

УДК 669.849:544.723

## Сорбция рения композитом, содержащим нанотрубки

**А.Л. Гакиев, И.Д. Трошкина***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва  
adamgakiev@gmail.com, troshkina.i.d@muctr.ru*

*В статических условиях изучена сорбция рения(VII) из сернокислых растворов полученным в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева углеродным композитом, содержащим нанотрубки. Изучено влияние pH раствора на сорбцию рения, максимальное значение коэффициента его распределения наблюдается при сорбции из раствора с pH, равным 2. Изотерма сорбции рения имеет выпуклую форму и описывается уравнением Ленгмюра с константой K, равной  $0.216 \pm 0.005$  л/мг. Аппроксимация кинетических данных по сорбции рения композитом в соответствии с моделями псевдо-первого, псевдо-второго порядка, внутренней диффузии и Еловича показала, что наибольший коэффициент корреляции наблюдается при использовании моделей псевдо-второго порядка и внутренней диффузии. В результате обработки данных по модели внутренней диффузии выявлена лимитирующая стадия процесса – внешняя диффузия. Степень десорбции рения за три контакта составила 89%.*

**Ключевые слова:** рений, сорбция, композит, активированный уголь, углеродные нанотрубки, изотерма, константа скорости

---

## Rhenium sorption by a composite containing carbon nanotubes

**A.L. Gakiev, I.D. Troshkina***Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow  
adamgakiev@gmail.com, troshkina.i.d@muctr.ru*

*The sorption of rhenium (VII) from sulfuric acid has been studied under static conditions in solutions obtained at the Russian Chemical and Technological D.I. Mendeleev University, which contain carbon composites with nanotubes. The pH of the solutions affects the sorption process, with the maximum value of the distribution coefficient being observed during sorption from a solution with a pH of 2. The sorption isotherm for rhenium is convex and is described by the Langmuir equation, with a constant K value of  $0.216 \pm 0.005$  l/mg. Approximating the kinetic data on the sorption of rhenium by a composite using pseudo-first- and pseudo-second-order, internal diffusion, and Elovich models showed that the greatest correlations were observed when using the pseudo-second model and the internal diffusion model. As a result, the limiting stage of the process was revealed in the internal diffusion mode - external diffusion. The degree of rhenium desorption on three contacts was 89%.*

**Keywords:** rhenium, sorption, composition, activated carbon, carbon nanotubes, isotherm, rate constant.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Один из наименее распространенных элементов Периодической системы – рений, благодаря уникальным химическим и физическим свойствам (высокой жаропрочности, твердости, устойчивости к агрессивным химическим средам, каталитической активности), нашел широкое применение в авиакосмической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности.

Для извлечения рения используются экстракционные методы, а также сорбционные методы, основанные на применении сильно- и слабоосновных анионитов и более дешевых сорбентов – активированных углей (АУ) [1–6]. Последние обладают рядом недостатков: малой механической прочностью, низкой селективностью и др. Десорбция элементов может быть затруднена, например, для элюирования рения с активиро-

ванных углей требуется повышенная температура – 90 °С [1]. Кроме того, угли утрачивают активность в процессе эксплуатации со значительным снижением адсорбционной емкости после 4–6 циклов сорбции–десорбции [1].

Для улучшения характеристик активированных углей используют различные модификаторы, например углеродные нанотрубки [7–10].

Цель настоящей работы – изучение сорбционных характеристик активированных углей, модифицированных углеродными нанотрубками, при сорбции рения из сернокислых растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для извлечения рения применяли полученный в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева углеродный композит (ВСК-УНТ) на основе активированного угля ВСК (ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь), который был модифицирован углеродными нанотрубками марки «Таунит» (ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) [11]. Активированный уголь предварительно обрабатывали ими и высушивали при температуре 60 °С. Для сравнения был выбран композит на основе угля NWC из скорлупы кокосового ореха с углеродными нанотрубками, синтезированными непосредственно на его поверхности [12, 13].

Структуру углеродного композита исследовали с помощью метода СЭМ-сканирующей электронной микроскопии (JSM 6510LV, JEOL). Согласно СЭМ-изображениям (рис. 1), углеродный наномодифицированный композит покрыт длинными спутанными пучками углеродных нанотрубок.

Сорбцию рения изучали в статических условиях из сернокислых растворов при соотношении

навески сорбента (г) к объему раствора (мл) 1:500. Контакт фаз производили при интенсивном перемешивании (130 об/мин.) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 (Россия). После разделения фаз декантированием концентрацию рения в растворе (С, мг/л) определяли с помощью фотометрического метода анализа [14].

