

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алехина Марина Борисовна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

кандидат химических наук
Гиганов Владимир Георгиевич, советник заместителя генерального директора по науке Акционерного общества «Научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов» (АО «Гипроцветмет»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Защита состоится «08» октября 2020 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

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

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.05.03, доктор технических наук, доцент

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 серноокислотного выщелачивания. Для переработки продуктивных или оборотных серноокислых растворов с микросодержанием ценных элементов целесообразно использовать сорбционный метод. Однако производство наиболее селективных по скандию и дорогостоящих фосфорсодержащих амфолитов и аминокислотсодержащих 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 серноокислых растворов, актуально.

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

В работе решались следующие задачи:

- изучение сорбции рения и скандия из серноокислых растворов активированными углями ДАС, ВСК и ПФТ 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 сернокисло-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 значимость работы

- 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 сернокислых и слабокислых сульфатно-хлоридных растворов.
2. Сорбционные характеристики активированного угля, модифицированного углеродными нанотрубками, при извлечении рения и скандия из сернокислых и слабокислых сульфатно-хлоридных растворов.
3. Сорбционные характеристики нанокompозита полианилин/углеродные нанотрубки при извлечении рения и скандия из сернокислых и слабокислых 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 16 статей, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **литературном обзоре (глава 1)** представлен анализ литературных данных, отражающих современное состояние работ по извлечению рения и скандия углеродными сорбентами различного типа – активированными углями, модифицированными сорбентами, нанокompозитами. Анализ данных показал, что информация по извлечению рения и скандия углеродными сорбентами применительно к комплексной переработке растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд ограничена, при этом упомянутые для этих целей иониты в настоящее время в России не выпускаются.

В **методической части (глава 2)** дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов и исследований. Анализ рения и скандия в растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-3М (Россия). Для определения концентрации элементов в технологических растворах методом ICP-MS применяли масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific (США). Для определения концентрации кислоты в растворах использовали потенциометр «Иономер универсальный ЭВ-74» со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и вспомогательным (ЭВЛ-1М3.1) электродами или рН-метр «SevenEasy pH» (компания «Mettler To ledо»). Поверхность и структуру нанокompозитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Neon 40 (Carl Zeiss, Йена, Германия). Спектры комбинационного рассеяния образцов композитов получены с помощью рамановского спектрометра DXRTM Raman microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Waltham, MA, USA). Для определения термостабильности материалов использовали синхронный термоанализатор STA 449 F3 Jupiter instrument (NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Selb, Germany). При изучении динамических характеристик материалов отбор проб осуществляли с помощью универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США). Приведены методики экспериментов для изучения физико-химических и сорбционных характеристик ионитов в статических и динамических условиях.

Характеристики используемых сорбционных материалов. Активированные угли ПФТ, ВСК и ДАС получены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (Россия) из различного сырья, основные свойства этих материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства активированных углей, использованных в работе

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 по йоду, мг/г	1150	1100	600

В работе также использовали активированный уголь (условно обозначенный «Ш»), полученный из каменных углей Шубаркольского месторождения (Казахстан).

Наноуглеродные материалы и композиты изготовлены в Тамбовском государственном техническом университете (ТГТУ) (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики наноуглеродных материалов

Материал	Состав и характеристики	Получение
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 (NWC, AQUACARB 207C, Chemviron Carbon, UK). Модифицирование с помощью углеродных нанотрубок (УНТ)
Нанокompозит полианилин/углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ)	Содержание полианилина – 10–90 % мас.	Окислительная полимеризация анилина на поверхности углеродных нанотрубок

Для сравнения свойств нанокompозитов использовали мезопористый углерод (МПМ) (ТГТУ) с удельной поверхностью по БЭТ– 2600–4000 м²/г.

В главе 3 представлены сорбционные характеристики активированных углей при извлечении рения и скандия как из разбавленных растворов, содержащих хлорид- и сульфат-ионы, так и из растворов, не содержащих указанных анионов. Выбор этих ионов обусловлен широким их распространением в продуктивных и оборотных растворах ПВ полиметалльных руд.

