растворов // Наука. Технологии. Инновации. 2018. С. 100–101.
179. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Мальцев Г.И. и др. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминофосфоновых смолах // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 3. С. 273–278.
180. Радионов Б.К., Лейкин Ю.А., Смирнов А.Л. и др. Влияние алкильных и алкоксильных заместителей на комплексообразующую способность фосфорсодержащих катионитов по отношению к катионам индия и галлия // Журн. физическ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1830–1837.
181. Радионов Б.К., Лейкин Ю.А., Смирнов А.Л. и др. Влияние амино- и фосфорсодержащих алкиленовых заместителей на комплексообразующую способность фосфорсодержащих катионитов по отношению к катионам индия и галлия // Журн. физическ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 595–601.
182. Чугайнова А.А., Рудакова Л.В. Обоснование параметров биосорбционного извлечения индия из электронных отходов // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 9. С. 24–29.
183. Ferreira E. M. M., Morelli T., Moreira I. M. N. S. et al. Studies on indium sorption from iodide medium by polyurethane foam // J. Braz. Chem. Soc. 2004. V. 15. P. 13–17.

184. Alguacil F.J., Lopez F.A., Rodriguez O. et al. Sorption of indium (III) onto carbon nanotubes // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016. V. 130. P. 81–86.
185. Шиляев А.В. Сорбция рения наноструктурированными анионитами из сернокислых и сернокисло-фульватных урансодержащих растворов: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2013. 127 с.
186. Вей Мое Аунг. Сорбция рения и скандия из сернокислых растворов активированными углями и углеродными нанокompозитами: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2020. 144 с.
187. Вацура Ф.Я. Сорбционное извлечение рения и урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания полиметаллического сырья: дис. ...канд. техн. наук. Москва, 2022. 146 с.
188. Тарганов И.Е. Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов: дис. канд. техн. наук. Москва, 2024. 160 с.
189. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.
190. Солдатов В.С., Бычков В.А. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника. 1988. 359 с.
191. Matović L.L., Vukelić N.S., Jovanović U.D. et al. Mechanochemically improved surface properties of activated carbon cloth for the removal of As(V) from aqueous solutions // *Arab. J. Chem*. 2016. V. 12. № 8. P. 4446–4457.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.004>.
192. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Trans. Inst. Chem. Eng*. 1998. V. 76. P. 332–340. DOI: <http://doi.org/10.1205/095758298529696>.
193. Weber J.G., Asce J.M., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng*. 1963. V. 89. P. 31–59.

194. Зельдович Я.Б. К вопросу о механизме каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца // Журн. прикладн. химии. 1935. Т. 6. С. 234–242.
195. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 265–268. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.
196. Старостина И.В., Столяров Д.В., Рушак В.В. и др. Определение точки нулевого заряда углеродсодержащего сорбционного материала, полученного из отработанного шлама маслоэкстракционного производства // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. 2020. С. 200–204.
197. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдо–второго порядка в сорбционных процессах // Журн. физическ. химии. 2020. № 94. С. 125–130. <https://doi.org/10.31857/S0044453720010148>.
198. Тарганов И.Е., Гакиев А.Л., Трошкина И.Д., Кадирбеков А.А., Бектенов Н.А., Чередниченко А.Г. Адсорбционное извлечение аминов из водных растворов // Теоретическая и прикладная экология. 2024. № 2. С. 91–100.
199. Чугуйнова А.А., Рудакова Л.В. Способ извлечения индия из отходов электронной промышленности // Патент РФ № 2764246. Опубликовано 13.01.2022. Бюл. № 2.

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«Институт вулканологии и геодинамики»**

Россия, 123001, г. Москва, ул. Спиридоновка, д. 6, стр. 1
тел/факс: (495) 956–27–45, 956–27–47

ОГРН 1137746457375, ИНН 7703790605, КПП 770301001, р/с 40702810987880000292 в Московском филиале ОАО АКБ «РОСБАНК», г. Москва. к/с 30101810200000000272, БИК 044552272

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «ИВИГ»

Штейнберг М.Г.



«15» мая 2025 г.

АКТ

о проведении испытаний сорбционного извлечения рения из природных вод вулкана Кудрявый и вод озера Теплое и растворов выщелачивания концентрата, полученного из фумарольных газов (о. Итуруп, Сахалинская обл.)

Комиссия в составе: генеральный директор Штейнберг М.Г. – ООО «ИВИГ»; инженер-исследователь С.С. Чистяков – ООО «ИВИГ» составила акт о том, что в результате проведения испытаний сорбции рения из природных вод вблизи вулкана Кудрявый и вод озера Теплое, расположенного в ~10 км от него, а также из растворов выщелачивания металлов из концентрата, полученного из фумарольных газов, образцы которых отобраны при проведении экспедиции сотрудниками ООО «ИВИГ», получены следующие результаты.

1. Сорбцию рения из природных вод Мо-поля осуществляли в непрерывном режиме при времени нахождения сорбентов (двух сильноосновных и слабоосновного анионитов и углеродного композита, изготовленного в РХТУ им. Д.И. Менделеева) в грунте – 15 суток (количество дождливых дней – 7). Емкость сорбентов по рению составила 1,23–1,5 мг/г, в том числе углеродного композита 1,3 мг/г.

2. Сорбцию из вод озера Теплое следующего состава по основным элементам, мкг/л: Re, 1,46; In, 0,0255; Ge, 1,99; Mo, 22,6; Te, 0,0855; Pd, 0,057 проводили в статических условиях. Степень сорбционного извлечения рения углеродным композитом, изготовленным в РХТУ им. Д.И. Менделеева, и слабоосновными анионитами превысила 97 % в отличие от сильноосновных (54–94 %).

3. Сорбцию рения из растворов комплексной переработки концентрата осуществляли в статических условиях в цикле сорбция–десорбция с использованием композита, модифицированного углеродными нанотрубками, изготовленного в РХТУ им. Д.И. Менделеева. При сорбции из раствора выщелачивания с концентрацией рения 3,078 мг/л степень его извлечения составила 97 %, степень десорбции – 46,9 %. Испытания проводили при участии аспиранта РХТУ им. Д.И. Менделеева Гакиева А.Л.

Результаты апробации сорбционной технологии извлечения рения из растворов водных объектов вулкана Кудрявый, а также растворов выщелачивания металлов из концентрата применимы для разработки технологии комплексной переработки фумарольных металлоносных газов.

Настоящий акт составлен в 2-х экземплярах.

Члены комиссии:

Генеральный директор ООО «ИВиГ»

Инженер-исследователь

М.Г. Штейнберг

С.С. Чистяков

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2802918

**СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ
АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Трошкина Ирина Дмитриевна (RU), Гакиев Адам Лечиевич (RU), Яцевич Софья Александровна (RU)*

Заявка № 2022131016
Приоритет изобретения **29 ноября 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **05 сентября 2023 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **29 ноября 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 42966631e1561164bf956f51673b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2015-02-23 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



**ICMSM 2025**

March 20-21, 2025

Videoconference • Minsk, Belarus

**AST**

This certificate is presented to

GAKIEV A.L.For successful participation in the
International Scientific and Practical Conference

**MATERIALS SCIENCE, NON-FERROUS,
RARE, AND PRECIOUS METALS
METALLURGY: LATEST TRENDS, MODERN
METHODS, NEW TECHNOLOGIES**

Conference Secretariat, Head *R. Rustomov* Renat O. Rustomov

