



УДК 541.13:541.183

## Исследование закономерностей электросорбции ионов цезия активированным углем ДАК

Свешникова Д.А.<sup>1,3</sup>, Хамизов Р.Х.<sup>2</sup>, Атаев М.Б.<sup>3</sup>  
Амиров А.М.<sup>3</sup>, Рабаданов К.Ш.<sup>3</sup>, Рамазанов А.Ш.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>3</sup>Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>4</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

Поступила в редакцию 15.04.2016 г.

Исследованы закономерности сорбции ионов цезия на активированном угле ДАК и электросорбции при его катодной поляризации. Установлено, что равновесие адсорбции удовлетворительно описывается изотермой Лэнгмюра. Из анализа соответствия экспериментальных данных по кинетике электросорбции различным диффузионным моделям следует полагать, что процесс электросорбции идет в смешаннодиффузионном режиме. Необратимый характер электросорбции определенной доли цезия позволяет сделать предположение, что вклад в общую скорость процесса вносит стадия химического взаимодействия ионов цезия с поверхностью угля. Это подтверждается хорошим соответствием экспериментальных данных кинетической модели псевдovторого порядка

**Ключевые слова:** электросорбция, активированный уголь ДАК, цезий, изотерма, кинетика

## Study of the regularities of cesium electrosorption by the activated carbon DAK

Sveshnikova D.A.<sup>1,3</sup>, Khamizov R. Kh.<sup>2</sup>, Ataev M.B.<sup>3</sup>,  
Amirov A.M.<sup>3</sup>, Rabadanov K.Sh.<sup>3</sup>, Ramazanov A.Sh.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

<sup>2</sup>GEOKHI RAS, Moscow

<sup>3</sup>Analytic shared Centre Scientific Equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

<sup>4</sup>Daghestan State University, Makhachkala

The need of various fields of technology for salts of rare alkali metals actualizes the problem of the development of new ways for the recovery of these elements from various raw sources. In this work, the equilibrium and kinetics of cesium sorption on active carbon and its polarized derivative was studied using the batch mode. The regularities of sorption of cesium ions on the activated carbon DAK and the electrosorption at its cathode polarization have been investigated. It has been found that cesium adsorption on cathode-polarized carbon is satisfactorily described by the Langmuir isotherm. The comparison of experimental data on kinetics with different diffusion models allows to assume that the electrosorption process takes place in the mixed-diffusion mode. The electrosorption of some part of target component is irreversible, and the influence of chemical interaction of cesium with the carbon surface, which gives a contribution into the total rate of process, can be proposed. This is approved by good agreement between experimental results and the kinetic model for pseudo-second order.

Additional study is required for elucidation of the nature of complexing functional groups responsible for chemisorption and the corresponding mechanisms in detail.

**Keywords:** electrosorption, activated carbon DAK, cesium, isotherm, kinetics

## Введение

Исследования процесса сорбции ионов редких щелочных металлов, в частности ионов  $Cs^+$ , проведенные нами на различных неполяризованных и поляризованных активированных углях (АУ), выявили оптимальные условия этого процесса (рН и температура раствора, время сорбции, плотность тока поляризации), а также позволили установить связь между величинами сорбции ионов и структурными и физико-химическими характеристиками самих сорбентов [1-4]. Следует отметить, что, эти исследования проводились в водных растворах, содержащих достаточно высокие концентрации исследуемых ионов (500-1000 мг/дм<sup>3</sup>). Вместе с тем, в реальных природных объектах, как правило, ионы редких щелочных металлов содержатся в микроколичествах. Поэтому представляло интерес расширить интервал изучаемых концентраций в сторону меньших значений.

Кроме того, актуальным является и поиск более дешевых углеродных сорбентов для концентрирования и извлечения из водных растворов ионов редких щелочных металлов. Для исследований нами был выбран ион цезия вследствие его большей сорбируемости на углях по сравнению с ионами других редких щелочных металлов.

Целью данной работы является изучение закономерностей электросорбции ионов цезия из водных растворов в широком интервале концентраций (5-950 мг/дм<sup>3</sup>) на коммерческом активированном угле ДАК.

## Эксперимент

Характеристики активированного угля ДАК были изучены различными физическими и физико-химическими методами. Измерение удельной поверхности образцов АУ, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск). Определение удельной поверхности проводили методом измерения полной изотермы адсорбции газа-адсорбата (газообразного азота особой чистоты).