В предварительных экспериментах по сорбции рения активированными углями ВСК, ДАС, ПФТ и Ш из раствора: $[Re] - 20$ мг/л, $[SO_4]^{2-} - 10$ г/л, $[Cl]^- - 1$ г/л, pH 2 показано, что наибольшие коэффициенты распределения рения наблюдаются при использовании углей ДАС и ПФТ. Изотерма сорбции рения углем ДАС имеет выпуклую форму, остальными углями (как для рения, так и скандия) – линейную.

Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы изотермы адсорбции рения углем ДАС, составила $(2,31 \pm 0,164)$ л/моль, максимальная емкость по рению 0,522 ммоль/г. Линейные изотермы описываются уравнением Генри с константами: при сорбции рения углями ПФТ и ВСК – 2500 и 317 мл/г, скандия углями ДАС, ПФТ и ВСК – 133, 41 и 46 мл/г.

Кинетику сорбции рения и скандия углями изучали методом ограниченного объема раствора. Рассчитанные по уравнениям кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, а также модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса константы скоростей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Константы скорости сорбции Re и Sc углями ДАС, ПФТ и ВСК

Элемент	Уголь	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии	
		$k_1,$	R^2	$k_2,$	R^2	$\beta,$	R^2	K_p	R^2
		1/мин		$\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$		$\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$		мг/г	
Re	ДАС	0,018	0,998	122	0,988	0,011	0,986	1,52	0,976
	ПФТ	0,023	0,932	21,3	0,999	0,01	0,964	1,5	0,847
	ВСК	0,024	0,844	24,4	0,977	0,014	0,929	1,15	0,809
Sc	ДАС	0,003	0,793	0,511	0,793	120	0,753	0,37	0,939
	ПФТ	0,002	0,958	3,47	0,999	47,61	0,881	0,2	0,971
	ВСК	0,027	0,429	1,204	0,999	33,67	0,885	0,15	0,979

Кинетические данные адекватно описываются уравнением модели псевдвторого порядка. Значение кажущейся энергии активации при сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК (18,0, 8,75 и 1,52 кДж/моль) в диапазоне температур 293-333 К свидетельствует о протекании сорбции в диффузионной области. С учетом времени полусорбции были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в углях. Их порядок – 10^{-11} м²/с подтверждает в диффузионный характер сорбции.

Исследование сорбции рения углями при совместном присутствии рения, скандия или железа показало, что влияние этих примесей на сорбцию рения незначительно (таблица 4).

Таблица 4. Влияние Sc(III) и Fe(III) на емкость углей по рениюСостав: [Re] – 20 мг/л, [SO₄]²⁻ – 10 г/л; [Cl]⁻ – 1 г/л, pH 2, [Sc] – 20 мг/л, [Fe] – 1 г/л

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

Для десорбции рения и скандия с углей в качестве элюента использовали растворы карбоната натрия (таблица 5).

Таблица 5. Десорбция Re и Sc из углей раствором карбоната натрия 10 %)

Уголь	Рений				Скандий	
	22 °С		70 °С		Емкость после десорбции, мг/г	Степень десорбции, %
	Емкость после десорбции, мг/г	Степень десорбции, %	Емкость после десорбции, мг/г	Степень десорбции, %		
ПФТ	9,0	8,2	7,4	24,5	3,7	68,0
ДАС	7,9	11,6	5,2	42,1	2,7	84,0
ВСК	5,6	18,0	2,2	67,8	3,7	61,0

Степень десорбции рения с углей увеличивается при повышении температуры (таблица 5), для достижения полноты его десорбции необходимо значительное ее увеличение (до 90 °С).

Лучшими сорбционно-десорбционными характеристиками при извлечении рения и скандия обладает уголь ДАС, имеющий наибольшую насыпную плотность.

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.

В главе 4 изучена сорбция рения и скандия углеродными нанокompозитами.

