

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

На правах рукописи

ВЕЙ МОЕ АУНГ

**СОРБЦИЯ РЕНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ И
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Трошкина Ирина Дмитриевна

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Извлечение рения сорбционными углеродными материалами.....	10
1.1.1. Сорбционное извлечение рения активированными углями.....	13
1.1.2. Сорбционное извлечение рения модифицированными активированными углями.....	17
1.1.3. Наноконпозиты на основе рения и углеродных материалов.....	18
1.2. Сорбционное извлечение скандия углеродными материалами.....	19
1.2.1. Сорбционное извлечение скандия активированными углями.....	19
1.2.2. Сорбционное извлечение скандия углеродными нанотрубками и оксидом графена.....	22
1.2.3. Сорбционное извлечение скандия наноконпозитами.....	30
1.3. Выводу к литературному обзору.....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1. Вещества, использованные в работе.....	40
2.1.1. Химические вещества.....	40
2.1.2. Характеристики активированных углей.....	40
2.1.3. Характеристики конпозитов на основе наноуглеродных материалов.....	43
2.2. Методики анализов и экспериментов.....	45
2.2.1. Методика определения рения в водных растворах фотоколориметрическим методом.....	45
2.2.2. Методика определения скандия(III) в водных растворах фотоколориметрическим методом.....	45
2.2.3. Методика проведения сорбции в статических условиях.....	46
2.2.4. Методика проведения десорбции в статических условиях.....	47
2.2.5. Методика проведения сорбции в динамических условиях.....	47
2.2.6. Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции.....	47

ГЛАВА 3. АДСОРБЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ.....	48
3.1. Адсорбция рения активированными углями из сернокислых растворов.....	48
3.2. Адсорбция скандия активированными углями из сернокислых растворов.....	71
3.2.1. Адсорбция скандия активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ.....	71
3.2.2. Адсорбция скандия углями на основе каменноугольного сырья (Китай)	79
3.3. Выводы к главе 3.....	80
ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ И РЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ.....	82
4.1. Сорбция рения и скандия активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками.....	82
4.1.1. Сорбция рения активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками.....	85
4.1.2. Сорбция скандия активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками.....	89
4.2. Сорбция редких элементов композитами на основе наноуглеродных материалов.....	95
4.2.1. Сорбция рения композитами на основе наноуглеродных материалов.....	96
4.2.2. Сорбция скандия композитами на основе наноуглеродных материалов.....	104
4.3. Сравнение сорбционно-десорбционных характеристик активированных углей и углеродных нанокompозитов.....	111
4.4. Выводы к главе 4.....	112

ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД.....	114
5.1. Сорбция рения и скандия активированным углем ДАС из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения	114
5.2. Сорбция рения и скандия наноккомпозитом NWC–Z из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения.....	116
5.3. Последовательность операций извлечения рения и скандия из сернокислых урансодержащих растворов выбранными углеродными материалами.....	118
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Редкие элементы – рений и скандий, предсказанные Д.И. Менделеевым, обладают ценными физико-химическими свойствами. Рений широко используется в качестве компонентов суперсплавов в аэрокосмической технике и катализаторов. Скандий применяют в качестве легирующего агента в легких сплавах, а в виде соединений – в производстве топливных элементов, люминофоров, лазеров, и др.

Скандий входит в группу редкоземельных элементов (РЗЭ). В отличие от рения, отличающегося очень низким кларком $7 \cdot 10^{-8} \%$ [1], кларк скандия ($1 \cdot 10^{-3} \%$ [2]) свидетельствует о широкой распространенности этого элемента. Мировое ежегодное производство рения в последние годы составляет ~ 70 т [1, 3], а оксида скандия – 10–15 т [2, 4].

Эти типично рассеянные элементы извлекают только попутно при комплексной переработке месторождений: рений – из медно-молибденового и сульфидного медного сырья [1], скандий – из алюминиевого, вольфрамового, титанового, уранового, циркониевого сырья [5–9].

Гидрометаллургические процессы наиболее применимы для извлечения рения и скандия из технологических растворов: основного сырьевого источника рения – промывной серной кислоты, растворов выщелачивания скандия из различных концентратов, как правило, сернокислых из-за относительно низкой стоимости серной кислоты [1, 5–9]. Перечистку образующихся растворов от макро- и микропримесей, а также концентрирование элементов осуществляют как экстракционными, так и сорбционными методами.

Для жидкостной экстракции рения в промышленном масштабе используют триалкиламин, скандия – фосфорорганические экстрагенты катионного и нейтрального типов. Повышенная пожароопасность, потери экстрагента за счет растворимости в водной фазе, образование так называемой «третьей фазы», обусловленной наличием взвесей в растворах, снижают ценность этого быстрого способа переработки растворов [1, 5, 6].

Для осуществления сорбционного процесса извлечения рения в последние годы используют слабоосновные аниониты с функциональными группами вторичных и третичных аминов, а также сильноосновные аниониты. Для сорбции скандия, наряду с неорганическими сорбентами – фосфатами титана, циркония и фосфорсодержащими смолами (КМДФ, АФИ-21, АФИ-22) [10], в большем объеме исследуются комплексообразующие сорбенты, сочетающие в себе свойства экстрагентов и сорбентов (импрегнаты, «Solvent Impregnated Resins» (SIR), ТВЭКСы) [10–18]. Поскольку экстрагент не связан химически с носителем, наблюдается ухудшение емкостных свойств такого типа материалов, что значительно снижает их практическую ценность.

Актуальность темы диссертационной работы.

Создание наукоемких инновационных технологий в большой степени зависит от производства редких элементов. Среди этих элементов стратегически важные материалы – рений и скандий. Рений используется как компонент суперсплавов для авиакосмической отрасли и катализаторов рениформинга, скандий входит в состав лигатур легких алюминиевых сплавов для авиационной и судостроительных отраслей, а также материалов для изготовления спортивных изделий повышенной прочности. Производство рения в России должно увеличиться за 10 лет в ~8 раз, скандия – вдвое.

Эти элементы извлекают только попутно: рений – из молибденитов и сульфидных медных руд, скандий – при переработке бокситов, ильменитов, касситеритов, цирконов.

К сырьевым источникам рения и скандия относят полиметалльные урановые руды, обрабатываемые методом подземного сернокислотного выщелачивания. Для переработки продуктивных или оборотных сернокислых растворов с микросодержанием ценных элементов целесообразно использовать сорбционный метод. Однако производство наиболее селективных по скандию и дорогостоящих фосфорсодержащих амфолитов и аминсодержащих сорбентов для извлечения рения в настоящее время в России отсутствует.

В связи с этим изучение свойств более дешевых активированных углей, а также новых материалов – углеродных нанокompозитов применительно к извлечению и концентрированию рения и скандия из сернокислых растворов, актуально.

Цель работы – получение сорбционных характеристик активированных углей и углеродных нанокompозитов при извлечении рения и скандия из сернокислых растворов.

В работе решались следующие **задачи**:

- изучение сорбции рения и скандия из сернокислых растворов активированными углями различного происхождения с получением равновесных и кинетических характеристик;
- изучение сорбции рения и скандия углеродными нанокompозитами с получением равновесных и кинетических характеристик;
- апробация выбранных в работе активированных углей и углеродных нанокompозитов для извлечения рения и скандия из реальных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд.

Научная новизна диссертационной работы

- Определены равновесные и кинетические характеристики сорбции рения и скандия активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК и углеродными нанокompозитами NWC-Z и ПАНИ-УНТ из сернокислых и сернокислo-хлоридных растворов.
- Установлено, что сорбция рения и скандия активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК и углеродными нанокompозитами NWC-Z и ПАНИ-УНТ, протекает в диффузионной области.
- Значение энергии сорбции, рассчитанное по уравнению Дубинина-Радушкевича (5,46 кДж/моль), свидетельствует о большом влиянии физической адсорбции на поглощение ионов скандия нанокompозитом на основе углеродных нанотрубок и полианилина.

Практическая ценность

- Определены режимы сорбционного извлечения рения и скандия из

сернокисло-хлоридных растворов активированными углями и углеродными нанокompозитами.

- Показана возможность попутного извлечения рения и скандия активированным углем ДАС и наномодифицированным углем NWC-Z из продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд Далматовского месторождения. Степень сорбции рения и скандия углем ДАС за один контакт (при соотношении фаз уголь : раствор, равным 1 : 4) составила 96,0 и 21,1 %, нанокompозитом NWC-Z – 96,2 и 56,0 %, соответственно. Предложены блок-схемы сорбционного извлечения и разделения рения и скандия этими сорбентами.

Положения, выносимые на защиту

1. Сорбционные характеристики активированных углей последнего поколения, изготовленных из различного сырья при извлечении рения и скандия из серноокислых и слабоокислых сульфатно-хлоридных растворов.
2. Сорбционные характеристики активированного угля, модифицированного углеродными нанотрубками, при извлечении рения и скандия из серноокислых и слабоокислых сульфатно-хлоридных растворов.
3. Сорбционные характеристики нанокompозита полианилин/углеродные нанотрубки при извлечении рения и скандия из серноокислых и слабоокислых сульфатно-хлоридных растворов.
4. Результаты апробации сорбции рения и скандия активированным углем ДАС и наномодифицированным углем NWC-Z из реальных растворов скважинного подземного выщелачивания полиметалльных руд Далматовского месторождения.

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 2016–2020 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2016), Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», «МКХТ-2017», «МКХТ-2018», «МКХТ-2019» (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019), XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), 9 и 10 Международном симпозиуме по технецию и рению: наука и применение (Сидней, 2017; Москва, 2018), Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018), VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 34 таблицы, 77 рисунков. Список литературы включает 191 работу отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность профессору, доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу (ОАО «ЭНПО «Неорганика») за предоставленные образцы активированных углей и консультативную помощь, а также доценту, кандидату технических наук Бураковой Ирине Владимировне (Тамбовский государственный технический университет) за предоставленные образцы углеродных нанокompозитов, помощь в изучении их физико-химических характеристик и консультации, члену-корреспонденту НАН Республики Казахстан, доктору технических наук Ефремову Сергею Анатольевичу за предоставленные образцы активированного угля.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Извлечение рения сорбционными углеродными материалами

Для практического применения углеродных материалов (УМ) важна их классификация по пористости. В соответствии с этой классификацией они могут быть разделены на непористые (или низкопористые) УМ и УМ с развитой поверхностью [19]. Несмотря на то, что потребность отечественной промышленности на УМ первой группы (алмаз, графит, карбин, каменноугольный и нефтяной кокс, технический углерод (сажа), пироуглерод, стеклоуглерод, углеродные волокна, а также композиционные материалы на их основе) во много раз превышает потребность в УМ второй группы, среди которых преобладают активированные угли (АУ), последние полностью реализуют себя в пищевой промышленности, очистке питьевой воды, в решении экологических задач по обезвреживанию сбросных растворов и газообразных выбросов (защита почв от ксенобиотиков, в том числе, пестицидов, ремедиация почв, санитарная охрана водоисточников, рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих газов, в том числе. Сероочистка, газоочистка АЭС, улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом, уничтожение химического оружия, твёрдых бытовых отходов, кондиционирование воздуха), в медицине (производство химфармпрепаратов, витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция), в сфере индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания [19–25].

В гидрометаллургии активированные угли зарекомендовали себя как недорогие и высокоэффективные сорбенты для извлечения, концентрирования и очистки элементов периодической системы Д.И. Менделеева (переработка жидких радиоактивных отходов, извлечение золота, редких и цветных металлов) [19, 21–25].

Активированные угли, высокопористые твёрдые вещества, получают из различных видов углеродсодержащего сырья (каменных углей, древесины, торфа,

сельскохозяйственных отходов и др.). Благодаря развитой внутренней поверхности [26–28], они отличаются высокими поглотительными характеристиками по примесным элементам очищаемых сред (воздуха, воды, почв и др.).

Рентгеноструктурный анализ частиц АУ показал, что они представляют собой графитовые кристаллиты, которые состоят из плоскостей протяжённостью 2-3 нм, образованных шестичленными кольцами. В АУ типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решётки относительно друг друга нарушена: расстояние между слоями больше, чем у графита (0,3354 нм) и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Высота пачки слоев равна 1,0-1,3 нм. Графитовые кристаллиты в АУ содержат 3-4 параллельных углеродных слоя.

Активированный уголь также содержит аморфный углерод и гетероатомы, в частности кислород.

Такая неоднородность массы из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает наличие щелей и пор между отдельными частицами АУ шириной 10^{-10} - 10^{-8} м [21, 22]. По классификации М.М. Дубинина в зависимости от эквивалентных радиусов поры разделяются на микро- ($r < 0,6 \div 0,7$ нм), супермикро- ($0,6 \div 0,7$ нм $< r < 1,5 \div 1,6$ нм), мезо- ($1,5 \div 1,6$ нм $< r < 100 \div 200$ нм) и макропоры ($r > 100 \div 200$ нм) [28]. В углях, выпускаемых в промышленном масштабе, одновременно присутствуют V-образные и щелевидные поры наряду с порами неправильной формы (например, бутылкообразными).

Активированные угли получают из углеродсодержащего сырья в некарбонизованном виде или в форме углей и коксов. Сырьевой источник подвергают химическому или парогазовому активированию – обработке при температуре 700-1000 °С для образования пор, щелей и трещин и увеличения удельной поверхности [20, 21]. При этом свойства АУ можно регулировать выбором сырья, метода и режимов активирования.

Общий объём производства активированных углей в мире составляет 1 млн. 250 тыс. т в год при годовом росте 5 %, в России – 3 тыс. т в год (в СССР, 1989 г. – 40 тыс. т/год). Около 20–25 тыс. т АУ в год импортируется из США,

Голландии, Франции, Китая и др. Удельное производство АУ в США, Японии, Западной Европе составляет 0,5 кг/чел. в год, в России – 0,02 кг/чел. в год [25].

В последние годы продолжают работы по адсорбции соединений активированными углями, полученными из органического натурального и синтетического сырья (кенафа [29], остатков свиного навоза [30], длинных корней водяного гиацинта *Eichhornia crassipes* [31], фекалий термитов [32], бамбука [33], полиакрилонитрила [34], УФ-смолы [35]), по изучению адсорбционных характеристик углей при извлечении металлов [36], малахитового зеленого [37], а также ценных элементов при переработке отходов мобильных телефонов [38], исследуется влияние АУ на тиосульфатное выщелачивание золота [39], воздействие нанопузырьков на адсорбцию тяжелых металлов АУ [40].

Улучшению адсорбционных свойств активированных углей способствует модифицирование поверхности. В работе [41] 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 полиэтиленимином при наложении переменного тока, что позволило в 4 раза увеличить емкость модифицированного АУ [42].

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 [43].

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 [44].

Для усиления межфазного взаимодействия с летучими органическими соединениями поверхность АУ модифицировали осаждением наночастиц оксида

металла (Mg, Zn, Cu и Zr) методом самосборки, индуцированной испарением [45]. По сравнению с чистым АУ осаждение наночастиц оксида цинка увеличило адсорбционную емкость по ацетону и метанолу.

В последние годы в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева разработаны способы получения активированных углей из различных видов природного сырья Республики Мьянма: скорлупы кокосового ореха [46–48], отходов переработки риса [47, 49], отходов древесины железного дерева [50–52], оболочек семян манго [51, 53].

1.1.1. Сорбционное извлечение рения активированными углями

Для извлечения рения из традиционных сырьевых источников – молибденовых и медных руд применяются гидрометаллургические методы (экстракция, сорбция, осаждение и др.) [1, 54–57]. В последние годы при изучении экстракции рения уделяется внимание термодинамике и механизмам процесса, комплексообразованию соединений [58], продолжаются исследования по использованию трибутилфосфата в качестве селективного экстрагента при переработке растворов выщелачивания молибденитов [59], а также смесей экстрагентов (третичных аминов и кислородсодержащих экстрагентов) [60]. Впервые в экстракции на примере извлечения рения показана возможность использования ионной жидкости C5mim][PF6] (1-пентил-3-метилимидазолий гексафторфосфата) в качестве разбавителя третичного изооктиламина [61].

Осадительные процессы, несмотря на большие затраты на реагенты, остаются актуальны для извлечения рения. Так, селективное осаждение рения из водных растворов, содержащих сопутствующий металл (молибден, вольфрам или алюминий), осуществляли путем облучения УФ–видимым светом в присутствии 2-пропанола и ацетона [62]. Облучение водного раствора, содержащего перренат-ион, в таких условиях приводит к образованию осадка, состоящего из аморфных ReO_2 и ReO_3 , при этом 95 % исходного рения извлекается в течение 6 ч облучения.

Методы осаждения ценных компонентов используются при переработке отходов суперсплавов для получения очищенного по рению раствора [63].

Сорбция – промышленно востребованный метод извлечения рения и очистки его соединений [1, 54–57]. Среди традиционных синтетических смол для выделения рения, присутствующего в растворах, как правило, в виде перренат-иона, применяют аниониты, как сильно-, так и слабоосновные [1]. В последние годы особое внимание уделяется изучению сорбционных свойств по рению слабоосновных аминоксодержащих анионитов (Purolite A170 [64], ZS70 [65]). Наряду с этим проводится синтез и новых сорбентов. Предложен СВЧ-способ синтеза Re(VII)-селективных анионообменных смол, включающий сополимеризацию винилбензилхлорида (VBC) и дивинилбензола (DVB) с последующей их модификацией с использованием 1-(3-аминопропил)имидазола. Синтез осуществляли путем применения различных установок микроволнового нагрева. Тестирование проводили из растворов, подкисленных до 0,1 М HCl, содержащих оксоанионы Re(VII), Mo(VI) и V(V), а также Cu(II). Максимальная адсорбционная способность Re(VII) $303 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ была достигнута смолой, полученной при постоянном воздействии микроволн на каждой стадии процесса синтеза. Все смолы избирательно отделяли Re(VII) от Mo(VI). Селективность сорбции по отношению к ReO_4^- -ионам была до 200 раз выше по сравнению с 6-кратным молярным избытком ионов Mo(VI) [66].

Для сорбционного извлечения рения использовали и материалы природного происхождения: макропористых лигниновых ионообменников с полиэтиленгликолевыми группами [67, 68], химически модифицированной хурмы [69], апельсиновой кожуры [70], обработанного реагентами геля бумажных отходов [71].

Хитозансодержащие материалы: хитозан-углеродные волокна [72], хитозан (CS-MEIC), модифицированный ионной жидкостью на основе имидазолия [73], хитозан-кремнеземный композит с мезопористой структурой и узким распределением пор по размерам [74] оказались эффективными сорбентами рения.

Наряду с этими материалами уже с 1950-ых годов применяли активированные угли (марок КАД, БАУ и др.) для сорбции рения из щелочных и слабокислых растворов (рН 2–12) в колоннах или фильтрах с неподвижным слоем. Элюирование рения осуществляли 1–3 % растворами карбоната натрия или аммиака (2 н.) при повышенной (90–95 °С) температуре [1, 54, 55].

Активированные угли проявляют высокие разделительные свойства при извлечении рения и молибдена [75]. В диапазоне рН 8,2–10,6 рений извлекается на 80 %, а степень адсорбции молибдена не превышает 0,7 %.

С использованием активированного угля (производитель Duksan Chemical Corp., Корея) проведены пилотные испытания по извлечению рения и молибдена из промывной кислоты, образующейся при переработке молибденовых руд (SeAN ferromoly alloy plant, Kwangyang, Korea) и содержащей 155-240 мг/л рения, 38-73 мг/л молибдена [76]. Растворы перед сорбцией нейтрализовывали известью до рН 6-8. В статических условиях при элюировании раствором гидроксида аммония и температуре 95 °С в течение 4 ч содержание рения в десорбате составило 3 г/л (55-68 %), а молибдена 0,8 г/л (48-51 %) при нагрузке 300-400 г угля/л; при изменении нагрузки до 100 г угля/л содержание рения уменьшилось до 1,2 г/л, а молибдена до 0,3 г/л, но степень элюирования увеличилась до 91,5 % и 80 %, соответственно. Использование гидроксида натрия (1-3 М) не приводит к улучшению элюирующих свойств десорбата.

Экспериментальный активированный уголь, получаемый активацией спецкокса, изготовляемого из шубаркольских углей (Республика Казахстан) был использован при извлечении рения из конвертерных пылей медеплавильного производства. Результаты исследования структуры и свойств угля авторами [77] свидетельствуют о присутствии в нем развитой системы переходных пор. Определение термодинамических и кинетических характеристик углей позволили предложить механизм адсорбции рения [78–80], а также варианты многофакторного моделирования адсорбции рения [81, 82]. Для уменьшения потерь рения с жидкой фазой хвостов флотации сульфидных медных минералов авторами [83] запатентован следующий прием: в пульпу вводят активированный

уголь и после ее перемешивания и добавления изоамилового спирта флотируют ренийсодержащий продукт, который многократно оборачивают на стадию, предшествующую флотации.

Для упрощения технологической схемы переработки пылей, образующихся при переработке медных концентратов, в пульпу, полученную добавлением раствора карбоната натрия концентрацией 80–120 г/л в пыль, вводят активированный уголь в количестве 3–8 % от массы пыли. Затем подают керосин (с расходом 300–800 г/т пыли) и осуществляют флотацию. При этом в концентрат переходит ~64 % рения [84].

В работе [85] описаны режимы адсорбции рения сульфоуглем, а также активированными углями марок АГ, АГ-Н, АГ-3, АГ-5, АР-3, БАУ, СКТ, КАД. Лучшими характеристиками адсорбции рения из растворов с рН 2–6 обладает уголь марки АГ. При этом примеси по мешающему воздействию располагаются в ряду: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-}$. Наличие окислителей, например, нитрат- или хлорат-ионов, значительно снижает адсорбционную способность АУ. Молибден количественно сорбируется углями совместно с рением (при значении рН < 6).

Из растворов сложного солевого состава рений может быть извлечен промышленно выпускаемыми углями марок АР-В, АР-Б, высокопрочными АУ производства ИГИ Минуглепрома марки 04. При адсорбции рения из растворов с концентрацией 0,2–0,5 мг/л содержание его составило 0,8–1,4 мг/г. Селективность углей по рению, как показано в работе [86], зависит от содержания в них гетероатомов азота.

В работе [87] изучены сорбционные характеристики по рению активированных углей, полученных из синтетических мономеров (марки ФАС и ФТД-Д). Установлено, что по емкостным свойствам при адсорбции рения из сернокислых растворов (рН 2) уголь ФАС превосходит уголь ФТД-Д. В области равновесных концентраций $(3,0–94,5) \cdot 10^3$ ммоль/л константа Генри составила 2350 ± 103 мл/г, что подтверждает высокую эффективность этого угля.

При повышении концентрации серной кислоты до 300–450 г/л содержание рения в АУ не превышает 0,1–0,2 % [88, с. 44–49].

Один из недостатков АУ при сорбционном извлечении рения – затруднения при осуществлении его десорбции. Элюирование рения с использовавшегося в промышленности активного угля КАД-Ј, например, проводят раствором соды при температуре 80–90 °С [89]. Повышение температуры является эффективным фактором увеличения глубины десорбции рения с активированных углей также при проведении процесса автоклавной десорбции [89].

Для извлечения рения могут быть использованы дешевые активированные угли, полученные из отходов дерево- и зерноперерабатывающей промышленности (серии СН, НС, СУ, РС и ГС) [87, 90]. Низкая механическая прочность этих материалов препятствует их применению.

1.1.2. Сорбционное извлечение рения модифицированными активированными углями

К основным недостаткам сорбции рения АУ относятся относительно низкая ёмкость и уменьшение их активности после 4–6 циклов сорбции–десорбции. Активированные угли значительно уступают ионообменникам и по селективности. Для улучшения этих параметров их модифицируют.

Так, для концентрирования рения из очень бедных растворов (рН 6–8) уголь предварительно насыщали комплексообразователем – метиленовым голубым, что способствовало полному отделению рения от молибдена и вольфрама [1, 85].

Для извлечения рения и радиогенного осмия из промывной серной кислоты медного производства (Казахстан) с концентрацией 200–400 г/л и улучшения условий их десорбции поверхность активированного угля модифицировали политетрафторэтиленом [91].

Увеличению емкости активированных углей по рению на основе отходов зерноперерабатывающей промышленности способствовало импрегнирование их фосфорсодержащими экстрагентами (трибутилфосфатом, фосфиноксидом разнорадикальным), а также третичным амином [92]. Оценена устойчивость этих сорбентов в трех циклах сорбции-десорбции.

Для извлечения рения синтезированы новые биоконпозиты, покрытые медью – биочары (разновидность древесного угля, прошедшего через несколько стадий сгорания без доступа кислорода – пиролиза) [93]. В качестве сырья использована внутренняя оболочка побега бамбука (*Acidosasa longiligula*). При покрытии медью адсорбционная емкость по рению увеличилась в 3–12 раз (рН 3-6) по сравнению с исходным биочаром. Данные по адсорбции Re(VII) хорошо описывается моделью изотермы Редлиха-Петерсона, а кинетика адсорбции – моделью псевдо-второго порядка. Термодинамические параметры свидетельствуют о спонтанной эндотермической природе адсорбции.

1.1.3. Наноконпозиты на основе рения и углеродных материалов

Высокодисперсные наночастицы рения, декорированные на активированном угле (Re@CDACs), полученном из стручков кардамона (*Elettaria cardamomum* L) путем карбонизации с последующей активацией $ZnCl_2$ при высокой температуре, были использованы в качестве электродов для электрокаталитического окисления органического красителя (sunset yellow), содержащего в своей структуре азо (–N=N–)– группу и суперконденсаторов [94]. Методом поверхностного микроволнового термического восстановления проводили разложение $[Re_2(CO)_{10}]$. Полученные электроды демонстрируют экстраординарные электрохимические характеристики для чувствительного и селективного обнаружения красителя с широким линейным диапазоном 0,05-390 μM . Эти материалы также проявляют более высокую удельную емкость 181 $F \cdot g^{-1}$ при плотности тока 1,6 $A \cdot g^{-1}$ в 1,0 M H_2SO_4 . Удельная емкость удержания 90 % была достигнута после 2500 циклов при плотности тока 2,0 $A \cdot g^{-1}$. Наноконпозитные материалы Re@CDACs могут быть использованы в качестве перспективного электродного материала при электрохимическом окислении красителя (sunset yellow) и накоплении энергии.

Высокотемпературным восстановлением предшественника рения ($HReO_4$ или NH_4ReO_4), до металлического рения, нанесенного на ранее функционализированные углеродные наноматериалы в виде наночастиц, размер и

дисперсность которых зависят от условий технологического процесса, получены нанокompозиты, структура которых зависит от времени пропитки предшественником рения. Показано, что более длительное время пропитки способствует большей однородности материала по объему [95].

1.2. Сорбционное извлечение скандия углеродными материалами

Скандий, хотя и относится к группе редкоземельных элементов, по многим свойствам весьма отличается от них. Первый d-элемент в периодической системе Д.И. Менделеева имеет малую в сравнении с другими РЗЭ массу, что определило его использование в легких сплавах [96, 97].

Ввиду рассеянности в земной коре этот элемент можно получать исключительно попутно [5–9, 98, 99] из бокситов (красных шламов) [6, 100–113], касситеритов [6], бадделеитов [6, 114], ильменитов [6, 115], латеритных никель-кобальтовых руд [116–119], апатитов и фосфоритов (фосфогипс) [6, 114, 120, 121], ферроколумбита [122], углей [6, 123], урановых руд [6, 124].

Для выделения, концентрирования и разделения скандия используют гидрометаллургические методы [6, 125, 126] – осаждение его малорастворимых соединений [6, 106], экстракцию [6, 113, 127–139], сорбцию [6, 112, 116, 124, 129, 140–143], в том числе с использованием материалов, совмещающих свойства экстрагентов и сорбентов (импрегнатами и ТВЭКСаами) [124, 144–150], а также биосорбентами [151].

1.2.1. Сорбционное извлечение скандия активированными углями

Сорбционные углеродные материалы могут быть использованы для извлечения, концентрирования скандия, а также отделения его от РЗЭ.

Среди многих традиционных методов, которые применяются для сорбции металлов на различных твердых носителях (ионообменных смол, цеолитов, хелатообразующих смол) активированные угли, отличающиеся развитой структурой внутренних пор, большой удельной площадью поверхности и наличием широкого спектра поверхностных функциональных групп, часто

используются для обеззараживания сточных вод и извлечения металлов при переработке технологических растворов. Это связано с высокой эффективностью и экономичностью процесса. Кроме того, твердые сорбенты, в том числе активированные угли могут быть легко введены в автоматизированные аналитические процедуры для предварительного концентрирования и определения микроэлементов в природной воде.

В работе [152] для адсорбции скандия использовали активированный гранулированный уголь (Sigma, www.sigmaaldrich.com) с размером частиц 20-60 меш. Для создания активных центров на поверхности 2 г АУ вымачивали в 50 мл 8 моль/л HNO_3 в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем его промывали деионизированной водой до достижения нейтрального рН и сушили при 90 °С.

Морфология угля изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотография поверхностно-окисленного активированного угля представлена на рисунке 1а.

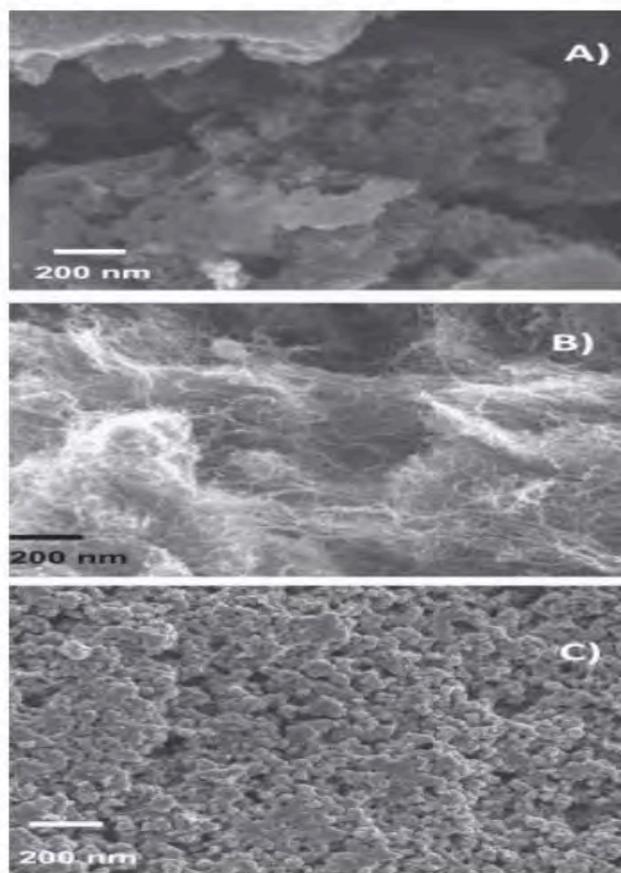


Рисунок 1. Микрофотографии АУ (а); УНТ (в) и оксида графена (с)
(Zeiss Merlin) [152]

Как видно из рисунка 1а, активированный уголь состоит из крупных зерен, которые имеют четко определенную пористую структуру. Удельная поверхность его составляет $405 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор – $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$, общий объем пор – $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, количество поверхностных кислотных групп – $0,91 \pm 0,05 \text{ ммоль}/\text{г}$. В соответствии с этими основными текстурными параметрами активированный уголь является типичным микропористым материалом с большим объемом микропор и достаточно большой площадью поверхности.

Установлено, что сорбция ионов скандия увеличивается с увеличением pH. Низкая сорбция в области с высокой кислотностью может быть частично приписана конкуренции между ионами водорода и металла на одних и тех же участках. Увеличение pH повышает отрицательный заряд углеродной поверхности, что усиливает электростатическое взаимодействие между катионами металлов и сорбентом и приводит к более высокому удержанию частиц металла.

Сорбцию Sc(III) активированным углем изучали в диапазоне pH 2,5–5,5. При больших значениях pH может наблюдаться осаждение гидроксида скандия в порах угля. Влияние pH отражает рисунок 2.

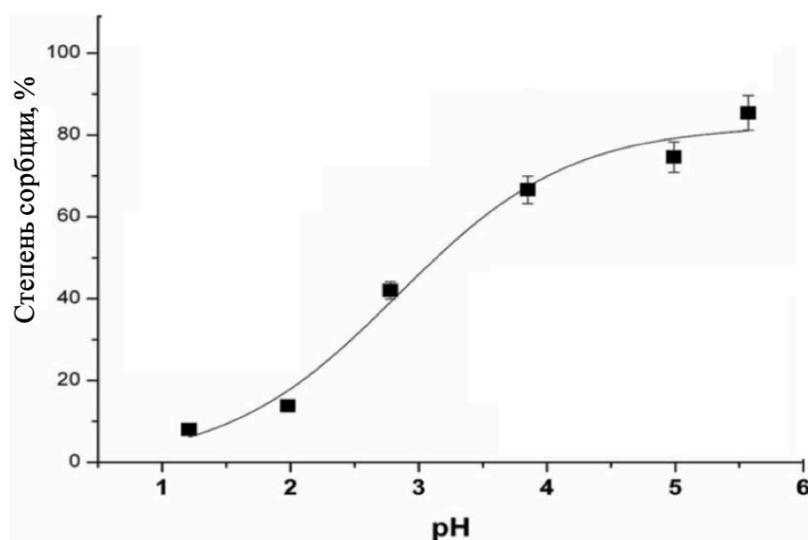


Рисунок 2. Влияние pH на сорбцию ионов Sc(III) окисленным активированным углем. Концентрация Sc – $5 \text{ мг}/\text{л}$

Влияние начальной концентрации на извлечение Sc(III) проводили из растворов с исходной концентрацией скандия от 1,0 до 300 мг/л. Адсорбционная емкость постепенно увеличивается с ростом увеличения концентрации скандия, что может быть связано с высокой движущей силой массопереноса при более высоких концентрациях и большим использованием доступных активных центров. Адсорбционная емкость окисленного АУ по скандию при его начальной концентрации 300 мг/л и рН 2 достигла 2,1 мг/г, при рН 4 – 2,2 мг/г.

При изучении кинетики адсорбции скандия АУ было показано, что время полусорбции составляет менее 1 мин.

1.2.2. Сорбционное извлечение скандия углеродными нанотрубками и оксидом графена

Углеродные нанотрубки (УНТ) – относительно новые сорбенты на основе углерода для удаления ионов металлов и ароматических соединений из водных растворов. Они имеют большую удельную поверхность, хорошую механическую прочность и химическую стабильность. Кроме того, их поверхностными свойствами можно управлять для получения материалов с заданными характеристиками.

Окисленные многостенные углеродные нанотрубки проявили себя как сорбенты скандия на стадии предварительного концентрирования при подготовке образцов для анализа [153] методом ICP OES с проточной инъекцией в режиме on-line [154], что позволило определять его в кислых шахтных водах.

В работе [152] изложены результаты по сорбции скандия углеродными нанотрубками и оксидом графена.

Графен отличается высокой электронной проводимостью, хорошей термической стабильностью, высокой механической прочностью и большой площадью поверхности. Гексагональные массивы атомов углерода в графеновых листах идеально подходят для сильных взаимодействий с другими молекулами. Кроме того, графен может быть легко химически функционализирован с получением оксида графена [155]. Значительное преимущество графена перед

фуллеренами и УНТ заключается в том, что его можно синтезировать из графита, очень распространенного и дешевого материала, без использования металлических катализаторов, что позволяет получить более чистый материал. В работе оксид графена получали из очищенного порошка графита (Sigma). Для этого 1 г графита и 6 г KMnO_4 добавляли к 150 мл смеси H_2SO_4 : H_3PO_4 (7:1) и перемешивали при 50 °С в течение 12 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и переносили в смесь из 200 мл колотого льда и 1 мл 30 % H_2O_2 . Оксид графена последовательно промывали водой, соляной кислотой и этанолом и супернатант декантировали. Оставшееся твердое вещество отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

Морфология и структура используемых УНТ и полученного оксида графена показана на рисунке 1в и 1с, соответственно.

Изотермы адсорбции азота для окисленных углеродных нанотрубок и оксида графита свидетельствуют об их мезопористом характере. Эти наноструктурированные сорбенты содержат очень мало микропор, 0,02 и 0,06 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. Эта характеристика отражается в их меньшей удельной площади поверхности, что может быть связано с агломерацией.

Исследуемые углеродные сорбенты также имеют различные значения содержания общих кислотных групп (таблица 1).

Таблица 1. Поровые характеристики УНТ и оксида графена и содержание в них поверхностных кислотных групп

Адсорбент	Поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Поверхностные кислотные группы, $\text{ммоль}/\text{г}$
УНТ–СООН	227	0,02	0,72	$2,43 \pm 0,02$
Оксид графена	175	0,06	0,18	$3,25 \pm 0,02$

Количество кислотных групп на поверхности оксида графена превышает их содержание на поверхности УНТ. Большое число полярных карбоксильных групп снижает гидрофобность и допускает частичное смачивание первичных частиц, что в конечном итоге приводит к меньшим размерам агломератов.

