

Научная статья
УДК 669.843
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА ПРИ СОРБЦИИ РЕНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД

Алиса Валерьевна Бардыш¹, Анна Юрьевна Малева², Ирина Дмитриевна Трошкина³

^{1–3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹bardysh0101@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0538-4376>

²21annam@inbox.ru

³troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Аннотация

В статических условиях изучена сорбция рения углеродным композитом из модельного сернокислого раствора. Предварительно оценено влияние нитрат-иона на сорбцию рения, что выявило снижение емкости углеродного композита при увеличении его концентрации. Обнаружено, что максимальное значение емкости углеродного композита наблюдается при сорбции из растворов кислотностью, соответствующей pH 3. Изотерма сорбции рения углеродным композитом описывается уравнением Генри с константой K, равной (3070 ± 50) см³/г. Методом ограниченного объема раствора при различных температурах получены интегральные кинетические кривые сорбции. Значение эффективного коэффициента диффузии рения в углеродном композите составило $1,16 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Данные подтверждают высокую точность модели псевдоторгового порядка в описании кинетики сорбционного извлечения рения углеродным композитом.

Ключевые слова:

рений, сорбция, фторполимер, углеродный композит, активированный уголь

Благодарности:

авторы выражают благодарность доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу за образцы углеродных материалов и ЦКП РХТУ за выполнение анализов, необходимых для определения свойств углеродного композита.

Для цитирования:

Бардыш А. В., Малева А. Ю., Трошкина И. Д. Характеристики фторполимерсодержащего композита при сорбции рения из азотнокислых сред // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 199–202. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038.

Original article

CHARACTERISTICS OF FLUOROPOLYMER-CONTAINING COMPOSITE DURING THE SORPTION OF RHENIUM FROM NITRIC ACID MEDIA

Alisa V. Bardysh¹, Anna Y. Maleva², Irina D. Troshkina³

^{1–3}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹bardysh0101@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0538-4376>

²21annam@inbox.ru

³troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Abstract

Sorption of rhenium by a carbon composite from a model sulfuric acid solution was studied under batch conditions. The influence of the nitrate-ion on rhenium sorption was preliminarily assessed, revealing a decrease in the capacity of the carbon composite with an increase in its concentration. It was found that the maximum capacity of the carbon composite is observed when sorbing from solutions with an acidity corresponding to a pH of 3. The sorption isotherm of rhenium by the carbon composite is described by Henry's equation with a constant K equal to (3070 ± 50) cm³/g. Using the limited volume method at various temperatures, integral kinetic curves of sorption were obtained. The effective diffusivity coefficient of rhenium in the carbon composite was found to be $1.16 \cdot 10^{-9}$ m²/s. The data confirm the high accuracy of the pseudo-second-order model in describing the kinetics of the sorption rhenium by the carbon composite.

Keywords:

rhenium, sorption, fluoropolymer, carbon composite, activated carbon

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to Doctor of Technical Sciences Viktor Mikhailovich Mukhin for samples of carbon materials and to the Collective Use Center of the Russian Chemical Technology University for performing the analyses necessary to determine the properties of the carbon composite.

For citation:

Bardysh A. V., Maleva A. Y., Troshkina I. D. Characteristics of fluoropolymer-containing composite during the sorption of rhenium from nitric acid media // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 199–202. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038.

Введение

Большая часть рения встречается вместе с молибденом в порфириновых медных месторождениях. Рений также связан с медными минералами в осадочных месторождениях в Армении, Казахстане, Польше, России и Узбекистане, где руда перерабатывается для извлечения меди, а отход переработки содержит рений и другие ценные элементы. Извлечение молибдена из промышленного промпродукта, содержащего в составе и рений, возможно с помощью азотнокислого выщелачивания.

По данным 2024 г. Чили лидирует по импорту металлического порошка рения в мире [1]. Россия обладает запасами рения, однако в настоящее время отсутствуют месторождения, из которых ведется добыча этого редкого элемента.