Активированный уголь, модифицированный углеродными нанотрубками, NWZ-Z

Морфологию поверхности наномодифицированного АУ, изображение которого отражает рисунок 1, изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что диаметр УНТ составляет 15–25 нм, материал не содержит неструктурированного углерода, имеются частицы катализатора диаметром 10–20 нм. Наномодифицирование повлияло на степень упорядоченности углеродной структуры. Оба спектра (рисунок 2а и 2б) содержат выраженные пики G и D, однако их

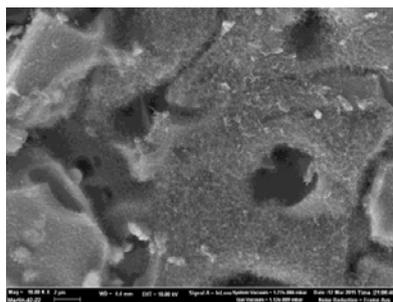
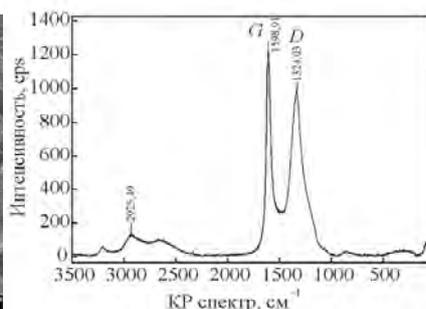
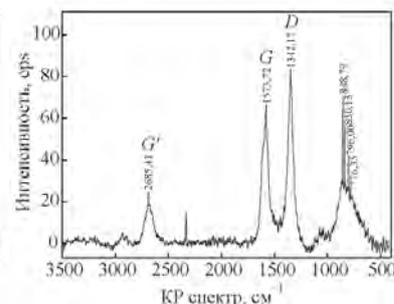


Рисунок 1. Изображение нанокompозита NWC-Z



а



б

Рисунок 2. КР-спектры: а – NWC, б – NWC-Z

интенсивность различна. В результате синтеза УНТ произошло некоторое разупорядочивание углеродной структуры. Наличие полосы G' также говорит о дефектности кристаллической структуры углерода, в исходном угле NWC она отсутствует. Термогравиметрические и дифференциально-сканирующие кривые наномодифицированного угля NWC-Z показывают, что для обоих типов углей наблюдается схожий характер деструкции. Изменения массы исходного угля начинаются в диапазоне $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Модифицированный уголь имеет те же характеристики термостабильности, но без выраженного выхода влаги на начальном этапе температурного нагрева.

Изотермы сорбции скандия и рения углем NWC-Z линейны и описываются уравнением Генри с константами 180 и 163 мл/г, соответственно.

В условиях ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые адсорбции Sc(III) и Ce(III), который сопутствует скандию в растворах ПВ. Обработка данных с получением констант скорости, показала, что скорость поглощения для ионов Ce выше, чем для Sc (0,00156 и 0,00339) (таблица 6).

Таблица 6. Кинетические параметры сорбции Sc и Ce на нанокompозите NWC-Z

Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок		Внутричастичная диффузия	
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

Однако, согласно данным внутренней диффузии скорость сорбции Sc немного выше, чем для Ce (0,845 и 0,791), что можно объяснить меньшим радиусом ионов Sc.

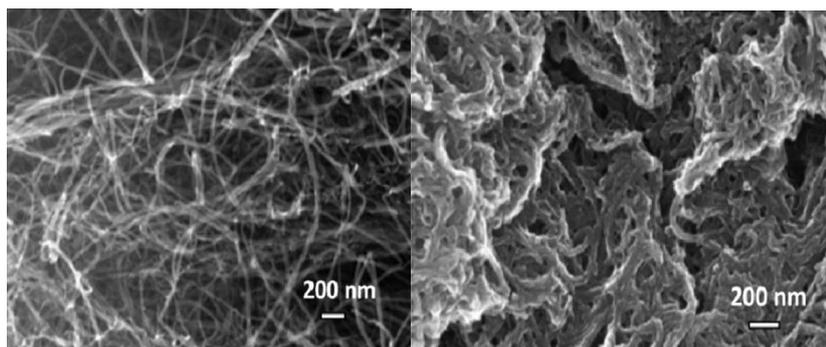
Время установления равновесия сорбции рения, скандия и церия углем NWC-Z составляет около 120 мин.