Влияние pH на сорбцию ионов скандия исследуемыми углеродными сорбентами изучали из растворов, содержащих Sc(III) в концентрации 10 мг/л при значении pH 1,0–5,5 (рисунок 3).

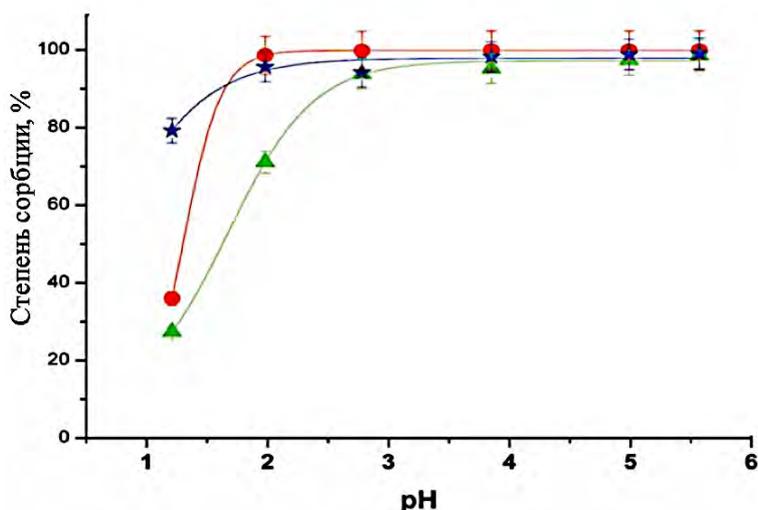


Рисунок 3. Влияние pH на сорбцию ионов Sc (III) окисленным активированным углем. Концентрация Sc – 5 мг/л

▲ – УНТ, ● – Chelex, * – Оксид графена

При pH 2,5–5,5 сорбция Sc(III) на УНТ и оксиде графена проходит полностью. Емкость углеродных сорбентов имеет высокие значения: для оксида графена (39,7 мг/г) и окисленных углеродных нанотрубок (42,5 мг/г). Это отражает преобладающее влияние поверхностной функциональности на сорбцию металла по всей доступной поверхности. Оксид графена очень эффективен и удаляет около 80 % Sc(III) из водного раствора даже при самом низком значении pH. В кислых условиях можно устранить помехи матрицы от основных сопутствующих катионов (Na(I), Mg(II) и Ca(II)) в природной воде, особенно в морской воде.

Механизм поглощения скандия может варьироваться при различных значениях pH, поскольку pH влияет на структуру поверхности сорбента и структуру сорбата, присутствующего в водном растворе. На эффективность сорбции при pH в нейтральной области также может влиять осаждение гидроксидов металлов, которое способствует снижению равновесной концентрации ионов и более высокой степени извлечения. По термодинамическим данным твердые частицы $\text{Sc}(\text{OH})_3$ должны осаждаться в растворе при $\text{pH} > 5,2$. Эта величина pH была экспериментально подтверждена сорбцией на стандартных УНТ, которые плохо адсорбируют скандий при низких значениях pH. При увеличении pH выше 5,5 наблюдается скачок сорбции. Наблюдаемая количественная сорбция Sc (III) на активированном угле при pH 7,0 без какого-либо хелатирующего агента, обусловлена, видимо, в основном осаждением гидроксида скандия. Осадкообразование может привести к переоценке адсорбционных характеристик углеродных наноматериалов при извлечении скандия из растворов со значением pH выше 4–5.

При увеличении исходной концентрации скандия в растворе с 1,0 до 300 мг/л (pH 2 и 4) сорбционная емкость УНТ и оксида графена постепенно увеличивается (рисунок 4).

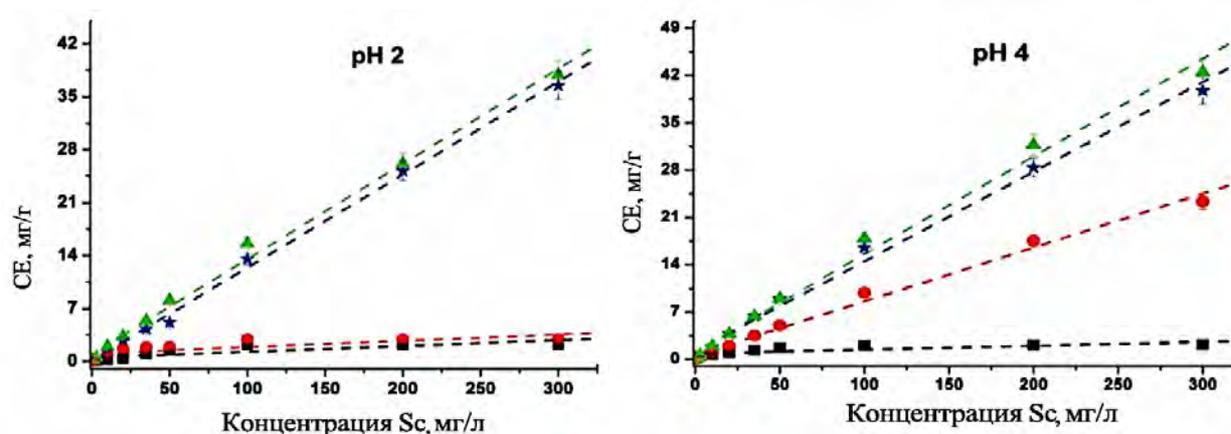


Рисунок 4. Влияние начальной концентрации Sc(III) на емкость различных сорбентов (pH 2 и pH 4)

■ – АУ, ▲ – УНТ, ● – Chelex, * – Оксид графена

Это увеличение, как и в случае активированного угля, может быть связано с высокой движущей силой массопереноса при более высоких концентрациях. Сорбционная емкость Sc(III) при его начальной концентрации 300 мг/л и pH 2 достигла 36,5 и 37,9 мг/г для оксида графена и УНТ соответственно, при pH 4 – 39,7 и 42,5 мг/г. Полученная сорбционная емкость выше, чем у силикагеля, модифицированного 4-(2-моринилдиазенил)-N-(3-триметилсилил) пропил бензамидом (26,98 мг/г), силикагеля, модифицированного 1-(2-аминоэтил)-3-фенилмочевины (32,5 мг/г) и ион-импринтированного полимера с 8-гидроксихинолином (12,8 мг/г) [152].

Лучшие кинетические характеристики, полученные в статических условиях, наблюдались при извлечении скандия углеродными нанотрубками и оксидом графена из раствора с pH 2, при pH 4 скорость сорбции скандия УНТ и оксидом графена была сопоставима (рисунок 5).

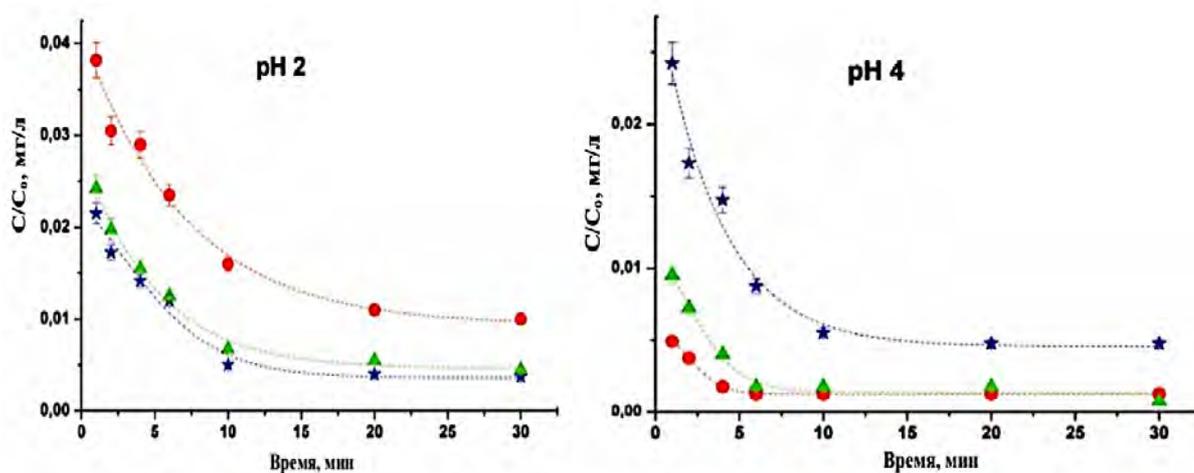


Рисунок 5. Влияние времени на сорбционные профили Sc(III) при (а) pH 2 и (б) pH 4. Начальная концентрация Sc – 2 мг/л

■ – AU, ▲ – УНТ, ● – Chelex, * – Оксид графена

Сорбция Sc(III) углеродными материалами может включать следующие стадии: диффузию ионов из водной фазы на поверхность сорбента (пленочная диффузия), диффузию ионов внутри сорбента (внутренняя диффузия) и химическую реакцию между ионами и функциональными группами. Кинетика

сорбции регулируется самым медленным из этих процессов. Уравнения скорости для этих двух случаев представлены ниже:

$$\ln(1-F) = -kt \text{ (для пленочной диффузии)}$$

$$\ln(1-F^2) = -kt \text{ (для внутренней диффузии),}$$

где F – степень достижения равновесия,

k – экспериментально наблюдаемая константа скорости, зависящая от коэффициента диффузии в пленке, концентрации иона в растворе и в сорбенте, радиуса частицы и толщины пленки.

Данные обработки по первой математической модели сорбции Sc(III) исследуемыми сорбентами в сравнении с хелатообразующим ионообменником Chelex 10 0 (100–200 меш, натриевая форма, Bio R ad, www.bio-rad.com) из растворов со значением pH 2 и 4 представлены на рисунке 6.

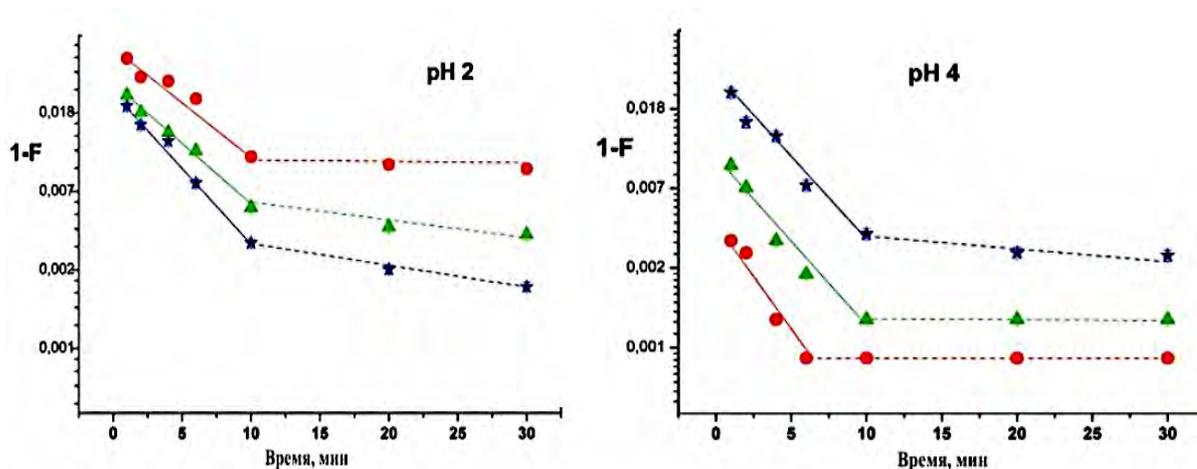


Рисунок 6. К обработке по модели пленочной диффузии данных по сорбции Sc(III) при (a) pH 2 и (b) pH 4

■ – АУ, ▲ – УНТ, ● – Chelex, ✱ – Оксид графена

Представленные на рисунке (6) линеаризованные данные можно разделить на две части. На ранней стадии наблюдается быстрая сорбция, а последующая стадия характеризуется очень низким наклоном для каждого сорбента. Коэффициенты регрессии и константы скорости до 10 мин. для обоих диффузионных механизмов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Скорости внутрочастичной (K_d) и пленочной диффузии (Θ) для сорбции Sc (III) на исследуемых сорбентах

Сорбент	pH 2		pH 4	
	$K_d \cdot 10^{-2}$ г·(ммоль·мин) ⁻¹	Θ , мг/г	$K_d \cdot 10^{-2}$ г·(ммоль·мин) ⁻¹	Θ , мг/г
УНТ	0,32±0,02	0,39±0,02	0,15±0,01	0,40±0,03
Оксид графена	0,27±0,02	0,39±0,02	0,34±0,02	0,39±0,03
Chelex	0,22±0,01	0,19±0,01	0,03±0,01	0,20±0,02

Из этих данных следует, что сорбция ионов скандия во всем диапазоне может контролироваться обоими лимитирующими факторами.

При более высоких значениях F наблюдается отклонение от линейности. Как правило, поглощение скандия исследуемыми сорбентами лучше описывается механизмом пленочной диффузии, при этом углеродные нанотрубки демонстрируют самые высокие значения константы скорости.

В сорбционных процессах, включающих несколько стадий, которые могут иметь различную кинетику: внешний перенос массы сорбата из объема жидкости к частицам сорбента, перенос сорбата через внешнюю пленку жидкости, которая окружает поверхность сорбента (пленочная диффузия), миграция сорбата в пределах пор (внутридиффузионная стадия) и сорбция на внутреннем активном центре, при энергичном перемешивании и практически мгновенном связывании ионов скандия с активными центрами стадии пленочной и внутренней диффузии могут в основном влиять на механизм сорбции.

Для определения лимитирующей стадии – пленочной или внутренней диффузии авторы [152] воспользовались уравнением Вебера и Морриса:

$$q_t = K_d t^{0.5} + \Theta,$$

где K_d и Θ – скорости внутренней и пленочной диффузии соответственно. В соответствии с этим уравнением, если лимитирующей стадией является

внутренняя диффузия, то линейный график в координатах $Qt - t^{0.5}$ проходит через нулевую точку. Если имеет место внутренняя диффузия и пленочная, кривая не проходит через начало координат. Рисунок 6 показывает участки для трех сорбентов при рН 2 и 4.

Видно, что линии не проходят через начало координат и могут быть разделены на две части. Таким образом, диффузионная пленка и внутридиффузионный контроль ответственны за скорость на начале процесса адсорбции. Кинетические характеристики этой стадии отражают данные, представленные в таблице 2.

Значения K_d при адсорбции из растворов с рН 2 меняются в следующем порядке: УНТ > оксид графена > Chelex, в то время как при рН 4: оксид графена > УНТ > Chelex. Значения скоростей пленочной диффузии аналогичны, их высокие величины свидетельствуют об относительной тонкости пленки жидкости вокруг отдельных нанотрубок. Для доказательства применимости испытанных сорбентов для предварительного концентрирования Sc(III) были проведены предварительные исследования его сорбции в динамических условиях: 10 мл раствора скандия с концентрацией 0,1 мг/л (при рН 2 и рН 4) пропускали через микроколонку, содержащую 50 мг УНТ. Адсорбцию скандия оценивали по его содержанию в элюате после десорбции азотной кислотой с концентрацией 2 моль/л. В этих условиях наблюдалась как количественная сорбция, так и элюирование, средняя степень извлечения составила $101,3 \pm 3,0$ % (рН 2) и $105,5 \pm 0,8$ % (рН 4).

При оценке влияния других ионов металлов, присутствующих в избытке в реальных объектах, с использованием в качестве раствора водопроводной воды (рН 2) степень извлечения скандия, введенного в воду (0,1 мг/л), составила $96,8 \pm 3,0$ %, объемный коэффициент концентрирования – 50. Более 99,9 % кальция было обнаружено в выходном растворе.

Углеродные наноматериалы могут быть использованы для удаления химических и биологических загрязнений из воды [156]. Исследовано сорбционное поведение Sc(III) при адсорбции окисленными углеродными

нанотрубками для выделения и предварительного концентрирования следовых количеств ионов скандия из водных растворов [157]. Систематически изучены и оптимизированы режимы разделения, влияние pH, соотношения фаз, примесей, с особым акцентом на кальций, на адсорбцию скандия. Как правило, сорбция скандия увеличивается с повышением pH. При pH в диапазоне 2,5–5,5 сорбция Sc(III) на УНТ происходит количественно, но его извлечение в диапазоне pH 1–3,5, в основном, связано с сорбцией, в то время как при pH > 4 наблюдается перекрытие с кривой осаждения, что свидетельствует о незначительной сорбции. Адсорбированное количество Sc(III) при pH 2,0 составляло 42,0 мг/г. Найденные в работе условия были использованы для составления методики концентрирования скандия для его определения методом ICP-OES в природных водах с коэффициентом предварительного концентрирования 250 и пределом обнаружения (3σ) 0,05 мкг/л.

Изучена адсорбция РЗЭ с использованием наноуглеродных оболочек, полученных карбонизацией полидопамина [158]. Адсорбционные свойства углеродных наноболочек (60 нм и 500 нм) оказались намного выше, чем у твердых углеродных сфер, что авторы [158] объясняют совокупностью развитой пористой структуры, удельной поверхности и наличием как аминных, так и карбонильных групп привитого некарбонизованного допамина.

Впервые установлено, что полученные материалы обладают повышенной селективностью к редкоземельным элементам легкой группы по сравнению с элементами средней и тяжелой.

1.2.3. Сорбционное извлечение скандия нанокompозитами

Для увеличения сорбционной эффективности углеродные нанотрубки наносят на различные носители. Композиты с углеродными нанотрубками, сформированными, например, на силикагеле, отличаются улучшенными сорбционными характеристиками по отношению к скандию и РЗЭ [159, 160]. В работе [159] исследовали различные схемы модификации для химической адаптации поверхностных свойств УНТ путем их гибридизации в органо-

неорганической среде с целью селективной сорбции редкоземельных элементов. В качестве УНТ авторы использовали как одностенные (SWNT), так и многостенные углеродные нанотрубки (MWNT) для функционализации нанокремнеземом в процессе силанизации, причем в качестве связующего агента выступал (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES). Кроме того, координационный лиганд, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), был введен в эти нанокompозиты для повышения селективности с помощью двух различных способов прививки – одноэтапного синтеза и поэтапного процесса синтеза. Полученные физико-химические характеристики нанокompозитов УНТ-кремнезем определили их перспективность в направлении селективной сорбции РЗЭ, причем этот процесс не характерен при использовании только УНТ или чистого кремнезема (кроме скандия). Кроме того, с точки зрения сорбции РЗЭ, композиционные материалы на основе кремнезема, армированные УНТ (содержание УНТ составляла 10 %), показали себя гораздо более эффективными по сравнению с композитами APTES-кремнезем. Установлено, что селективное извлечение РЗЭ этими адсорбентами происходит в присутствии ионов жесткости воды, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} , что может быть использовано при выделении РЗЭ из промышленных объектов.

Для разделения скандия и РЗЭ может быть использован двухступенчатый селективный на скандий процесс с использованием композитов на основе активированного угля и силикагеля [160]. Синтезированы две группы адсорбентов на основе активированного угля (Norit R OW, 0,8 мм, паровая активация, CAS: 7440–44–0) и нанокремнезема (нанопорошок, 12 нм, CAS: 7631-86-9), различающиеся по способу прививки лигандов (ПАН). Прививка лиганда проводилась одновременно с реакцией раствора ПАН вместе с носителями (угля и кремнезема с APTES или только кремнезема с APTES) в толуольной смеси. Эти пропитанные адсорбенты обозначены как 1AC-silP (уголь и кремнезем с APTES), 1silP (кремнезем с APTES) и 1AC-P (только уголь). По другому способу прививку ПАН осуществляли путем испарения растворителя из гибридных композитов. Эти

привитые композиты обозначены как 2ACsilP, 2silP и 2AC–P, аналогично вышеупомянутым.

Схема ПАН-привитых уголь–кремнеземных нанокомпозитов представлена на рисунке 7.

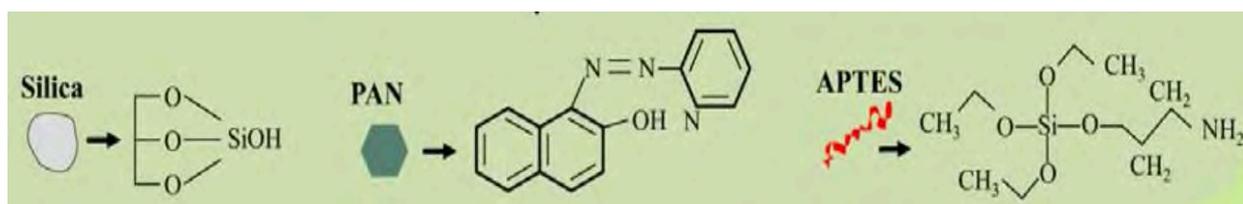


Рисунок 7. ПАН-привитые уголь–кремнеземные нанокомпозиты

Поверхностную морфологию синтезированных адсорбентов изучали методом сканирующей электронной микроскопии, микрофотографии полученных композитов приведены на рисунке 8.

Из микрофотографий видно, что поверхность привитых гибридных адсорбентов пористая с шероховатостями в отличие от поверхности привитых кремнеземных адсорбентов.

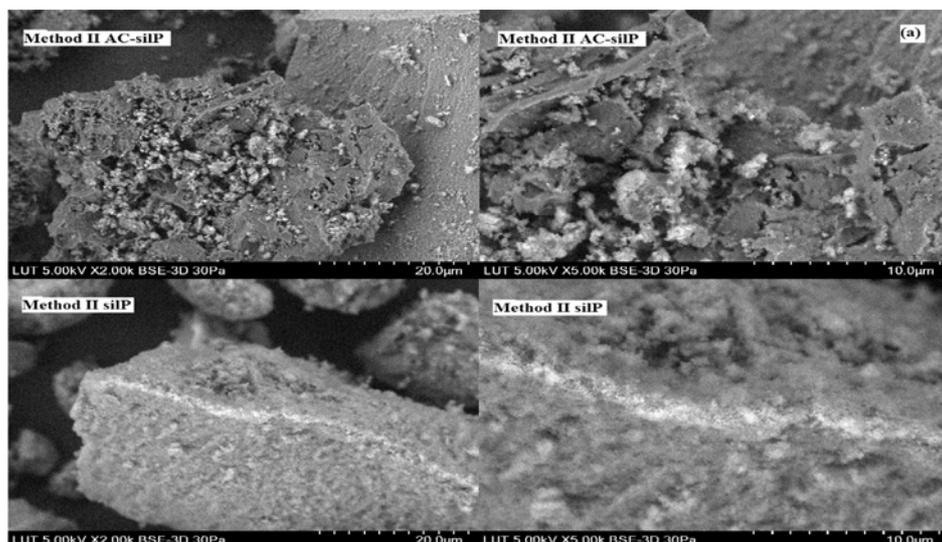


Рисунок 8. Изображения поверхности образцов 1AC–silP (сверху) и 1silP (снизу) при увеличении 20 мкм (слева) и 10 мкм (справа) (а), а также 2AC-silP (сверху) и 2silP (снизу) при том же увеличении (б)

Элементный анализ и анализ поверхности (БЭТ) показали, что функционализация с помощью APTES приводит к увеличению содержания С, Н и N. Гибридные материалы в основном состояли из С, Si и О. Для этих материалов зафиксировано уменьшение площади поверхности БЭТ и объема пор с одновременным увеличением средней ширины пор адсорбентов, что является прямым следствием процесса их функционализации.

Изучение поверхности методом адсорбции азота с построением изотерм десорбции (БЭТ) показало, что в соответствии с классификацией IUPAC все адсорбенты следовали типу III изотерм, указывающего на неограниченную многослойную адсорбцию. Этот тип изотерм позволяет оценить латеральное взаимодействие между адсорбированными молекулами по сравнению с взаимодействием адсорбент-адсорбат. Существование различных петель гистерезиса (обычно с типом IV и V) от среднем диапазоне значений P/P_0 для привитые сорбентов с углем, объясняемых наличием капиллярной конденсации в мезопорах. Это позволяет характеризовать поры в композите как узкие

(щелевидные) с широкое распределением по размерам и наличием внутренних пустот неправильной формы.

Сравнительный анализ спектров ИК (Фурье) привитых кремнеземных адсорбентов 1silP и 2silP не указывали на какие-либо явные изменения в пиках. Однако в случае привитых гибридных адсорбентов спектр 1AC–silP имеет общие черты с AC–sil (без введения лиганда). С другой стороны, в спектре 2AC–silP появились новые пики вблизи 750 см^{-1} , в основном за счет присоединения лиганда группами APTES. Полосы, связанные с кремнеземом, отсутствуют у привитых сорбентов 1AC–P и 2AC–П. Во всех функционализированных ПАН сорбентах обнаружены полосы 1500 , 1686 и 1329 см^{-1} .

Измерения дзета-потенциала модифицированных адсорбентов показали, что поверхностный потенциал положительный для APTES–функционализированных адсорбентов из-за протонирования аминогруппы ионами H^+ . Изoeлектрический pH кремнезема и угля находится вблизи 2 и 4, соответственно, что авторы объясняют избытком OH-ионов на кремнеземе и карбоксильных групп на поверхности угля. Прививка лиганда и APTES приводит к смещению значения изoeлектрического pH в более высокую сторону, что свидетельствует об увеличении электроположительной природы поверхности.

Синтезированные наноконпозиты были использованы при изучении влияния pH, получении равновесных и кинетических характеристик адсорбции ионов La^{3+} , Sc^{3+} и Y^{3+} , наиболее отличающихся по свойствам среди редкоземельных элементов, в однокомпонентной системе. Модифицированные кремнеземные и уголь-кремнеземные композиты обеспечивают максимальную адсорбцию элементов при значении pH 4, независимо от использованного метода прививки ПАН. При сравнении двух групп адсорбентов лучшие результаты получены при применении гибридного композита AC–silP, продемонстрирующего незначительное превосходство над композитом silP. Однако при отсутствии фрагментов кремнезема активированный уголь с прививкой лиганда показал худшие результаты при выбранных условиях процесса (C_0 –25 ppm; температура – $23\text{ }^\circ\text{C}$). Адсорбционная емкость AC–silP по ионам La^{3+} , Sc^{3+} и Y^{3+} составила 103,5;

112,74 и 84,1 мг/г (время контакта – 30, 1440 и 30 мин.), соответственно, а емкость silP – 85,72; 75,5 и 62,92 мг/г (время контакта – 30, 480 и 120 мин.).

При извлечении скандия из многокомпонентного раствора, содержащего все другие РЗЭ, наибольшие значения сорбционной емкости гибридных материалов наблюдаются для скандия, что авторы объясняют его значительно меньшим радиусом по отношению к другим РЗЭ. Установлено также, что гибридные адсорбенты работают исключительно хорошо даже без модификации ПАН.

Некоторые факторы окружающей среды, такие как присутствие конкурирующих ионов, ионов жесткости, растворенных органических соединений и загрязнение масла в сбросных растворах оказывают негативное влияние на эффективность процесса адсорбции РЗЭ.

Рисунок 9 иллюстрирует влияние солей (присутствие Na^+ до 25 ppm) на эффективность извлечения РЗЭ.

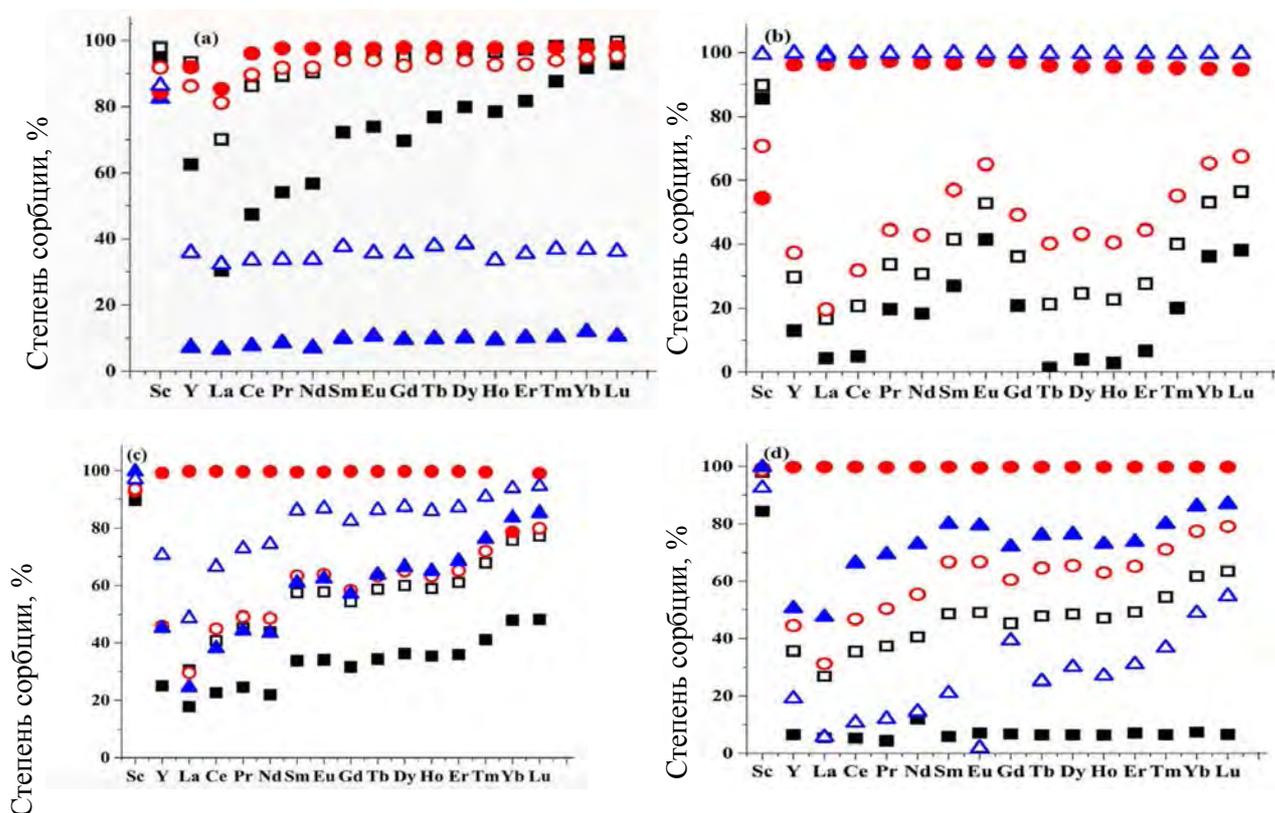


Рисунок 9. Сравнение степени адсорбции скандия и других РЗЭ в отсутствии конкурирующего иона (a), присутствии ионов Na^+ (b) и Ca^{2+} and Mg^{2+} (c), гептана (d). ■ – 1AC-SILP, □ – 1SILP, ▲ – 1AC-P, ▾ – 2AC-P, ● – 2AC-SILP, ○ – 2SILP

Наличие ионов Na^+ значительно затрудняло адсорбцию Sc^{3+} (рисунок 9), но не композитами AC–Sil и Sil без прививки ПАН. Снижение эффективности адсорбции, по мнению авторов, может быть результатом расширения толщины двойного слоя, который охватывает адсорбент–адсорбат, содержащийся в электролите.

В присутствии ионов жесткости (ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}) также как и при наличии ионов Na^+ наблюдалось конкурирующее влияние на адсорбцию РЗЭ композитами (рисунок 9), за исключением 2AC–SilP. Однако все адсорбенты характеризует максимальная степень извлечения Sc^{3+} ($> 90\%$) в растворах такого состава.

Адсорбенты с углем и привитым PAN проявляли более высокую селективность по отношению к ионам Sc^{3+} , только 40 % РЗЭ сорбировалось совместно на 2AC–P и менее 10 % на 1AC–P.

При извлечении Sc^{3+} из реальных кислых шахтных вод (pH 4, время – 1 ч, температура -45°C) степень адсорбции композитами 1AC–P and 2AC–P составила ~ 90 и 80% , соответственно. При этом другие РЗЭ сорбировались на $\sim 20\%$.

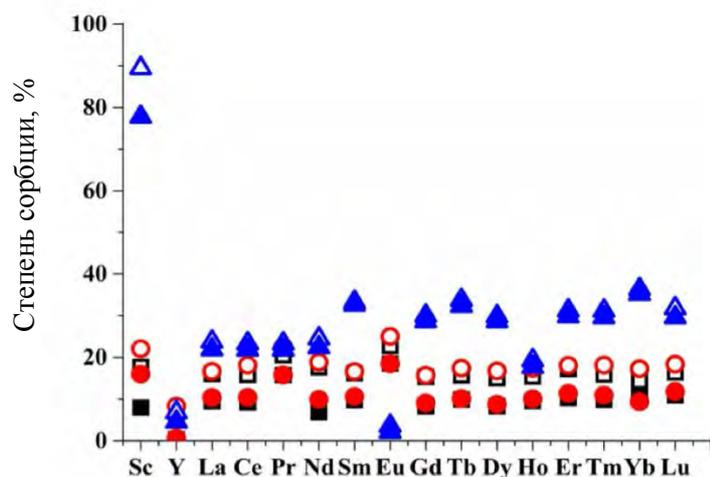


Рисунок 10. Адсорбция Sc^{3+} из кислых шахтных вод (pH 4).

□ – 1AC–SILP, ■ – 2AC–SILP, ▲ – 2AC–P, ▴ – 1AC–P, ○ – 1SILP, ● – 2SILP

При pH 5 композит 2AC–silP оказался единственным адсорбентом, успешно удаляющим РЗЭ ($> 70\%$) из шахтных вод, содержащих высокие концентрации Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} , Al^{3+} и S^{6+} . Авторы предлагают двухступенчатый процесс для

извлечения Sc^{3+} : на первой стадии композиты 1АС–Р или 2АС–Р использовать для селективного разделения Sc^{3+} и других РЗЭ при рН 4 и на второй стадии композит 2АС–silP – для извлечения остальных РЗЭ при рН 5.

Незначительную адсорбцию РЗЭ при значении рН 4 авторы объясняют конкуренцией с ионами Al^{3+} . Хотя чистые уголь и диоксид кремния также продемонстрировали совместимость со Sc^{3+} , совместное разделение РЗЭ было значительно выше по сравнению с адсорбентами АС, привитыми ПАН. При рН 5 ионы Sc^{3+} склонны к осаждению вместе с Fe/Al. Редкоземельные элементы могут быть успешно элюированы с этих адсорбентов с использованием раствора 1М HNO_3 в течение 15 минут.

По мнению авторов адсорбция РЗЭ обусловлена электростатическими взаимодействиями, физической адсорбцией и в основном ионным обменом. Дополнительным механизмом может быть хелатирование или комплексообразование ионов металлов с протонированной пиридин–N– группой ПАН. Наиболее эффективный адсорбент 2АС–silP имел очень низкую площадь поверхности по БЭТ, однако продемонстрировал самую высокую адсорбционную способность среди изученных сорбентов. Кроме того, максимальное поглощение РЗЭ коррелировало с доступным объемом пор, а не с площадью внутренней поверхности. Размер пор и общий объем пор 1АС–silP и 2АС–silP составляют 55,65 и 107,94 Å и 0,42 и 0,21 cm^3/g соответственно, причем последний оказался лучшим эффективным адсорбентом среди группы. Несмотря на большой объем и ширину пор, адсорбенты на основе привитого диоксида кремния с ПАН по свойствам были хуже, чем композит 2АС–silP. Вероятным объяснением может быть наличие доступных гетерогенных центров связывания как на внешней, так и на внутренней поверхностях 2АС–silP. В отсутствие гибридизации с нанокремнеземом уголь и кремнезем, привитые ПАН, увеличивали адсорбцию Sc^{3+} , определяемую диффузией пор. Вследствие более высокой площади поверхности угля ожидается, что он будет иметь более развитую микропористую зернистую поверхность (рисунок 11).

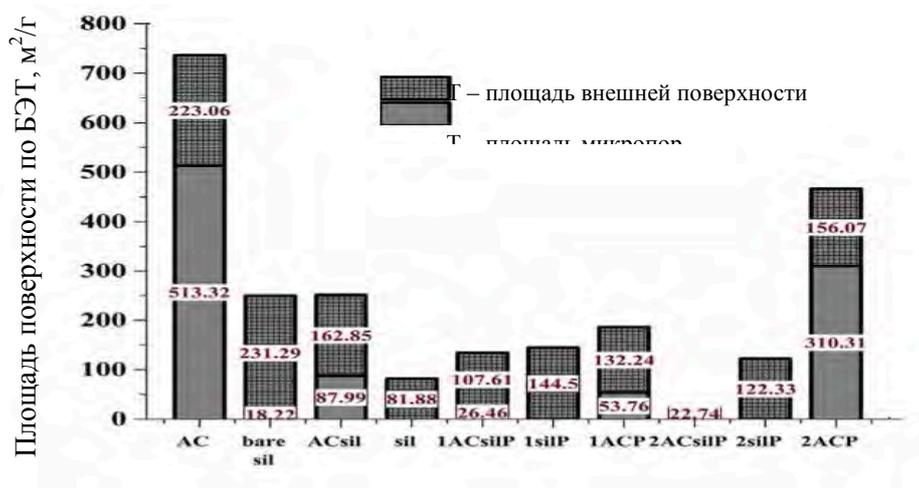


Рисунок 11. Площадь поверхности по БЭТ синтезированных нанокomпозитов

Следовательно, адсорбенты, такие как чистый уголь и уголь с привитой ПАН, с большим объемом микропор и меньшей шириной, были более эффективными в селективной адсорбции Sc^{3+} (наименьший ионный радиус 0,75 Å среди РЗЭ). С другой стороны, в ПАН–привитых кремнеземных и гибридных уголь–кремнеземных композитах объем мезопор значительно увеличился с уменьшением объема микропор после функционализации, что привело к увеличению адсорбции всех РЗЭ.