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) рассчитывали по балансовому соотношению:

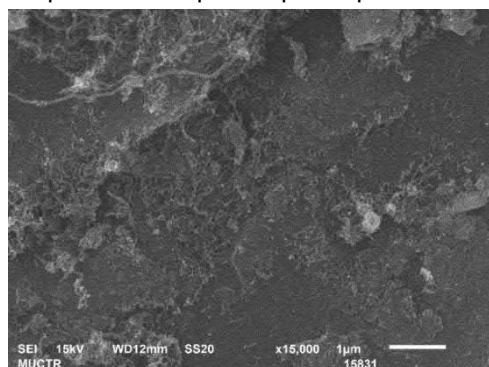
$$CE = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V_{р-ра} / g, \quad (1)$$

$C_{исх}$  – концентрация в исходном растворе, мг/л;  
 $C_{равн}$  – концентрация в растворе после сорбции, мг/л;  
 $V_{р-ра}$  – объем раствора, л; g – масса навески сорбента, г.

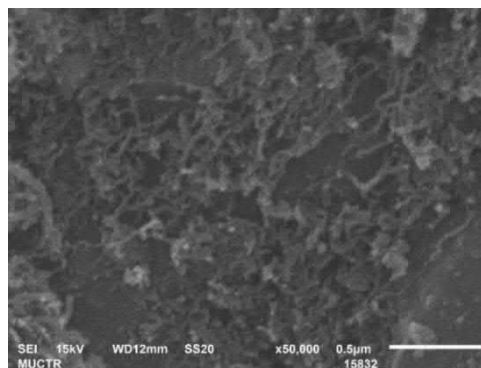
Коэффициент распределения элемента в сорбенте  $Kd$  (мл/г) рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости сорбента к равновесной концентрации элемента в растворе.

Для получения изотермы сорбции использовали метод переменных объемов. Навески наномодифицированного композита (0.1 г) насыщали рением из сернокислых растворов при соотношении фаз сорбент (г): раствор (мл) 1:500 ÷ 1:2500. Концентрация рения в исходном растворе составляла 20 мг/л, рН раствора – 2. Десорбцию проводили путем контактирования насыщенного рением сорбента с элюентом – аммиачным раствором (8%) при соотношении фаз 1 : 100 (г : мл), количество контактов десорбции равнялось 3.

Кинетику сорбции рения на модифицированном композите изучали методом ограниченного объема раствора при комнатной температуре. Соотношение навески сорбента (г) к объему раствора (мл) составляло 1 : 500. Время контакта варьировали от 10 до 240 мин.



а



б

Рис. 1. Поверхность модифицированного АУ, покрытого углеродными нанотрубками: 1а – увеличение 15000, 1б – увеличение 500

Для изучения устойчивости сорбента проводили пять циклов сорбции-промывки-десорбции. Один цикл включал: сорбцию рения из сернокислого раствора (рН 2) с исходной концентрацией 20 мг/л при соотношении сорбента к раствору 1 : 500 (г : мл), промывку насыщенного сорбента дистиллированной водой объемом 50 мл и десорбцию рения раствором аммиака (8%) при соотношении фаз 1 : 10 (г : мл). После промывки сорбента дистиллированной водой объемом 50 мл его снова подавали на сорбцию (2 цикл).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно было исследовано влияние кислотности раствора на сорбцию рения наномодифицированным углеродным сорбентом. Зависимость коэффициента распределения  $K_d$  рения от значения рН (рис. 2) имеет экстремальный характер – оптимальное значение рН для сорбции рения композитом равно 2.

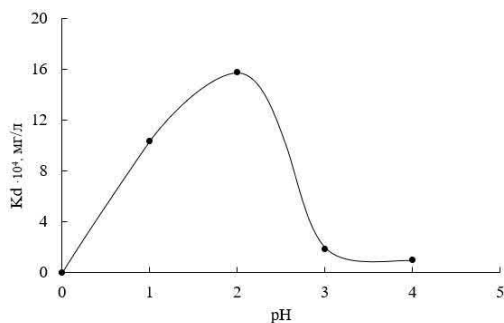


Рис. 2. Влияние значения рН на коэффициент распределения рения при сорбции нанокompозитом ВСК-УНТ

Дальнейшие исследования проводили при этой величине рН раствора.