Рентгенофазовые спектры снимали на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Измерения проводились в диапазоне углов  $15 \div 80^\circ 2\theta$ ; шаг сканирования –  $0.02^\circ 2\theta$ ; скорость сканирования – 0.1 град/мин.

Определение удельного количества и констант диссоциации поверхностных функциональных групп как кислотного, так и основного характера проводили потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок [5].

Инфракрасные спектры пропускания регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Германия) в области значений волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup>. Образцы для измерения спектров пропускания готовили в виде прессованных таблеток из мелко растертого АУ с порошком КВг в соотношении 1:300. Термический анализ проводили с помощью прибора STA 449 F 3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере N<sub>2</sub> или Ar, в интервале температур 20 - 1000° С, скорость нагрева составляла 5 К/мин.

Исследование процесса электросорбции ионов  $Cs^+$  проводили в статических условиях. Катодную поляризацию сорбента осуществляли в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами в растворах карбоната цезия («хч»). Токоподводом служил графитовый стержень, в качестве анода использовали графит. Предварительные исследования показали, что заметная сорбция ионов  $Cs^+$  начинается при рН 6 и достигает своего максимального значения

при  $pH \geq 11$ . Оптимальное значение плотности катодного тока составило 20 мА/г. Адсорбцию ионов  $Cs^+$  проводили в статическом режиме, оценивая убыль целевого компонента в растворе в различные промежутки времени. Для исследования свойств неполяризованных углей использовали термостатируемую колбу. Подробное описание сорбционных экспериментов в электрохимической ячейке дано в работе [6]. Во всех экспериментах поддерживали соотношение  $V:m=40:1$  (мл/г). Анализ содержания ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре АА 7000 фирмы Shimadzu (Япония).

Количество адсорбированных ионов (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_i$  – концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции, соответственно, мг/дм<sup>3</sup>,  $V$  – объем раствора в дм<sup>3</sup>,  $m$  – масса сорбента, г.

### Обсуждение результатов

Некоторые физико-химические характеристики активированного угля ДАК приведены в таблицах 1-3 и на рис. 1-3.

Из таблицы 1 видно, что активированный уголь ДАК является высокопористым материалом. Удельный объем микропор ( $V_{ми}$ ) составляет 13% от суммарного объема пор, в то время как объемная доля макропор ( $V_{ма}$ ) – около 45 %.

Таблица.1. Текстура исследуемого активированного угля

$S, м^2/г$	$\Sigma V, см^3/г$	$V_{ми}, см^3/г$	$V_{ме}, см^3/г$	$V_{ма}, см^3/г$
1430	1.020	0.133	0.440	0.447

Одним из эффективных методов исследования, как атомной структуры сорбентов, так и их фазового состава является метод рентгеновской дифракции, позволяющий установить такие важные характеристики микрокристаллитов, как размер кристаллических блоков и степень искажения кристаллической структуры. На Рис. 1. приведена дифрактограмма АУ ДАК, из которой, после введения поправок на фон, определяли положение дифракционных максимумов ( $2\theta$ ) и ширину на половине их высоты ( $\beta$ ), после чего по приведенным ниже формулам Селякова-Шеррера (2) и Брэгга (3) [7] рассчитывали размеры микрокристаллитов  $L_c$  и  $L_a$  в направлении вдоль и поперек оси «с», соответственно, и межплоскостные расстояния  $d$ .

$$L_{c,a} = \frac{K\lambda}{\beta_{c,a} \cos \theta} \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2, 3)$$

Здесь:  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $K$  - фактор формы, равный 0.89 и 1.84 для  $L_c$  и  $L_a$  соответственно,  $\beta_{c,a}$  - полуширина пика,  $\theta$  - угол Брэгга.

Рассчитанные из полученной дифрактограммы параметры “кристаллических” зародышей:  $d_{002}$  и  $d_{100}$  – межплоскостные расстояния, (нм),  $L_c$  – толщина пакета углеродных сеток (нм),  $L_a$  – продольный размер структурных элементов (нм), а также  $(L_c/d_{002}+1)$  – число слоев в пакете, приведены в таблице 2.