1.3. Выводы к литературному обзору

1. С постепенным истощением богатых металлами источников минерального сырья, возрастанием экологических требований к разрабатываемым технологиям происходит переоценка ценности существующего сырья с целью вовлечения в гидрометаллургическую переработку других его полезных компонентов. Повышение комплексности переработки урансодержащего сырья связано с извлечением стратегически значимых металлов – рения, скандия, РЗЭ.

2. Для извлечения рения используются различные гидрометаллургические процессы – осаждение, экстракция, сорбция, среди которых для переработки разбавленных растворов выделяются сорбционные методы с применением традиционных достаточно дорогих синтетических анионообменных и

комплексообразующих сорбентов, синтез которых производится на химически опасных объектах.

3. Для извлечения рения использовали активированные угли, полученные из различного сырья. В промышленном масштабе они задействованы при переработке ренийсодержащего сульфидного молибденового сырья на стадии совместной сорбции рения и молибдена из кислых растворов и селективной десорбции. При этом десорбция рения происходит при высокой температуре (90 °С). Информация по использованию активированных углей для извлечения рения из урансодержащих растворов ограничена.

4. Для извлечения скандия используют те же процессы, что и для рения. В последние годы в большом объеме проводятся исследования по сорбционным материалам, содержащим экстрагенты различных типов, в основном, фосфорсодержащих. ТВЭКСы на основе ди-2-этигексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и триоктилфосфинооксида внедрены в опытно-промышленном варианте в АО «Далур». К недостаткам материалов такого типа, определяющим экономическую целесообразность их применения, относится постепенная потеря экстрагентов в процессе эксплуатации.

5. Углеродные материалы – активированные угли, полученные из различного природного сырья, углеродные нанотрубки, оксиды графена, нанокompозиты на их основе могут быть эффективными сорбентами для извлечения и концентрирования рения и скандия в аналитической практике, при очистке сбросных растворов, разделении элементов, отделении от примесей.

6. В России отсутствуют действующие предприятия по синтезу синтетических смол, в связи с этим предпочтительнее использование материалов другого типа. Анализ литературных сведений по сорбции рения и скандия позволяет обосновать проведение исследований по их извлечению из сернокислых растворов активированными углями последнего поколения и новыми углеродными нанокompозитами, а также апробацию последних применительно к повышению комплексности переработки полиметалльных руд методом подземного выщелачивания.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Вещества, использованные в работе

2.1.1. Химические вещества

1. Хлорид олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ двухводный марки «ч.д.а.»
2. Хлорид железа (III) шестиводный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч»
3. Роданид аммония NH_4SCN марки «ч.д.а.»
4. Перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-0
5. Соляная кислота HCl марки «ос.ч»
6. Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ марки «ч.д.а.»
7. Оксид скандия Sc_2O_3 марки «х.ч»
8. Сульфат натрия Na_2SO_4 марки «ч.д.а.»
9. Хлорид натрия NaCl марки «ч.д.а.»
10. Гидроксид натрия (едкая щелочь) NaOH марки «ч.д.а.»
11. Карбонат натрия Na_2CO_3 марки «ч.д.а.»
12. Серная кислота H_2SO_4 марки «х.ч»
13. Ксиленоловый оранжевый $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ марки «ч.д.а.»
14. Азотная кислота HNO_3 марки «х.ч»
15. Натрий молибденовокислый 2-водный $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч»
16. Арсенazo III $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ марки «ч.д.а.»
17. Уксусная кислота CH_3COOH марки «х.ч»

2.1.2. Характеристики активированных углей

В работе использовали активированные угли производителей из России, Казахстана и Китая.

Активированные угли (Россия)

Активированные угли изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из различного сырья: кокосового ореха, каменного угля – антрацита, отходов реактопластов. Их характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики активированных углей [161]

Сырье и показатели	Марка АУ		
	ВСК-300	ПФТ	ДАС
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха	Отходы реактопластов	Антрацит
Насыпная плотность, г/л	387	290	872
Объем пор, см ³ /г			
– суммарный	0,98	1,28	0,23
– макропор	0,05	0,35	0,03
– мезопор	0,10	0,26	0,07
– микропор	0,83	0,67	0,13
Размер микропор, нм	1,51	1,70	1,55
Адсорбционная способность, мг/г			
– по йоду	1150	1100	600

Внешний вид активированных углей отражает рисунок 12.



ДАС

ПФТ

ВСК

Рисунок 12. Внешний вид активированных углей ДАС, ПФТ и ВСК

Активированный уголь (Казахстан)

В работе использовали активированный уголь, полученный в опытно-промышленном масштабе из каменных углей Шубаркольского месторождения марки Д (длиннопламенный), который содержит 3–6 % золы (Казахстан) [162, 163]. Условно этот активированный уголь обозначен маркой Ш.

Фотография образца представлена на рисунке 13.



Рисунок 13. Внешний вид активированного угля Ш

Активированные угли (Китай)

В работе использовали активированные угли китайской компании Ningxia Hui Autonomus Region Imp. and Exp. Corp. [164]. Характеристики углей представлены в таблице 4, а внешний вид отражает рисунок 14.

Таблица 4. Характеристики активированных углей (Китай)

Уголь	Зольность не более, %	Влага не более, %	Прочность не менее, %	Емкость по йоду, мг·г ⁻¹	Плотность, г·см ⁻³
К-1	14,58	3,26	93,5	1007	474
К-4	8,12	2,55	93,6	1058	435
К-5	8,64	2,72	94,2	1026	485
К-12	9,51	2,98	96,3	1016	415

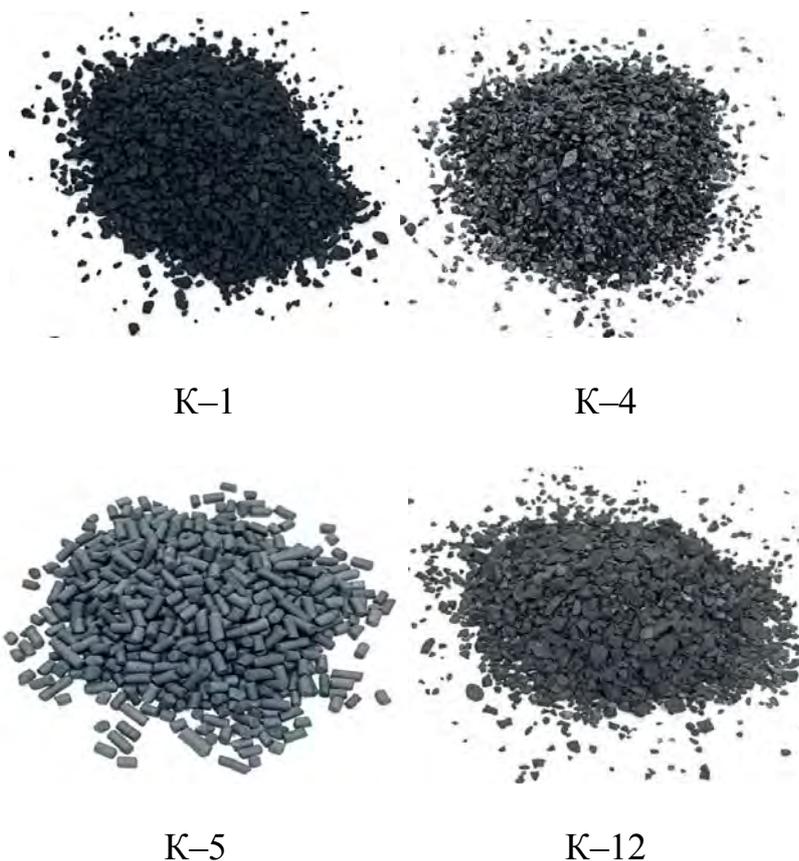


Рисунок 14. Внешний вид активированных углей К-1, К-4, К-5, К-12

2.1.3. Характеристики композитов на основе наноуглеродных материалов

В работе были использованы наноуглеродные материалы и композиты на основе наноуглеродных материалов, изготовленных в Тамбовском государственном техническом университете (ТГТУ). Их характеристики и способы получения, представленные ТГТУ, приведены в таблице 5. Внешний вид наноуглеродных материалов отражает рисунок 15.



Рисунок 15. Внешний вид нанокompозитов NWC-Z и ПАНИ/УНТ

Таблица 5. Характеристики наноуглеродных материалов

Материал	Состав и характеристики	Получение
Мезопористый углерод (МПИМ)	Удельная поверхность по БЭТ – 2600–4000 м ² /г Удельный объем пор – 2–2,5 см ³ /г. Размер пор – 2–6 нм. Кислородные группы – ~5 %	Карбонизация и химическая активация полимерной смеси, содержащей углеродные нанотрубки или графеновые нанопластинки
Нанокompозит активированный уголь/УНТ (NWC-Z)	Удельная поверхность – 1150–1350 м ² /г, адсорбционная способность по метиленовому синему – 230–270 мг/г, насыпная плотность – 0,47– 0,51 г/см ³	В качестве первичного материала использован уголь на основе кокосовой скорлупы. Модифицирование с помощью УНТ
Нанокompозит полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ)	Содержание полианилина – 10–90 % мас.	Окислительная полимеризация анилина на поверхности углеродных нанотрубок
Нанокompозит оксид графена/полигидрохинон (ПГХ)	Содержание графена – 30–40 %, остальное полигидрохинон	Полимеризация п-бензохинона в водном растворе в присутствии дисперсии оксида графена
Нанокompозит полиаминокумулен/УНТ (ПАК)	Массовое содержание УНТ – 15–20 % мас.	Поликонденсация гексаметилентетрамина в серной кислоте в присутствии нанотрубок

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 [165].

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 ($\lambda = 430 \text{ нм}$) 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 скандия(III) в водных растворах фотоколориметрическим методом

Для количественного определения скандия в растворах применяют фотометрический метод анализа.

Алюминий, железо, цинк, магний, литий определению не мешают [9].

Ход анализа заключается в следующем:

Аликвоту раствора скандия переносят в мерную колбу на 50 мл, приливают 15 мл 0,6 М раствора азотной кислоты, 10 мл раствора молибденовокислого натрия, 1 каплю индикатора метилового оранжевого, нейтрализуют соляной кислотой 1:4 до оранжево-розового окрашивания, в случае передозировки

кислоты при появлении яркой малиновой окраски добавляют по каплям 2 М раствор NaOH до окранжево-розовой окраски, при этом рН раствора равен 3,5-3,6. К раствору приливают 2 мл раствора арсеназо III, доливают буферным раствором с рН 3,5 до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре КФК-3М через 15 мин. при длине волны 675 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит тот же испытуемый раствор, в который, помимо всех реагентов, перед добавлением арсеназо III вводят 1 мл раствора трилона Б.

2.2.3. Методика проведения сорбции в статических условиях

Перед началом сорбции сорбент контактировали в течение 30 мин. с раствором, имеющим такое же значение рН, как у исходного раствора на сорбцию (рН довели в сторону низких значений раствором концентрированной серной кислоты, а в сторону больших – раствором гидроксида натрия). Затем сорбент контактировали с раствором, содержащим рений (скандий) 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 4–8 ч, либо 12 ч – без встряхивания. Значение рН раствора определяли с помощью рН-метра «Seven Easy рН» фирмы «Mettler Toledo». После контакта проводили разделение фаз и фильтрацию жидкой фазы через фильтр «белая лента», затем анализировали раствор на рений и скандий по методикам, описанным в разделе 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. По уравнению материального баланса с учетом данных по концентрациям металлов в исходном растворе и растворе после сорбции рассчитывали содержание его в сорбенте. Коэффициент распределения элемента в ионите K_d (мл/г) рассчитывали, как отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе. Во всех случаях использовали

свежеприготовленные растворы. Сорбцию проводили, как правило, при комнатной температуре.

2.2.4. Методика проведения десорбции в статических условиях

Навеску насыщенного скандием (рением) и промытого дистиллированной водой углеродного материала контактировали с раствором 10 % Na_2CO_3 в течение суток при комнатной температуре в колбах объемом 250 мл на аппарате для встряхивания. Десорбцию проводили при соотношении фаз Т:Ж = 1:100 (0,1 г сорбента : 10 мл раствора) на аппарате для встряхивания марки ЛАБ-ПУ-01 (120 качаний в 1 мин.) в течение 4 ч, либо 12 ч – без встряхивания. Растворы после десорбции анализировали на содержание элементов.

2.2.5. Методика проведения сорбции в динамических условиях

Сорбцию рения (скандия) в динамических условиях из исследуемого раствора проводили в стеклянной колонке диаметром 5,5 мм и высотой 60 мм. Раствор подавали сверху вниз с помощью перистальтического насоса Stenner (модель 45МНР10) (США) с заданной скоростью пропускания раствора (в диапазоне от 1 до 2 мл/мин.). Отбор проб осуществляли с помощью универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США). Для промывки угли было пропущено 10 удельных объемов раствора (рН 2). После пропускания раствора проводили его анализ на элементы по методикам (разделы 2.2.1 и 2.2.2.).

2.2.6. Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции

Для снятия кинетических характеристик сорбции были приготовлены растворы состава: $[\text{SO}_4]^{2-}$, 10 г/л; $[\text{Cl}]^-$, 1 г/л, $[\text{Re}]$, 20 мг/л, кислотность, соответствующая рН 2. Соотношение фаз Т:Ж составляло 1:500 (0,1 г сорбента : 50 мл раствора). Контактное взаимодействие осуществляли на аппарате для встряхивания марки ЛАБ-ПУ-01 (120 качаний в 1 мин.). Через определенные промежутки времени (15, 30, 60, 120 мин.) отбирали пробу и проводили ее анализ по методикам, описанным в разделе 2.2.1 и 2.2.2.

ГЛАВА 3. АДСОРБЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

3.1. Адсорбция рения активированными углями из сернокислых растворов

В настоящей работе исследованы адсорбционные характеристики по рению активированных углей, получаемых из сырья различного происхождения в ОАО «ЭНПО «Неорганика».

Выбор российских углей последнего поколения, характеристики которых приведены в таблице 2, обусловлен их высокой удельной поверхностью, механической прочностью, относительно низким содержанием золы.

Кроме этого, в работе изучали свойства активированного угля Ш, полученного в опытно-промышленном варианте из высококачественных углей Шубаркольского месторождения (Казахстан) и отличающегося малой зольностью (см. раздел 2.1.2).

Емкостные свойства углей изучали в статических условиях при комнатной температуре из модельных сернокисло-хлоридных растворов ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10 г/л; $[\text{Cl}^-]$, 1 г/л) с концентрацией по рению 20 мг/л и кислотностью, соответствующей pH 2 при соотношении фаз уголь: раствор (Т : Ж) = 1 : 500 (г : мл).

Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья по основным анионам [166]. Время контакта углей с раствором составляло не менее 8 суток.

Десорбцию осуществляли раствором аммиака (8 %) или карбоната натрия (10 %) при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 60 (г : мл). Содержание рения в водной фазе определяли фотоколориметрическим методом по стандартной методике, изложенной в разделе 2.2.1.

Результаты по сорбции рения в статических условиях активированными углями ВСК, ДАС, ПФТ и Ш представлены в таблице 6.

Таблица 6. Сорбция рения активированными углями из сернокислородных растворов

Уголь	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
ПФТ	9,8	21500	97,7
ДАС	8,9	3900	88,6
ВСК	6,8	1057	67,9
Ш	6,3	859	63,2

Как видно из таблицы 6, все выбранные угли эффективно извлекают рений, коэффициент распределения находится в интервале 859 ÷ 21500 мл/г. Уголь ПФТ отличаются высокая прочность, низкая зольность и развитый объем тонких (0,44-0,46 нм) микропор, ответственных, как правило, за емкостные характеристики [161]. Такую высокую емкость по рению для активированного угля ПФТ можно объяснить тем, что он обладает наибольшим суммарным объемом пор – 1,28 см³/г (таблица 1) среди исследованных адсорбентов.

Тонкопористая структура характерна и для угля, полученного из кокосового ореха (ВСК), однако лучшим оказался уголь ДАС, сырьем которого служит каменный уголь. Доля микропор в нем превышает долю мезо- и макропор (таблица 3).

Поскольку коэффициент распределения рения в активированном угле марки ВСК имеет меньшее значение среди остальных российских углей, равновесные характеристики изучали с использованием углей марок ПФТ, ДАС и Ш.

Для описания равновесия в гетерогенной системе «активированный уголь - раствор» широко используются изотермы. Данные изотермы, одной из важнейших характеристик сорбента, позволяют рассчитать максимально возможную емкость адсорбента при извлечении металла из различных по концентрации растворов, а также количество ступеней сорбции, необходимых для расчета колонного оборудования [167].

Изотермы адсорбции рения активированными углями марок ПФТ и ВСК из сернокислых растворов (рН 2) имеют форму изотермы Генри (рисунки 16, 17), а угля ДАС – выпуклой изотермы Ленгмюра (рисунок 18).

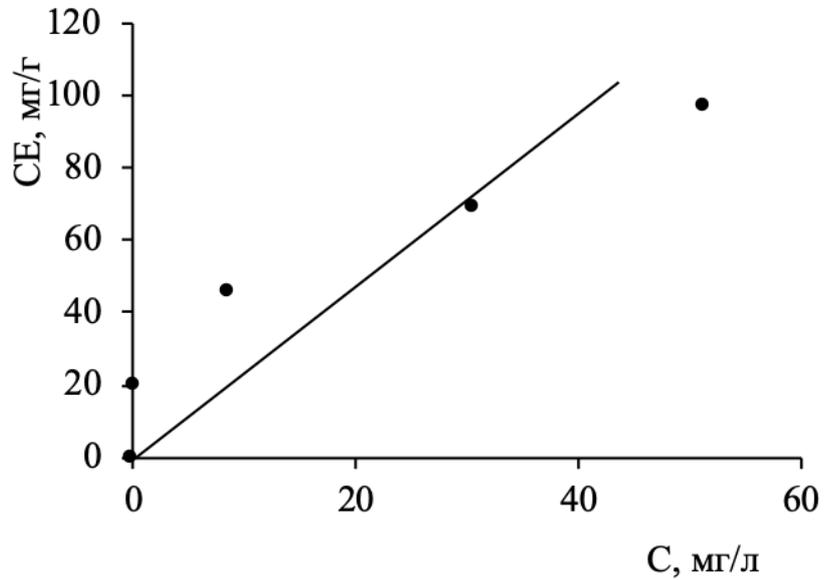


Рисунок 16. Изотерма сорбции рения активированным углем ПФТ

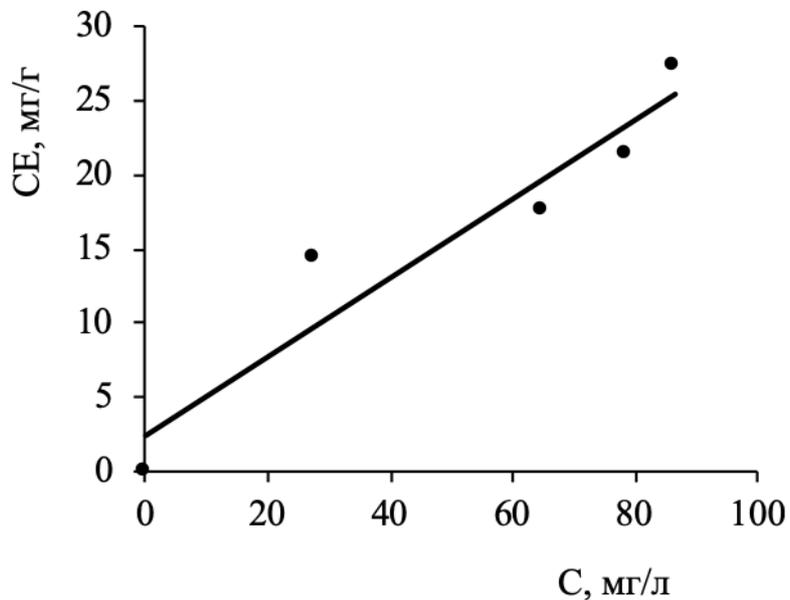


Рисунок 17. Изотерма сорбции рения активированным углем ВСК

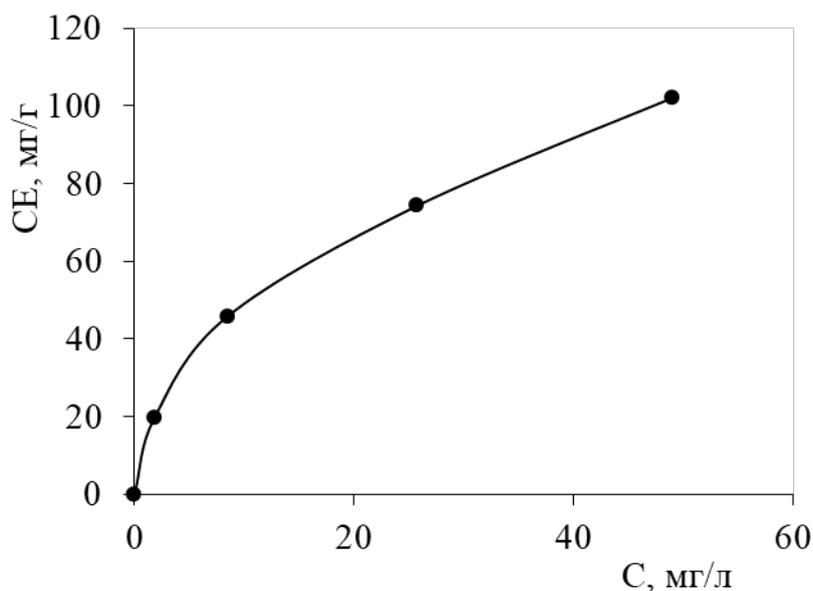


Рисунок 18. Изотерма сорбции рения активированным углем ДАС

Полученные изотермы сорбции были обработаны по моделям, описывающим равновесие адсорбции:

– модели Генри: $CE = K_r C$ и

– модели Ленгмюра с линеаризованным уравнением:

$$\frac{C}{CE} = C \frac{1}{CE_{\infty}} + \frac{1}{CE_{\infty} K}$$

где C – концентрация металла, мг/л

K – константа равновесия Ленгмюра, л/моль,

K_r – константа Генри,

CE – адсорбционная емкость, мг/г,

CE_{∞} – равновесная адсорбционная емкость, мг/г.

Анаморфоза изотермы сорбции рения активированным углем ДАС в координатах (C/CE) от C представлена на рисунке 19.

Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы изотермы адсорбции рения углем ДАС (рисунок 19), составила $2,31 \pm 0,164$, а максимальная емкость – $97,9$ мг/г.

Константы Генри, рассчитанные по уравнению Генри по данным изотерм сорбции рения углями ПФТ и ВСК, равны 2500 и 317 мг/г.

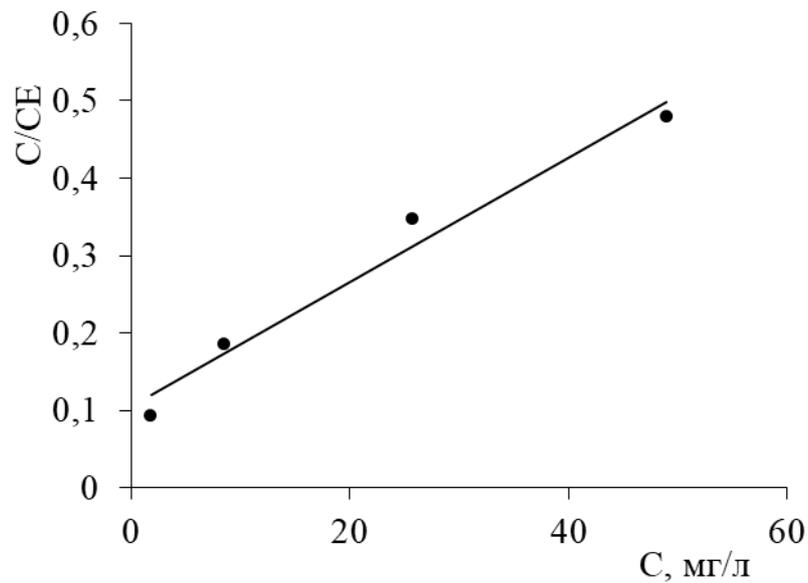


Рисунок 19. Анаморфоза изотермы адсорбции рения активированным углем ДАС (по уравнению Ленгмюра)

Сравнительный анализ изотерм адсорбции углями ПФТ, ДАС и ВСК (рисунок 20) свидетельствует о более глубоком извлечении рения активированным углем ДАС при сорбции рения из растворов с малой его концентрацией и весьма низких емкостных характеристиках угля ВСК, при этом емкостные свойства угля ПФТ и ДАС близки.

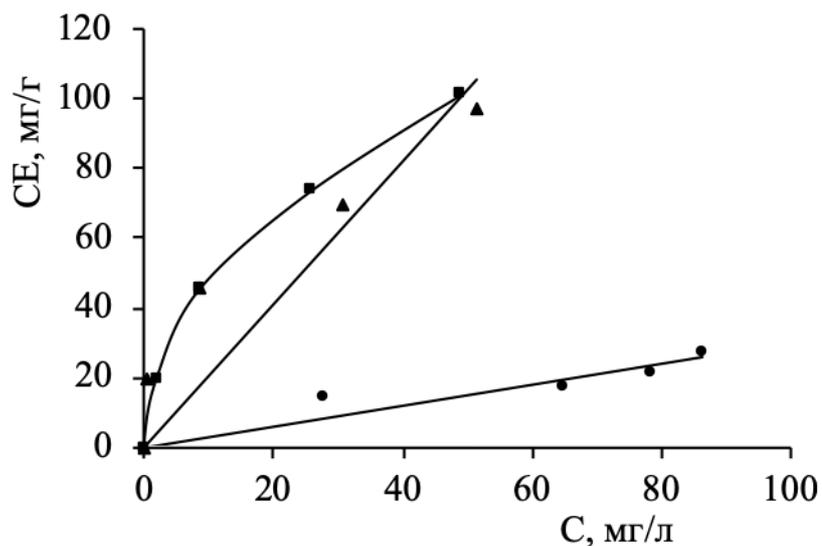


Рисунок 20. Изотермы сорбции рения активированными углями:

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

Определение кинетических параметров адсорбции рения активированными углями

Кинетические закономерности адсорбции могут определять массоперенос на диффузионных стадиях, законы химической кинетики, и адсорбции. Кинетику сорбции рения изучали методом ограниченного объема раствора в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.6.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения углями ПФТ, ДАС, Ш из серноокисло-хлоридных растворов, полученные при различных температурах, имеют характерную выпуклую форму (рисунки 21–23).

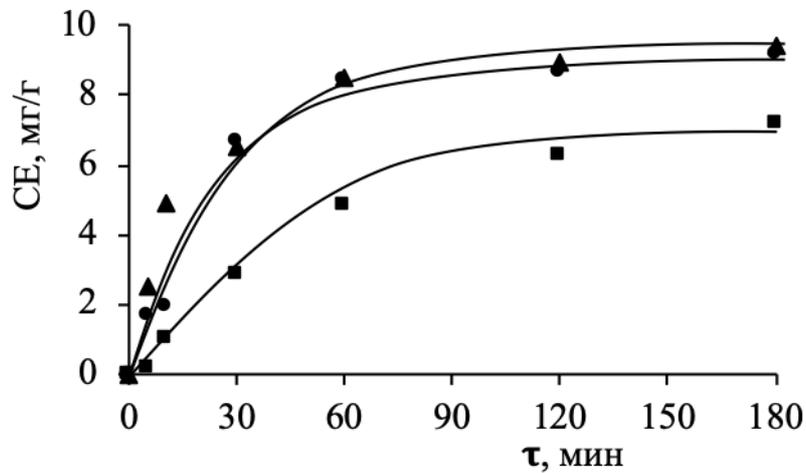


Рисунок 21. Интегральные кинетические кривые сорбции рения углями:

■ – ДАС, ▲ – ПФТ, ● – ВСК. Температура – комнатная.

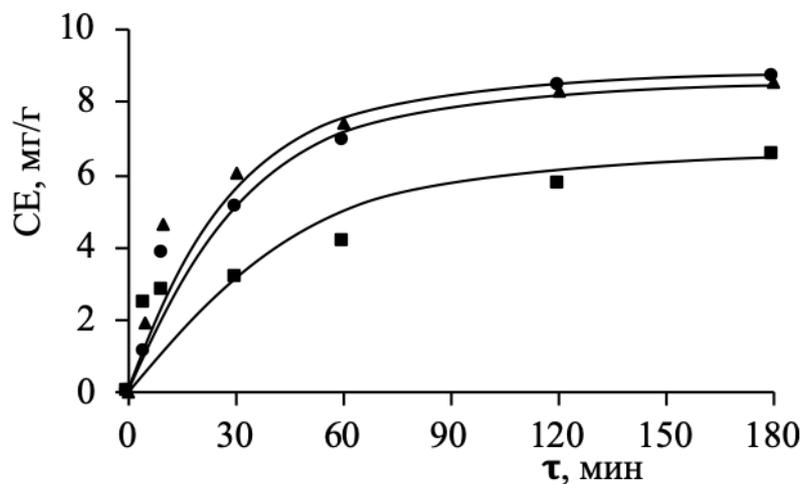


Рисунок 22. Интегральные кинетические кривые сорбции рения углями:

■ – ДАС, ▲ – ПФТ, ● – ВСК. Температура – 40 °С

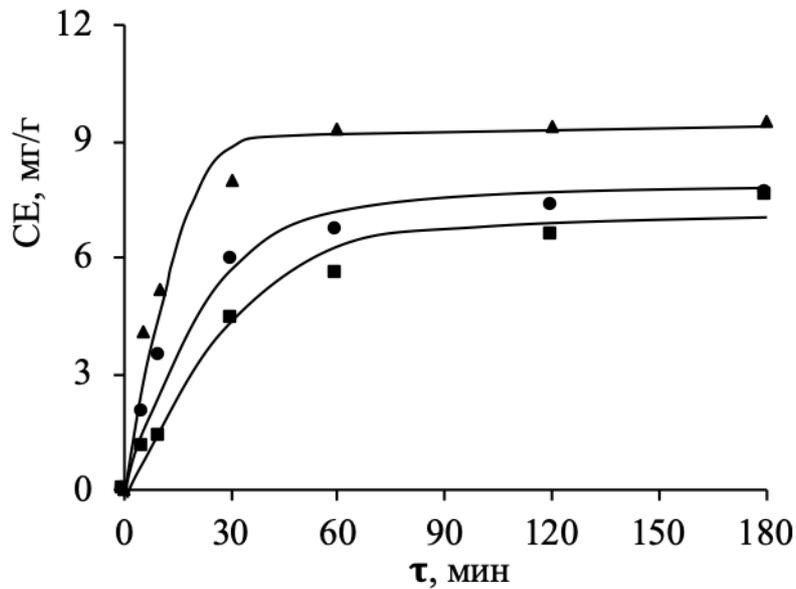


Рисунок 23. Интегральные кинетические кривые сорбции рения углями:

■ – ДАС, ▲ – ПФТ, ● – ВСК. Температура – 60 °С

Для выяснения лимитирующей стадии процесса адсорбции рения углями полученные кинетические кривые были обработаны по кинетическим моделям псевдопервого и псевдовторого порядка, модели Еловича и модели внутренней диффузии Вебера-Морриса [168, 169].

Для математического описания были использованы следующие уравнения этих моделей в линейной форме:

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

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau,$$

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

$$Q_t = k_p \tau^{1/2} + B,$$

где Q_e , Q_t – величина адсорбции равновесная и в момент времени τ , ммоль/г; k_1 , k_2 – константы скорости (псевдо-первый и псевдо-второй порядок), мин^{-1} , $\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ соответственно; k_p – константа скорости внутренней диффузии, $\text{мг/г} \cdot \text{мин}^{1/2}$; B – константа, мг/г ; α – начальная скорость адсорбционного процесса, $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$; β – константа Еловича, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$.

Линеаризованные кинетические кривые сорбции рения активированными углями ДАС, ВСК и ПФТ представлены на рисунках 24–35.