Извлечение рения из разбавленных растворов, как правило, производится с применением гидрометаллургической операции — сорбции [2]. Отсутствие сорбента на российском рынке, способного конкурировать по характеристикам и стоимости с зарубежными смолами, разработанными для сорбции рения, актуализирует исследования модификации активированных углей с целью улучшения их сорбционных свойств. Таким образом, изменение поверхности активированных углей за счет добавления модификатора позволяет им стать конкурентоспособными сорбционными материалами для извлечения рения по сравнению с существующими сорбентами на российском рынке.

Цель работы — определение сорбционных характеристик углеродного композита, содержащего фторполимер, применительно к извлечению рения из модельного азотнокислого раствора.

Результаты исследований

Для получения углеродных композитов использовали активированный уголь марки ВСК, который пропитывали раствором фторполимера [3].

Сорбцию рения углеродным композитом из его модельного раствора, содержащего $C(\text{Re})$ — 20 мг/дм³, изучали в статических условиях при соотношении фаз навески углеродного композита (г) к объему раствора (см³), равном 1:1000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании (120 об/мин) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 и их разделения декантированием концентрацию рения в растворе (C , мг/дм³) определяли фотометрическим методом [4]. Значение сорбционной емкости (Q_e , мг/г) углеродного композита определяли по формуле 1 (табл.):

$$Q_e = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ — концентрация рения в исходном растворе и в растворе после сорбции соответственно, мг/дм³; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, дм³; m — масса навески сорбента, г.

Коэффициент распределения рения в углеродном композите (K_d , см³/г), определенный как отношение сорбционной емкости к концентрации раствора после сорбции (формула 2), представлен в табл.:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_{\text{кон}}}. \quad (2)$$

Таблица

Сорбционные характеристики углеродного композита, содержащего фторполимер

Степень извлечения, %	Q_e , мг/г	K_d , см ³ /г
75,6	15,1	3070

Исследовано влияние кислотности растворов на сорбцию рения углеродным композитом на основе активированного угля марки ВСК. Значение pH корректировали раствором азотной кислоты. Зависимость сорбционной емкости Q_e от величины pH (рис. 1) показывает, что наибольшее значение емкости достигается при сорбции рения из растворов с кислотностью, соответствующей pH 3.

Произведена оценка влияния нитрат-иона на емкостные свойства углеродного композита при соотношении фаз углеродный композит (г) : раствор (см³), равном 1:500, концентрация по рению составляла $C(\text{Re})$ — 20,8 мг/дм³. Емкость углеродного композита по рению значительно уменьшается при увеличении концентрации нитрат-иона от 5 до 20 г/дм³ с 10,1 мг/г до 2,8 мг/г.

Методом постоянных навесок получена равновесная характеристика — изотерма. Навеску сорбента насыщали рением из азотнокислых растворов при соотношении фаз углеродный композит (г) : раствор (см³), равных 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000. На рис. 2 изображена изотерма сорбции рения углеродным композитом. В области низких концентраций рения она имеет линейный вид и описывается по уравнению Генри. Константа Генри равна 3070 ± 50 см³/г.

Кинетику сорбции рения углеродным композитом изучали методом ограниченного объема раствора, при этом содержание рения в модельном азотнокислом растворе составляло 20 мг/дм³ и pH 3 (рис. 3).

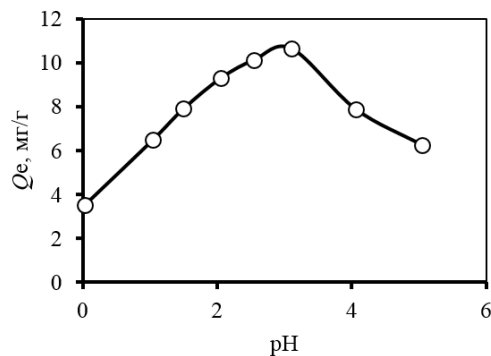


Рис. 1. Влияние значения pH на сорбционную емкость углеродного композита

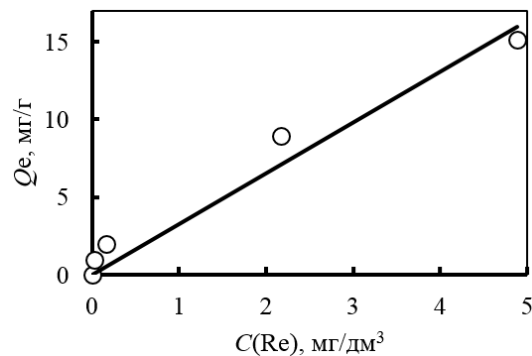


Рис. 2. Изотерма сорбции рения углеродным композитом из азотнокислого раствора (pH 3) в координатах уравнения Генри