Кроме того, на дифрактограмме угля ДАК обнаружены рефлекссы, которые в соответствии с базой данных ICDD (International Centre for Diffraction Data, PDF-4+ Powder Diffraction File), были идентифицированы как следующие фазы: 1)  $SiO_2$  –

кварц (на дифрактограммах отмечен меткой «1»); 2) SiC – карбид кремния. (отмечен меткой «2»); 3) Углерод – графит-2H (отмечен меткой «3»); 4) Углерод – в базе PDF-4+ эта фаза обозначена как минерал «Chaoite (NR)» (на дифрактограммах отмечена меткой «4»); 5) CaCO<sub>3</sub> – кальцит (на дифрактограммах отмечен меткой «5»).

Судя по форме некоторых пиков (гало) и уровню фона, образец обладает существенной долей аморфности.

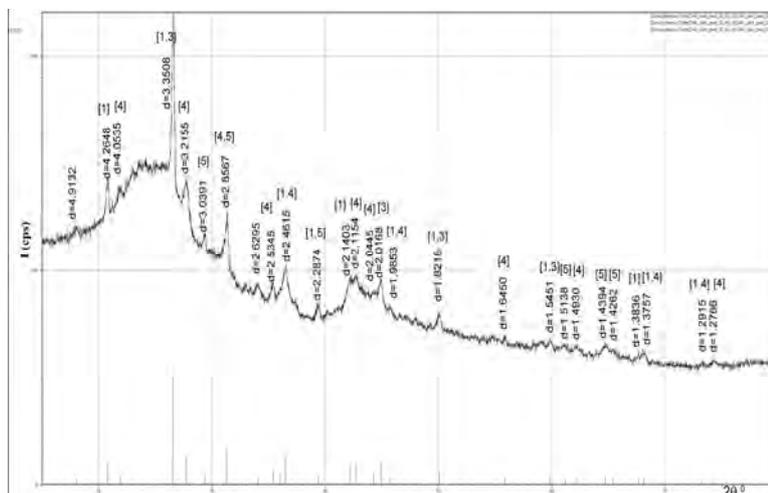


Рис. 1. Дифрактограмма активированного угля ДАК

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и микрокристаллические параметры исходных углей

$2\theta_{100}$	$2\theta_{002}$	$d_{002}$ , нм	$d_{100}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм	$L_a/L_c$	N
43.87	24.65	0.3648	0.2062	1.121	4.027	3.592	4

В таблице 3 приведены результаты совместного анализа данных потенциометрического титрования и ИК – спектрометрии исходного образца ДАК, а также того же угля поляризованного в боратном буфере при различных плотностях тока. Из представленных данных следует, что исходный сорбент может быть отнесен к полифункциональным материалам амфотерного типа с кислотными и основными функциональными (ионообменными) группами.

На исходном угле были обнаружены кислотные группы с разными значениями рК. Как отмечалось в [8], сила функциональных групп может зависеть и от их взаимного расположения на поверхности угля. В частности, существует значительная разница в кислотности соседних групп, обусловленная образованием водородной связи между этими группами. На угле ДАК обнаружен и один тип поверхностных функциональных групп основного характера с рК 10.85. В работе [9] указывается на возможность существования двух типов кислородсодержащих групп основного характера с разными значениями рК. Как видно из таблицы 3, после поляризации полностью исчезают карбоксильные группы и изменяется содержание остальных функциональных групп.

Результаты изучения ИК-спектров ДАК могут быть кратко изложены следующим образом: очень слабо выражена полоса валентных колебаний ОН групп при 3400 - 3500 см<sup>-1</sup>; практически отсутствуют полосы поглощения при 2920 см<sup>-1</sup> и 2840 см<sup>-1</sup>, характерные для других активированных углей [10] и отнесенные к валентным колебаниям С-Н связи в СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub> группах. На угле ДАК четко проявляется широкая полоса поглощения при 1600-1520 см<sup>-1</sup>, приписываемая

колебаниям C=C связи ароматического кольца [10]. Полоса 1170 см<sup>-1</sup> на угле ДАК отнесена нами, так же как в [10], к валентным колебаниям C-O связи, которая может быть в фенолах, ароматических эфирах и т.п.

Таблица 3. Характеристика поверхностных групп угля ДАК

	Кислые ПФГ, мМоль/г				Основные ПФГ, мМоль/г			
	Карбок- сильн.	рК	Лактон. + Феноль.	рК	I тип	рК	II тип	рК
исх АУ	0.112	6.3	0.382	8.05- 8.95	-	-	0.422	10.85
кат. 13 мА/г	-	-	0.307	-“-	0.272	8.70	0.380	10.85
кат. 60 мА/г	-	-	0.285	-“-	0.438	8.70	0.347	10.85

Исследование методом термогравиметрического анализа исходного угля ДАК показало, что потеря массы данного угля при нагревании от 20 до 1000°C в инертной атмосфере составила 10.39 %. На ДТГ-кривой угля ДАК, приведенной Рис.2, наблюдаются три области, выраженные в разной степени.