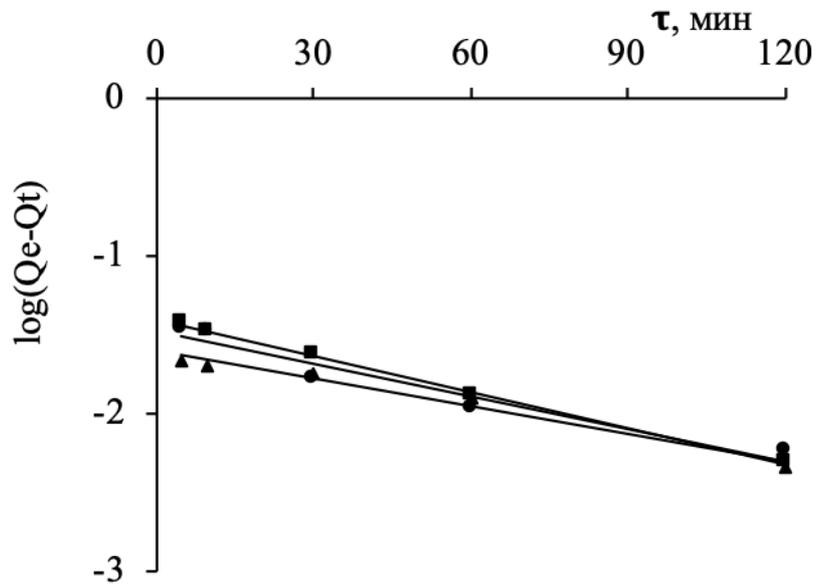


Рисунок 24. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ДАС по модели псевдо-первого порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

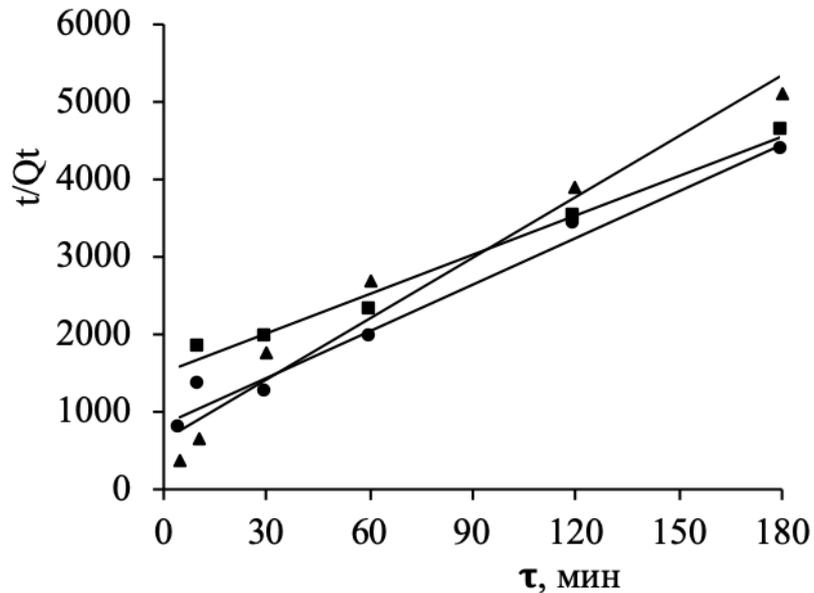


Рисунок 25. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ДАС по модели псевдо-второго порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

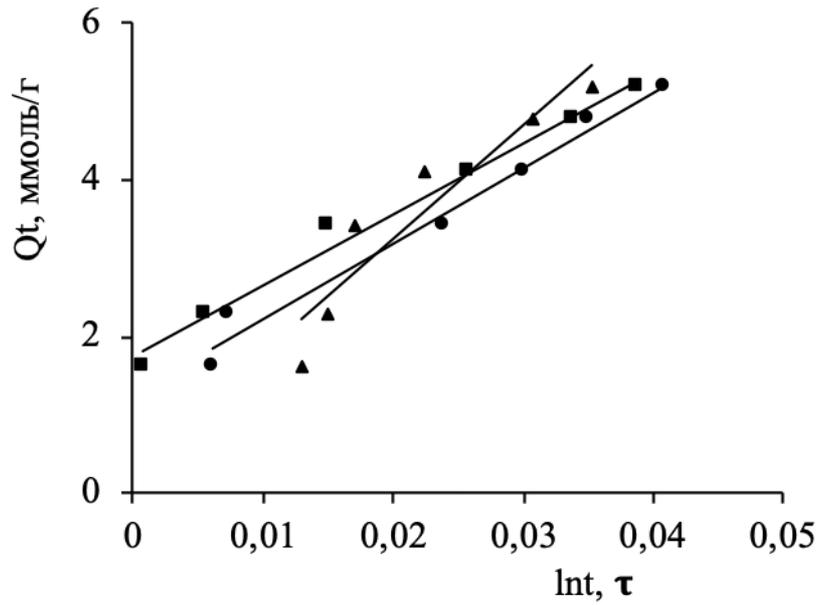


Рисунок 26. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ДАС по модели Еловича при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

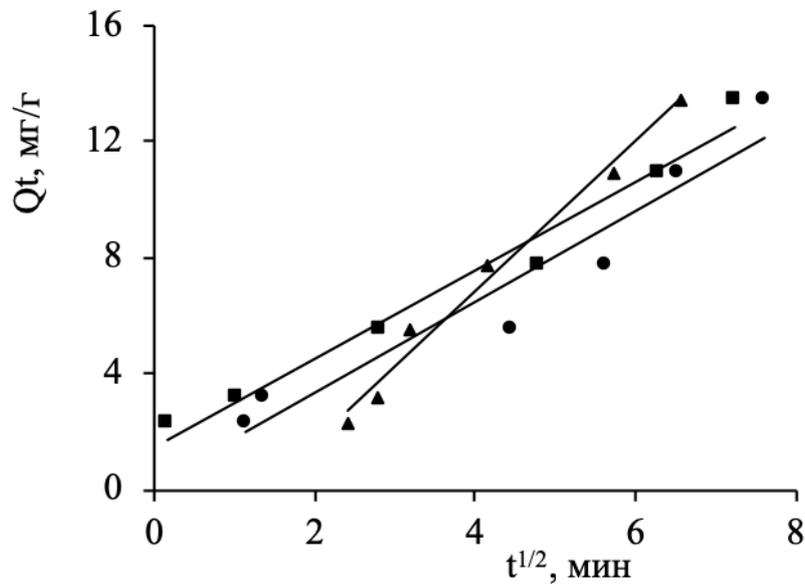


Рисунок 27. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ДАС по модели внутренней диффузии при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

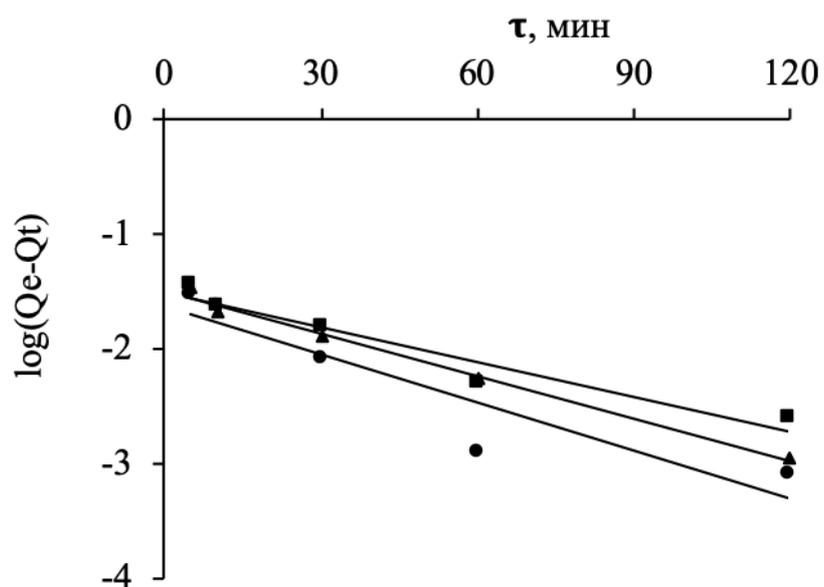


Рисунок 28. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ПФТ по модели псевдо-первого порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

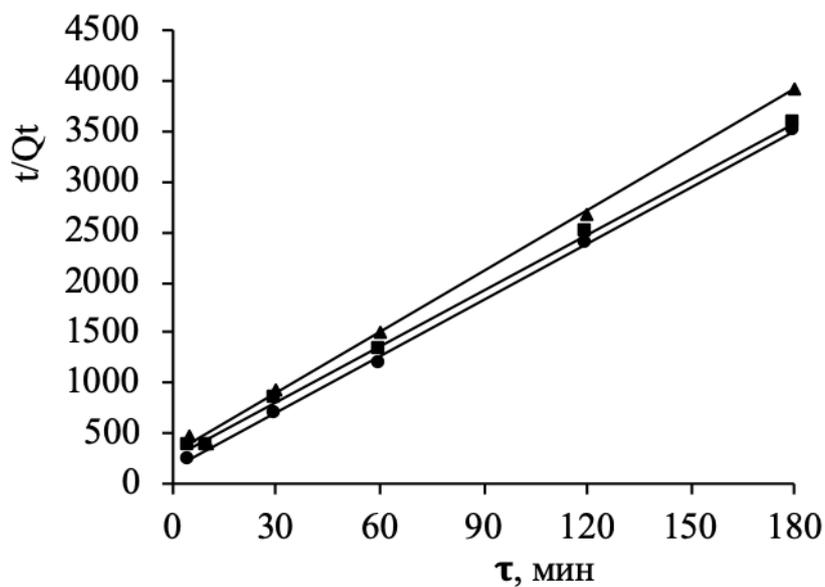


Рисунок 29. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ПФТ по модели псевдо-второго порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

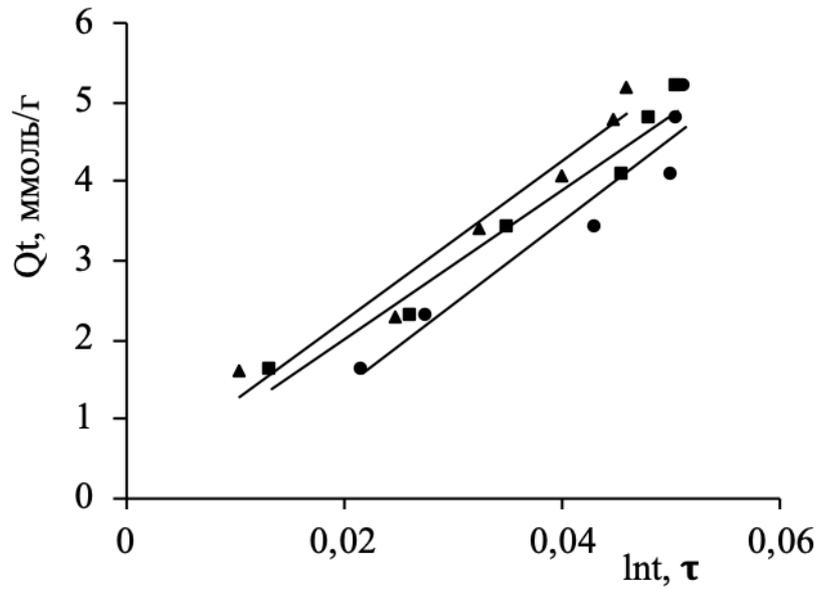


Рисунок 30. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ПФТ по модели Еловича при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

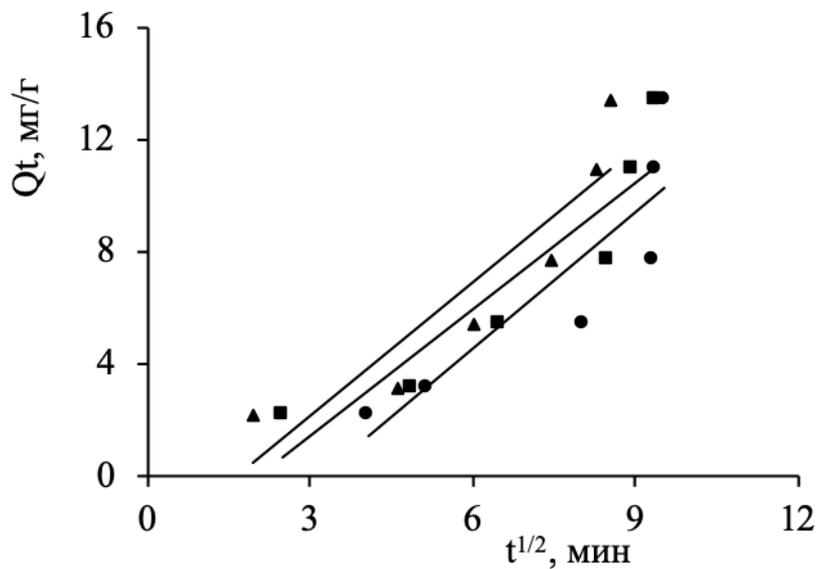


Рисунок 31. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ПФТ по модели внутренней диффузии при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

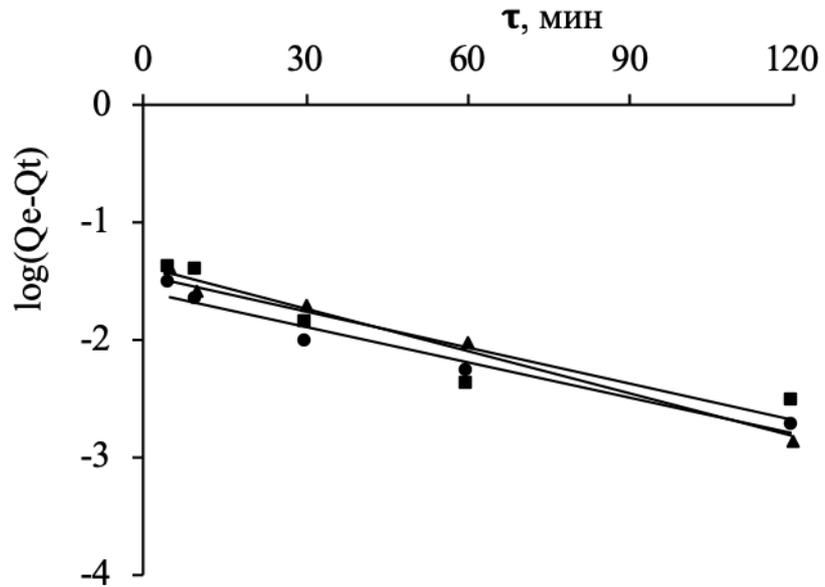


Рисунок 32. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ВСК по модели псевдо-первого порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

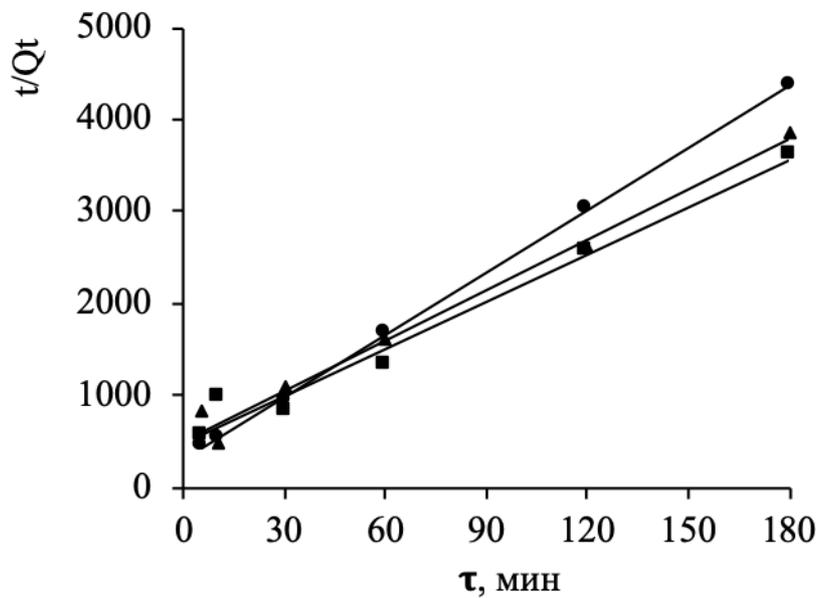


Рисунок 33. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ВСК по модели псевдо-второго порядка при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

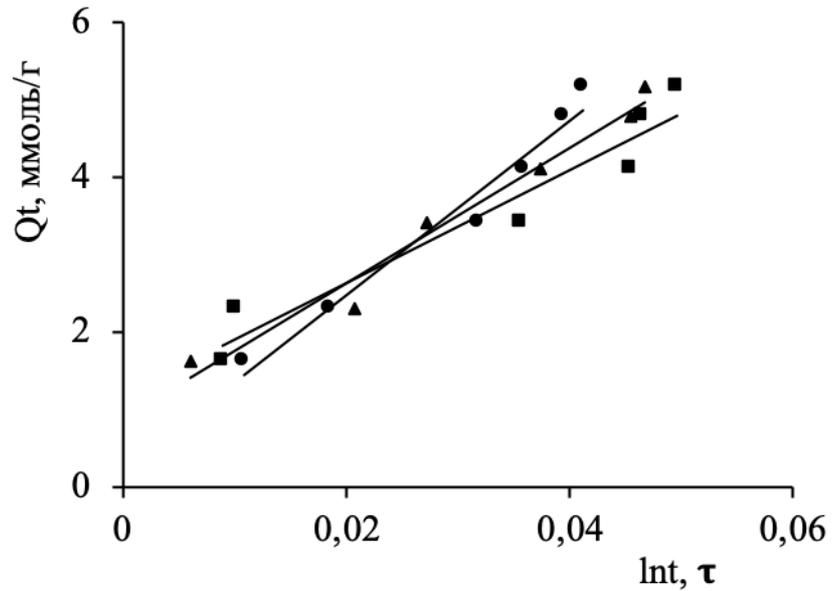


Рисунок 34. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ВСК по модели Еловича при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

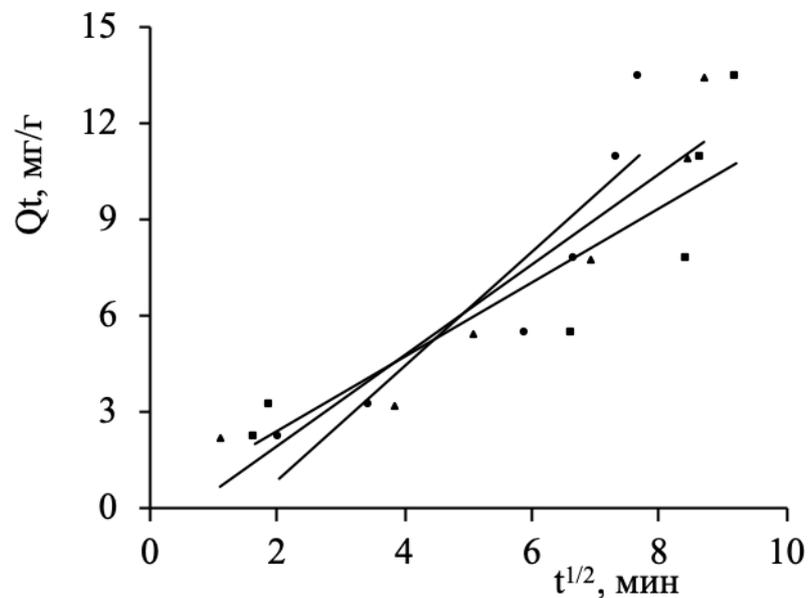


Рисунок 35. Линеаризация кинетических кривых сорбции рения активированным углем ВСК по модели внутренней диффузии при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

Константы скорости сорбции рения, рассчитанные с использованием различных кинетических моделей, приведены в таблице 7.

Таблица 7. Константы сорбции рения на ВСК, ПФТ и ДАС при различных температурах

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии	
k_1	R^2	k_2	R^2	β	R^2	K_p	R^2
1/мин		$\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$		$\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$		мг/г·мин	
Активированный уголь ДАС							
20 °С							
0,018	0,9978	122	0,988	0,011	0,986	1,52	0,976
45 °С							
0,014	0,974	31,3	0,965	0,007	0,891	2,6	0,985
60 °С							
0,016	0,943	29,6	0,982	0,01	0,977	1,59	0,928
Активированный уголь ПФТ							
20 °С							
0,023	0,9317	21,3	0,999	0,01	0,964	1,5	0,847
45 °С							
0,029	0,99	23,8	0,998	0,01	0,954	1,59	0,832
60 °С							
0,033	0,858	20,4	0,999	0,01	0,928	1,6	0,777
Активированный уголь ВСК							
20 °С							
0,024	0,844	24,4	0,977	0,014	0,929	1,15	0,809
45 °С							
0,028	0,99	25,2	0,987	0,011	0,972	1,42	0,892
60 °С							
0,024	0,96	26,3	0,987	0,01	0,966	1,77	0,836

Кинетические константы, полученные обработкой данных по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса (таблица 7) свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции рения активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК с более высоким значением коэффициента корреляции описывается с использованием модели псевдвторого порядка.

Уравнение внутридиффузионной модели, в отличие от модели псевдвторого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции. Константа В в уравнении пропорциональна толщине пограничного слоя (пленке). Если она равна нулю, то есть прямая проходит через начало координат, то процесс сорбции лимитирует внутренняя диффузия. Если прямая не проходит через начало координат, что наблюдается при изучении кинетики сорбции рения углями ПФТ и ВСК, а также ДАС при температурах 20 и 40 °С), процесс протекает во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области.

При сорбции рения углем ДАС с повышением температуры с 40 °С до 60 °С процесс переходит из внешнедиффузионной (смешаннодиффузионной) во внутридиффузионную область, что может быть связано с усилением теплового движения перренат-ионов в растворе.

Значение кажущейся энергии активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) рения активированными углями ДАС, ПФТ и ВСК рассчитывали из зависимости $\ln k = f(T^{-1})$, аналогичной уравнению Аррениуса [170], с использованием констант скорости k_2 по формуле:

$$E_{\text{каж}} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{2(1)} \cdot T_1 \cdot T_2}{k_{2(2)}}}{T_2 - T_1}$$

в интервале температур 293–318, 318–333 и 293–333 К (таблица 8).

Таблица 8. Кажущаяся энергия активации сорбции рения активированными углями ПФТ и ВСК

Активированные угли	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль при температуре, К		
	293-318	318-333	293-333
ПФТ	3,1	9,1	0,87
ВСК	1,0	2,5	1,52
ДАС	29,2	3,5	18,0

Исходя из полученных значений кажущейся энергии активации (таблица 8), не превышающих 30 кДж/моль, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса адсорбции рения углями ПФТ, ВСК и ДАС является диффузия, хотя кинетические данные с высокой степенью корреляции описываются с помощью модели псевдвторого порядка.

Эффективные коэффициенты диффузии рения в угли, с учетом времени полусорбции, рассчитывали по формуле [20]:

$$D_{\text{эф}} = \frac{k \cdot R^2}{\pi^2 \tau_{0.5}}$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии рения в угле, $\text{м}^2/\text{с}$;

k – коэффициент, зависящий от размера и формы частицы угля

(для сферы – $k = 0,318$; для цилиндра – $k = 0,450$)

R – средний радиус частицы угля, м;

$\tau_{0.5}$ – время полусорбции, с.

Для определения среднего радиуса частицы рассчитывали ее эквивалентный диаметр $d_{\text{ЭКВ}}$ по формуле [20]:

$$d_{\text{ЭКВ}} = (1 - k\pi^{-2})d$$

где d – диаметр частицы; k – 0,168, 0,45 и 0,6 при $2l/d = 1, 4$ и ∞ .

l – длина цилиндрической частицы угля.

Значения диаметра частицы, эквивалентного ее диаметра и среднего радиуса частицы представлены в таблице 9.

Таблица 9. Значения диаметра, эквивалентного диаметра и среднего радиуса частицы углей ВСК, ПФТ, ДАС и Ш

Уголь	Диаметр частицы d , см	Эквивалентный диаметр $d_{\text{ЭКВ}}$, см	Средний радиус частицы угля R , м
ВСК	0,19	0,187	$9,35 \cdot 10^{-3}$
ПФТ	0,14	0,138	$6,9 \cdot 10^{-3}$
ДАС	0,3	0,295	$1,47 \cdot 10^{-4}$
Ш	0,17	0,167	$8,35 \cdot 10^{-3}$

Для определения времени полусорбции рения в угле использовали данные кинетических кривых, построенных в координатах «степень насыщения – время» (рисунки 36–38) при степени насыщения 0,5.

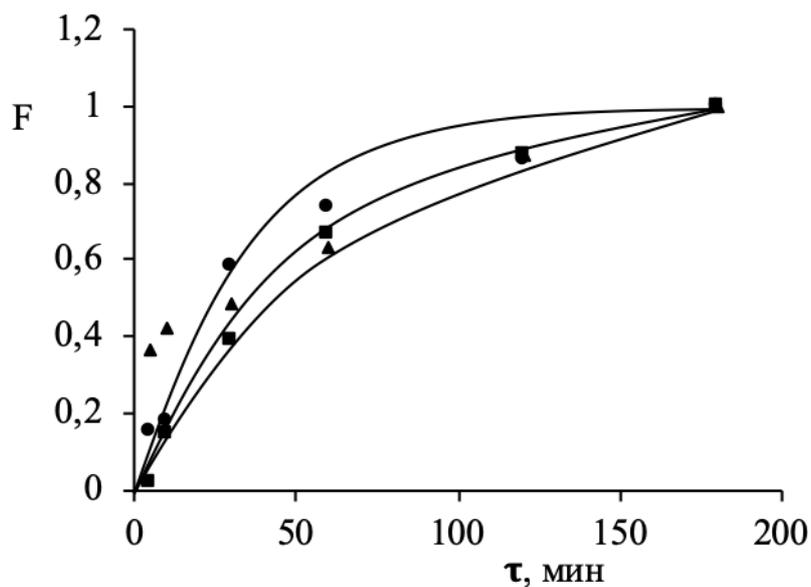


Рисунок 36. Зависимость степени насыщения угля ДАС рением от времени при температуре: ■ – 20 °C, ▲ – 40 °C, ● – 60 °C

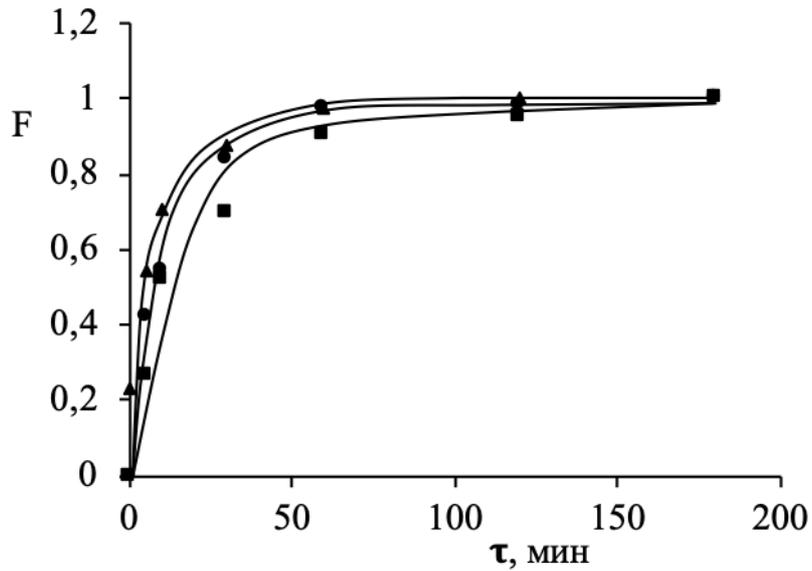


Рисунок 37. Зависимость степени насыщения угля ПФТ рением от времени при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

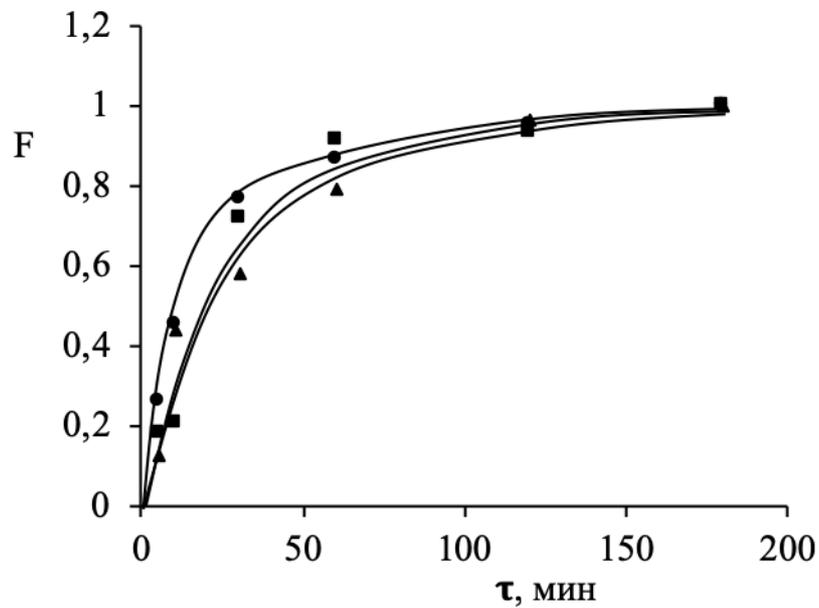


Рисунок 38. Зависимость степени насыщения угля ВСК рением от времени при температуре: ■ – 20 °С, ▲ – 40 °С, ● – 60 °С

Значения коэффициентов диффузии рения в углях ПФТ, ВСК и ДАС при температурах 293, 313 и 333 К приведены в таблице 10.

Таблица 10. Эффективные коэффициенты диффузии рения в углях ПФТ, ВСК и ДАС при различных температурах

Активированный уголь	Эффективные коэффициенты диффузии $D_{эф}$, м ² /с		
	293 К	313 К	333 К
ПФТ	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
ВСК	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
ДАС	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$

Значения коэффициентов диффузии рения в углях ПФТ и ВСК и ДАС при температурах 293, 303 и 313 К составили $(0,98; 1,3 \text{ и } 1,5) \cdot 10^{-11}$, $(1,5; 1,7 \text{ и } 2,6) \cdot 10^{-11}$ и $(1,5; 1,1 \text{ и } 8,5) \cdot 10^{-11}$ м²/с, соответственно.

Значения кажущейся энергии активации $E_{каж}$ сорбции рения, рассчитанные по уравнению, подобному уравнению Аррениуса (с заменой значений констант скоростей на значения эффективных коэффициентов диффузии), представлены в таблице 11.

Таблица 11. Кажущаяся энергия активации сорбции рения активированными углями ПФТ, ВСК и ДАС

Активированные угли	$E_{каж}$, кДж/моль при температуре, К		
	293–318 К	318–333 К	293–333 К
ПФТ	1,77	0,37	1,31
ВСК	6,53	12,9	8,74
ДАС	16,6	3,46	0,91

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии и кажущейся энергии активации, находящейся в интервале 0,37–16,6 кДж/моль, подтверждают протекание процесса адсорбции рения в углях в диффузионной области.

Определение динамических характеристик активированных углей ПФТ и ВСК при сорбции рения. Процесс сорбции в промышленных условиях осуществляют, как правило, в аппаратах колонного типа, расчет которых обуславливает необходимость получения кинетических данных в динамических условиях.

Динамику адсорбции рения активированными углями ВСК и ПФТ получали при скорости пропускания раствора 1 и 2 см³/мин по методике, описанной в разделе 2.2.5.

Выходные кривые адсорбции рения углем ПФТ представлены на рисунке 39, а углем ВСК – на рисунке 40.

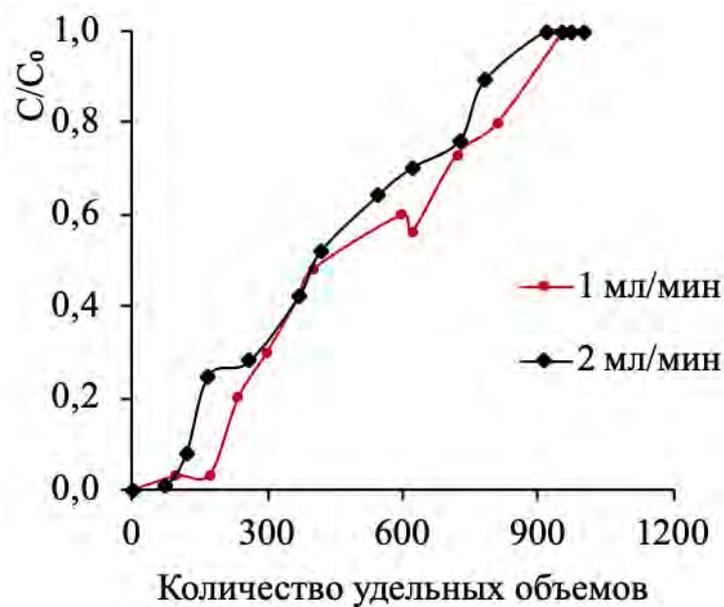


Рисунок 39. Выходные кривые сорбции рения активированным углем ПФТ из сернокислого раствора (рН 2) при различных скоростях пропускания раствора

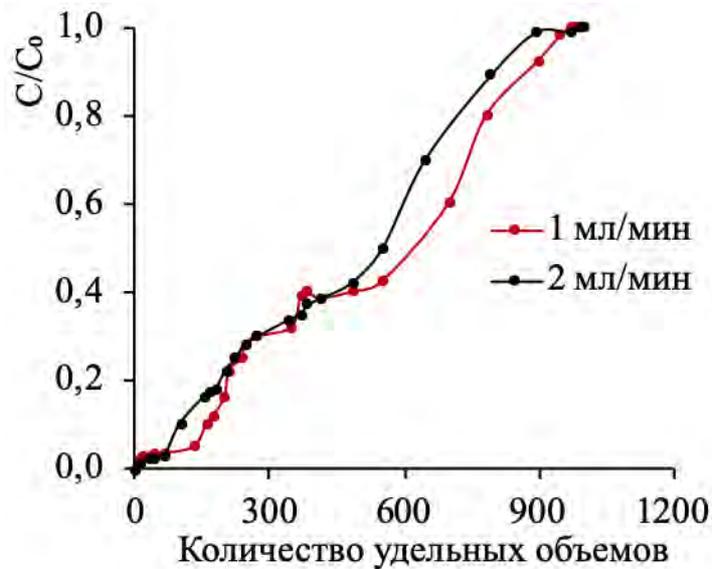


Рисунок 40. Выходные кривые сорбции рения активированным углем ВСК из сернокислого раствора (pH 2) раствора при различных скоростях пропускания раствора

Рассчитанные по данным выходных кривых значения емкости углей по рению до проскока и полного насыщения, а также величины полной динамической емкости (ПДОЕ) представлены в таблице 12.

Таблица 12. Динамические характеристики сорбции рения активированными углями ПФТ и ВСК из сернокислых растворов (pH 2).

Исходная концентрация по рению – 100 мг/л

Марка угля	Скорость пропускания раствора, см ³ /мин	Емкость угля до проскока, мг/г	ПДОЕ		Количество удельных объемов раствора до полного насыщения
			мг/г	мг/см ³	
ПФТ	1	10,8	71,8	48,2	850
	2	7,7	68,3	46,6	920
ВСК	1	8,9	70,1	47,4	950
	2	6,3	64,3	40,1	970

Как видно из таблицы 12, значения ПДОЕ и емкость по рению до проскока для обоих углей с увеличением скорости незначительно уменьшаются,

количество удельных объемов раствора до полного насыщения растет: с 850 до 920 для угля ПФТ с 950 до 970 для угля ВСК.

«Выходные» кривые сорбции рения позволяют определить не только полную динамическую объемную емкость угля, но и кинетический коэффициент сорбции β .

Кинетический коэффициент сорбции определяется по формуле:

$$\beta = \frac{\Delta t}{k_k \cdot \ln \frac{C_{исх}}{C_{сбр}}}$$

где: k_k – отношение объемной емкости угля к исходной концентрации рения в растворе;

$C_{исх}$ – исходная концентрация рения в растворе, мг/л;

$C_{сбр}$ – концентрация рения в растворе при проскоке, мг/л;

Δt – рабочее время сорбции, ч.

Кинетические коэффициенты сорбции рения углями ПФТ и ВСК представлены в таблице 13.

Таблица 13. Кинетические коэффициенты сорбции рения углями ВСК и ПФТ

Марка угля	Скорость пропускания раствора, см ³ /мин	Рабочее время сорбции, ч	k_k	Кинетический коэффициент β , ч
ПФТ	1	20,4	4,8	1,4
	2	10,2	4,6	0,7
ВСК	1	18,8	4,5	1,1
	2	9,4	4,0	0,6

Полученные кинетические коэффициенты сорбции рения активированными углями могут быть использованы для расчета оборудования при заданной скорости пропускания раствора.

Десорбция рения из активированных углей раствором карбоната натрия

В статических условиях исследована десорбция рения с активированных углей при изменении температуры проведения процесса. Эксперименты проводили по методике, описанной в разделе 2.2.4.

Как видно из таблицы 14, для осуществления десорбции необходимо значительное повышение температуры (до 90–95 °С [1]).

Таблица 14. Десорбция рения из активированных углей раствором карбоната натрия с концентрацией 10 %

Уголь	Сорбционная емкость, мг/г	Остаточная сорбционная емкость, мг/г		Степень извлечения, %	
		22 °С	70 °С	22 °С	70 °С
ВСК	6,8	5,6	2,2	18,0	67,8
ДАС	8,9	7,9	5,2	11,6	42,1
ПФТ	9,8	9,0	7,4	8,2	24,5
Ш	6,3	9,2	7,6	5,8	22,4

Влияние Sc(III) и Fe(III) на емкостные характеристики активированных углей при сорбции рения

Скандий присутствует в сернокислых растворах подземного выщелачивания урана. В связи с этим была исследована сорбция рения активированными углями из растворов, содержащих в значительном количестве в качестве макропримеси Fe(III) и этот металл.

Эксперименты проводили в статических условиях по методике, описанной в разделе 2.2.3. Полученные данные представлены в таблице 15.

Таблица 15. Емкость активированных углей по рению при совместном присутствии рения, скандия или железа

Уголь	Сорбционная емкость по рению, мг/г из растворов, содержащих
-------	--

	Re	Re+Sc(III)	Re+Fe(III)
ПФТ	9,8	10,7	12,4
ДАС	8,9	9,5	10,4
ВСК	6,8	6,5	9,3

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что находящиеся в растворах сопутствующие элементы не оказывают существенного влияния на емкостные характеристики активированных углей ПФТ, ДАС и ВСК по рению.

3.2. Адсорбция скандия активированными углями из сернокислых растворов

3.2.1. Адсорбция скандия активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ

Для сорбции скандия, присутствующего в растворах как в виде катиона, так и в составе анионных комплексов [9] применимы традиционные аниониты и селективные комплексообразующие, как правило, фосфорсодержащие иониты с высокой стоимостью [174, 175].

Время установления равновесия сорбции скандия имеет характерные для этих материалов значения – от 4–6 ч. Увеличить скорость можно, используя импрегнаты или ТВЭКСы с нанесенным различными способами экстрагентом, не привитом на полимерную матрицу [11]. Но в процессе извлечения скандия, как и других металлов, происходят потери экстрагента.

В связи с этим в работе исследована возможность адсорбции скандия активированными углями с более низкой стоимостью, чем иониты и комплексообразующие сорбенты.

Выбор российских углей последнего поколения – ВСК, ДАС и ПФТ обусловлен, как и в случае рения, их высокой удельной поверхностью, доступностью сырья, наличием опытно-промышленного производства для их получения. Физико-химические характеристики углей приведены в таблице 2.

Емкостные свойства углей изучали в статических условиях в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.2.3 при комнатной температуре из модельных сернокисло-хлоридных растворов ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10 г/л; $[\text{Cl}^-]$, 1 г/л) с концентрацией по скандию 20 мг/л и кислотностью, соответствующей рН 2 при соотношении фаз уголь: раствор (Т : Ж) = 1 : 500 (г : мл).

Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья по основным анионам [166]. Время контакта углей с раствором составляло не менее 8 суток.

Изучение влияния рН на сорбцию скандия активированными углями ДАС, ВСК и ПФТ (рисунок 41) показало, что значительное увеличение емкости наблюдается для угля ПФТ при значении рН в диапазоне 2–5; адсорбционная емкость углей ДАС и ВСК слабо зависит от кислотности раствора.

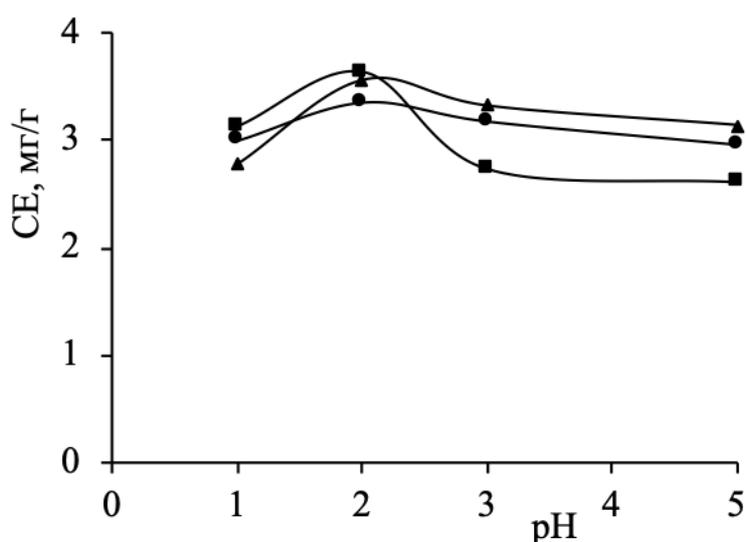


Рисунок 41. Влияние рН на сорбцию Sc на ■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

Данные по сорбции скандия из модельных сернокисло-хлоридных растворов углями (таблица 16) позволяют выбрать активированные угли марок ДАС и ВСК, как обладающие наиболее высокими массовым (133 и 45,8 $\text{см}^3/\text{г}$) и объемным (116 и 17,8 $\text{см}^3_{\text{р-ра}}/\text{см}^3_{\text{угля}}$) коэффициентами распределения скандия.