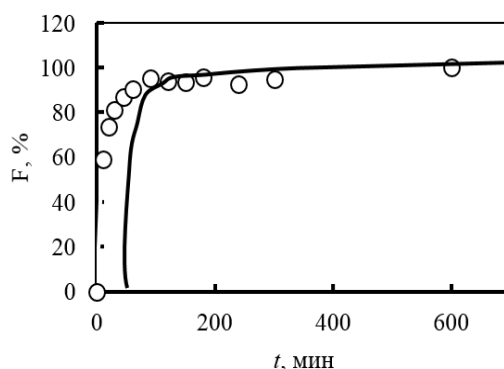


Рис. 3. Зависимость степени насыщения рением углеродного композита (F) от времени (t)

На основе данных интегральной кинетической кривой определено значение времени полупревращения ($\tau_{0,5}$), которое составило 480 сек.

Эффективный коэффициент диффузии рения в углеродном композите равен $1,16 \cdot 10^{-9}$ м²/с и рассчитан по формуле 3 [5]:

$$D = \frac{0,06R^2}{\tau_{0,5}}, \quad (3)$$

где D — эффективный коэффициент диффузии рения в углеродном композите, м²/с; R — радиус сорбента, м (его величина, рассчитанная по формуле 4, составляет 0,003045 м:

$$R = 0,435(R_{\max} + R_{\min}) [6], \quad (4)$$

где $R_{\max}$ и $R_{\min}$ — максимальный и минимальный радиусы зерна углеродного композита соответственно, мм.

Наибольшее значение коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$) наблюдается при описании кинетических данных сорбции рения углеродным композитом по модели псевдоторгового порядка с константой K_2 $1,55 \cdot 10^{-2}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Выводы

Исследована сорбция рения углеродным композитом, содержащим фторполимер, из разбавленного азотнокислого раствора. Наилучшие результаты сорбции рения достижимы при pH 3 и минимальном содержании нитрат-иона в системе. Равновесные данные в области низких концентраций рения описываются по уравнению Генри и имеют линейный вид. Константа Генри равна $3070 \pm 50 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные кинетические данные при сорбции рения углеродным композитом описаны псевдоторым порядком (K_2 $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) с высокой степенью значения коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$), свидетельствуют о некотором вкладе химической реакции анионного обмена в процесс.

Список источников

8. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey. 2025. 212 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.
9. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
10. Тарганов И. Е., Бардыш А. В., Трошкина И. Д. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Журн. прикладн. химии. 2022. Т. 95. Вып. 11–12. С. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081.
11. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
12. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.
13. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М.: Metallurgizdat, 1950.

References

8. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey. 2025. 212 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.
9. Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A. I. Rhenium Technology. Moscow: ООО Galleya-Print, 2015. 329 p.
10. Targanov I. E., Bardysh A. V., Troshkina I. D. Rhenium Sorption from Cobalt-Nickel Mother Solutions of Complex Processing of Rhenium-Containing Superalloy Waste // J. Applied Chemistry. 2022. Vol. 95. Issue. 11–12. Pp. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081.
11. Borisova L. V., Ermakov A. N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Khimiya, 1974
12. Kokotov Yu. A., Pasechnik V. A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1979.
13. Spravochnik po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh [Handbook of mineral processing]. Moscow: Metallurgizdat, 1950.

Информация об авторах

А. В. Бардыш — аспирант;

А. Ю. Малева — студент;

И. Д. Трошкина — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

A. V. Bardysh — Postgraduate Student;

A. Yu. Maleva — Graduate Student;

I. D. Troshkina — Dr. Sc. (Technical), Professor.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.