Первая область имеет место в интервале температур 75-170°C и соответствует удалению физически адсорбированной в порах воды. Минимум на кривой ДТГ в этой области для угля ДАК находится при 106° С.

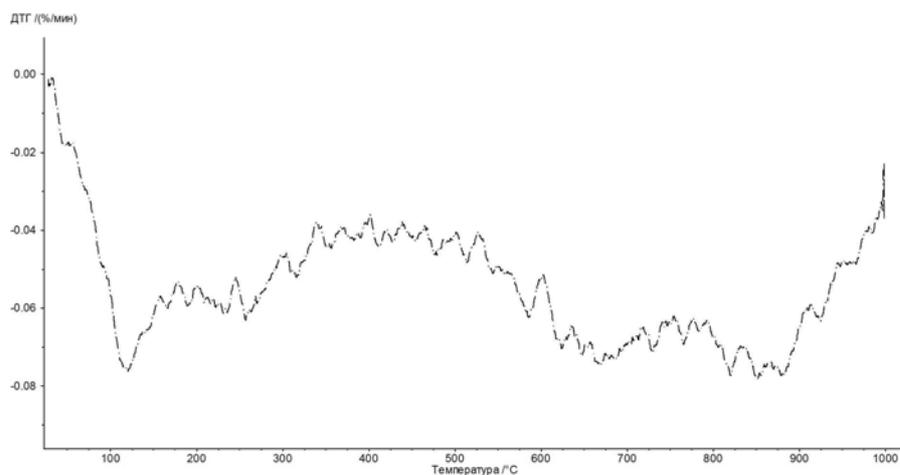


Рис. 2. ДТГ-кривая угля ДАК

Вторая область охватывает интервал температур 175-375°C и характеризуется разложением карбоксильных поверхностных групп с выделением CO<sub>2</sub> [11]. Для угля ДАК область разложения карбоксильных групп выражена слабо с незначительным минимумом при 275° С.

В третьей области, которая распространяется в интервале температур 600-900°C, могут разлагаться лактонные группы с выделением CO<sub>2</sub> [11], фенольные и карбонильные группы с выделением CO [11]. Все эти группы на данном угле были обнаружены нами различными физико-химическими методами. Минимум на ДТГ-кривой в этой области имеет место для угля ДАК при 670°C. Кроме того, на кривой ДТГ угля ДАК был обнаружен пик при температуре 985°C. В данной области

температур могут разлагаться хинонные и другие основные группы с выделением CO [11]. Как отмечалось выше, на угле ДАК имеются группы основного характера.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции ионов  $Cs^+$  на катодно-поляризованном угле ДАК и исходном неполяризованном сорбенте. Видно, что поляризация существенно повышает равновесную сорбционную емкость к ионам  $Cs^+$ . Видно также, в изученном интервале концентраций исследуемого иона в растворах насыщения сорбента не наблюдается.

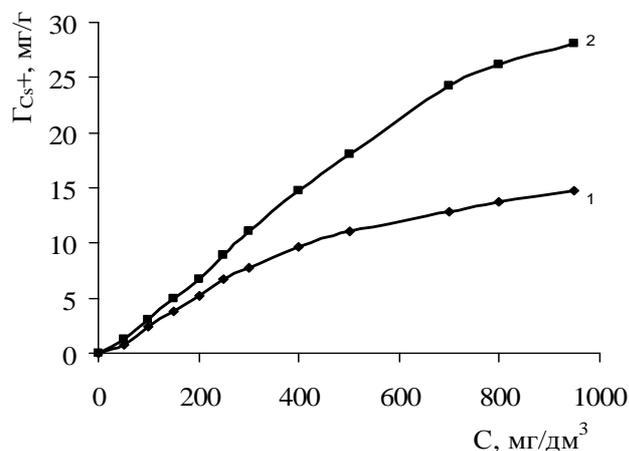


Рис. 3. Изотермы адсорбции  $Cs^+$  на неполяризованном (1) и катоднополяризованном (2) угле ДАК

В следующей таблице представлены результаты обработки данных равновесия адсорбции по уравнениям для изотерм Фрейндлиха, Лэнгмюра и Темкина [12].