Десорбцию проводили раствором карбоната натрия (10 %): за два контакта степень элюирования рения составила 58,8 %, скандия – 60 %.

Сорбция перренат-иона и ионов скандия на модифицированном 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.

Углеродные наноконпозиты

Предварительными исследованиями было показано, что сорбция рения и скандия наноконпозитами ПГХ (оксид графена/ полигидрохинон) и ПАК (полиаминокумулен/УНТ) незначительна. Лучшими характеристиками обладает наноконпозит ПАНИ/УНТ. Полианилин – полимер, содержащий фенилендиамин и группы иминохиноидов (имеются в составе amino- и иминогруппы). Сравнение изображений УНТ и конпозита на его основе (рисунок 3) показывает, что конпозит приобрел более плотную структуру за счет полимерного покрытия поверхности УНТ.



а

б

Рисунок 3. Изображения структуры слоя (а) УНТ «Таунит-М» и (б) поверхности ПАНИ/УНТ

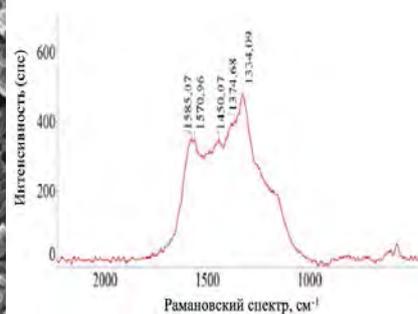


Рисунок 4. Рамановский спектр (ПАНИ/УНТ)

На рамановском спектре конпозита ПАНИ/УНТ (рисунок 4) присутствуют пики, характерные для протонированной формы ПАНИ в виде соли эмеральдина: 1585 см^{-1} – пик G соответствует растягивающим колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ в графеновых слоях, 1570 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связей в фрагментах хинондиимина, 1450 см^{-1} – деформационные колебания $\text{C}=\text{N}$ связи в фрагментах (биполярных) хинондиимина, 1334 см^{-1} – пик D указывает на образование алмазоподобных связей sp^3 с появлением топологических дефектов в графеновых слоях и наличием аморфных частиц углерода.

Изотермы сорбции рения и скандия наноконпозитом ПАНИ/УНТ имеют линейный характер и описываются уравнением Генри с константами 3000 и 555 мл/г. Обработка изотермы сорбции скандия по уравнению Дубинина-Радужкевича позволила рассчитать константу Дубинина-Радужкевича ($1,68 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^2/\text{кДж}^2$) и

энергию сорбции (5,46 кДж/моль). Значение энергии свидетельствует о большом влиянии физической адсорбции при извлечении ионов скандия.

Кинетические данные по сорбции рения и скандия более адекватно описываются уравнением модели псевдоторого порядка (таблица 7).

Таблица 7. Константы скорости сорбции рения и скандия композитом ПАНИ/УНТ

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-0,5} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
Рений							
0,0017	0,715	0,124	0,999	2,87	0,859	0,0912	0,952
Рений (МПМ)							
0,0019	0,706	0,151	0,977	2,33	0,849	0,0686	0,944
Скандий							
0,0089	0,223	3,14	0,999	343,8	0,262	0,005	0,980

Полученные данные позволяют высказать предположение, что механизм сорбции рения и 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 групп композита. Линеаризованная прямая (модель внутренней диффузии) не проходит через начало координат; этот факт свидетельствует о протекании процесса во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области. Наличие корреляции данных с уравнением Еловича указывает на энергетическую неоднородность активных центров композита.

При десорбции рения и скандия раствором карбоната натрия с нанокompозита ПАНИ/УНТ степень элюирования составила не более 20 % за один контакт.

Наличие в нанокompозите ПАНИ/УНТ амино- 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 амино- 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.