Таблица 16. Сорбция скандия активированными углями ВСК, ПФТ и ДАС из сернокисло-хлоридных растворов

Условия: $[\text{Sc}^{3+}] - 20 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{SO}_4]^{2-} - 10 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Cl}]^- - 1 \text{ г/дм}^3$, pH 2

Марка угля	CE · 10 ⁻² , ммоль/г	Kd	
		массовый, мл/г	объемный, мл раствора/мл угля
ВСК	1,62	45,8	17,8
ПФТ	1,43	40,5	13,3
ДАС	4,70	133	116

Полученные изотермы сорбции скандия выбранными углями ВСК, ПФТ и ДАС из сернокисло-хлоридных растворов указанного выше состава (рисунок 42) имеют линейный характер и описываются уравнением Генри [170, 176].

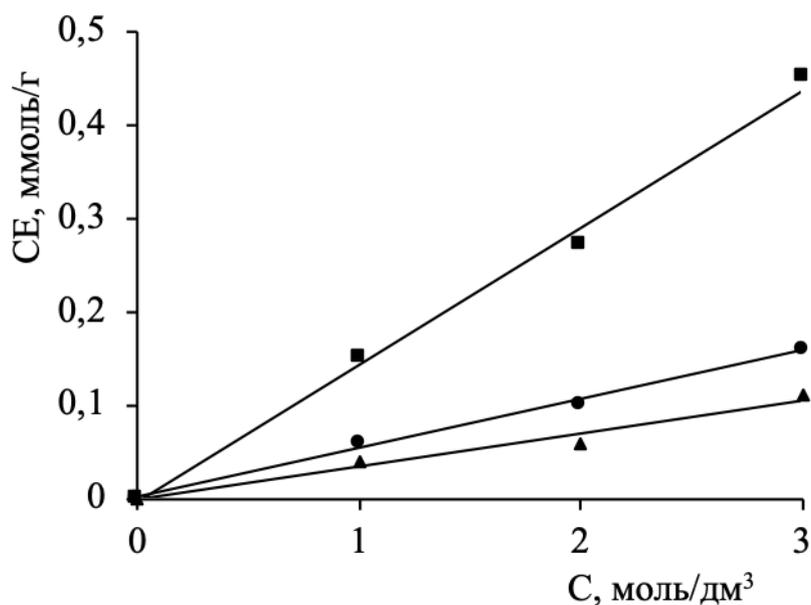


Рисунок 42. Изотермы сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями ■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

Рассчитанные по изотермам сорбции скандия углями ДАС, ВСК и ПФТ константы Генри составили (133 ± 21) , (46 ± 7) и (41 ± 7) мл/г, соответственно. Эти значения свидетельствуют о достаточно высокой сорбционной способности по скандию исследуемых углей. Такую емкость по скандию для угля ВСК можно

объяснить тем, что он обладает наибольшим объемом микропор – 0,83 см³/г (таблица 1) среди рассматриваемых углей.

Что касается активированного угля ДАС, то повышенное сродство органофильного скандия к нему, видимо, связано с наличием на поверхности и в объеме этого угля соединений, способных к физической адсорбции и ионному обмену с сорбируемым катионом скандия (Sc^{3+} или $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$) или скандийсодержащей соли (сульфата, хлорида).

Кинетику сорбции скандия углями изучали методом ограниченного объема раствора по методике, описанной в разделе 2.2.6.

Как показали результаты кинетических исследований сорбции скандия из модельных серноокисло-хлоридных растворов активированными углями, интегральные кинетические кривые сорбции скандия углями ДАС, ВСК и ПФТ имеют характерную выпуклую форму (рисунок 43).

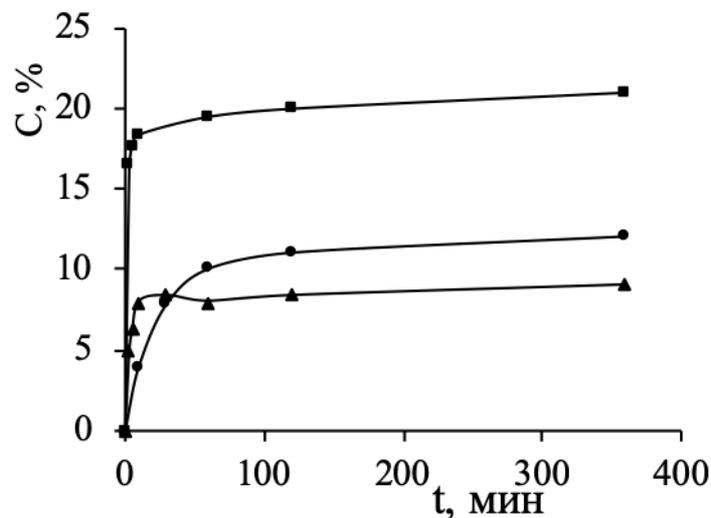


Рис. 43. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия углями:

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

Данные этих кривых были обработаны в соответствии с кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, а также модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера—Морриса аналогично обработке данных по кинетике сорбции рения (раздел 3.1.1.1).

Линеаризованные кинетические кривые сорбции скандия активированными углями ДАС, ВСК и ПФТ представлены на рис. 44–47.

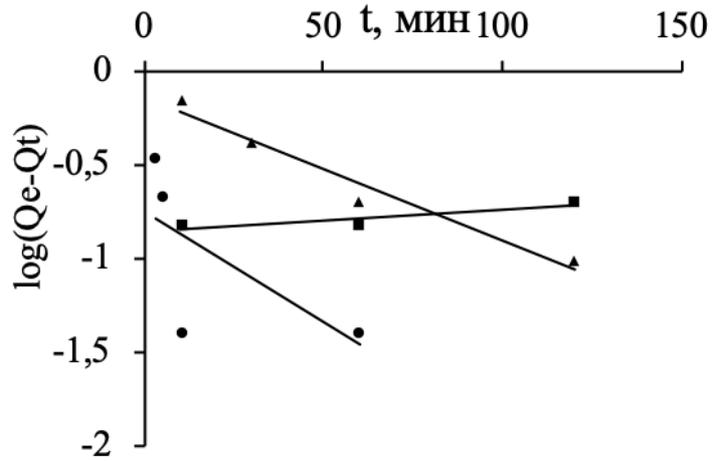


Рисунок 44. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия активированными углями по модели псевдопервого порядка

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

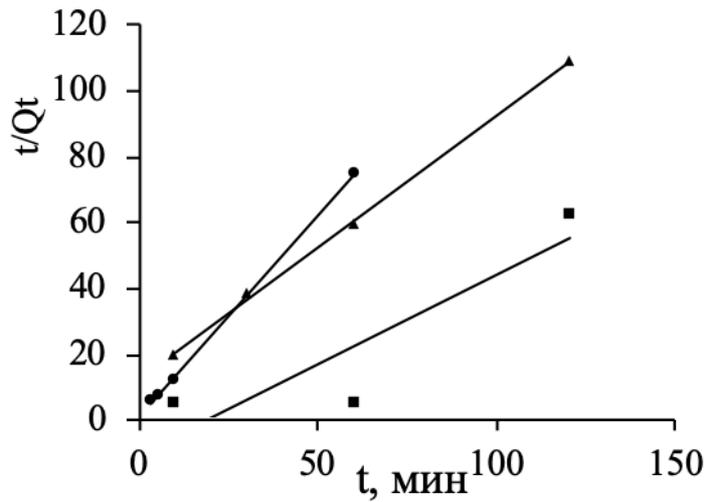


Рисунок 45. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия активированными углями по модели псевдвторого порядка

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

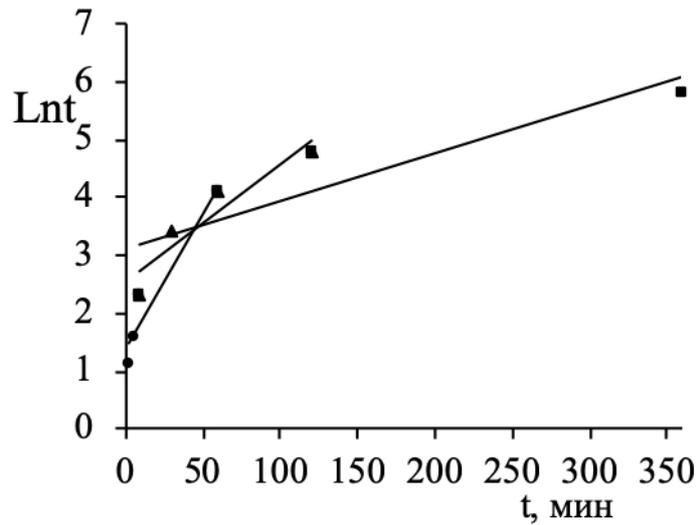


Рисунок 46. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия активированными углями по модели Еловича

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

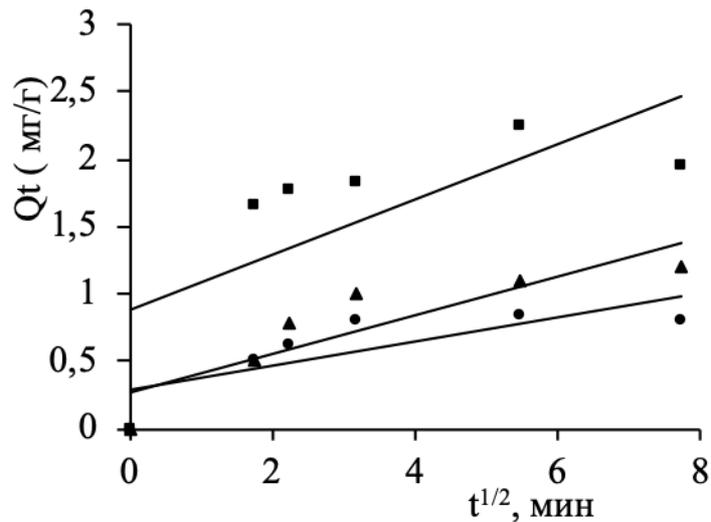


Рисунок 47. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия активированными углями по модели внутренней диффузии Вебера-Морриса

■ – ДАС, ● – ВСК, ▲ – ПФТ

Кинетические константы, полученные обработкой данных по моделям псевдопервого и псевдовторого порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса (таблица 17) свидетельствуют о том, более высокое

значение коэффициента корреляции наблюдается при описании кинетики сорбции скандия активированными углями ПФТ и ВСК с использованием модели псевдвторого порядка.

Таблица 17. Константы скорости сорбции скандия углями ПФТ, ДАС и ВСК

Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии Вебера-Морриса	
k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , $\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	β , $\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2	K_p , мг/г	R^2
ПФТ							
0,002	0,958	3,47	0,999	47,61	0,881	0,2	0,971
ДАС							
0,003	0,793	0,511	0,793	120	0,753	0,37	0,939
ВСК							
0,027	0,429	1,204	0,999	33,67	0,885	0,15	0,979

Данные же по кинетике сорбции углем ДАС адекватно описываются уравнением внутридиффузионной модели, которая, в отличие от модели псевдвторого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции. Константа B в уравнении пропорциональна толщине пограничного слоя (пленке). Если она не равна нулю, то есть прямая не проходит через начало координат, что имеет место при обработке кинетических данных по сорбции не только углем ДАС, но и ВСК, то процесс сорбции протекает во внешнедиффузионной либо смешанно-диффузионной областях.

Исходя из полученных данных, с учетом значительного содержания микропор в выбранных активированных углях, можно предположить, что в лимитирующую стадию сорбции скандия значительный вклад вносит внутренняя диффузия и процесс контролирует смешанная диффузия.

Элюирование скандия с активированных углей

Для оценки возможности элюирования скандия использовали растворы карбоната натрия с концентрацией 2 и 10 %. Рассчитанные значения остаточной емкости, а также степени десорбции представлены в таблице 18.

Таблица 18. Десорбция скандия из активированных углей растворами карбоната натрия ПФТ, ДАС и ВСК

Уголь	Остаточная сорбционная емкость по скандию, мг/г	Степень извлечения, %
Концентрация карбоната натрия – 2 %		
ПФТ	4,3	13,0
ДАС	2,7	0,0
ВСК	4,3	13,0
Концентрация карбоната натрия – 10 %		
ПФТ	3,7	68,0
ДАС	2,7	84,0
ВСК	3,7	61,0

Увеличение концентрации карбоната натрия положительно сказывается на степени десорбции скандия (таблица 18).

В таблице 19 представлены результаты элюирования скандия раствором карбоната натрия с концентрацией 10 % за две ступени.

Таблица 19. Десорбция скандия с углей ВСК и ДАС раствором карбоната натрия (10 %)

Марка угля	CE ₁ , мг/г	CE ₂ , мг/г	Степень десорбции, %
ВСК	0,66	0,26	84,0
ДАС	1,52	0,45	90,4
ПФТ	0,71	0,30	79,0

Рассчитанные значения остаточной емкости после первой (CE_1) и второй (CE_2) ступеней, а также степени десорбции скандия с углем ВСК, ПФТ и ДАС, представленные в таблице 19, свидетельствуют о хорошей эффективности выбранного элюента — степень десорбции за два контакта составляет 84,0, 79,0 и 90,4 % соответственно, что позволяет прогнозировать полноту десорбции в динамических условиях осуществления процесса.

Полученные равновесные и кинетические характеристики сорбции скандия из модельных серноокисло-хлоридных растворов выбранными в работе углями, а также оценка его элюирования раствором карбоната натрия свидетельствуют о том, что уголь ДАС может быть использован в гидрометаллургических процессах попутного извлечения скандия при комплексной переработке скандийсодержащего полиметалльного сырья.

3.2.2. Адсорбция скандия углями на основе каменноугольного сырья (Китай)

Данные по адсорбции скандия активированными углями, полученными из каменноугольного сырья китайской компанией Ningxia Hu i Aut onomus R egion Imp. And Exp. Corp. (таблица 4), представлены в таблице 20.

Таблица 20. Адсорбция скандия активированными углями (Китай) из серноокисло-хлоридных растворов

Условия: $[Sc^{3+}]$ 20 мг/л, $[SO_4]^{2-}$ 10 г/л, $[Cl]^-$ 1 г/л, pH-2, Т:Ж (0.1 г : 50 мл)

Марки угли	$[Sc]$, мг/л	CE, мг/г	CE, ммоль/г	Kd, мл/г	Степень извлечения, %
К-1	14,16	2,92	0,021	206,2	29,2
К-4	5,12	7,44	0,054	1453,1	74,4
К-5	11,96	4,02	0,029	336,12	40,2
К-12	13,56	3,22	0,023	237,46	32,2

Угли с ростом емкости можно расположить в ряду: $K-1 < K-12 < K-5 < K-4$ (таблица 20).

Как и в случае адсорбции рения этими активированными углями, изученной ранее [177], лучшими емкостными свойствами по скандию обладает уголь К-4. Это можно объяснить тем, что емкость по йоду, характеризующая и удельную поверхность, у этого адсорбента выше, чем у других (таблица 4).

В механизме адсорбции рения и скандия активированными углями основную роль играет физическая адсорбция на активных центрах, определенное место занимает ионный обмен с имеющимися на поверхности функциональными группами.

3.4. Выводы к главе 3

1. Изучены равновесие и кинетика сорбции рения и скандия из серноокислородных растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания урана, российскими активированными углями последнего поколения (ДАС, ВСК и ПФТ), углем Ш (Казахстан), а также углями К-1, К-4, К-5 и К-12 (Китай), полученными из различного сырья.
2. Изотерма сорбции перренат-иона углем ДАС из серноокислых растворов (рН 2) описывается уравнением Ленгмюра с константой 2,31 л/моль, углями ПФТ и ВСК – уравнением Генри с константой 2500 и 317 мл/г.
3. Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК при температурах 20, 40 и 60 °С. Обработка данных по уравнениям моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция рения углями ПФТ и ВСК, а также ДАС описывается с помощью модели псевдвторого порядка.
4. Среднее значение кажущейся энергии активации сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК в интервале 20–60 °С, рассчитанной по константам скорости, составляет (0,87–18,0) кДж/моль, что свидетельствует о протекании сорбции в диффузионной области.

5. Получены выходные кривые сорбции рения углями ПФТ и ВСК при различных скоростях пропускания раствора, по данным которых рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии – $(1,1-2,0) \cdot 10^{-11}$ м²/с и кинетические коэффициенты сорбции. Максимальное значение ПДОЕ по рению углей ПФТ и ВСК при извлечении из растворов с исходным содержанием рения составило 71,8 и 70,1 мг/г.
6. Установлено, что степень десорбции рения раствором карбоната натрия с концентрацией 10 % с углей при комнатной температуре ВСК, ДАС, ПФТ и Ш не превышает 18 %. Повышение температуры до 70 °С приводит к увеличению степени десорбции до 42,1 % для угля ДАС и 67,8 % для угля ВСК. В то же время суммарная степень десорбции скандия с углей ВСК и ДАС этим же элюентом за два контакта составила 84,0 и 90,4 % соответственно.
7. Изотермы сорбции скандия углем ДАС, ПФТ и ВСК имеют линейный характер и описываются уравнением Генри с константами (133 ± 21) , (41 ± 7) и (46 ± 7) мл/г.
8. Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции скандия углями ДАС, ПФТ и ВСК. Обработка данных по уравнениям моделей псевдопервого и псевдовторого порядка, Еловича и внутренней диффузии показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция скандия углями ПФТ и ВСК описывается с помощью модели псевдовторого порядка, углем ДАС (при температуре 60 °С) – внутридиффузионной модели Вебера—Морриса.

ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ И РЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

4.1. Сорбция рения и скандия активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками

Активированные угли относятся к сорбентам полифункционального типа. Модифицирование поверхности АУ, направленное на повышение их специфичности, способствует повышению эффективности извлечения металлов. Одним из возможных вариантов является модифицирование угля углеродными нанотрубками, которые характеризуются высокой удельной поверхностью, хорошо развитой пористой структурой и присутствием функциональных групп различного типа [178].

В технологических растворах в присутствии сульфат-ионов лантаноиды могут образовывать не только катионные комплексные ионы типа $[\text{Ln}(\text{SO}_4)]^+$, но и анионные – $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$. Чем выше концентрация анионов, тем больше образуется анионных комплексов, при этом редкоземельный элемент продолжает существовать и в катионной форме Ln^{3+} [179]. В связи с этим для извлечения РЗЭ можно использовать сорбционные материалы с различными по заряду функциональными группами.

В работе изучена возможность извлечения Sc(III) и Ce(III), активированным углем, модифицированным УНТ. Выбор Ce(III), одного из широко распространенных лантаноидов, обусловлен его присутствием в растворах подземного выщелачивания урановых руд [166].

В качестве исходного немодифицированного угля использовали уголь, полученный из кокосовой скорлупы, торговой марки NWC (AQUACARB 207C, Chemviron Carbon, UK), который имеет следующие характеристики: удельная поверхность – 1150–1350 м²/г, адсорбционная емкость по метиленовому синему – 230–270 мг/г и насыпная плотность – 0,47–0,51 г/см³.

Образцы АУ с поверхностью, модифицированной УНТ (NWC-Z), получены в Тамбовском государственном техническом университете по технологии наномодифицирования АУ, описанной в работе [180].

Морфологию поверхности наномодифицированного АУ изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Neon 40 (Carl Zeiss, Йена, Германия). На рисунке 48 представлены изображения структуры наномодифицированного АУ, полученные этим методом.

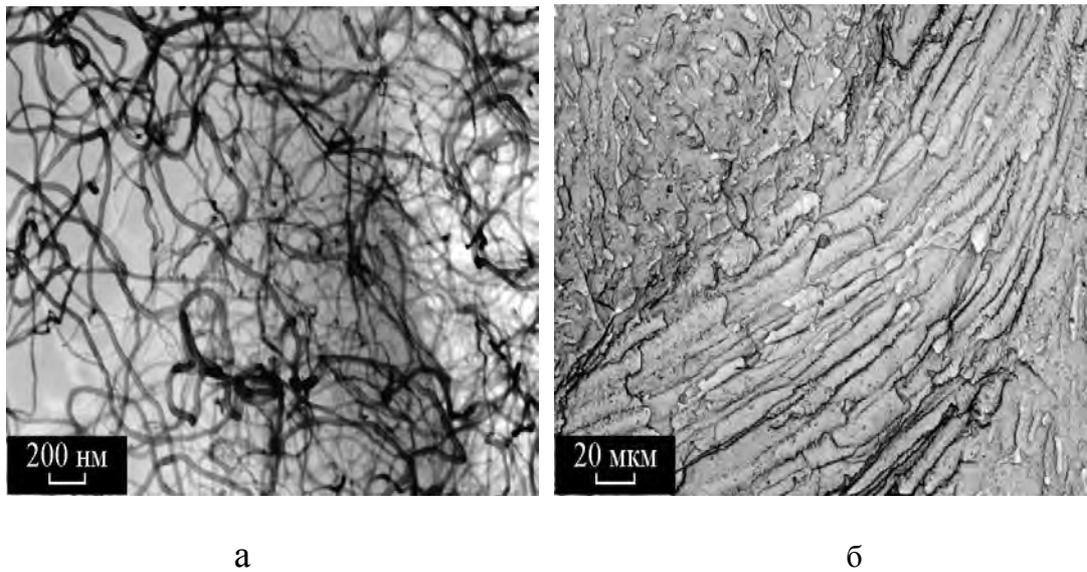


Рисунок 48. Изображения структуры образца NWC-Z: а – слой УНТ на поверхности АУ; б – поровое пространство АУ

Из рисунка 48 следует, что диаметр УНТ составляет 15–25 нм, материал не содержит неструктурированного углерода. Имеются частицы катализатора диаметром 10–20 нм.

Термогравиметрические и дифференциально-сканирующие кривые (ТГ- и ДСК-кривые) наномодифицированных активированных углей (NWC-Z) в сравнении с исходными (NWC) представлены на рисунке 49.

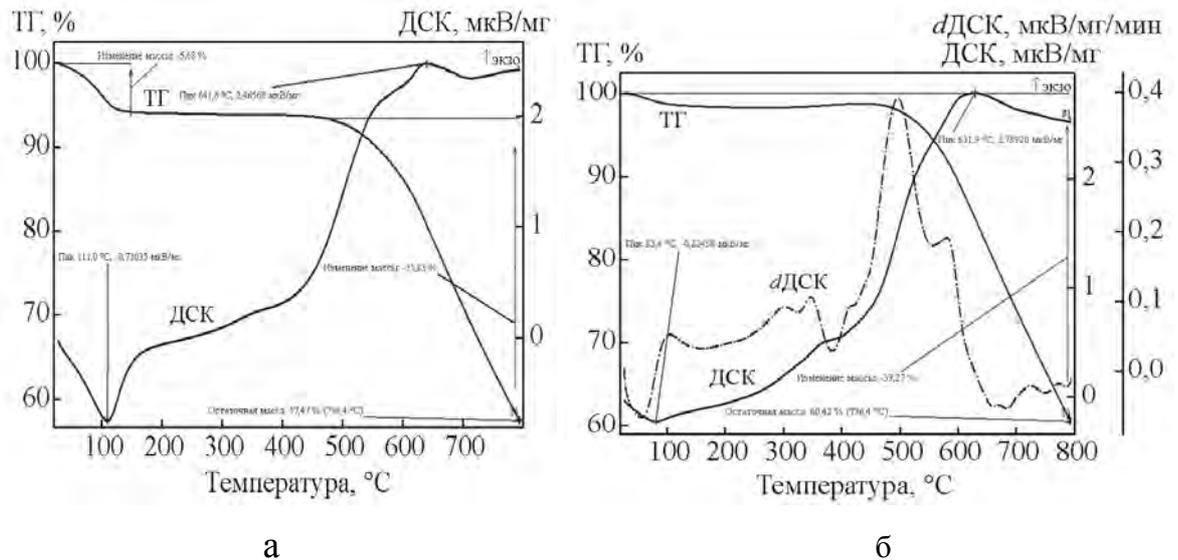


Рисунок 49. ТГ- и ДСК-кривые: а – NWC, б – NWC-Z

Для обоих типов углей (NWC и NWC-Z) наблюдается схожий характер деструкции. Изменения массы исходного угля начинаются при температурах в диапазоне 100–150 °С, при этом теряется 5,68 % массы. Это может быть связано с потерей влаги из пор угля.

Следующий этап разрушения структуры происходит при 450–700 °С с выраженным экзопиком при 641,8 °С, при этом масса сокращается на ~ 35 %. Именно на этот температурный интервал приходится деструкция УНТ и аморфного углерода. При 796,4 °С остаточная масса образца составляет 57,5 %. Модифицированный уголь имеет те же характеристики термостабильности, но без выраженного выхода влаги на начальном этапе температурного нагрева.

Как известно, высокоупорядоченные графеновые материалы имеют одну полосу в области 1100 и 1700 см^{-1} и вторую – 2400 и 3300 см^{-1} . По соотношению G (графитизированный углерод) и D (разупорядоченный углерод) полосы можно судить о дефектности графеновой структуры.

Появление пика D в области 1350 см^{-1} обуславливается двойным резонансом, который возможен только при наличии дефектов в структуре графита или углеродной нанотрубки и для идеальных кристаллов не проявляется [181]. Интенсивность этого пика зависит от количества дефектов в структуре [181, 182],

а его положение зависит от энергии возбуждения, что нехарактерно для комбинационного рассеяния, но объясняется в рамках модели двойного резонанса.

Согласно спектральной картине, наномодифицирование повлияло на степень упорядоченности углеродной структуры. Оба КР-спектра (рисунки 50а и 50б) содержат выраженные пики G и D, однако их интенсивность различна.

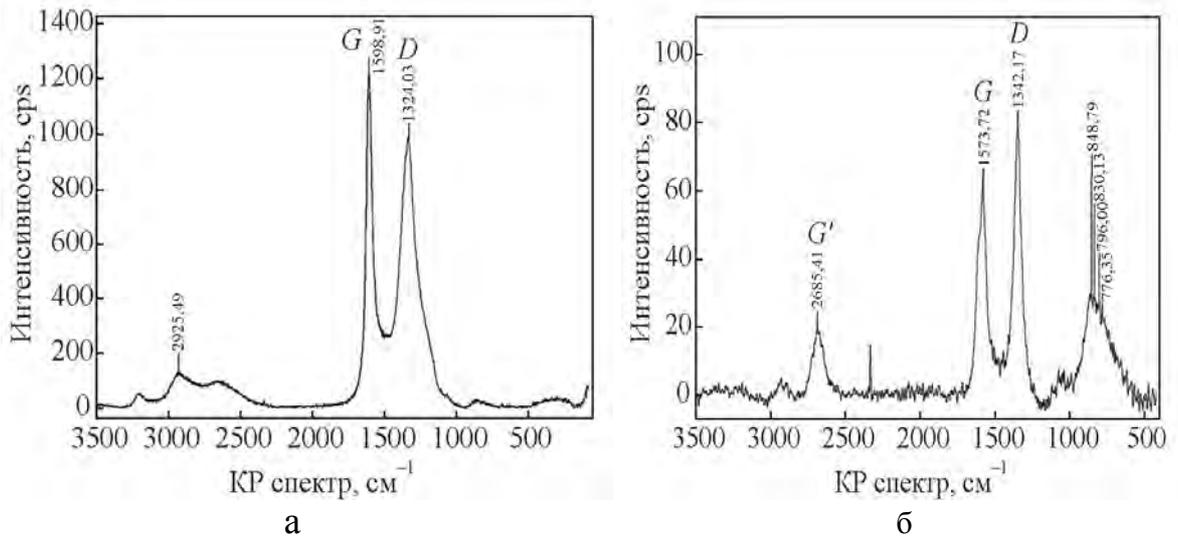


Рисунок 50. КР-спектры: а – NWC, б – NWC-Z

В результате синтеза УНТ произошло некоторое разупорядочивание углеродной структуры, вследствие чего, получается следующее отношение полос: I_D/I_G (NWC) < I_D/I_G (NWC-H). Наличие полосы G' также говорит о дефектности кристаллической структуры углерода, в исходном материале она отсутствует.

4.1.1. Сорбция рения активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения наномодифицированным углем NWC-Z из сернокисло-хлоридных растворов (рН 2). Она имеет линейный характер (рисунок 51) и описывается уравнением Генри с константой 180 мл/г.

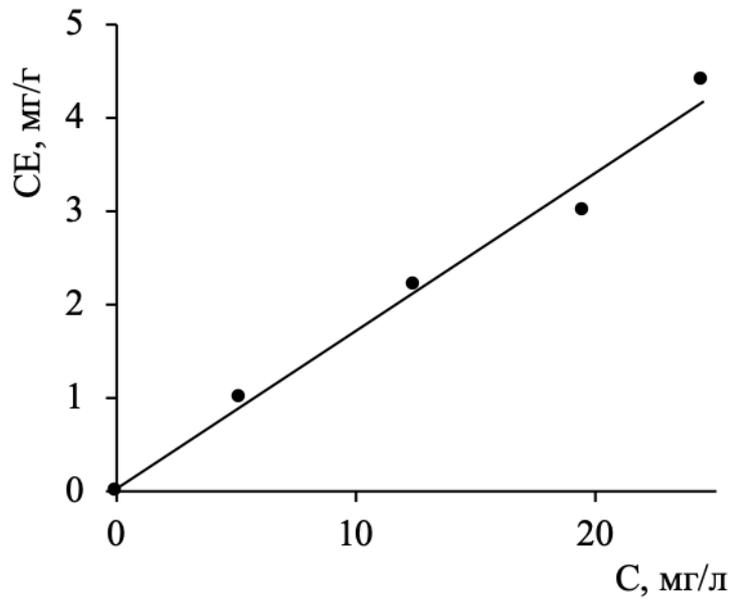


Рисунок 51. Изотерма сорбции рения наномодифицированным углем NWC-Z

Методом ограниченного объема раствора получена интегральная кинетическая кривая сорбции рения этим углем (рисунок 52).

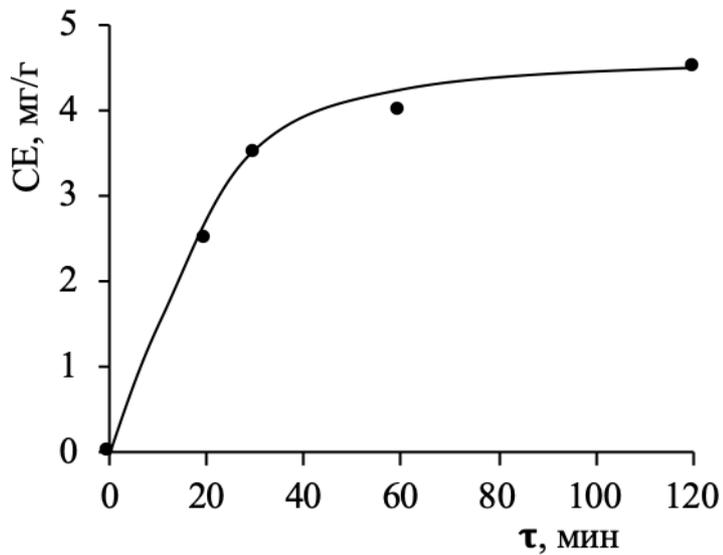


Рисунок 52. Интегральная кинетическая кривая сорбции рения наномодифицированным углем NWC-Z

Обработку кинетических данных проводили аналогично обработке данных по сорбции рения активированными углями с использованием кинетических моделей. На рисунках 53–56 представлены линейризованные данные.

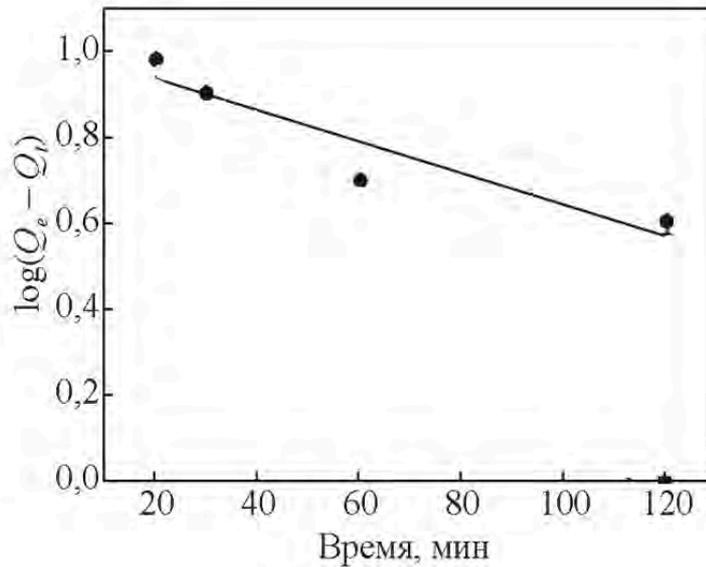


Рисунок 53. Моделирование кинетики сорбции перренат-ионов на модифицированном угле NWC-Z по уравнению псевдопервого порядка

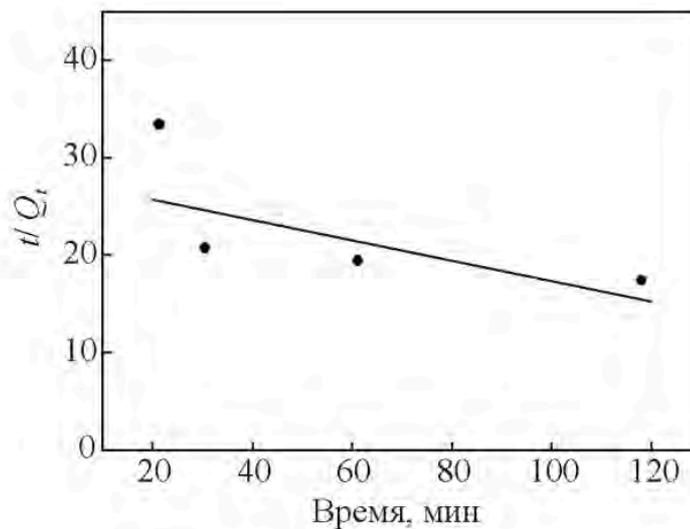


Рисунок 54. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению псевдвторого порядка

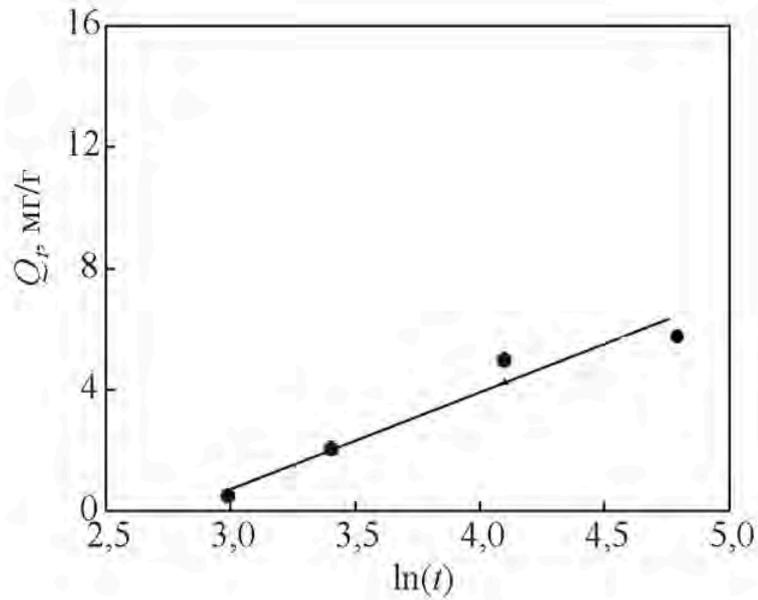


Рисунок 55. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению Еловича

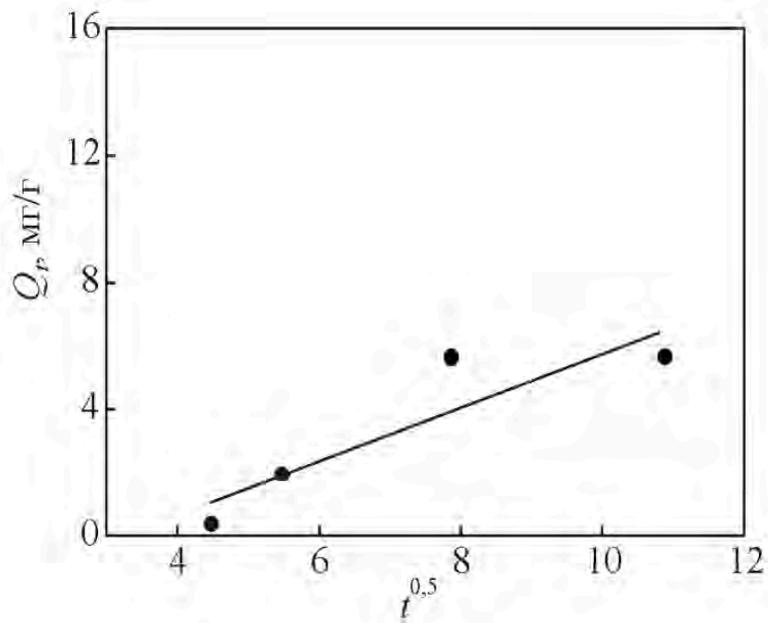


Рисунок 56. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению внутренней диффузии

В таблице 21 приведены значения констант скорости рения, рассчитанные по различным кинетическим моделям.