Таблица.4. Константы для изотерм Фрейндлиха, Лэнгмюра и Темкина для ионов  $Cs^+$  на угле ДАК.

Сорбент	По Фрейндлиху			По Лэнгмюру			По Темкину		$\Gamma_{\infty Kc}$ , мг/г.
	n	lgK	R <sup>2</sup>	$\Gamma_{\infty}$ , мг/г	B	R <sup>2</sup>	f	R <sup>2</sup>	
Без поляризац.	1.622	-2.423	0.900	18.76	$6.15 \cdot 10^{-3}$	0.986	26.56	0.980	14.78
Катодно-поляризован.	-	-	-	33.11	$2.44 \cdot 10^{-2}$	0.976	10.50	0.936	28.11

Из данной таблицы видно, что равновесие адсорбции ионов  $Cs^+$  на угле ДАК можно формально описать как уравнениями для неоднородной поверхности (по Фрейндлиху или Темкину), так и в соответствии с изотермой мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для однородных поверхностей. Исходя из рационального подхода к выбору наиболее строгой и физически простой модели, остановимся на возможности описания исследуемых процессов с помощью изотермы Ленгмюра. Кинетические кривые электросорбции ионов  $Cs^+$  при разных начальных концентрациях этих ионов приведены на рис. 4.

С целью определения лимитирующей стадии процесса электросорбции данных ионов на исследуемом АУ экспериментальные данные были обработаны по уравнению (4), характерному для внешнедиффузионных процессов во всем диапазоне соответствующей кинетической кривой [13] или для заключительных стадий внутридиффузионных процессов (т.н. регулярных кинетических режимов) [13,14].

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t + A, \quad (4)$$

где  $F$  - степень заполнения (текущая емкость по цезию в единицах доли от максимальной равновесной емкости, рассчитываемая по формуле  $F = \Gamma_t / \Gamma_\infty$  (в нашем случае,  $\Gamma_t$  - концентрация целевого компонента в фазе адсорбента (например, мг/г или ммоль/г или ммоль/см<sup>3</sup>) в момент времени  $t$ ,  $\Gamma_\infty$  - максимальная емкость в равновесном состоянии (в тех же единицах концентрации);  $\gamma$  - усредненный коэффициент массопереноса (некоторая величина, постоянная для данных условий);  $t$  - время адсорбции (мин или с).

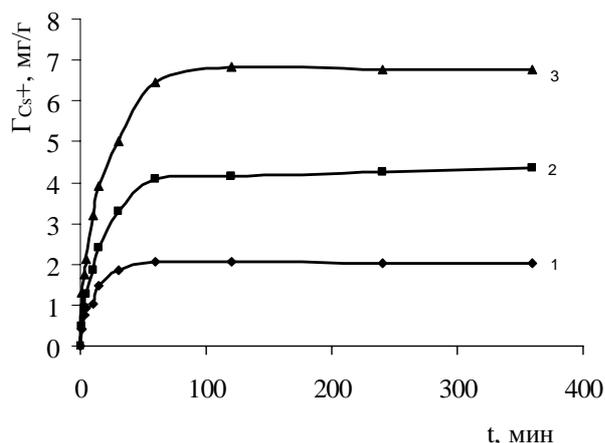


Рис. 4. Кинетика электросорбции ионов  $\text{Cs}^+$  при исходных концентрациях: 57 (1); 130 (2); 195 (3) мг/дм<sup>3</sup>.

В случае внешней диффузии для линейной области изотермы Ленгмюра,  $A=0$ ,  $\gamma = \frac{3D_{\text{вн}}}{r_0 \delta K_d}$  [14], где  $D_{\text{вн}}$  - коэффициент внешней (ионной или молекулярной) диффузии,  $r_0$  - радиус частиц сорбента ( $2,05 \cdot 10^{-1}$  см),  $\delta$  - толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента, характерный размер которой можно оценить как величину порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  см (для ламинарного режима при величине числа Рейнольдса не более 10) [14].  $K_d$  - коэффициент распределения ( $K_d = \Gamma / C_p$ ) из тангенса угла наклона прямой  $-\ln(1-F)-t$ , можно вычислить  $D_{\text{вн}}$  (табл. 5)

Из данной таблицы видно, что коэффициенты внешней диффузии увеличиваются с ростом исходных концентраций ионов  $\text{Cs}^+$ . Учет поправок для кинетики сорбции из ограниченного объема, связанных с изменением концентрации целевого компонента в жидкой фазе по ходу процесса [14] практически не меняет эту закономерность.