В таблице 8 приведены данные для сравнения свойств изученных в работе сорбентов.

Таблица 8. 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
Нанокompозит 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

Степень десорбции рения и скандия с нанокompозита ПАНИ/УНТ мала – не превышает 20 % (таблица 8). В связи с этим для апробации на реальных растворах ПВ полиметалльных руд рекомендуются угли ДАС и NWC-Z.

В главе 5 приведены результаты апробации угля ДАС и нанокompозита NWC-Z для извлечения рения и скандия из продуктивных сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения (Курганская область).

Концентрация рения и скандия в растворах ПВ урановых руд Далматовского месторождения, определенная методом ICP-MS, составляла $4,95 \cdot 10^{-3}$ и 0,671 мг/л, железа – 1,45 г/л, алюминия – 1,29 г/л, кальция – 189 мг/л, серной кислоты – 4,5 г/л. Сорбцию рения и скандия проводили в статических условиях: соотношение фаз Т : Ж – 1 : 100 (г сорбента : мл раствора), время контакта – 3 сут., температура – комнатная.

Степень сорбции рения активированным углем ДАС составила 96,0 %, скандия не превысила 21,1 %, нанокompозитом NWC-Z – 96,2 % и 56,0 %, что согласуется с полученными в работе данными по сорбции этих элементов из модельных растворов.

Последовательность операций по извлечению рения и скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения представлена на рисунке 5. Раствор после сорбции рения и скандия из растворов выщелачивания углем ДАС направляют на сорбцию урана, при переработке оборотного раствора – на подземное выщелачивание, предварительно доукрепляя серной кислотой (рисунок 5а). Насыщенный рением и скандием уголь промывают подкисленной водой и вначале десорбируют скандий элюентом, содержащим карбонат натрия (10 %) , а затем рений этим же раствором при повышенной температуре (90-95 °C) с получением товарного элюата. С целью получения