Таблица 21. Константы скорости рения при сорбции наномодифицированным углем

Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок		Внутренняя диффузия		Модель Еловича	
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,302)t$		$1/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$		$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C$		$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau$	
k_1	R^2	k_2	R^2	k_{id}	R^2	k_2	R^2
0,00156	0,859	0,00101	0,158	0,845	0,889	0,883	0,970

Данные таблицы 21 показывают, что кинетические данные по сорбции рения наномодифицированным углем с наибольшим коэффициентом корреляции описываются моделью Еловича, что может свидетельствовать об энергетической неоднородности поверхности композитного угля.

4.1.2. Сорбция скандия активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками

В области низких концентраций скандия изотерма имеет линейный вид и описывается уравнением Генри (рисунок 57). Константа Генри составила 163 мл/г.

Редкоземельные элементы, в том числе церий, присутствуют в растворах подземного выщелачивания урановых руд в больших количествах, чем скандий. В связи с этим была изучена в сравнении скорость сорбции скандия и церия. С использованием наномодифицированного угля в условиях ограниченного объема раствора были получены интегральные кинетические кривые адсорбции Sc(III) и Ce(III).

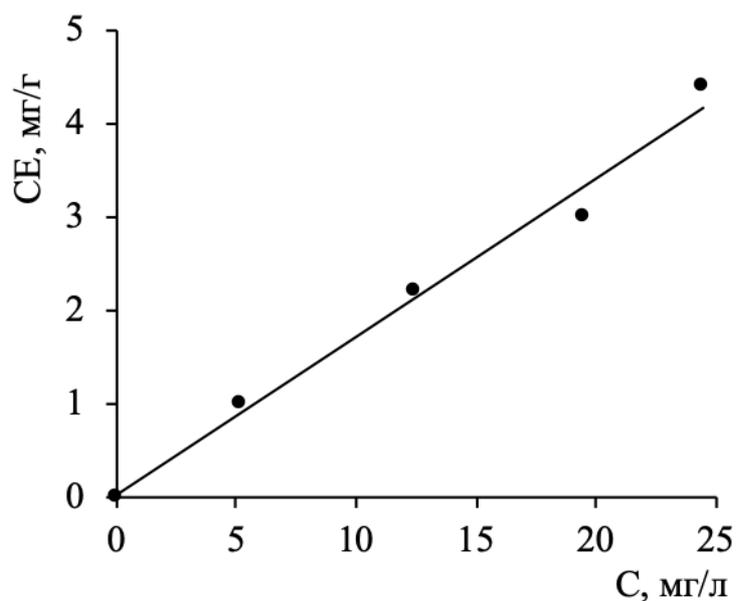


Рисунок 57. Изотерма сорбции скандия наномодифицированным углем NWC-Z

Эксперименты проводили из раствора следующего состава: pH 2, концентрация хлорид-ионов – 1 г/л, сульфат-ионов – 10 г/л, исходная концентрация Ce – 100 мг/л, Sc – 20 мг/л.

Кинетические кривые сорбции скандия и церия из сернокисло-хлоридных растворов представлены на рисунке 58.

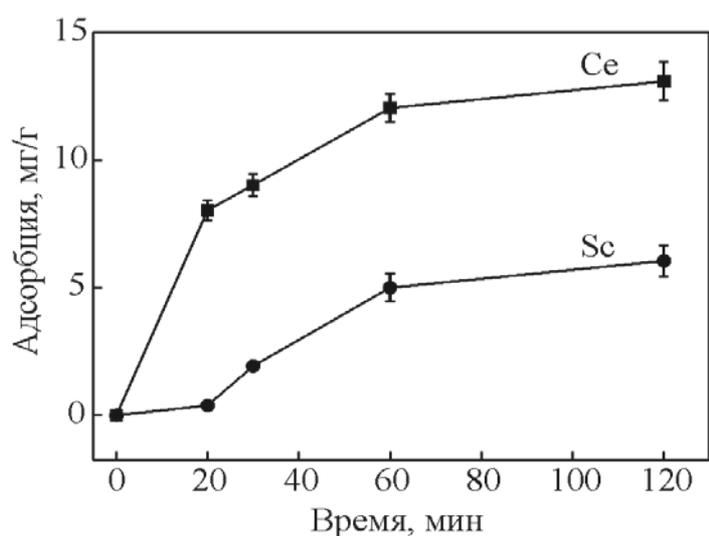


Рисунок 58. Интегральные кинетические кривые адсорбции церия и скандия

Как видно из рисунка 58, скорость сорбции монотонно возрастает и равновесное время составляет 125 мин. В начале процесса поглощение может быть обусловлено наличием большого количества ненасыщенных активных поверхностных участков.

Для аналитического выражения кинетических кривых был выбран метод, заключающийся в обработке кинетических кривых уравнениями диффузионной кинетики (внешнедиффузионной и внутридиффузионной) и уравнениями химической кинетики (псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Еловича) [183–185].

Отнесение кинетических кривых к одному из типов кинетики позволяет рассчитывать по экспериментальным кривым эффективные коэффициенты диффузии, представляющие собой кинетические коэффициенты, учитывающие диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе, а также параллельно протекающие процессы набухания, протолиза, сольватации сорбата.

Результаты графической обработки экспериментальных данных в соответствующих координатах представлены на рисунке 59–62.

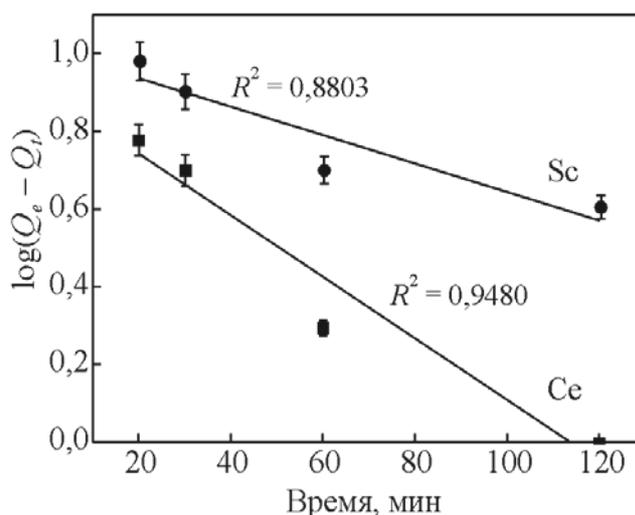


Рисунок 59. Моделирование кинетики сорбции ионов Ce и Sc на модифицированном АУ (NWC-Z) по уравнению псевдопервого порядка

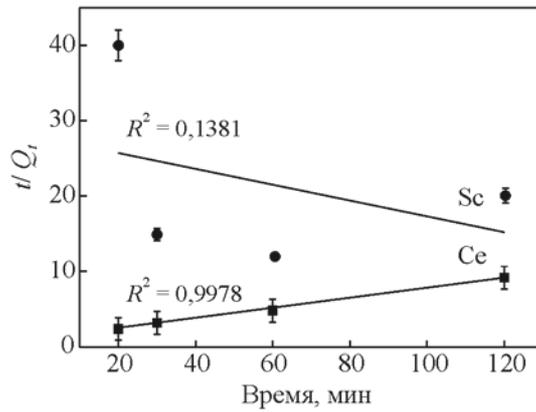


Рисунок 60. Моделирование кинетики сорбции ионов Ce и Sc на модифицированном АУ (NWC-Z) по уравнению псевдвторого порядка

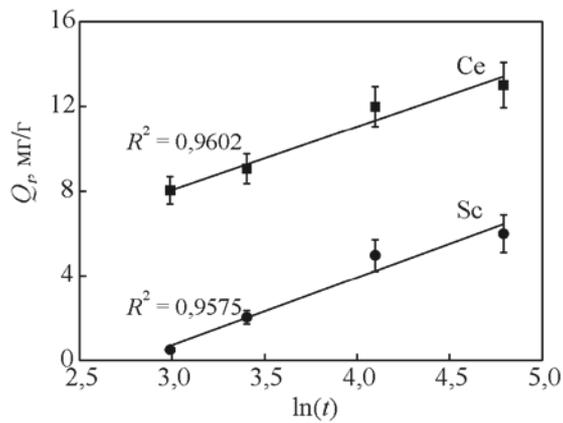


Рисунок 61. Моделирование кинетики сорбции ионов Ce и Sc на модифицированном АУ (NWC-Z) по уравнению Еловича

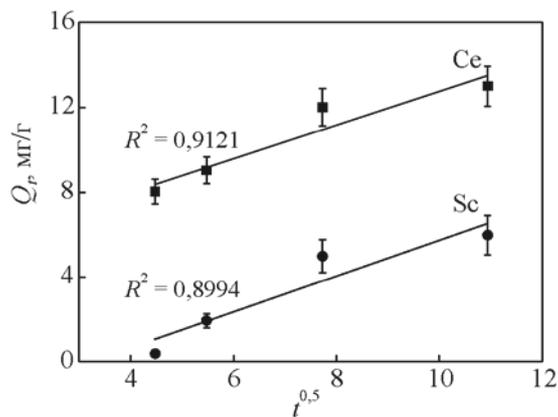


Рисунок 62. Моделирование кинетики сорбции ионов Ce и Sc на модифицированном АУ (NWC-Z) по уравнению внутренней диффузии

Все кинетические кривые описываются уравнением для внешнедиффузионных процессов (рисунок 63), однако зависимость $-\ln(1-F)$ от t при адсорбции ионов скандия не выходит из начала координат и становится прямолинейной через некоторое время после начала эксперимента. Данный факт свидетельствует о том, что сорбционный процесс на образце NWC-Z проходит в смешаннодиффузионном режиме, то есть контролируется одновременно внешней и внутренней диффузией.

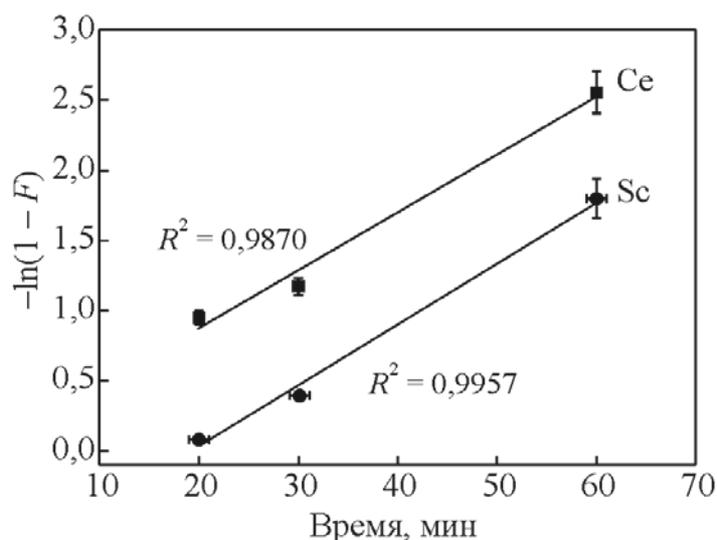


Рисунок 63. Линейаризация кинетических данных по адсорбции церия и скандия в координатах внешней диффузии

Построение кривых в координатах $\lg(Q_e - Q_t)$ от t (где Q_e – количество адсорбированных ионов или молекул на поверхности адсорбента в момент равновесия, Q_t – количество адсорбированных ионов или молекул на поверхности адсорбента в момент времени t) (рисунок 59) позволяет провести анализ экспериментальных данных с точки зрения модели псевдопервого порядка. Высокие коэффициенты детерминации указанных зависимостей позволяют сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа “сорбат – сорбент”.

Однако некоторое отклонение от линейности указывает на необходимость учета также взаимодействий типа “сорбат – сорбат” [183, 184].

По построенным кривым и по величине коэффициентов детерминации, которые варьируются в интервале 0,8803–0,9978, видно, что все модели в той или иной степени удовлетворительно описывают кинетику сорбции ионов церия и скандия. Исключением является вариант использования модели псевдоторого порядка для процесса поглощения ионов Sc. Корреляция экспериментальных данных модели псевдопервого порядка свидетельствует о том, что сорбционный процесс протекает в условиях относительно малой концентрации одного из реагентов по отношению к другому, и скорость взаимодействия зависит от концентрации только этого вещества [183, 184].

Соответствие экспериментальных данных модели Еловича говорит об энергетической неоднородности поверхности сорбента, что в свою очередь способствует протеканию химической адсорбции [185].

Соответствие экспериментальных данных кинетическому уравнению псевдоторого порядка указывает на то, что взаимодействие между сорбтивом 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 [186, 187]. Кинетические параметры, полученные с применением теоретических уравнений, представлены в таблице 21.

Таблица 22. Параметры* сорбции Sc и Ce на наномодифицированном АУ

Псевдопервый порядок		Псевдоторого порядок		Внутричастичная диффузия	
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,302)t$		$1/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$		$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C$	
k_1	R^2	k_2	R^2	k_{id}	R^2
Sc					
0,00156	0,88	0,00101	0,138	0,845	0,899
Ce					
0,00339	0,948	0,00582	0,997	0,791	0,912

* Q_e – количество адсорбированных ионов или молекул на поверхности адсорбента в момент равновесия, мг/г;

Q_t – количество адсорбированных ионов или молекул на поверхности адсорбента в момент времени t , мг/г;

k_1 – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин^{-1} ;

k_2 – константа скорости адсорбции псевдовторого порядка, $\text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$;

k_{id} – коэффициент внутренней диффузии, $1/(\text{мг}/\text{г}\cdot\text{мин})$;

C – толщина пограничного слоя (мг/г).

Следует отметить, что скорость поглощения для ионов Се выше, чем для Sc – по данным модели химического взаимодействия (0,00156 и 0,00339). Однако, согласно данным внутренней диффузии скорость поглощения ионов Sc немного выше, чем для Се (0,845 и 0,791). Поскольку внутренняя диффузия определяется перемещением молекул или ионов от внешней поверхности по порам сорбента, то она зависит от размера поглощаемых ионов. Таким образом, незначительно большая скорость диффундирования ионов Sc связана с тем, что радиус ионов Sc несколько меньше, чем ионов Се (0,089 и 0,115 нм).

Сорбция перренат-иона и ионов скандия на модифицированных нанотрубками угле может протекать по механизму физической адсорбции, хотя наличие поверхностных карбоксильных и фенольных групп вносит вклад в катионный обмен Sc^{3+} , $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$ с катионом H^+ карбоновых кислот и фенольных групп.

4.2. Сорбция редких элементов композитами на основе нанокремниевых материалов

Углеродные материалы – углеродные нанотрубки, графен, оксиды графена могут быть использованы в качестве адсорбентов различных металлов, примесных компонентов, токсических веществ. Повышению их емкости и

селективности способствует присоединение функциональных групп, внедрение легирующих атомов, увеличение дефектов.

Полученные нанокомпозиты могут стать альтернативой традиционным смолам, используемым в сорбционной технологии редких элементов.

В работе исследованы сорбционные характеристики некоторых композитных материалов, в том числе на основе углеродных нанотрубок и полианилина (ПАНИ/УНТ), при извлечении рения и скандия из сернокислородных растворов.

4.2.1. Сорбция рения композитами на основе наноуглеродных материалов

В работе в качестве адсорбентов рения использовали следующие композиционные материалы: нанокомпозит полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ), нанокомпозит оксид графена/полигидрохинон (ПГХ), нанокомпозит полиаминокумулен/УНТ (ПАК), некоторые свойства которых приведены в таблице 5. Для сравнения был использован мезопористый углерод (МПИМ), отличающийся большой удельной поверхностью (таблица 5).

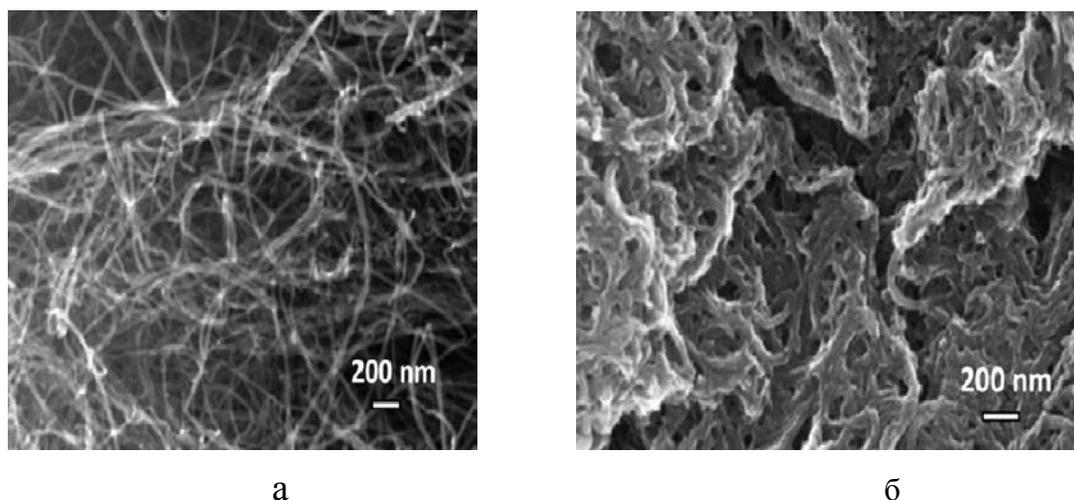
Одним из самых эффективных методов модификации поверхности углеродных материалов является химический. Выбор полианилина в качестве модификатора обусловлен тем, что поглощение металлов происходит, благодаря наличию системы сопряженных связей и его особенности химического состава. Он также характеризуется нетоксичностью, практически не растворяется в воде, имеет низкую стоимость. Полианилин (ПАНИ) – полимер, содержащий фенилендиамин и группы иминохиноидов. Амино- и иминогруппы ПАНИ, вероятно, могут взаимодействовать по акцепторному механизму, адсорбируя катионы металлов из растворов. В литературе, информация об адсорбционных свойствах ПАНИ по отношению к металлам ограничена [188–191].

Нанокомпозиты типа полианилин/углеродные нанотрубки, используемые в работе, изготовлены в Тамбовском государственном техническом университете (г. Тамбов). Их получают путем окислительной полимеризации анилина на

поверхности углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки (наружный диаметр 8–15 нм; внутренний диаметр 4–8 нм; удельная поверхность $\geq 300 \text{ м}^2/\text{г}$) произведены методом химического осаждения из газовой фазы (Тамбов, ООО "Нанотехцентр"). Содержание полианилина (ПАНИ) в этих нанокompозитах составляло 60 % (оно может изменяться в широких пределах, от 10 до 90 % масс.). Углеродные наночастицы выступают в качестве текстурообразующих компонентов, придавая материалу пористость и развитую поверхность. ПАНИ в этих нанокompозитах может быть как в протонированной форме (если синтез проводится в кислой среде), так и виде ПАНИ-основания (если продукт синтеза обработать раствором аммиака). В кислой и слабокислой среде он находится в протонированной форме, в нейтральной возможна смесь форм, в щелочной среде протонированная форма отсутствует.

Морфологические и структурные характеристики поверхности нанокompозита ПАНИ/УНТ изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Neon 40 (Carl Zeiss, Йена, Германия).

На рисунке 64 представлены изображения структуры нанокompозита ПАНИ/УНТ в сравнении с углеродными нанотрубками Таунит-М, полученными в ООО "Нанотехцентр", г. Тамбов.



а б
Рисунок 64. Изображения структуры слоя УНТ «Таунит-М» (а) и поверхности ПАНИ/УНТ (б)

Как видно из рисунка 64, композиционный материал приобрел более плотную структуру за счет полимерного покрытия поверхности УНТ.

Результаты рамановской спектроскопии (рамановского рассеяния) образцов композита ПАНИ/УНТ, полученных с использованием DXR™ рамановского микроскопа (Thermo Scientific Instruments Group, Waltham, MA, USA), представлены на рисунке 65.

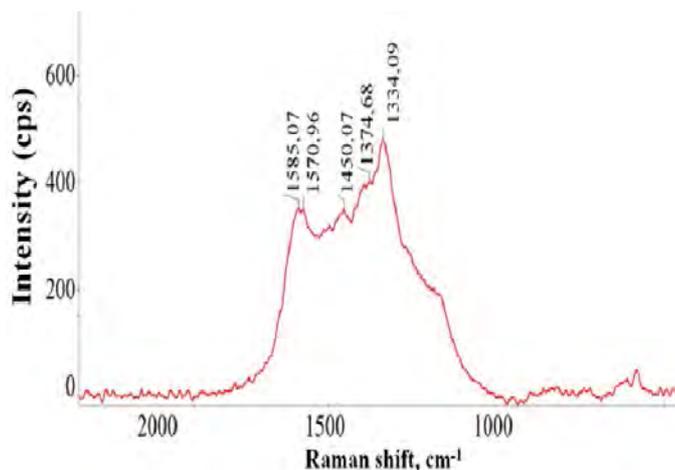


Рисунок 65. Рамановский спектр нанокompозита ПАНИ/УНТ

На спектре присутствуют пики, характерные для протонированной формы полианалина в виде соли эмеральдина: 1585 cm^{-1} – пик G соответствует растягивающим колебаниям связей C—C в графеновых слоях, 1570 cm^{-1} – валентные колебания C=C связей в фрагментах хинондиимина, 1450 cm^{-1} – деформационные колебания C=N связи в фрагментах (биполярных) хинондиимина, 1374 cm^{-1} – валентные колебания C—N⁺* полярных структур, 1334 cm^{-1} – пик D указывает на образование алмазоподобных связей sp³ с появлением топологических дефектов в графеновых слоях и наличием аморфных частиц углерода.

Термогравиметрические и дифференциально-сканирующие кривые (ТГ- и ДСК-кривые) нанокompозита ПАНИ/УНТ, полученные с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter Instrument (NETZSCH-Feinmailtechnik GmbH, Selb, Germany), представлены на рисунке 66.

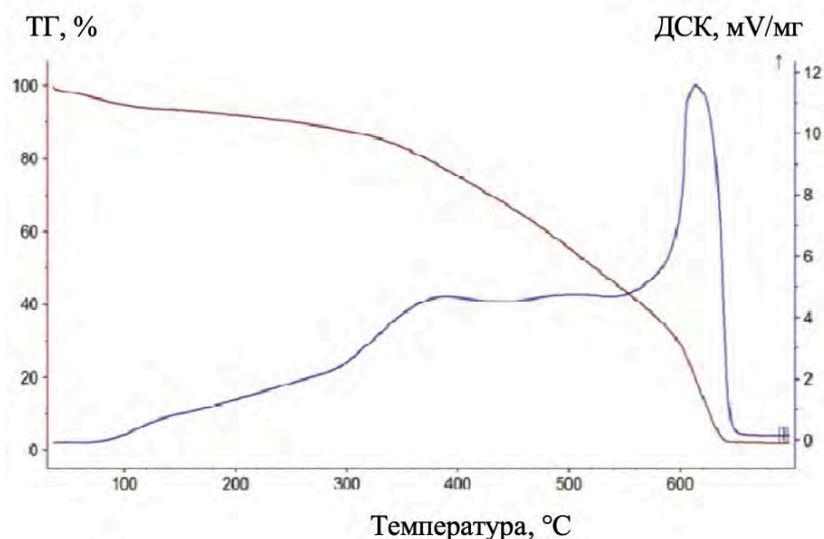


Рисунок 66. ТГ- и ДСК-кривые нанокompозита ПАНИ/УНТ

Изменения массы исходного угля начинаются при температуре 350 °С и заканчиваются при 640 °С.

В работе опробована возможность сорбции рения композитами на основе нанокompозитных материалов: ПАНИ/УНТ, ПГХ, ПАК в сравнении с МПМ.

Для определения содержания рения в композитах проводили эксперименты по сорбции его в статических условиях из сернокисло-хлоридных растворов ($[\text{SO}_4^{2-}]$, 10 г/л; $[\text{Cl}^-]$, 1 г/л) с концентрацией по рению 20 мг/л и кислотностью, соответствующей рН 2. После контакта фазы разделяли и анализировали водную фазу на рений с помощью метода, описанного в разделе 2.2.1.

В статических условиях изучена адсорбция рения композитами ПАНИ/УНТ, ПГХ, ПАК в сравнении с МПМ. Данные по емкости представлены в таблице 23.

Таблица 23. Емкость по рению композитов ПАНИ/УНТ, ПГХ, ПАК и МПМ

Адсорбент	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
ПАНИ/УНТ	8,5	2830	85,0
ПГХ	4,1	347	41,1
ПАК	3,4	258	34,2
МПМ	6,3	2000	63,2

Как видно из таблицы 23, сорбция рения композитом ПАНИ/УНТ характеризуется большим коэффициентом распределения (2830 мл/г) в отличие от извлечения его композитами ПГК и ПАК. В связи с этим в дальнейшем исследования проводили с использованием этого материала.

Полученные изотермы сорбции рения композитами на основе наноуглеродных материалов (рисунок 67) могут быть описаны уравнением Генри:

$$CE = K_{\Gamma} C,$$

где K_{Γ} – константа распределения, характеризующая распределение вещества в адсорбционном слое по отношению к его содержанию в объемной фазе.

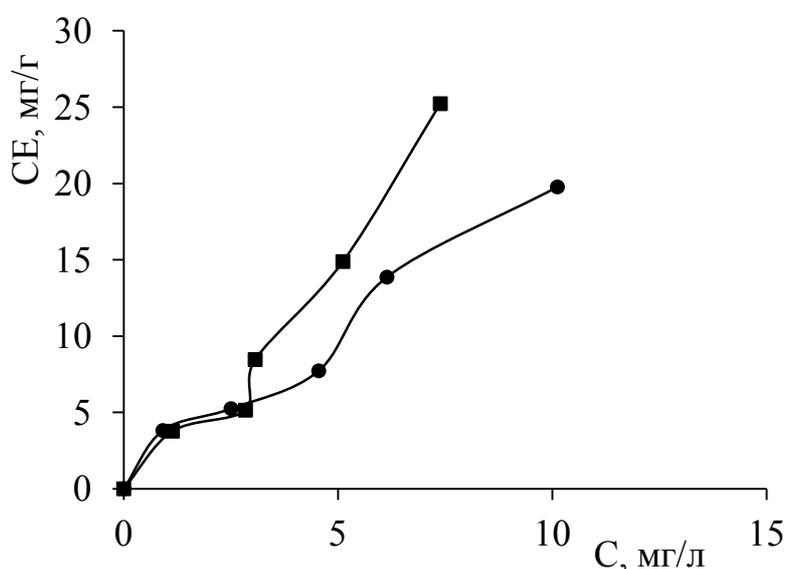


Рисунок 67. Изотермы сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●)

Рассчитанные константы Генри представлены в таблице 24.

Таблица 24. Константы Генри, рассчитанные по данным изотермы сорбции рения композитом ПАНИ/УНТ и углеродным сорбентом МПМ

Адсорбент	Константа Генри, мл/г
ПАНИ/УНТ	3000±220
МПМ	1900±210

Кинетика сорбции рения композитом ПАНИ/УНТ и углеродным сорбентом МПМ из сернокисло-хлоридных растворов

Интегральные кинетические кривые сорбции рения композитом ПАНИ/УНТ и углеродным сорбентом МПМ из сернокисло-хлоридных растворов, полученные методом ограниченного объема раствора, имеют характерную выпуклую форму (рисунки 68, 69).

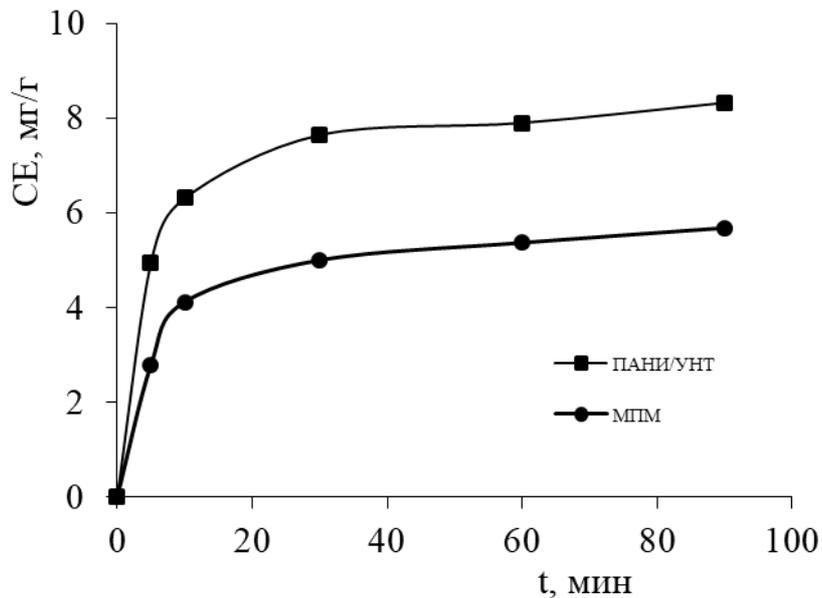


Рисунок 68. Интегральные кинетические кривые сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●) в координатах SE–t

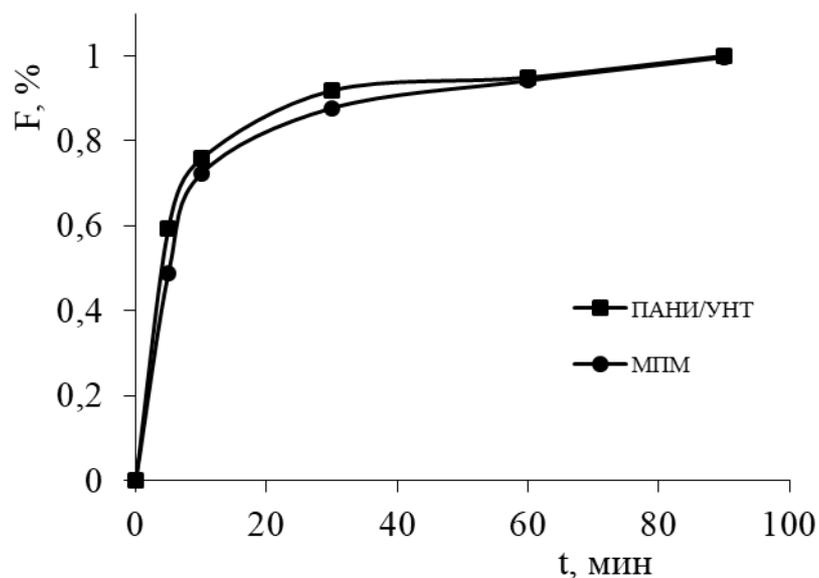


Рисунок 69. Интегральные кинетические кривые сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●) в координатах F–t

Для графической обработки интегральных кривых сорбции рения композитами были выбраны те же модели, что и в разделе 3.1.2.

Полученные линеаризованные кинетические кривые представлены на рисунках 70–73.

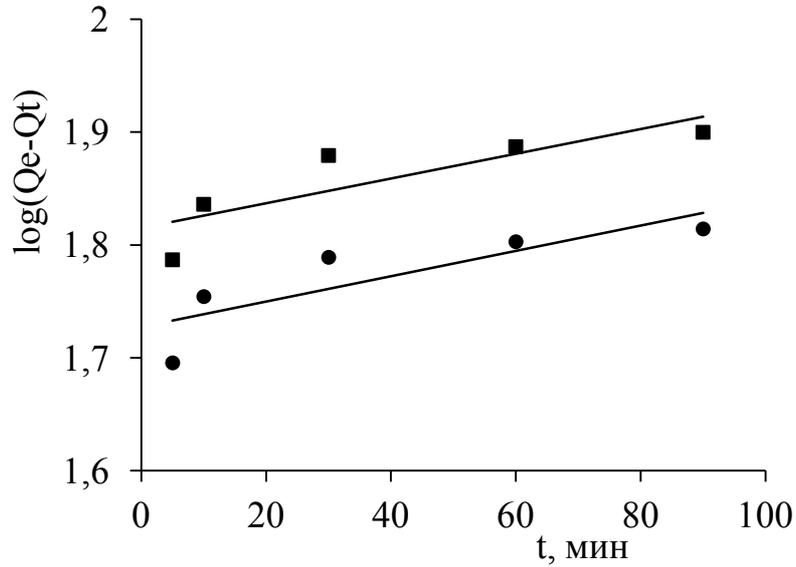


Рисунок 70. Зависимость $\log(Q_e - Q_t)$ от времени t для экспериментальных данных по сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●)

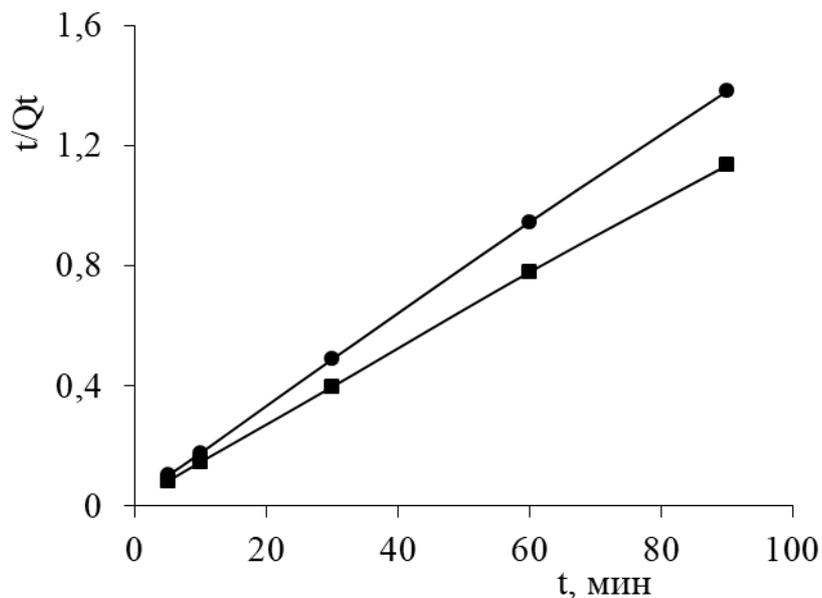


Рисунок 71. Зависимость t/Q_t от времени t для экспериментальных данных по сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●)

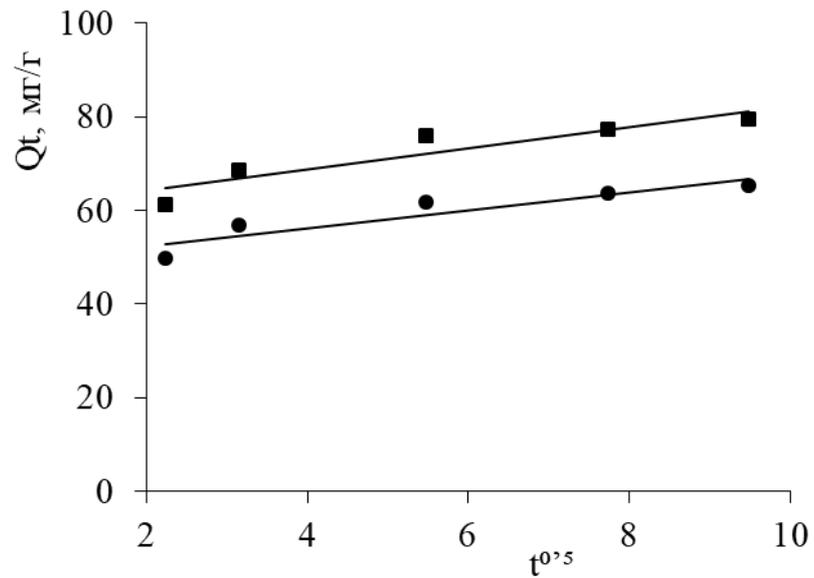


Рисунок 72. Зависимость Q_t от $t^{1/2}$ для данных по сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●)

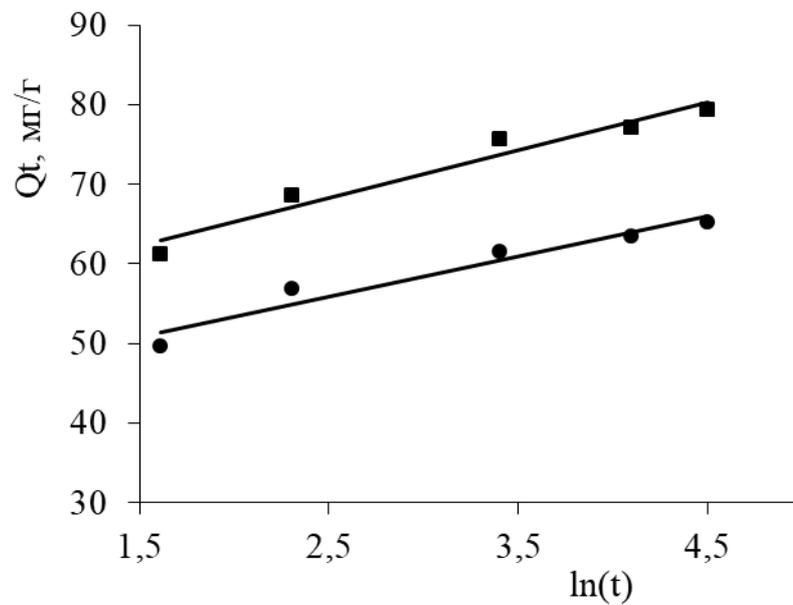


Рисунок 73. Зависимость Q_t от $\ln(t)$ для данных по сорбции рения композитом ПАНИ-УНТ (■) и углеродным сорбентом МПМ (●)

Константы скоростей и коэффициенты корреляции линейризованных прямых, описывающих процесс сорбции по выбранным моделям, представлены в таблице 25.