В литературе нет единого мнения по поводу влияния исходной концентрации сорбата на коэффициент внешней диффузии. Так, в [15] отмечалось монотонное уменьшение этого коэффициента с увеличением концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  при их адсорбции на угле, в то время как  $D_{\text{вн}}$  иодид-ионов растут с увеличением концентрации в случае ионного обмена на анионообменных смолах [16]. В нашем случае следует полагать, что изменения коэффициента диффузии с концентрацией связаны с тем, что внешняя диффузия не является единственной лимитирующей стадией.

В случае, если скорость исследуемого процесса лимитируется внутренней диффузией, то кинетика в общем случае может быть описана с использованием уравнения Бойда-Адамсона [13, 14, 17]:

$$F = \frac{\Gamma_t}{\Gamma_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad (5)$$

где  $D_i$  – коэффициент внутренней диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $n$  – целое число. Для больших значений времени сорбции ряд сходится настолько быстро, что можно обойтись первым его членом ( $n = 1$ ), и можно записать:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (6)$$

Уравнение (6), применимое для конечных стадий внутренней диффузии, это просто другая форма уравнения (4), в котором  $A = \ln(6/\pi^2)$ , а  $\gamma = \pi^2 D_i / r^2$ .

Здесь  $\frac{D_i \pi^2 t}{r^2} = B_t$  – число Фурье. Значения  $B_t$  для различных  $F$  табулированы [18], по зависимости  $B_t - t$  (по тангенсу наклона) можно определить значение  $D_i$ .

В нашем случае, для эксперимента в ограниченном объеме, когда концентрация компонента в исходном растворе меняется (непостоянное граничное условие) более корректно использование ряда Паттерсона вместо уравнения (5). Существуют готовые решения в виде диаграмм, позволяющие учесть модифицированные зависимости  $B_t - t$ , для различных значений  $F$  [14]. Однако проверка некоторых результатов в условиях проведенных нами экспериментов показывает, что учет влияния ограниченного объема дает ничтожную поправку. Коэффициенты внешней и внутренней диффузии, рассчитанные по рассмотренным выше моделям, приведены в таблице 5. Видно, что  $D_i$  убывает с ростом концентрации.

Таблица 5. Кинетические параметры диффузионной кинетики электросорбции ионов  $\text{Cs}^+$  на угле ДАК

Начальная концентрация $C$ , мг/л	Внешняя диффузия	Внутренняя диффузия	Критерий $B_i$
	$D_{\text{вн}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_i$ , $\text{см}^2/\text{с}$	
57	$1.48 \cdot 10^{-5}$	$8.80 \cdot 10^{-6}$	12.8
130	$3.93 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	34.5
195	$3.61 \cdot 10^{-6}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	32.0

Для оценки долей внешней и внутренней диффузии в общем диффузионном процессе вычисляется коэффициент Био [19] (При  $B_i \ll 1$  – внешняя и  $B_i \gg 100$  – внутренняя диффузия)

$$B_i = \frac{D_{\text{вн}} r}{D_i \delta K_d}$$

Значения коэффициентов внешней и внутренней диффузии, а также коэффициентов Био (табл.5) свидетельствуют о смешанном диффузионном механизме адсорбции, по крайней мере, в линейной области изотермы сорбции, для которой были проведены кинетические исследования.

Другой причиной неустойчивости параметров диффузионных моделей может быть влияние процессов хемосорбции. Следует еще раз обратить внимание на таблицу 3, где показано, что катодная поляризация исследуемого угля приводит к полному исчезновению ионообменных карбоксильных групп и к появлению некоторого количества основных групп, по всей видимости, склонных к

образованию прочных комплексов с цезием. Такая гипотеза экспериментально подтверждается тем, что только 60-65% адсорбированных при катодной поляризации ионов цезия может быть десорбировано с помощью 0,5 М раствора соляной кислоты. Анодная поляризация также не позволяет десорбировать прочно связанные ионы цезия.