К одной из основных равновесных характеристик сорбционного процесса относится изотерма сорбции.

Изотерма сорбции рения наномодифицированным углеродным сорбентом (рис. 3) имеет выпуклую форму и может быть описана уравнением Ленгмюра [15] в линеаризованной форме (2):

$$C/CE = C/CE_{\infty} + 1/(CE_{\infty} \cdot K), \quad (2)$$

где  $CE$  – сорбционная емкость, мг/г;  $CE_{\infty}$  – максимальная сорбционная емкость, мг/г;  $K$  – константа Ленгмюра, л/мг;  $C$  – равновесная концентрация металла в растворе после сорбции, мг/л

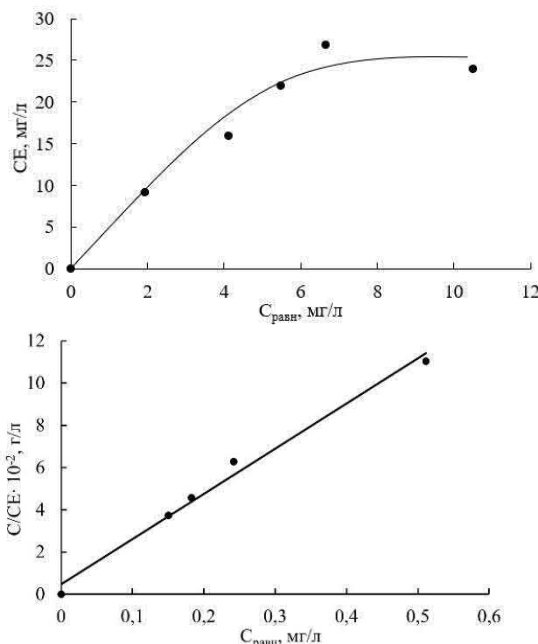


Рис. 3. Изотерма сорбции рения нанокompозитом ВСК-УНТ (а) и ее анаморфоза (б)

С учетом данных анаморфозы изотермы сорбции рения наномодифицированным композитом ( $R^2$  0.9878) (рис. 3б) рассчитана максимальная сорбционная емкость по рению –  $26.8 \pm 0.5$  мг/г и константа Ленгмюра –  $(0.216 \pm 0,005)$  л/мг.

Для определения времени установления равновесия сорбции рения углеродным композитом получена интегральная кинетическая кривая (рис. 4), ход которой показывает, что 200-220 мин. достаточно для осуществления процесса.

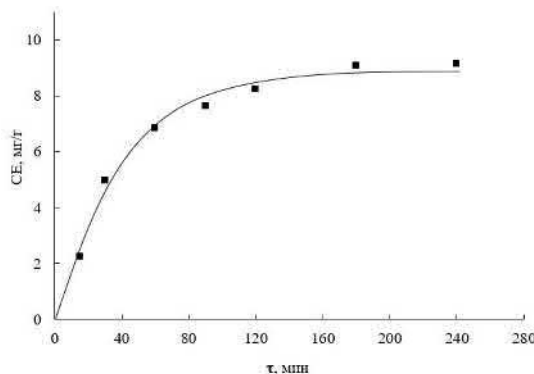


Рис. 4. Интегральная кинетическая кривая сорбции рения из сернокислых растворов углеродным композитом ВСК-УНТ

Данные по скорости сорбции (рис. 4) были обработаны по следующим кинетическим моделям:

1. Модель псевдо-первого порядка:

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

2. Модель псевдо-второго порядка:

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

3. Модель внутренней диффузии:

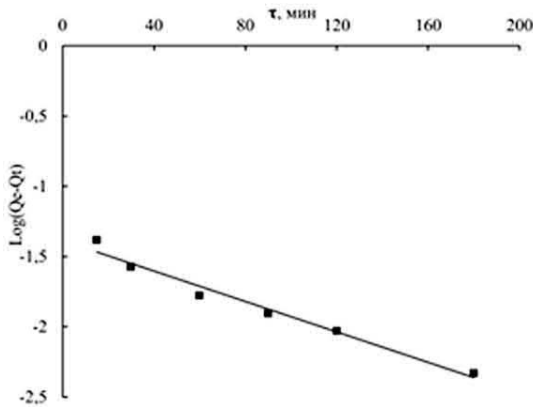
$$Q_t = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + C,$$

4. Модель Еловича:

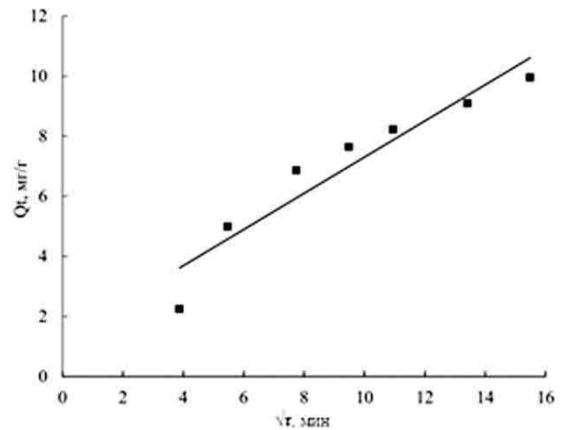
$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\tau),$$

где  $Q_e$  – равновесная сорбционная емкость, мг/г;  $Q_t$  – сорбционная емкость в момент времени  $t$ , мг/г;  $k_1$  ( $k_2$ ) – константа скорости псевдо-первого (псевдо-второго) порядка, мин<sup>-1</sup> ( $г \cdot мг^{-1} \cdot мин^{-1}$ );  $k_{id}$  – константа скорости внутренней диффузии,  $мг \cdot г^{-1} \cdot мин^{-0,5}$ ;  $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса,  $г \cdot мг^{-1} \cdot мин^{-1}$ ;  $\beta$  – константа скорости Еловича,  $г \cdot мг^{-1}$ .

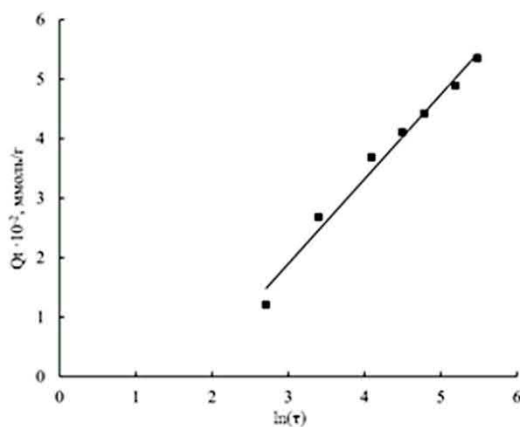
Аппроксимация кинетических данных по моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модели внутренней диффузии, а также модели Еловича (рис. 5) показала, что наибольший коэффициент корреляции (таблица 1.) наблюдается при использовании модели псевдо-второго порядка.



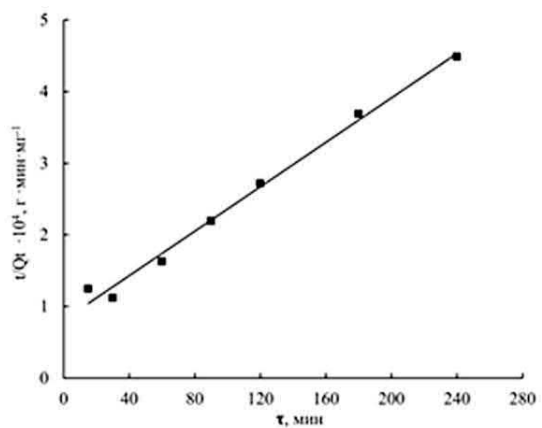
а



б



в



г

Рис. 5. Зависимость:  $\lg(Q_e - Q_t) = f(\tau)$  (а);  $\tau/Q_t = f(\tau)$  (б);  $Q_t = f(\ln \tau)$  (в);  $Q_t = f(\sqrt{\tau})$  (г) для сорбции рения наноккомпозитом ВСК-УНТ

Таблица 1.

Значения констант скорости сорбции рения модифицированным активированным углем

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	$R^2$	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	$R^2$
0.012	0.9751	0.065	0.9909	0.602	0.9066	0.702	0.9833

Обработка по модели псевдо-второго порядка ( $R^2$  0.9909) показывает, что процесс, который моделируется уравнением Ленгмюра для ограниченного объема, может быть приближенно описан уравнением псевдо-второго порядка, но возможность применения вышеупомянутого уравнения не связана с кинетическим механизмом [16, 17]. Из обработки кинетических данных по модели внутренней диффузии ( $R^2$  0.9066) (рис. 5г) видно, что прямая не выходит из начала координат, поэтому можно сделать вывод, что сорбция рения углеродным композитом протекает во внешнедиффузионной области [18].