Таблица 25. Константы скорости сорбции рения композитом ПАНИ/УНТ и мезопористым углеродом МПМ

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
ПАНИ/УНТ							
0,0017	0,715	0,124	0,999	2,87	0,859	0,0912	0,952
МПМ							
0,0019	0,706	0,151	0,977	2,33	0,849	0,0686	0,944

Показано, что с высокой степенью корреляции адсорбция рения описывается с помощью модели псевдovторого порядка, при этом константа скорости адсорбции рения композитом ПАНИ/УНТ выше, чем для мезопористого углерода, что свидетельствует о лучших кинетических характеристиках композита.

4.2.2. Сорбция скандия композитами на основе наночуглеродных материалов

В статических условиях изучена адсорбция скандия нанокompозитами ПАНИ/УНТ, ПГХ и ПАК. Данные по емкости композитов при сорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов такого же фонового ионного состава, как и для сорбции рения, с исходной концентрацией скандия 20 мг/л (рН 3) представлены в таблице 26.

Таблица 26. Емкость и коэффициент распределения по скандию композитов ПАНИ/УНТ, ПГХ, ПАК и углеродного сорбента МПМ

Адсорбент	Сорбционная емкость, мг/г	Коэффициент распределения, мл/г	Степень извлечения, %
ПАНИ/УНТ	5,2	542	52,1
ПГХ	1,3	75	13,2
ПАК	3,4	258	34,2

Сорбция скандия, как видно из таблицы 26, композитом ПАНИ/УНТ в сравнении с другими материалами, так же как и сорбция рения, отличается большим коэффициентом распределения (542 мл/г). В связи с этим в дальнейшем исследования проводили с использованием этого материала.

Влияние pH на сорбцию скандия композитом ПАНИ/УНТ изучали в интервале pH 2–6. На рисунке 74 видно, что сорбция скандия увеличивается при изменении pH с 2 до 4, а затем несколько снижается, что может быть связано с образованием гидроксида скандия в растворе.

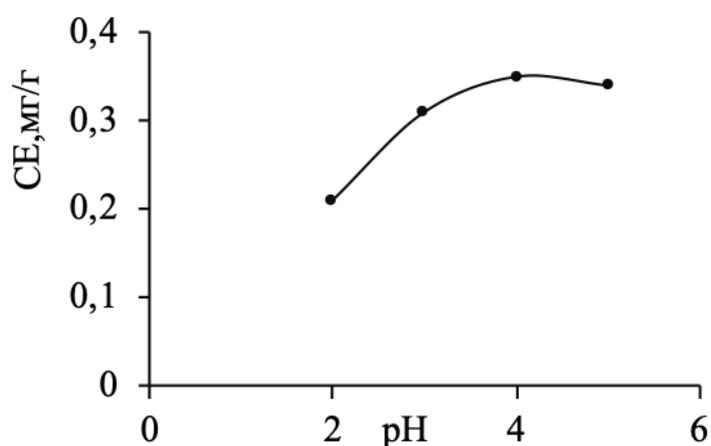


Рисунок 74. Влияние pH на сорбцию скандия композитом ПАНИ/УНТ

С использованием нанокompозита ПАНИ/УНТ получена изотерма сорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов указанного выше состава, которая имеет линейный характер (рисунок 75) и может быть описана уравнением Генри.

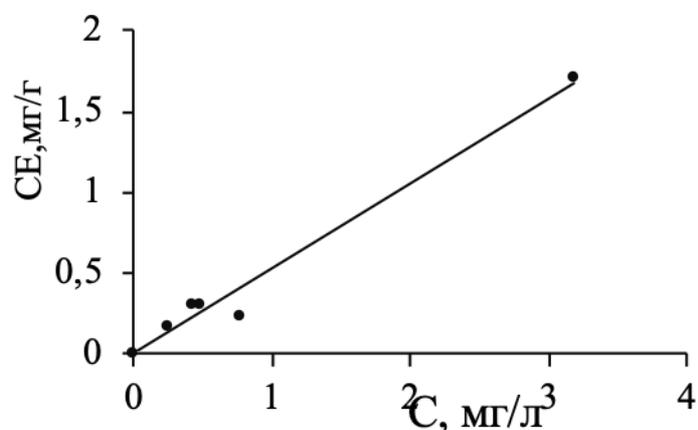


Рисунок 75. Изотерма сорбции скандия нанокompозитом ПАНИ/УНТ

Поскольку изотерма в выбранном интервале концентраций скандия в растворе имеет линейную форму, обработку равновесных данных проводили по уравнению Генри. Константа Генри K_H составила $(0,555 \pm 0,027)$ л/г.

Данные изотермы были обработаны по уравнению Дубинина–Радушкевича, учитывающего пористую структуру адсорбента.

В линейной форме это уравнение имеет вид:

$$\ln q_e = -K_{DR} R^2 T^2 (1 - 1/C_e) + \ln q_{DR}$$

где q_{DR} – адсорбционная емкость, мг/г;

K_{DR} – константа Дубинина – Радушкевича, связанная с энергией сорбции, моль²/кДж²;

R – газовая постоянная,

T – температура в градусах Кельвина;

q_e – количество адсорбата, адсорбированного в равновесии;

C_e – равновесная концентрация адсорбата в растворе, мг/л.

Линеаризованная зависимость представлена на рисунке 76.

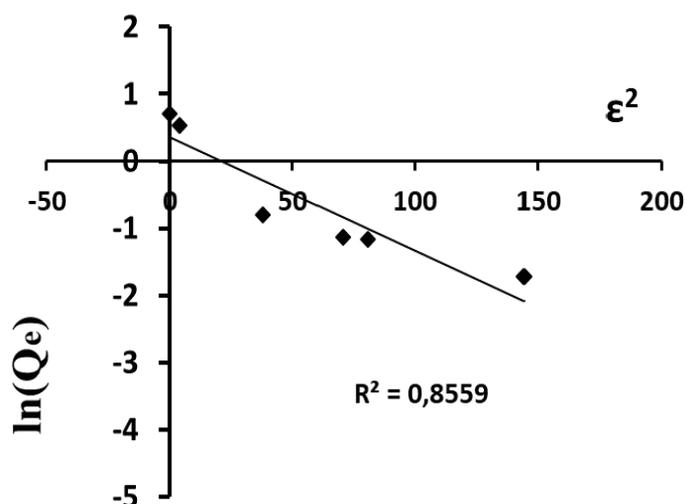


Рисунок 76. Изотерма сорбции скандия в линеаризованных координатах (уравнение Дубинина – Радушкевича)

Значение константы Дубинина–Радускевича составило $1,68 \cdot 10^{-2}$ моль²/кДж².

По данным линеаризованной зависимости определена энергия адсорбции, которую рассчитывали по следующей формуле:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$$

где E – энергия адсорбции, кДж/моль.

Энергия сорбции составила 5,46 кДж/моль, что свидетельствует о большом влиянии физической адсорбции при поглощении ионов скандия из сернокислых хлоридных растворов [191].

Как показали результаты кинетических исследований сорбции скандия из модельных сернокисло-хлоридных растворов нанокomпозитом при комнатной температуре и при температуре 40 °С, интегральные кинетические кривые адсорбции скандия имеют характерную выпуклую форму (рисунок 77).

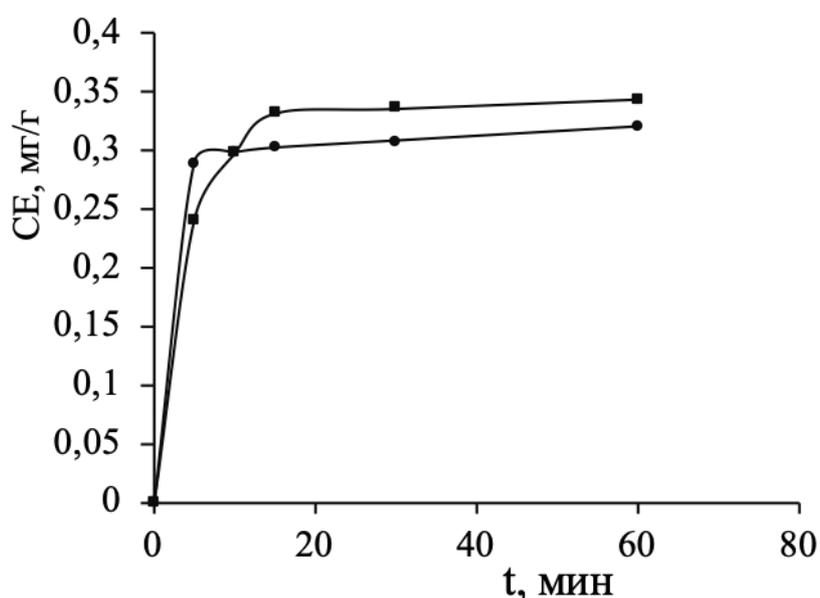


Рисунок 77. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия на ПАНИ/УНТ

● - при комнатной температуре, ■ – 40°С

Данные этих кривых были обработаны в соответствии с кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, а также модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса (рисунки 78–81).

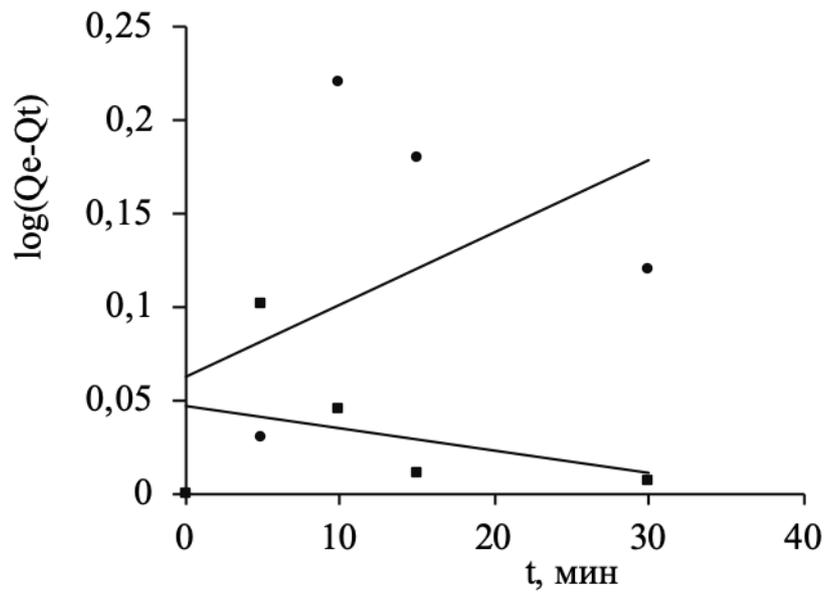


Рисунок 78. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия на ПАНИ/УНТ по модели псевдопервого порядка

● - при комнатной температуре, ■ – 40 °С

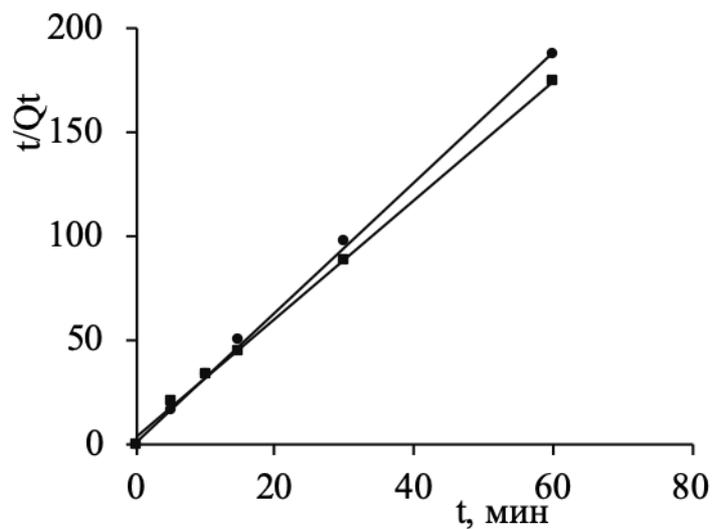


Рисунок 79. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия на ПАНИ/УНТ по модели псевдвторого порядка

● - при комнатной температуре, ■ – 40 °С

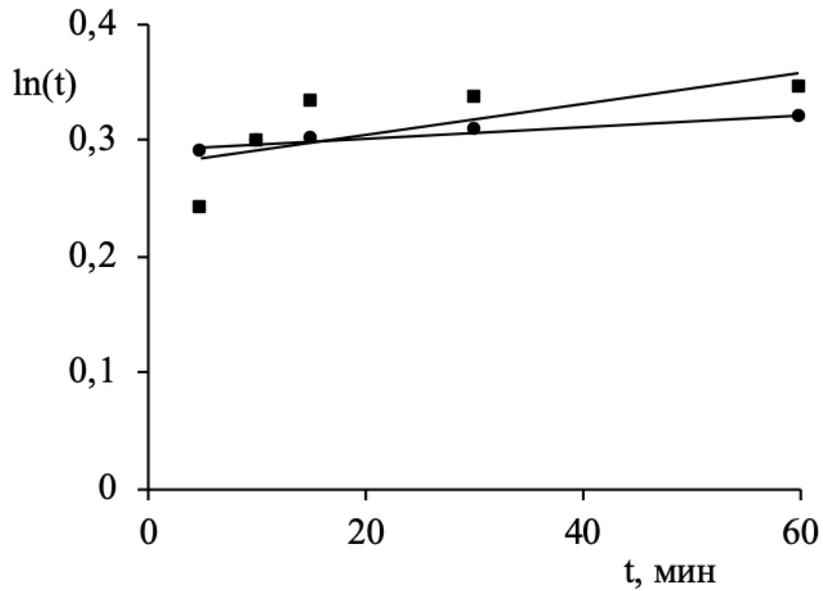


Рис. 80. Линеаризация кинетических данных по сорбции скандия на ПАНИ/УНТ по модели Еловича

● - при комнатной температуре, ■ – 40 °С

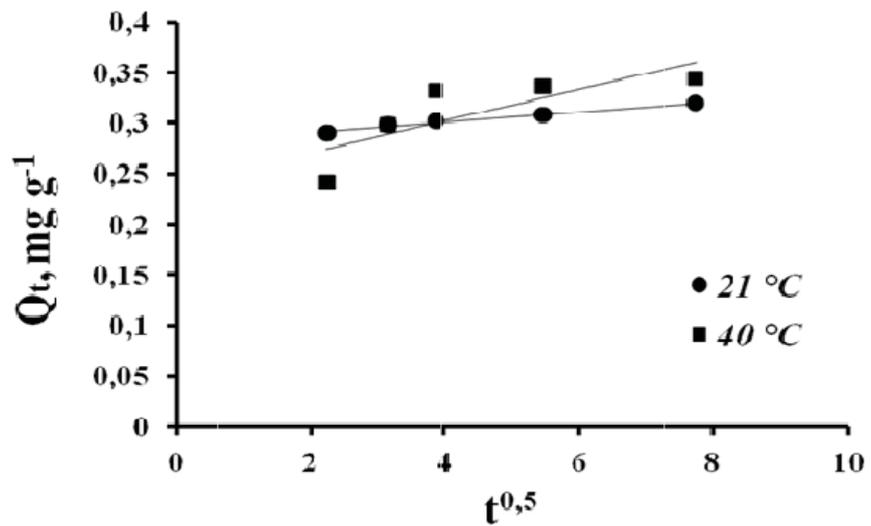


Рис. 81. Линеаризация кинетических данных по адсорбции скандия на нанокompозите ПАНИ/УНТ по модели внутренней диффузии

● - при комнатной температуре, ■ – 40 °С

Обработка данных по кинетическим уравнениям показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция скандия композитом ПАНИ/УНТ описывается с помощью модели псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии (таблица 27).

Таблица 27. Константы сорбции скандия на композите ПАНИ/УНТ

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии Вебера-Морриса	
k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , $\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	β , $\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2	K_p , мг/г	R^2
При комнатной температуре							
0,0089	0,223	3,14	0,9995	343,8	0,262	0,005	0,98
40°C							
0,0027	0,104	2,96	0,9988	278	0,366	0,016	0,64

Этот факт позволяет сделать предположение, что механизм сорбции скандия нанокompозитом ПАНИ/УНТ носит диффузионный характер, имеется вклад химического взаимодействия ионов Sc^{3+} с поверхностными функциональными группами. Катион скандия или его гексаакваион $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ могут обмениваться на катион H^+ поверхностных функциональных групп. Внутридиффузионная модель позволяет провести идентификацию механизмов сорбции. Если константа C равна нулю, то есть прямая проходит через начало координат, то процесс сорбции лимитирует внутренняя диффузия. В обратном случае, который наблюдается при изучении кинетики сорбции скандия нанокompозитом, процесс протекает во внешнедиффузионной области, либо смешаннодиффузионной области.

Наличие корреляции кинетических данных с уравнением Еловича указывает на энергетическую неоднородность активных центров композита ПАНИ/УНТ.

Наличие в нанокompозите ПАНИ/УНТ amino- и иминогрупп может увеличить долю химического взаимодействия в механизме сорбции, поскольку наряду с основным процессом – физической адсорбцией возможен анионный обмен перренат-иона и $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ -иона с amino- и иминогруппами ПАНИ и анионными группами, расположенными на поверхности угля; не исключен и катионный обмен Sc^{3+} , $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$ с катионом H^+ карбоновых кислот и фенольных групп.

4.3. Сравнение сорбционно-десорбционных характеристик активированных углей и углеродных нанокompозитов

В таблице 28 представлены сорбционно-десорбционные характеристики выбранных на основании физико-химических исследований активированных углей и нанокompозитов (главы 3 и 4).

Таблица 28. Сравнение сорбционно-десорбционных характеристик активированных углей и углеродных нанокompозитов

Углеродный материал	Константа равновесия, мл/г		Время установления равновесия, мин		Степень десорбции, %	
	Re	Sc	Re	Sc	Re	Sc
Активированный уголь ДАС	2310*	133	60	10	42,1 (70° C)	84
Активированный уголь, модифицированный нанотрубками, NWC-Z	180	163	110	125	58,8*	60,0*
Нанокompозит ПАНИ-УНТ	3000	555	30	15	15,0	20,0

*Константа Ленгмюра – размерность, мл/моль, **Два контакта

Выбранные материалы извлекают рений с коэффициентом распределения более 3000 мл/г, при этом частично сорбируется и скандий. В большей степени скандий переходит из раствора в нанокompозит ПАНИ/УНТ (коэффициент распределения – 555 мл/г).

Время установления равновесия при сорбции рения и скандия составляет 10–70 мин., причем скорость извлечения скандия выше, чем рения.

Сравнительные данные по десорбции рения с выбранных материалов показывают, что протекание ее затруднено, однако можно достичь приемлемой степени элюирования с угля ДАС при повышенной температуре, что согласуется с литературными данными по другим активированным углям [1]. Десорбция скандия протекает при комнатной температуре. Такое различие в поведении рения и скандия позволяет разделить их на стадии десорбции.

Элюирование рения и скандия с активированного угля, модифицированного нанотрубками (NWC-Z) возможно при комнатной температуре. За два контакта десорбции в статических условиях степень элюирования обоих элементов составляет ~60 %.

Степень десорбции рения и скандия с нанокompозита ПАНИ/УНТ мала – не превышает 20 %. В связи с этим для апробации на реальных растворах подземного выщелачивания урановых руд рекомендуются активированный уголь ДАС и уголь, модифицированный нанотрубками (NWC-Z).

4.3. Выводы к главе 4

1. Исследованы равновесные и кинетические характеристики сорбции рения и скандия из низкоконцентрированных сернокисло-хлоридных растворов (рН 2) активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками, и нанокompозитами ПАНИ/УНТ, ПГХ и ПАК.

2. Изотермы сорбции рения и скандия наномодифицированным углем линейны и описываются уравнением Генри с константами 180 и 163 мл/г.

3. Установлено, что сорбция ионов Sc(III) и Ce(III) на наномодифицированном угле носит смешаннодиффузионный характер.

Оптимальное время сорбции ионов Sc(III) и Ce(III) наномодифицированным углем составляет 125 мин.

4. Кинетические данные по сорбции рения с большим коэффициентом корреляции описываются моделью Еловича, что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности угля NWC-Z.

5. Изотермы сорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов композитом на основе углеродных нанотрубок и полианилина и мезопористым углеродом описываются уравнением Генри с константами 3000 и 1900 мл/г, соответственно.

6. Показано, что с высокой степенью корреляции адсорбция рения композитом ПАНИ/УНТ описывается с помощью модели псевдвторого порядка, при этом константа скорости адсорбции рения ($0,151 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) выше, чем для мезопористого углерода.

7. Изотерма сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов композитом ПАНИ/УНТ описывается уравнениями Генри и Дубинина-Радушкевича. Константа Генри составила (555 ± 27) мл/г, константа Дубинина-Радушкевича – $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^2 / \text{кДж}^2$. Значение энергии сорбции, рассчитанной по уравнению Дубинина-Радушкевича (5,46 кДж/моль) свидетельствует о большом влиянии физической адсорбции при поглощении ионов скандия из сернокислых хлоридных растворов.

8. Показано, что адсорбция скандия композитом ПАНИ/УНТ протекает во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области.

9. На основании корреляции кинетических данных по сорбции скандия с уравнением Еловича установлена энергетическая неоднородность активных центров композита ПАНИ/УНТ.

10. Проведено сравнение сорбционно-десорбционных характеристик активированных углей и нанокompозитов и выбраны для апробации на реальных растворах подземного выщелачивания полиметалльных руд активированный уголь ДАС и активированный уголь, модифицированный нанотрубками.

**ГЛАВА 5. ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ
И СКАНДИЯ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ И
НАНОКОМПОЗИТАМИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД**

**5.1. Сорбция рения и скандия активированным углем ДАС из
сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд
Далматовского месторождения**

В статических условиях исследованы равновесные характеристики угля ДАС при извлечении рения и скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания (ПВ) урановых руд Далматовского месторождения (Курганская область). Концентрация рения и скандия в исходных продуктивных растворах, определенная с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific, составила $4,95 \cdot 10^{-3}$ и 0,671 мг/л, соответственно. Эксперименты проводили в следующих условиях: соотношение фаз Т:Ж составляло 1 : 4 (г сорбента : мл раствора), время контакта при активном перемешивании при скорости 150 об./мин. – 5 ч, без перемешивания – 2 сут., температура – комнатная. После сорбции проводили разделение фаз, и анализировали раствор на содержание элементов. По балансовому соотношению с учетом соотношения фаз определяли емкость угля по рению и скандию.

В таблице 29 представлены данные по сорбции рения и скандия с активированного угля ДАС, насыщенного из продуктивных растворов продуктивных растворов руд Далматовского месторождения.

Таблица 29. Сорбция рения и скандия активированным углем ДАС из продуктивных растворов выщелачивания руд Далматовского месторождения

Параметры сорбции	Re	Sc
Остаточная концентрация в растворе, мг/л	$1,96 \cdot 10^{-4}$	0,529
Степень сорбции, %	96,0	21,1

Результаты экспериментов по сорбции рения и скандия углем ДАС из продуктивных растворов, представленные в таблице 29, подтверждают полученные в работе данные и свидетельствуют о высокой эффективности активированного угля по отношению к рению: степень сорбции рения составила 96 %. Извлечение скандия ниже – 21,1 %.

Была исследована возможность увеличения емкостных характеристик по скандию путем использования окисленного угля. Для этой цели активированный уголь ДАС обрабатывали раствором пероксида водорода и растворов серной кислоты. Однако эксперименты по сорбции скандия показали, что такая обработка не привела к улучшению сорбционных характеристик угля ДАС.

Для оценки десорбции скандия уголь насыщали из модельного раствора путем введения соединений элементов в продуктивный раствор подземного выщелачивания (до концентрации скандия 7,8 мг/л) с последующей промывкой подкисленной водой и их двухступенчатой десорбцией раствором карбоната натрия (10 %) при соотношении фаз Т:Ж, равном 0,1:10 (г : мл). Данные по десорбции скандия с угля ДАС представлены в таблице 30.

Таблица 30. Десорбция скандия с активированного угля ДАС раствором карбоната натрия

Параметры десорбции	Значения
Емкость угля по скандию, мг/г (ммоль/г)	0,132 ($2,9 \cdot 10^{-3}$)
Концентрация в элюате (первый контакт), мг/л (ммоль/л)	1,06 ($2,36 \cdot 10^{-2}$)
Концентрация в элюате (второй контакт), мг/л (ммоль/л)	0,16 ($3,6 \cdot 10^{-3}$)
Степень десорбции (первый контакт), %	80,3
Степень десорбции (второй контакт), %	12,1
Суммарная степень десорбции (за два контакта), %	92,4

Результаты по десорбции скандия (таблица 30) подтверждают данные, полученные в работе: степень десорбции скандия за два контакта составила 92,4 %.

Десорбцию рения с угля ДАС необходимо проводить при повышенной температуре (90-95 °С), уменьшение температуры до 70 °С, по данным настоящей работы, значительно снижает степень десорбции (до 42,1 % в выбранных условиях (раздел 3.1).

5.2. Сорбция рения и скандия наноккомпозитом NWC-Z из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения

Сорбцию рения и скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания наноккомпозитом NWC-Z проводили в тех же условиях, что и сорбцию активированным углем ДАС.

В таблице 31 представлены результаты по извлечению рения и скандия из продуктивных растворов ПВ наноккомпозитом NWC-Z.

Таблица 31. Сорбция рения и скандия наноккомпозитом NWC-Z из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд Далматовского месторождения

Параметры сорбции	Re	Sc
Остаточная концентрация в растворе, мг/л	$1,87 \cdot 10^{-4}$	0,294
Степень сорбции, %	96,2	56,0

Степень извлечения рения составила 96,2 %, скандия – 56,0 %.

Десорбцию рения осуществляли раствором карбоната натрия (10 %) при соотношении фаз 1 : 100 (г : мл) в условиях, описанных для десорбции скандия с угля ДАС (концентрация рения в растворе для насыщения составляла 18,4 мг/л).

Было проведено 3 контакта десорбции рения, данные остаточной концентрации рения и степени элюирования представлены в таблице 33.

Таблица 33. Десорбция рения из композита NWC-Z

Исходная емкость по рению – 4,4 мг/г

Номер контакта	[Re], мг/л	Степень десорбции, %
1	11,2	25,5
2	6,4	14,7
3	0,15	0,35

Суммарная степень десорбции рения составила 40,5 %.

Для оценки работоспособности нанокompозита в циклах сорбция – промывка – десорбция композит после десорбции был направлен на второй цикл сорбции из раствора такого же состава, что и на первом цикле. На втором цикле сорбции емкость увеличилась на 1,3 мг/г и составила с учетом оставшегося рения в первом цикле 3,7 мг/г. Данные по десорбции рения со второго цикла (в 3 контактах десорбции) представлены в таблице 34.

Таблица 34. Десорбция рения из композита NWC-Z (второй цикл)

Номер контакта	[Re], мг/л	Степень извлечения, %
1	14,8	40,1
2	6,5	17,6
3	0,41	1,1

Суммарная степень десорбции рения на 2 цикле составила 58,8 %.

Полученные данные по сорбционному извлечению рения в двух циклах сорбция-промывка-десорбция свидетельствуют о возможности использования этого нанокompозита для выделения рения из растворов ПВ.

Степень элюирования скандия раствором карбоната натрия (10 %) за три контакта составила 37,7 %.

Как показали предварительные исследования, уран практически не сорбируется нанокompозитом NWC-Z.

5.3. Последовательность операций извлечения рения из сернокислых урансодержащих растворов выбранными углеродными материалами

При описании технологической схемы извлечения рения и скандия можно выделить следующие основные операции: сорбцию, промывку, десорбцию. Для сорбции элементов, присутствующих в низких концентрациях, выбираем периодический вариант ее осуществления. Аппараты периодического действия (например, сорбционные фильтры) просты по конструкции, для их обслуживания не требуется квалифицированный персонал, отработаны системы автоматизации.

Исходным раствором является продуктивный или оборотный раствор подземного выщелачивания урана, который из ёмкости поступает сверху в сорбционные фильтры, заполненные выбранным в работе активированным углем ДАС или наноккомпозитом NWC-Z (рисунки 76 и 77).



Рисунок 76. Последовательность операций извлечения рения активированным углем ДАС из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения

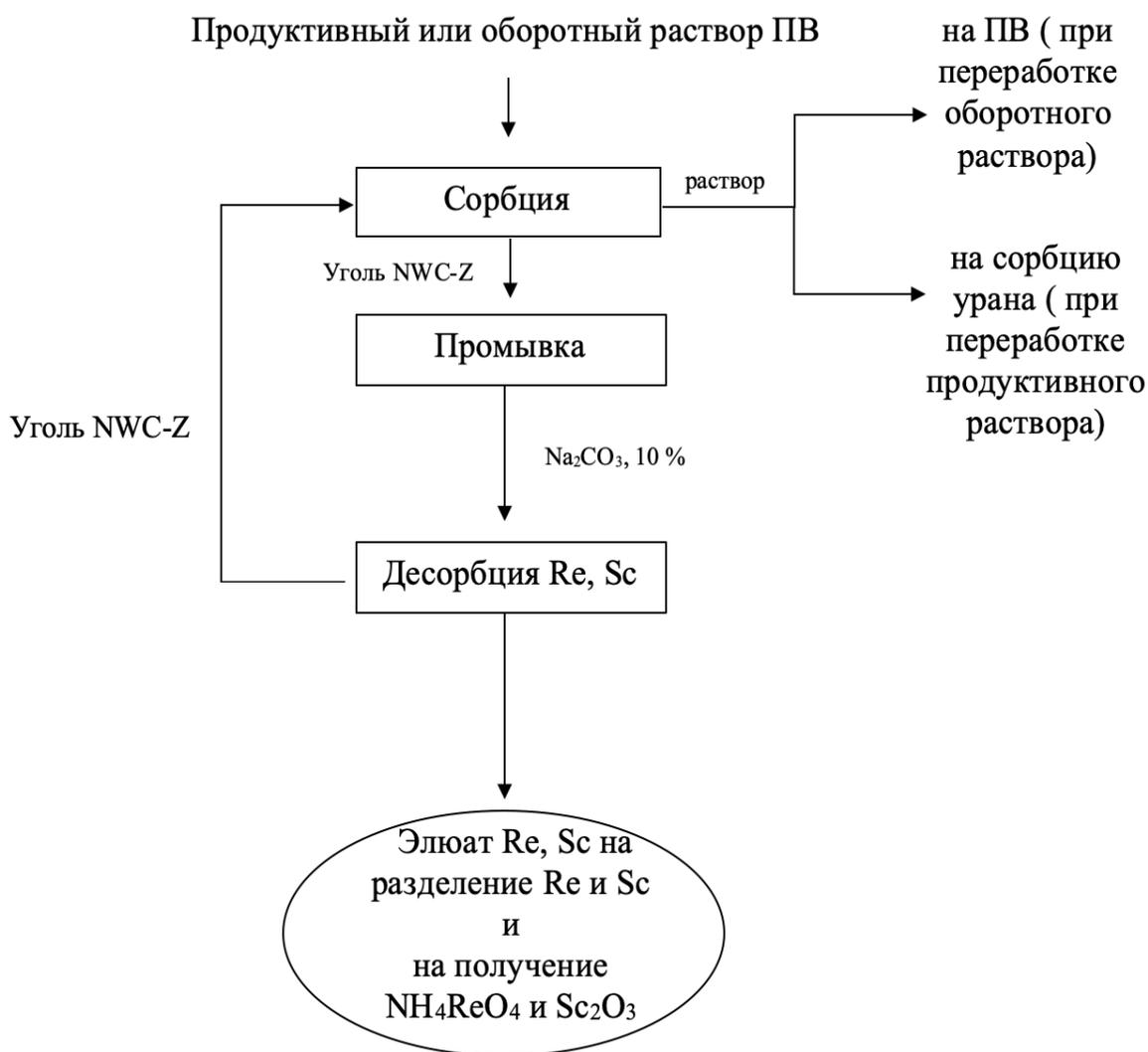


Рисунок 77. Последовательность операций извлечения рения нанокмползитом NWC-Z из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения

Раствор после сорбции рения выводится в нижней части фильтра и поступает на сорбцию урана в том случае, когда на сорбцию рения подается продуктивный раствор ПВ. По окончании времени сорбции, когда сорбент полностью насыщается извлекаемым компонентом, подача исходного раствора в аппараты прекращается. Следующей стадией после извлечения рения является промывка насыщенного сорбента подкисленной водой (рН 2). Промывные растворы подаются в нижнюю часть фильтра.

При использовании активированного угля ДАС после промывки угля осуществляют десорбцию скандия раствором карбоната натрия (10 %), который подают в верхнюю часть фильтра. Товарный элюат направляют на получение черного концентрата – оксида скандия. Из товарного элюата скандий можно извлечь сорбционным методом с помощью, например, импрегната, содержащего ди-2-этилгексилфосфорную кислоту [17] или ТВЭКСа с введенной в него смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида [15], а также экстракцией фосфорорганическими экстрагентами. После реэкстракции можно осадить щавелевой кислотой оксалат скандия, прокалкой которого получают черновой концентрат – оксид скандия.

Активированный уголь после десорбции скандия направляют на десорбцию рения при повышенной температуре (~ 90 °С) (рисунок 76). Полученный элюат после корректировки кислотности раствора поступает на дальнейшую сорбцию (например, анионитом Пьюролайт А-170) и/или экстракцию (например, третичным амином). После сорбции/реэкстракции раствор поступает на упаривание и кристаллизацию. Целевым продуктом является перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-1, который в дальнейшем может быть использован для получения порошка металлического рения.

Элюирование активированного угля, модифицированного нанотрубками, раствором карбоната аммония, позволяет получить элюат, в котором одновременно содержатся рений и скандий. Элюат такого состава направляют на сорбцию рения анионитом (например, Пьюролайт А-170), а раствор после сорбции на получение черного концентрата скандия описанным выше путем.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция рения и скандия из сернокисло-хлоридных растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания урана, активированными углями ДАС, ВСК и ПФТ (Россия), Ш (Казахстан) и К-1, К-2, К-3 и К-4 (Китай); активированным углем, модифицированным углеродными нанотрубками NWC-Z; углеродными нанокompозитами ПАНИ/УНТ, ПГХ и ПАК.

2. Изотерма сорбции перренат-иона углем ДАС из сернокислых растворов (рН 2) описывается уравнением Ленгмюра с константой 2,31 л/моль, углями ПФТ и ВСК – уравнением Генри с константой 2500 и 317 мл/г. Изотермы сорбции скандия углями ДАС, ПФТ и ВСК описываются уравнением Генри с константами – 133, 41 и 46 мл/г. Обработка интегральных кинетических кривых сорбции рения и скандия углями ДАС, ВСК и ПФТ, полученных при температурах 20, 40 и 60 °С по уравнениям моделей псевдопервого и псевдовторого порядка, Еловича и внутренней диффузии показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция рения углями ПФТ, ВСК и ДАС описывается с помощью модели псевдовторого порядка; сорбция скандия углями ПФТ, ВСК и ДАС (20 и 40 °С) описывается этой же моделью, а углем ДАС при температуре 60 °С – моделью внутренней диффузии. Среднее значение кажущейся энергии активации сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК составляет (0,87–18,0) кДж/моль, что подтверждает диффузионный характер процесса.

3. В динамических условиях получены выходные кривые сорбции рения углями ПФТ и ВСК при различных скоростях пропускания раствора, по данным которых рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии – $(1,1–2,0) \cdot 10^{-11}$ м²/с и кинетические коэффициенты сорбции. Максимальное значение ПДОЕ по рению углей ПФТ и ВСК при извлечении из растворов с исходным содержанием рения 20 мг/л составило 71,8 и 70,1 мг/г.