В связи со сложностью количественного описания смешанно-диффузионных процессов с помощью простых моделей, а также следует проанализировать возможности использования весьма распространенных феноменологических моделей, имитирующих процессы массопереноса с помощью формальных уравнений для химической кинетики. Такой подход чаще всего предусматривает использование моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков [20-22], которые в линейной форме могут быть представлены уравнениями (7) и (8), соответственно:

$$\lg(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = \lg \Gamma_{\infty} - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (7)$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_{\infty}^2} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} t \quad (8)$$

Выражение (7) математически совпадает с диффузионным уравнением (4), но в качестве фиксируемого параметра модели здесь используется значение  $k_1$ , представляющее собой константу скорости адсорбции ( $\text{мин}^{-1}$ ). В уравнении (8)  $k_2$  – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка ( $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ). Обработка по этим моделям экспериментальных результатов, представленных на рис.4, приводит к параметрам, приведенным в следующей таблице. Видно, что модель псевдо-второго порядка лучше описывает кинетику сорбции иона цезия на поляризованном угле ДАК.

Таблица 6. Параметры кинетических моделей электросорбции ионов  $\text{Cs}^+$  на угле ДАК

С, мг/дм <sup>3</sup>	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка			$\Gamma_{\infty}$ экспер, мг/г
	К, мин <sup>-1</sup>	$\Gamma_{\infty}$ расчет, мг/г	R <sup>2</sup>	к,г/мг·мин	$\Gamma_{\infty}$ расчет, мг/г	R <sup>2</sup>	
57	$2.20 \cdot 10^{-1}$	1.54	0.925	$2.57 \cdot 10^{-1}$	2.09	0.999	2.02
130	$4.46 \cdot 10^{-2}$	3.92	0.998	$2.02 \cdot 10^{-2}$	4.48	0.999	4.35
195	$4.42 \cdot 10^{-2}$	5.88	0.994	$2.12 \cdot 10^{-2}$	5.57	0.999	5.49

Таким образом, из проведенных исследований следует, что равновесие процессов сорбции и электросорбции ионов цезия на исходном и поляризованном угле ДАК хорошо описывается изотермой Ленгмюра.

Скорость процесса электросорбции ионов  $\text{Cs}^+$  на угле ДАК лимитируется смешаннодиффузионной кинетикой. На процесс определенное влияние оказывает необратимая сорбция некоторой части целевого компонента на поляризованном угле, что подтверждается хорошим соответствием полученных результатов по кинетической модели псевдо-второго порядка. Требуются дополнительные исследования для выявления природы комплексообразующих функциональных групп, возникающих при катодной поляризации углей, а также механизмов необратимого связывания катионов цезия.

*Выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России. Уникальный идентификационный номер проекта REMEF16041X0120*

## Список литературы

1. Кунжуева К.Г. и др. // *Вестник Дагестанского научного центра*. 2010. № 38. С. 25-30.
2. Свешникова Д.А. и др. // *Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53. № 9. С. 63-65
3. Свешникова Д.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 5. С. 789-796
4. Свешникова Д.А. и др. // *Химия, физика и технология поверхности*. 2013. Т. 4. № 1. С. 27-36
5. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. Получение, структура и свойства сорбентов. Л. Госхимиздат. 1959. С. 61-71.
6. Свешникова Д.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. № 7. С. 1439-1443.
7. Awitdrus M.D. et al. // *Sains Malaysiana*. 2010. Vol. 39. No 1. pp. 83-86.
8. Boehm H.P. Chemical Identification of Surface groups. In: *Advances in catalysis and related subjects*. 1966. Vol. 16. pp. 179-274.
9. Voll M., Boehm H.P. // *Carbon*. 1970. Vol. 8. No 6. pp. 741-752.
10. Zawadzki J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: *Chemistry and Physics of carbon*. N.Y.: Marcel Dekker. 1989. Vol. 21. pp. 147-369.
11. Bansal R.C, Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis. 2005. 487 p.
12. Кировская, И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск. Изд-во Иркутского ун-та. 1995. 304 с.
13. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н., Динамика сорбции из жидких сред. М. Наука, 1983. 237 с.
14. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М. Изд. Иностранной литературы. 1962. 492 с.
15. Chou K.K.H. et al. // *J. Colloid and Interface Sci*. 2004. Vol. 271. pp. 284-295
16. Киекпаев М.А., Строева Э.В. // *Вестник ОГУ*. 2006. № 5. С. 35-39
17. Aravindhnan R., Rao J.R., Nair B.U. // *J. Hazard. Mat*. 2007. Vol. 142. pp. 68-72.
18. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 5. С. 683-688
19. Chen B., Hui Ch.W., McKay G. // *Langmuir*. 2001. Vol. 17. pp.740-748
20. Алосманов Р.М. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия*. 2011. Т. 52. № 2. С. 145-148
21. Но У. // *Water Res*. 2006. Vol.40. pp.119-125
22. Алосманов Р.М. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 5. С. 427-430