Рассматривая механизм сорбции рения углеродным композитом, следует учитывать помимо физической сорбции микроколичеств рения эквивалентный анионный обмен перренат-иона на анионы, расположенные на поверхности угля, а также возможность восстановления его до триоксида рения [19].

Изучение десорбции рения с углеродного композита раствором аммиака показало, что в выбранных условиях при комнатной температуре степень десорбции достигает 89%, что не подтверждает протекание восстановительной сорбции рения.

Стабильность свойств наномодифицированного композита оценивали при проведении пяти циклов сорбции-десорбции. Емкость по рению уменьшилась на 3%, степень десорбции – на 5%. Емкость по рению композита на основе угля NWC, выбранного для сравнения, и степень десорбции уменьшились больше: в 3.0 и 2.6 раза соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе равновесных, кинетических и эксплуатационных характеристик сорбции рения(VII) углеродный композит ВСК-УНТ может быть использован для извлечения рения из серноокислых растворов. При этом наиболее высокие значения коэффициента распределения и сорбционной емкости по рению наблюдаются при сорбции из раствора с кислотностью, соответствующей pH 2.

Изотерма сорбции рения нанокompозитом ВСК-УНТ из серноокислых растворов (pH 2) выпуклой формы описывается уравнением Ленгмюра ( $R^2$  0.9878) с константой ( $0.216 \pm 0,005$ ) л/мг. Максимальная сорбционная емкость по рению составила 26.8 мг/г.

Кинетические данные по сорбции рения углеродным нанокompозитом описываются по моделям псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и внутренней диффузии. При этом результаты, полученные по модели внутренней диффузии, позволили выявить лимитирующую стадию процесса – внешнюю диффузию.

Тестирование устойчивости углеродного композита в циклических испытаниях показало, что по сравнению с композитом на основе угля NWC емкость композита ВСК-УНТ по рению снизилась за пять циклов меньше – в три раза, а степень десорбции – в 2.6 раза. Десорбция проходит при комнатной температуре, что в будущем позволит снизить экономические затраты при реализации технологической схемы извлечения рения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. *Технология рения*. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

2. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyicheva S.N., Kryuchkova V.V., Kalyakina O.P., Pashkov G.L. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. No 1. P. 19-35. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00064-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00064-4).
3. Блохин А.А., Михайленко М.А. Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения // *Цветные металлы*. 2019. № 10. С. 18-27.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 226 с.
6. Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J., Kim M.J., Tran T. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon // *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 129/130. P. 145-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007>.
7. Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е., Ткачев А.Г. Модифицирование поверхности пор активированных углей нанокремнеземом и исследование их адсорбционных характеристик // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 357-561.
8. Кучерова А.Е., Бураков А.Е., Герасимова Ю.А., Заикин А.С., Ящишина О.Ю. Углеродные нанотрубки – модификатор активированных углей, применяемых для очистки сточных вод // *Сборник статей: Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития*. 2012. С. 91-94.
9. Трошкина И.Д., Буракова И.В., Вей Мое Аунг, Гакеев А.Л. Сорбция рения из сернокислых растворов углеродными нанокремнеземными материалами // *Сборник статей: Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов*. 2020. С. 128-130.
10. Мухин В.М., Клушин В.Н., Инстратов А.В. и др. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. 326 с.
11. Трошкина И.Д., Гакеев А.Л., Яцевич С.А. Патент РФ № 2802918. 2023.
12. Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е., Ткачев А.Г. Модифицирование поверхности пор активированных углей нанокремнеземом и исследование их адсорбционных характеристик // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 357-561.
13. 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.
14. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974. 272 с.
15. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum // *Journal of the American Chemical Society*. 1918. V. 40. N 9. P. 1361-1403. doi:10.1021/ja02242a004
16. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А. Модели кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. № 9. С. 1451-1460.
17. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. № 1. С. 125-130.
18. Hai Nguyen Tran, Sheng-Jie You. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review // *Water Research*. V. 120. 2017. P. 88-116.
19. Kołczyk-Siedlecka K., Socha R.P., Yang X. et.al. Study on kinetics and mechanism of Re(VII) ion adsorption and desorption using commercially available activated carbon and solutions containing Se(VI) as an impurity // *Hydrometallurgy*. 2023. V. 215. Article id. 105973. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105973>

Поступила в редакцию / Received 26.05.2025

Поступила после рецензирования / Revised 02.06.2025

Принята к публикации / Accepted 04.06.2025