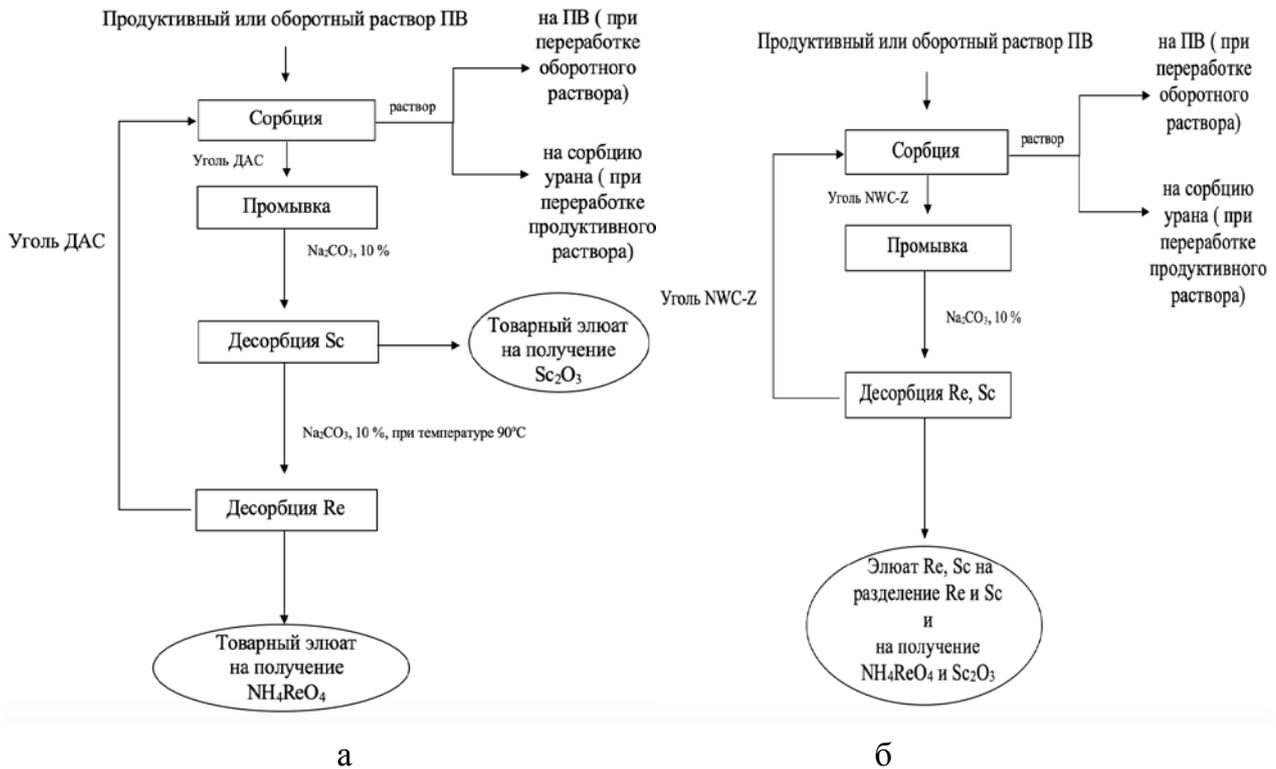


Рисунок 5. Последовательность технологических операций при извлечении рения и скандия активированным углем ДАС (а) и нанокompозитом NWC-Z из растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения

чернового концентрата с содержанием скандия не менее 2 % товарный элюат подвергают повторному сорбционному (например, с использованием импрегната-Д2ЭГФК или ТВЭКСа-Д2ЭГФК-ТБФ-ТОФО) или экстракционному концентрированию с последующим осаждением оксалата скандия и его прокаливанием до оксида. Товарный элюат, содержащий рений, 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 NH₄ReO₄ марки AP-1, который в дальнейшем может быть использован для получения порошка металлического рения.

Элюирование активированного угля, модифицированного нанотрубками, раствором карбоната натрия, позволяет получить элюат, в котором одновременно содержатся рений и скандий (рисунок 5б). 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. Изотерма сорбции перренат-иона углем ДАС из сернокисло-хлоридных 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 линейны и описываются уравнением Генри с константами – 133, 41 и 46 мл/г.

2. Обработка кинетических данных по сорбции рения и скандия углями ПФТ, ВСК и ДАС при температурах 20, 40 и 60 °С по уравнениям моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция рения описывается с помощью модели псевдвторого порядка; установлено, что сорбция скандия этими углями (при температуре 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 – (0,87–18,0) кДж/моль подтверждает диффузионный характер процесса.

2. Установлено, что степень десорбции рения с углем ВСК, ДАС и ПФТ 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 %, соответственно. Степень десорбции скандия с этих же углей составила 61,0, 84,0 и 68,0 %, соответственно.

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

4. 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. Установлено, что 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 мезопористого углерода.

5. 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 описывается с

помощью модели псевдоторого порядка, Еловича и внутренней диффузии. Процесс протекает во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области. На основании корреляции кинетических данных с уравнением Еловича установлена энергетическая неоднородность активных центров композита ПАНИ/УНТ.

6. Сравнение сорбционно-десорбционных характеристик по рению и скандию изученных в работе активированных углей ДАС, ВСК и ПФТ (Россия), Ш (Казахстан); активированного угля, модифицированного углеродными нанотрубками NWC-Z, а также углеродных нанокомпозитов ПАНИ/УНТ, ПГХ и ПАК показало, что при извлечении из сернокисло-хлоридных растворов лучшими свойствами обладают уголь ДАС и нанокомпозит NWC-Z.