## References

1. Kunzhueva K.G., et al., *Vestnik Dagastanskogo nauchnogo centra*. 2010, No 38, pp.25-30.
2. Sveshnikova D.A. et al., *Izv. vyssh. uchebn. zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010, Vol. 53, No 9, pp.63-65
3. Sveshnikova D.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 5, pp. 789-796
4. Sveshnikova D.A. et al., *Khimiya, fizika i tekhnologiya poverkhnosti*, 2013, Vol.4, pp. 24-36
5. Strazhesko D.N., Tarkovskaya I.A. *Poluchenie, struktura i svoistva sorbentov* L. Goskhimizdat, 1959, pp. 61-71.
6. Sveshnikova D.A. et al., *J. of Physical Chemistry*, 1993, Vol. 67, No 7. pp. 1439-2443.
7. Awitdrus M.D. et al., *Sains Malaysiana*. 2010, Vol. 39, No 1, pp. 83-86
8. Boehm H.P., *Chemical Identification of Surface groups*. In: *Advances in catalysis and related subjects*, 1966, Vol. 16, pp.179-274.
9. Voll M., Boehm H.P., *Carbon*. 1970, Vol. 8, No 6, pp.741-752. DOI: 10.1016/0008-6223(70)90099-0.
10. Zawadzki J., *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. In: *Chemistry and Physics of carbon*., N.Y.: Marcel Dekker, 1989, Vol. 21, pp. 147-369.
11. Bansal R.C, Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Publ., 2005, 487 p.
12. Kirovskaya I.A., *Adsorbtsionnye processy*, Irkutsk, Izd-vo Irkutskogo un-ta, 1995, 304 p.
13. Venitsianov E.V., Rubinshtein R.N., *Dinamika sorbtsii iz zhidkikh sred*. M., Nauka, 1983, 237 p.
14. Helfferich F., *Ionenaustausher*. Veinheim Bergstr., Chemie Verlag, GMBH. 1959, 475 p.

- 15 Choy K.K.H., Ko D.C.K., Cheung Ch.W., Porter J.F., McKay G., *J. Colloid and Interface Sci.* 2004, Vol. 271, pp. 284-295. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.12.015
- 16 Kiekpaev M.A., Stroeve E.V., *Vestnik OGU.* 2006, No 5, pp. 35-39
- 17 Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U., *J. Hazard. Mat.* 2007, Vol. 142, pp. 68-72. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.058
- 18 Pimneva L.A., Nasterova E.L., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 5, pp. 683-688
- 19 Chen B., Hui Ch.W., McKay G., *Langmuir.* 2001, Vol. 17, pp.740-748. DOI: 10.1021/la000668r
- 20 Alosmanov R.M., *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser.2 Khimiya*, 2011, Vol.52, pp. 145-148
- 21 Ho Y., *Water Res.*, 2006, Vol.40, pp.119-125. DOI: 10.1016/j.watres.2005.10.040
- 22 Alosmanov R.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 5, pp. 427-430.

**Свешникова Жаннет Алексеевна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

**Хамизов Руслан Хажсетович** – д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Атаев Мансур Бадавиевич** – старш. научный сотрудник. Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала.

**Амиров Ахмед Магомедрасулович** – научный сотрудник. Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

**Рабданов Камиль Шахриевич** – к.х.н., старший научный сотрудник, Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

**Рамазанов Арсен Шамсудинович**, – д.х.н., проф., декан химического факультета Дагестанского государственного университета, Махачкала

**Sveshnikova Dzhannet A.** – Candidate of chemical Sciences, leading researcher, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala, e-mail: [jannet49@yandex.ru](mailto:jannet49@yandex.ru)

**Khamizov Ruslan Kh.** – Dr. Sci (Chem), Chief of the Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

**Ataev Mansur B.** - Senior researcher. Analytic shared Centre Scientific Equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

**Amirov Akhmed M.** – scientific researcher, Analytic shared Centre Scientific Equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

**Rabadanov Kamil Sh.** - Candidate of chemical Sciences, senior researcher, Analytic shared Centre Scientific Equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

**Ramazanov A.Sh.** – Dr.Sci., Prof., Dean of Chemical Department of the Daghestan State University, Makhachkala.