4. Установлено, что степень десорбции рения с углей ВСК, ДАС, ПФТ и Ш раствором карбоната натрия с концентрацией 10 % при комнатной температуре не превышает 18 %. При повышении температуры до 70 °С степень десорбции рения увеличивается до 67,8, 42,1 и 24,5 %. Суммарная степень десорбции скандия с

этих же углей за два последовательных контакта составила 84,0, 79,0 и 90,4 %, соответственно.

5. Изотермы сорбции рения и скандия сернокисло-хлоридных растворов наномодифицированным углем линейны и описываются уравнением Генри с константами 180 и 163 мл/г.

6. Установлено, что сорбция ионов Sc(III) и Ce(III) на угле, наномодифицированном нанотрубками, носит смешаннодиффузионный характер.

7. Изотермы сорбции рения из сернокисло-хлоридных растворов композитом на основе углеродных нанотрубок и полианилина и мезопористым углеродом описываются уравнением Генри с константами 3000 и 1900 мл/г, соответственно. С высокой степенью корреляции адсорбция рения описывается с помощью модели псевдвторого порядка, при этом константа скорости адсорбции рения композитом ПАНИ/УНТ ($0,151 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) выше, чем для МПМ.

8. Изотерма сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов композитом ПАНИ/УНТ описывается уравнениями Генри с константой (555 ± 27) мл/г и Дубинина-Радушкевича с константой $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^2/\text{кДж}^2$. Значение энергии сорбции, рассчитанной по уравнению Дубинина-Радушкевича (5,46 кДж/моль), свидетельствует о большом влиянии физической адсорбции на поглощение ионов скандия. Показано, что адсорбция скандия композитом ПАНИ/УНТ протекает во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области. На основании корреляции кинетических данных с уравнением Еловича установлена энергетическая неоднородность активных центров этого композита.

9. Проведена апробация сорбционного способа попутного извлечения рения и скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения углеродными материалами: активированным углем ДАС и нанокомпозитом NWC-Z. Показано, что степень сорбции рения и скандия углем ДАС за один контакт (при соотношении фаз уголь : раствор, равным 1 : 4) составила 96,0 и 21,1 %, нанокомпозитом NWC-Z – 96,2 и 56,0 %, соответственно. Предложены блок-схемы сорбционного извлечения и разделения рения и скандия этими сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Gupta S.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. Taylor & Francis Group, LLC CRC. 2016. 869 p.
3. U.S. Geological Survey, 2019, Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, 200 p. P. 134–135. <https://doi.org/10.3133/70202434.U.S>.
4. Обзор рынка скандия в России и мире. М.: ООО «ИГ «Инфолайн», ноябрь 2017. 98 с.
5. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Металлургия, 1987. 184 с.
6. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. 364 с.
7. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. М.: «Высш. школа», 1976. 360 с.
8. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. Алма-Ата: ОНТИ КазИМСа, 1969. 143 с.
9. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
10. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // Scandium: Compounds, Productions and Applications, Nova Science Publishers Inc., New-York, 2011. P. 77–100.
11. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. хим. журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI, № 4. С. 54–65.
12. Warshawsky A. Extraction with solvent-impregnated resins // Ion Exchange and Solvent Extraction. 1981. Vol. 8. pt 3. P. 229 – 310.
13. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction

Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 261–301.

14. Kabay N., Cortina J. L., Trochimczuk A., Street M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications // React. Funct. Polym. 2010. V. 70, N 8. P. 484–496.

15. Пат. 2650410 Российская Федерация: МПК: C22B 3/24, C22B 59/00, C08F 2/00. Твердый экстрагент с высокой динамической обменной емкостью для извлечения скандия и способ его получения / Д.А. Кондруцкий, Е.В. Кириллов, В.Н. Рычков, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков, Е.С. Востров, В.А. Третьяков, Г.Р. Гаджиев, Н.А. Попонин, Д.В. Смышляев; заявитель АО "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы"; патентообладатели АО "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы", ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", АО "Далур". – 2017124151; заявл. 07.07.2017; опубл. 13.04.2018, Бюл. №11. – 7с.

16. Пат. 2622201 Рос. Федерация: МПК: C22B 59/00, C22B 3/20, C22B 3/26. Способ переработки сбросных скандийсодержащих растворов уранового производства / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков, М.С. Боталов, А.Л. Смирнов, М.А. Машковцев, Н.А. Попонин, Д.В. Смышляев; заявитель ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"; патентообладатель Акционерное общество "Далур". – 2016111528; заявл. 28.03.2016; опубл. 13.06.2017, Бюл. №17. – 7с.

17. Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 45-53.

18. Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28-30.

19. Промышленный катализ в лекциях. Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2007. № 7. 128 с.

20. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
21. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Под ред. Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцова; Пер. с нем. Т.Б. Сергеевой. Л.: Химия, 1984. 226 с.
22. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. проф. д-ра техн. наук А.В. Тарасова. М.: Metallurgia. 2000. 352 с.
23. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
24. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 346–353.
25. 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.
26. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Уолкнера Ф. М. М.: Мир, 1969. 366 с.
27. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 306 с.
28. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
29. Macías-García A., Carrasco-Amador J.P., Encinas-Sánchez V., Díaz-Díez M.A., Torrejón-Martín D. Preparation of a ctivated c arbon f rom ke naf by a ctivation with H_3PO_4 . Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103196. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103196.
30. Xiaona Zhang., Xuhui Mao., Liu Pi., Tian Wu., Yue Hu. Adsorptive and capacitive properties of t he a ctivated c arbons de rived f rom pig m anure r esidues // J ournal o f Environmental C hemical E ngineering. 2 019. V . 7. P . 10 3066. D OI: 10.1016/j.jece.2019.103066.

31. Cao F., Lian C., Yu J., Yang H., Lin S. 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.
32. Demarchi C.A., Michel B.S., Nedelko N., Ślawska-Waniewska A., Dłużewski P., Kaleta A., Minikayev R., Strachowski T., Lipińska L., Magro J.D., Rodrigues C.A. 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.
33. Putra Negara D.N.K., Tirta Ni ndhia T.G., Suratna I.W., Made Sucipta, Fadjat Hidajat. Nanopore structures, surface morphology, and adsorption capacity of bamboo-activated carbons // *Surfaces and Interfaces*. 2019. V. 16. P. 22–28. DOI: 10.1016/j.surfin.2019.04.002.
34. Jasmininder Singh., Soumen Basu., Haripada Bhunia. Dynamic CO₂ adsorption on activated carbon adsorbents synthesized from poly acrylonitrile (PAN): Kinetic and isotherm studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 280. P. 357–366. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.031.
35. Fu-Qiang An., Rui-Yan Wu., Min Li., Zhi-Guo Yuan., Tuo-Ping Hu., Jian-Feng Gao. Recognition performance and mechanism of the activated carbon based UF resin towards traces of Fe(III) in rare earth solutions // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. V. 5. P. 1638–1644. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.002.
36. 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. Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 74. P. 199–207. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.03.004.
37. Wenyuan Qu., Tong Yuan., Guojun Yin., Shuai Xu., Qing Zhang., Hongjun Su. 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.
38. 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

- // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 188. P. 18–25. DOI : 10.1016/j.jenvman.2016.11.078.
39. 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.
40. Kyzas G.Z., Bomis G., Kosheleva R.I., Efthimiadou E.K., Favvas E.P., Kostoglou M., Mitropoulos A.C. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 356. P. 91–97. DOI : 10.1016/j.cej.2018.09.019.
41. Valentín-Reyes J., García-Reyes R.B., García-González A., Soto-Regalado E., Cerino-Córdova F. Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons // *Journal of Environmental Management*. 2019. V. 236. P. 815–822. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.014.
42. Xinling Xie., Hongliang Gao., Xuan Luo., Tongming Su., Youquan Zhang., Zuzeng Qin. Polyethyleneimine modified activated carbon for adsorption of Cd(II) in aqueous solution // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2019. V. 7. P. 103183. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103183.
43. Nejadshafiee V., Islami M.R. Adsorption capacity of heavy metal ions using sulfone-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.
44. Michal Marciniak, Joanna Goscianska, Marcin Frankowski, Robert Pietrzak. 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.
45. Ke Zhou., Weiwu Ma., Zheng Zhang., Xiancheng Ma., Xiang Xu., Yang Guo., Hailong Li., Liqing Li. Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 372. P. 1122-1133. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.218.

46. Со Вин Мьинт. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 5. С. 280–284.
47. 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.
48. Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса Республики Мьянма в активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2017. 212 с.
49. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В. Способ получения активного угля на основе растительных отходов // Патент РФ № 2675576; опубл. 19.12.2018. Бюл. № 35.
50. Клушин В.Н., Мухин В.М., Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В. Способ получения активного угля на основе древесного сырья. Патент РФ № 2675569; опубл. 19.12.2018. Бюл. № 35.
51. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Технологические аспекты и показатели переработки отходов древесины железного дерева и оболочек семян манго на углеродные адсорбенты // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. С. 28-34.
52. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2019. 150 с.
53. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2019. 149 с.
54. Лебедев К.Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1963. 208 с.
55. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технология: В 3 кн. Кн. 3. Учебник для вузов / С.С. Коровин, В.И. Букин, П.И. Федоров, А.М. Резник / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 2003. 440 с.

56. Wang Y., Wang C. Recent advances of rhenium separation and enrichment in China: Industrial processes and laboratory trials // Chinese Chemical Letters. 2018. V. 29. P. 345–352. DOI:10.1016/j.ccllet.2018.01.001.
57. Millensifer T. A. Rhenium and rhenium compounds, in K. Othmer (Eds), Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons. 2010. Pp. 1–21.
58. Rajiv Ranjan Srivastava, Jae-chun Lee, Min-seuk Kim. Complexation chemistry in liquid–liquid extraction of rhenium // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. V. 90. P. 1752–1764. DOI: 10.1002/jctb.4707.
59. Cheema H. A., Ilyas S., Masud S., Muhsan M. A., Mahmood I., Jae-chun Lee. 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. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.021.
60. 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: 10.1016/j.hydromet.2016.01.033.
61. Dawei Fang, Zongren Song, Sicaizhang, Jun Li., Shuliang Zhang. Solvent Extraction of Rhenium(VII) from Aqueous Solution Assisted by Hydrophobic Ionic Liquid // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 1094–1098.
62. Hisao Hori, Takafumi Otsu, Takahiko Yasukawa, Rin Morita, Shota Ishii, Takuma Asai. Recovery of rhenium from aqueous mixed metal solutions by selective precipitation: A photochemical approach // Hydrometallurgy. 2019. V. 183. P. 151–158. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.12.003.
63. Samuel K. M., Mathieu E., Mark G.B., Andrew M.S., Gonzalez-Rodriguez J. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes // Separation and Purification Technology. 2019. V. 212, P. 150–160. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.11.023.
64. Fathi M.B., Rezai B., Alamdari E.K. Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170 // International J. Mineral Processing. 2018. V. 169. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.minpro.2017.10.003.

65. Bo Zhang, Hong-Zhao Liu, Wei Wang, Zhao-Guo Gao, Yao-Hua Cao. Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins // *Hydrometallurgy*. 2017. V. 173. P. 50–56. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.08.002.
66. Piotr Cyganowski, Agata Cierlik, Anna Leśniewicz, Paweł Pohl, Dorota Jermakowicz-Bartkowiak. Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 185. P. 12–22. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.013.
67. Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е., Тасмагамбет А.Т., Никитина А.И. Сорбция перренат-ионов новыми лигниновыми анионообменниками // *Химия твердого тела*. 2009. Т. 42. № 2. С. 43–47.
68. Nazira Chopabayeva. Sorption and desorption of rhenium ions by lignin sorbents // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. V. 54. P. 585–594.
69. Xiong Y., Wang H.T., Lou Z.N. et al. Selective adsorption of Mo(VI) from Mo–Re effluent by chemically modified astrigent persimmon // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 186. P. 1855–1861.
70. 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. Vol. 37. P. 289 – 297.
71. Shan W.J., Fang D.W., Shuang Y. et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies on the recovery of rhenium (VII) and molybdenum (VI) from industrial wastewater by chemically modified waste paper gel // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. Vol. 57. P. 290–297.
72. 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.
73. Zhenning Lou, Shanshan Xing, Xin Xiao, Weijun Shan, Ying Xiong, Yufan. Selective adsorption of Re(VII) by chitosan modified with imidazolium-based ionic liquid // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 179. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.05.025.

74. Weijun Shan, Danyang Zhang, Xin Wang, Dandan Wang, Zhiqiang Xing, Ying Xiong, Yufan, Yingwei Yang. One-pot synthesis of mesoporous chitosan-silica composite from sodium silicate for application in Rhenium(VII) adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 278. P. 44–53. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.10.030.
75. Delin C., Heming C., Qingying M., Changle X. Separation of Rhenium and Molybdenum by adsorption of active carbon // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 1993. Vol. 3, No 1. P. 35–37.
76. 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. Vol. 129/130. P. 145–150.
77. 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.
78. Гоголь Д.Б., Бектурганов Н.С., Бисенгалиева М.Р. Диффузия перренат-иона в углеродном сорбенте // *Тезисы докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике*. Москва, 2005. Т. 2. 429 с.
79. Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Бектурганов Н.С. Кинетические и равновесные параметры адсорбции рения на углеродном сорбенте // *Вестник Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова. Серия Химия*. 2005. № 2. С. 6-14.
80. Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р. Кинетические закономерности адсорбции рения углеродным сорбентом // *Материалы II междунар. научно-практич. конф. "Теоретическая и экспериментальная химия"*. Караганда, 2004. 295 с. 81. Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Беляев С.В., Бектурганов Н.С., Богоявленская О.А. Исследование закономерностей процесса извлечения рения в углеродный сорбент с использованием математического планирования эксперимента // *Вестник Евразийского государственного университета им. Л.Н. Гумилева*. 2004. № 2 (38). С. 229–233.

82. Гоголь Д.Б., Беляев С.В., Бисенгалиева М.Р. Варианты многофакторного моделирования сорбционного извлечения рения из растворов // Вестник Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова. Серия Химия. 2004. № 3. С. 9–14.
83. Предв. пат. 15323 РК, МПК6 C22B 61/00. Способ извлечения рения из медной руды / Беляев С.В., Бектурганов Н.С., Оскембекова Ж.С., Гоголь Д.Б., Шерембаева Р.Т., Габитова Т.М.; заявл. 16.06.03, опубл. 17.01.05, бюл. № 1.
84. Предв. пат. 15323 РК, МПК6 H01G 9/042. Способ извлечения рения из пыли медеплавильного производства / Бектурганов Н.С., Беляев С.В., Гоголь Д.Б., Оскембекова Ж.С., Габитова Т.М., Шерембаева Р.Т., Кузгибекова Х.М., Богоявленская О.А.; заявл. 07.06.04, опубл. 15.12.05, бюл. № 12.
85. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов и др. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
86. Шереметьев М.Ф., Киселева Е.П., Гуляев Н.Д., Челак Н.Д., Зонтов Н.В. 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.
87. Трошкина И.Д., Ушанова О.Н., Шве Хла Пью, Мухин В.М., Зубова И.Д., Гирда Т.В. Сорбция рения из серноокислых растворов активными углями // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 2005. № 3. С. 38–41.
88. Рений / Труды I Всес. совещания по проблеме рения. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 278 с.
89. Елшин В.В., Леонова Л.В., Ознобихин Л.М. Извлечение рения из растворов с использованием процесса автоклавной десорбции // Материалы сайта: www.minproc.ru.
90. Tr oshkina I .D., Ga farov I .G., J akushenkov 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.

91. Трошкина И.Д., Хасанова Г.А., Чекмарев А.М., Малыхин В.Ф. Сорбционное извлечение микроколичеств рения из промывной серной кислоты // Цв. металлы. 2000. № 9. С. 134–138.
92. Ушанова О.Н., Трошкина И.Д., Вей Пью, Шве Хла Пью, Кхайнг Зо Наинг. Извлечение рения экстрагентами, нанесенными на активные угли // XIII Росс. конф. по экстракции. М., 19-24 сентября 2004 г.: Тез. докл. Ч. 1. С. 187.
93. Hui Hu, Longli Sun., Bangqiang Jiang., Huixiong Wu., Qingming Huang., Xiaohui Chen. Low concentration Re(VII) recovery from a acidic solution by C u-biochar composite prepared from bamboo (*Acidosa longiligula*) shoot shell // Minerals Engineering. 2018. V. 124. P. 123–136. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.05.021.
94. Pitchaimani Veerakumar, Chellakannu Rajkumar, Shen-Ming Chen, Balamurugan Thirumalraj, King-Chuen Lin. Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications // Electrochimica Acta. 2018. V. 271. P. 433–447. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.165.
95. Dobrzańska-Danikiewicz A. D., Wolany W., Gołombek K. Microscopic and spectroscopic investigation of carbon nanotubes-rhenium nanocomposites fabricated in different conditions // Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2017. V. 17. P. 978–985. DOI: 10.1016/j.acme.2017.04.008.
96. Thomas Dorin; Mahendra Ramajayam; Alireza Vahid; Timothy Langan. Aluminium Scandium Alloys // Fundamentals of Aluminium Metallurgy. 2019. P. 439–494. DOI: 10.1016/b978-0-08-102063-0.00012-6.
97. Riva S., Yusenko K.V., Lavery N.P., Jarvis D.J., Brown S.G.R. The scandium effect in multicomponent alloys // International Materials Reviews. 2016. V. 61. P. 203–228. DOI: 10.1080/09506608.2015.1137692
98. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // Geoscience Frontiers. 2019. V. 10. P. 1285–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.
99. Dutta Tanushree, Kim Ki-Hyun, Uchimiya Minori, Kwon Eilhann E., Jeon Byong-Hun, Deep Akash, Yun Seong-Taek. Global demand for rare earth resources and

- strategies for green mining // *Environmental research*. 2016. V. 150. P. 182–190. DOI: 10.1016/j.envres.2016.05.052.
100. Guanghui Li, Qing Ye, Bona Deng, Jun Luo, Mingjun Rao, Zhiwei Peng, Tao Jiang. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues: a review // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 176. P. 62–68. DOI 10.1016/j.hydromet.2018.01.007
101. Konstantinos Hatzilyberis, Theopisti Lymperopoulou, Lamprini-Areti Tsakanika, Klaus Ochesenkuehn, Paraskevas Georgious, Maria Ochesenkuehn-Petropoulou. Design aspect of a selective leaching process for scandium recovery from bauxite residue. 2nd European Rare Resources Conferences. 2017. P. 188—189.
102. Zhaobo Liu, Yanbing Zong, Hongxu Li, Zihan Zhao. Characterization of scandium and gallium in red mud with time of flight-secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and electron probe micro-analysis (EPMA) // *Minerals Engineering*. 2018. V. 119. P. 263–273. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.01.038.
103. Rodolfo Marin Rivera, Buhle Xakalashé, Ghania Ounoughene, Koen Binnemans, Bernd Friedrich, Tom Van Gerven. Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 184. P. 162–174. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.005.
104. Rodolfo Marin Rivera, Brecht Ulenaers, Ghania Ounoughene, Koen Binnemans, Tom Van Gerven. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // *Minerals Engineering*. 2018. V. 119. P. 82–92. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.01.023.
105. Na Zhang, Hong-Xu Li, Xiao-Ming Liu. Recovery of scandium from bauxite residue – red mud: a review // *Rare Met.* 2016. V. 35. P. 887–900. DOI : 10.1007/s12598-016-0805-5.
106. Bengi Yagmurlu, Carsten Dittrich, Bernd Friedrich. Precipitation Trends of Scandium in Synthetic Red Mud Solutions with Different Precipitation Agents // *J. Sustain. Metall.* 2017. V. 3. P. 90–98. DOI: 10.1007/s40831-016-0098-9.
107. Johannes Vind, Annelies Malfliet, Chiara Bonomi, Päärn Paiste, István E.S., Bart Blanpain, Alan H.T., Vicky Vassiliadou, Dimitrios Panias. Modes of occurrences of

scandium in Greek bauxite and bauxite residue // *Minerals Engineering*. 2018. V. 123. P. 35–48. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.04.025.

108. Anawati John, Azimi Gisele. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing a acid baking followed by water leaching // *Waste management (New York, N.Y.)*. 2019. V. 95. P. 549–559. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.06.044.

109. Konstantinos Hatzilyberis, Theopisti Lymperopoulou, Lamprini-Areti Tsakanika, Klaus-Michael Ochsenschühn, Paraskevas Georgiou, Nikolaos Deteraios, Fotios Tsopelas, Maria Ochsenschühn-Petropoulou. Process Design Aspects for Scandium-Selective Leaching of Bauxite Residue with Sulfuric Acid // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 79-84. DOI: 10.3390/min8030079.

110. Chenna Rao Borra, Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals from Bauxite Residue (Red Mud): A Review // *J. Sustain. Metall.* 2016. V. 2. P. 365–386. DOI : 10.1007/s40831-016-0068-2.

111. Remya P. Narayanan, Nikolaos K. Kazantzis, Marion H. Emmert. Process for Scandium Recovery from Jamaican Bauxite Residue: A Probabilistic Economic Assessment // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 9. P. 578–586. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.10.378.

112. Joris Roosen, Sjoen Van Roosendaal, Chenna Rao Borra, Tom Van Gerven, Steven Mullens, Koen Binnemans. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan-silica hybrid materials // *Green Chem.*, 2016. V. 18. P. 2005-2013. DOI: 10.1039/C5GC02225H.

1016/j.matpr.2018.10.378.

113. Dženita Avdibegović, Mercedes Regadío, Koen Binnemans. Efficient separation of rare earths recovered by a supported ionic liquid from bauxite residue leachate // *RSC Adv.*, 2018. V. 8. P. 11886–11893. DOI: 10.1039/c7ra13402a.

114. Kalashnikov A. O., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Mikhailova J. A., Goryainov P. M., Ivanuk G. Y., Konopleva N. G., Sokharev V. A. Scandium of the Kovdor bandedeyleyite–apatite–magnetite deposit (Murmansk Region, Russia): Mineralogy, spatial distribution, and potential resource // *Ore Geology Reviews*. 2016. V. 72. P. 532–537. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.08.017.

115. Yuhua Li, Qinggang Li, Guiqing Zhang, Li Zeng, Zuoying Cao, Wenjuan Guan, Liupei Wang. Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 178. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.01.019.
116. Yiğit Altinsel, Yavuz Topkaya, Şerif Kaya, and Bülent Şentürk. Extraction of Scandium from Lateritic Nickel-Cobalt Ore Leach Solution by Ion Exchange: A Special Study and Literature Review on Previous Works // *The Minerals, Metals and Materials Society*. 2018. O. Martin (ed.), *Light Metals 2018*, The Minerals, Metals and Materials Series. P.1545–1553. DOI https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_201.
117. Chassé M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Calas G. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit // *Geochim. Persp. Lett.* 2017. V. 3. P. 105–114. | DOI: 10.7185/geochemlet.1711.
118. Teitler Y., Cathelineau M., Ulrich M., Ambrosi J. P., Muñoz M., Sevin B.. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites // *Journal of Geochemical Exploration*. 2018. V. 196. P. 131–155. DOI : 10.1016/j.gexplo.2018.10.009.
119. Yigit Altinsel, Emre Altun, Yavuz A., Topkay A., Atalay M.U., Bulent Senturk. Enrichment of Scandium content in serpentite by attrition scrubbing method // 2nd European Rare Resources Conferences. 2017. P. 101–104.
120. Cánovas Carlos Ruiz, Macías Francisco, Pérez López Rafael, Nieto José Miguel. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications // *The Science of the Total Environment*. 2018. V. 618. P. 847–857. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.220.
121. Cánovas C. R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 219. P. 225–235. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.104.
122. Purcell W., Potgieter H., Nete M., Mnculwane H.. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite // *Minerals Engineering*. 2018. V. 119. P. 57–66. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.01.031.

123. Qingqing Huang, De niz Talan, J acobo Henao R estrepo, Oscar Jaime R estrepo Baena, V ladislav K ecojevic, A aron N oble. C haracterization st udy of r rare e arths, yttrium, and scandium from various Colombian coal samples and non-coal lithologies // International Jo urnal of Coal Geology. 2019. V. 2 09. P. 14 –26. DOI: 10.1016/j.coal.2019.04.008.
124. Буньков Г.М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2019. 162 с.
125. Krystyna Pyrzyńska, Krzysztof Kilian, Mateusz Pęgier. Separation and purification of scandium: From industry to medicine // Separation & Purification Reviews. 2018. V. 48. P. 65–77. DOI: 10.1080/15422119.2018.1430589.
126. Deepika Lakshmi Ramasamy, Slawomir Porada, Mika Sillanpää. Marine algae: A promising resource for the selective recovery of scandium and rare earth elements from aqueous systems // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 371. P. 759–768. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.106.
127. C huanying L iu, L i C hen, J i C hen, D an Z ou, Y uefeng D eng, D eqian L i. Application of P 507 a nd iso octanol e xtraction system in r ecovery of s candium from simulated red mud leach solution // Journal of Rare Earths. 2019. V. 37. P. 1002-1008. DOI: 10.1016/j.jre.2018.12.004.
128. Qing Ye, Guanghui Li; Bona Deng; Jun Luo; Mingjun Rao; Zhiwei Peng; Yuanbo Zhang; Tao Jiang. Solvent e xtraction behavior of metal ions and selective separation Sc^{3+} in phosphoric acid medium using P204 // Separation and Purification Technology. 2019. V. 209. P. 175–181. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.033.
129. Zhu Xi aobo, L i W ang, T ang S en, Zeng Majian, B ai P engyuan, C hen L unjian. Selective recovery of vanadium and scandium by ion e xchange with D201 and solvent extraction using P 507 f rom h ydrochloric a cid leaching solution of r ed m ud // Chemosphere. 2017. V. 175. P. 365–372. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.083.
130. Zlobina E., Ismailova A., Tassibekov K. Extractive Separation of Scandium from Rare E arth E lements. MATEC Web of C onferences. 2017. Vol. 96 . Ar ticle Num ber. 00001. DOI <https://doi.org/10.1051/matecconf/20179600001>.

131. Yuehua Chen, Huiyong Wang, Yuanchao Pei, Jianji Wang. Selective separation of scandium (III) from rare earth metals by carbonyl-functionalized ionic liquids // Separation and Purification Technology. 2017. V. 17. P. 261–268. DOI : 10.1016/j.seppur.2017.01.058.
132. Onghena B., Binnemans K. Recovery of scandium(III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 1887–1898.
133. Sun X., Wu D., Chen J., Li D. Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925 // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 82. P. 267–272.
134. Das S., Behera S.S., Murmu B.M., Mohapatra R.K., Mandal D., Samantray R., Parhi P.K., Senanayake G. Extraction of scandium(III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study // Separation and Purification Technology. 2018. V. 202. P. 248–258.
135. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA // Sep. Purif. Technol. 2013. V. 108. P. 96–102.
136. Fujinaga K., Yoshimori M., Nakajima Y., Oshima S., Watanabe Y., Stevens G.W., Komatsu Y. Separation of Sc(III) from ZrO(II) by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8 // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. P. 33–36.
137. Baba Y., Fukami A., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with a macrocyclic-type extractant containing alkylamide and glycine moieties // RSC Adv. 4. 2014. P. 50726–50730.
138. Zhao Z., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Selective extraction of scandium from transition metals by synergistic extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide // Solvent Ext. Res. Dev. 2016. V. 23. P. 137–143.
139. Le W., Kuang S, Zhang Z, et al. Selective extraction and recovery of scandium from sulfate medium by Cextrant 230 // Hydrometallurgy. 2018. V. 178, P. 54–59.
140. Nguyen N.V., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium

from aqueous solutions // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 165. P. 51–56. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.11.016.

141. Guotao Zhou, Qinggang Li, Pan Sun, Wenjuan Guan, Guiqing Zhang, Zuoying Cao, Li Zeng. Removal of impurities from scandium chloride solution using 732-type resin // *Journal of Rare Earths*. 2017. V. 36. P. 311–316. DOI: 10.1016/j.jre.2017.09.009.

142. Alba Lozano, Carlos Ayora, Alejandro Fernández-Martínez. Sorption of rare earth elements onto basaluminite: The role of sulfate and pH // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2019. V. 258. P. 50–62. DOI: 10.1016/j.gca.2019.05.016.

143. Wenzhong Zhang, Risto Koivula, Risto Harjula. Ion Exchange Behaviour of Scandium(III) on Crystalline Layered A-Titanium Phosphates: Effect of Sodium Nitrate Addition // 2nd European Rare Resources Conferences. 2017. P. 140–141.

144. Dženita Avdibegović, Mercedes Regadío, Koen Binnemans. Recovery of scandium(III) from diluted aqueous solutions by a supported ionic liquid phase (SILP) // *RSC Adv.*, 2017. V. 7. P. 49664–49674. DOI: 10.1039/c7ra07957e.

145. Turanov A. N., Kalandashev V. K., Sukhinina N. S., Masalov V. M., Emelchenko G.A. Adsorption of lanthanides and scandium ions by silica sol-gel material doped with novel bifunctional ionic liquid, triethylmethylammonium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-onate // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. P. 3788–3796. DOI: 10.1016/j.jece.2016.08.024.

146. Qing Yu, Shunyan Ning, Wei Zhang, Xinpeng Wang, Yuezhou Wei. Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO₂-P adsorbent // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 181. P. 74–81. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.025.

147. Wei Zhang, Shuqi Yu, Shichang Zhang, Jie Zhou, Shunyan Ning, Xinpeng Wang, Yuezhou Wei. Separation of scandium from the other rare earth elements with a novel macro-porous silica-polymer based adsorbent HDEHP/SiO₂-P // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 185. P. 117–124. DOI:10.1016/j.hydromet.2019.01.012.

148. Iannicelli-Zubiani E. M., Stampino P. G., Cristiani C., Dotelli G. Enhanced lanthanum adsorption by a mine modified activated carbon // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 341. P. 75–82. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.154.

149. Пьяе Пьо Аунг. Сорбция скандия из сернокислых растворов экстрагентосодержащими материалами: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2019. 135 с.
150. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. химич. журнал. 2017. т. LXI, № 4. С. 54-65.
151. Deepika Lakshmi Ramasamy, Slawomir Porada, Mika Sillanpää. Marine algae: A promising resource for the selective recovery of scandium and rare earth elements from aqueous systems // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 371. P. 759–768. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.106.
152. Krzysztof Kilian, Krystyna Pyrzyńska, Mateusz Pęgiel. Comparative study of Sc(III) sorption onto carbon-based materials // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2017. V. 35. P. 450–459. DOI: 10.1080/07366299.2017.1354580.
153. Zhang B. T., Z heng X ., L i H .F., L in J. M. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review // Anal. Chem. Acta 2013. V. 784. P. 1–17. DOI: 10.1016/j.aca.2013.03.054.
154. Jerez J., Isaguirre A. C., Bazan C., Martinez L. D., Cerutti S. Determination of scandium in acidic mine drainage by ICP OES with flow injection on-line preconcentration using oxidized multiwalled carbon nanotubes // Talanta. 2014 V. 124. P. 89–94. DOI:10.1016/j.talanta.2014.02.028.
155. Раков Э.Г. Графен и оксиды графена. М.: Издательство «Тривант», 2018. 136 с.
156. Smith S.C., Rodrigues D.F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications // Carbon 2015. V. 91. P. 122–143. DOI: [10.1016/j.carbon.2015.04.043](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.043).
157. Mateusz Pęgiel, Krzysztof Kilian, Krystyna Pyrzyńska. Enrichment of scandium by carbon nanotubes in the presence of calcium matrix // Microchemical Journal. 2019. V. 137. P. 371–375. DOI: 10.1016/j.microc.2017.11.012.

158. Sun Xiaoli, Luo Huimin, Shannon M, Mahurin, Liu Rui, Hou Xisen, Dai Sheng. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells // *J. rare earths*. 2016. V. 34. N. 1. P. 77.
159. Deepika Lakshmi Ramasamy, Ville Puhakka, Bhairavi Doshi, Sidra Iftakhar, Mika Sillanpää. Fabrication of carbon nanotubes reinforced silica composites with improved rare earth elements adsorption performance // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 365. P. 291–304. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.057.
160. Ramasamy D.L., Puhakka V., Repo E., Hammouda S.B., Sillanpää M. Two-stage selective recovery process of scandium from the group of rare earth elements in aqueous systems using activated carbon and silica composites: Dual applications by tailoring the ligand grafting approach // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 341. P. 351–360. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.024.
161. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 191–195.
162. Патент Казахстана KZ (A) № 20216. Ефремов С.А., Наурызбаев М.К., Нечупиронко С.В., Соколов А.Ю. Способ получения активного угля. Оpubл. 17.11.2008. Бюл. № 3.
163. Полезная модель KZ U № 1459. [Нечипуренко С.В.](#), [Акбаев Т.А.](#), [Наурызбаев М.К.](#), [Ким С.П.](#), [Ефремов С.А.](#), [Коршенко В.С.](#) [Способ получения активированного угля](#). МПК: [C01B 31/16](#), [C01B 31/08](#). Оpubл. [16.05.2016](#). Бюл. 5.
164. Каталог активных углей фирмы Ningxia Hui Autonomus Region Imp. and Exp. Corp., 1999.
165. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974. 318 с.
166. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Издательство Академии горных наук, 1998. 446 с.
167. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2014. 160 с.

168. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption from soluble substances // *Kung Sven Vetén Hand.* 1898. Vol. 24:1. Pp. 39–45.
169. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // *J. of Hazardous Materials.* 2006. V. B136. P. 681–689.
170. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
171. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.
172. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М., Metallurgizdat, 1950. 518 с.
173. Соловьев А. А., Мешков Е. Ю., Бобыренко Н. А., Парыгин И. А. Определение возможности сорбционного концентрирования скандия и редкоземельных металлов из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана // *Цветные металлы.* 2018. № 7. С. 6–12.
174. Смирнов А.Л., Титова С.М., Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Попонин Н.А., Свирский И.А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т. 16. № 4. С. 439–445.
175. Соколова Ю.В., Пироженов К.Ю. Сорбция скандия из серноокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. № 4. С. 563–570.
176. Tran H .N., You S .-J., Hosseini-Bandegharai A ., Chao H .-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review // *Water Research.* 2017. Vol. 120. P. 88–116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
177. Трошкина И.Д., Кхайнг Зо Наинг, Ушанова О.Н. и др. Извлечение рения из серноокислых растворов активными углями // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79, № 9. С. 1435–1438.
178. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization // *Advanced Materials & Technologies.* 2018. No. 2. Pp. 18–41.

179. Литвинова Т.Е., Черемисина О.В. Разделение и извлечение лантаноидов из низкоконцентрированного сырья с применением экстракционных методов // Записки Горного института. 2014. Т. 210. С. 78–85.
180. Бураков А.Е., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Буракова И.В., Туголуков Е.Н. 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.
181. Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. Chirality-selective Raman scattering of the D mode in carbon nanotubes // Physical Review B. 2001. V. 64. P. 121407.
182. Thomsen C., Reich S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite // Physical Review Letters. 2000. V. 85. Pp. 5214–5217.
183. Qiu H., Lu LV., Pan B., Zhang W., Zhang Q. Critical review in adsorption kinetic models // J. Zhejiang Univ. Sci. A. 2009. V. 10, No. 5. Pp. 716–724.
184. Ghaedi M., Haghdoost S., Kokhdan S.N., Mihandoost A., Sahraie R., Daneshfar A. Comparison of activated carbon, multiwalled carbon nanotubes, and cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Safranine O. // Spectrosc. Lett. 2012. V. 45, No. 5. P. 500510.
185. Gautam R.K., Chattopadhyaya, M.C. Nanomaterials for Wastewater Remediation. Oxford, Elsevier, 2016. 347 p.
186. Ho Y.-S., Ng J.C.Y., McKay G.M. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separation Purification Methods. 2000. V. 29, No. 2. Pp. 189–232.
187. Бабкин А.В., Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Буракова И.В. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водных растворов оксидом графена // Вестник ТГТУ. 2018. Т. 24, № 1. С. 79–86.
188. Ryabchenko E.V., Yanovskaya E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Y. Complexation of transition metals with 8-hydroxyquinoline chemically immobilized on the surface of a silica gel-polyaniline composite // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58(3). P. 361–366.

189. Ghorbani M., Eisazadeh H., Ghoreyshi A.A. Removal of Zinc Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Nanocomposite Coated on Rice Husk // Iranica Journal of Energy & Environment. 2012. V. 3(1). Pp. 66–71.
190. Kanwal F., Rahman R., Mahmud T., Anwar J., Ilyas R. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and saw dust // Journal of the Chilean Chemical Society. 2012. V. 57(1). Pp. 1058–1063.
191. Dada A. O., Olayekan A. P., Olatunya A. M., Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk IOSR // Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 3. Pp. 38–45.