7. 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., **Wei Moe Aung**, Imran Ali. Kinetics of the Adsorption of Scandium and Cerium Ions from Sulfuric Acid Solutions on a Nanomodified Activated Carbon // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 253. P. 277–283. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.063. (Web of Science, Scopus).
2. **Вей Мое Аунг**, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Сорбция скандия активированными углями из сернокисло-хлоридных растворов // *Известия Вузов. Цветная металлургия*. 2019. № 5. С. 49-55 (Scopus). [**Wai Moe Aung**, M.V.Marchenko, I.D. Troshkina. Sorption of Scandium from Sulfuric–Chloride Solutions by Activated Carbons // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019. Vol. 60. No. 6. Pp. 646–651. DOI: 10.3103/S1067821219060038.] (Web of Science, Scopus)
3. Буракова И.В., Трошкина И.Д., Бураков А.Е., Жукова О.А., **Вей Мое Аунг**, Нескоромная Е.А., Ткачев А.Г. Наномодифицированный активированный уголь для удаления ионов скандия и церия из сернокислых растворов // *Перспективные материалы*. 2019. № 9. С. 44-53. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-9-44-53 (Chemical Abstract).

4. **Wei Moe Aung**, Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V., Gutnik I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Scandium Adsorption from Sulfuric-Chloride Solutions by Nanocomposite PANI/CNTs // *Advanced Materials and Technologies*. 2019. No. 4(16). P. 58-65. DOI: 10.17277/amt.2019.04.pp.058-065 (Chemical Abstract).
5. Пьяе Пьо Аунг, **Вей Мое Аунг**, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция редкоземельных элементов из серноокислых растворов активными углями и модифицированными материалами на их основе // *Образование и наука для устойчивого развития. Научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов: материалы конференции: в 3 ч. Ч. 2. Ядерные технологии и устойчивое развитие. Зеленая химия для устойчивого развития*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 64–66.
6. Грехов А.П., Пьяе Пьо Аунг, **Вей Мое Аунг**, Трошкина И.Д. Извлечение рения из серноокислых растворов импрегнатами на основе активных углей, полученных из отходов растительного сырья // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. XXX, № 6 (175). С. 41–43.
7. Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А., **Вей Мое Аунг**, Трошкина И.Д. Сорбция церия и скандия из серноокислых растворов активными углями и модифицированными материалами на их основе // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. XXX, № 6 (175). С. 36–37.
8. **Вей Мое Аунг**, Марченко М.В., Веселова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция рения из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI, № 10 (191). С. 76–78.
9. **Вей Мое Аунг**. Кинетика адсорбции рения из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями на основе отходов реактопластов // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17-20 октября 2017 г. / *Сборник трудов*. М: ИМЕТ РАН, 2017. С. 404.
10. Kasimov A.T., **Wei M.A.**, Troshkina I.D. Rhenium recovery from sulfuric acid solutions by modified active coals // 9th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. Abstract Book. 05th –10th November, 2017. Cronulla, Australia. Sydney, 2017. P. 2–6.
11. **Вей Мое Аунг**, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Кинетика адсорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII, № 9 (205). С. 59–61.

12. Трошкина И.Д., **Вей Мое Аунг**, Марченко М.В., Жукова О.А. Адсорбция попутных редких элементов активированными углями при комплексной переработке полиметалльного сырья // Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». Материалы научно-практической конференции. Санкт-Петербург. 28 мая – 1 июня 2018 г. Санкт-Петербург: Изд. СПбГТИ (ТУ), 2018. С. 252-254.
13. I.D. Troshkina, W.M. Aung, M.V. Marchenko, O.A. Zhukova, Pyae Phyo Aung, V.M. Muchin. Rhenium adsorption from sulfuric acid solutions by active coals // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6 –Moscow – Russia. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018. P. 381.
14. Трошкина И.Д., **Вей Мое Аунг**, Пьяе Пьо Аунг, Пья Соне, Аунг Мьин Тху, Буракова И.В., Жукова О.А. Сорбция скандия из кислых растворов модифицированными углеродными материалами // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1 (211). С. 71–73.
15. **Вей Мое Аунг**, Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Адсорбция рения активированными углями различного происхождения // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000): Сб. тезисов. Пермь: Институт технической химии УРО РАН – филиал ПФИЦ Уро РАН. 2019. С. 181.
16. **Вей Мое Аунг**, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Адсорбция рения из серноокислоридных растворов активированными углями различного происхождения // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9 (219). С. 40–42.