



УДК 541.13: 541.183

Электросорбция ионов цезия на активированном угле ОКМ-2

Свешникова Д.А.¹, Хамизов Р.Х.², Рабаданов К.Ш.³, Амиров А.М.³,
Гафуров М.М.³, Кунжуева К.Г.¹

¹Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

³Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Поступила в редакцию 15.07.2015 г.

Исследован процесс сорбции ионов цезия на угле ОКМ-2 при катодной поляризации. Изучены зависимости равновесных параметров сорбции ионов Cs⁺ от их концентрации в растворе, плотности тока поляризации и температуры. Обнаружено, что катодная поляризация ~ на 60% увеличивает сорбционную емкость исследуемого угля по ионам цезия. Установлено, что адсорбированные при катодной поляризации ионы Cs⁺ влияют как на структурные характеристики угля ОКМ-2, уменьшая удельную поверхность и удельный объем мезопор, так и на термическую стабильность данного угля. Обнаружено влияние ионов фонового раствора (K⁺ и Na⁺) на электросорбцию Cs⁺.

Ключевые слова: электросорбция, ионы цезия, активированный уголь

Electrosorption of cesium ions on activated carbon ОКМ-2

Sveshnikova D.A.¹, Khamizov R.Kh.², Rabadanov K.Sh.³, Amirov A.M.³,
Gafurov M.M.³, Kunzhueva K.G.¹

¹Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala,

²GEOKHI RAS, Moscow

³Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

In this paper the adsorption of cesium ions during the cathodic polarization of activated carbon ОКМ-2 obtained by treatment with nitric acid solution has been studied. The studies of cesium electrosorption were carried out in a cell with separated cathode and anode spaces. It is shown that this activated carbon is efficient sorbent for removal from aqueous solutions cesium ions. It is revealed that cathode polarization increases the ОКМ-2 sorption capacity by 60 percent. The Cs⁺ sorption value dependences on the Cs⁺ ions concentration, the polarization current density and the solution temperature have been investigated. It is found that electrosorbed Cs⁺ ions affect the structural characteristics and thermal stability of this activated carbon. In the presence of the electrosorbed Cs⁺ ions the specific surface and the specific volume of mesopores decreases. The influence of background ions (K⁺, Na⁺) on the Cs⁺ electrosorption is detected.

Keywords: electrosorption, cesium ions, activated carbon

Введение

Ряд статей по адсорбции ионов Cs⁺ на различных сорбентах [1-13] посвящен, главным образом, очистке природных и сточных вод от загрязнений радиоактивным

цезием. Вместе с тем, природные воды, в которых сосредоточено около 55% мировых запасов лития, 40% рубидия, 35% цезия [14], привлекают все большее внимание как сырье для редкометальной промышленности, так как, по сравнению с твердыми полезными ископаемыми, обладают практически неисчерпаемыми запасами.

В решении вопроса извлечения и аналитического концентрирования Cs^+ из водных растворов различного состава также может быть использован сорбционный метод. Процесс сорбции ионов редких щелочных металлов исследовался как на природных [4-7,9], так и на синтетических [1,3,11,13] сорбентах, в том числе и на активированных углях (АУ) [2,8,10]. В перечисленных выше работах изучены условия сорбции этих ионов, отмечены достоинства и недостатки исследуемых сорбентов, в частности, указывается на преимущества использования для этих целей активированных углей [2,8,10]. Кроме отмеченных в этих работах преимуществ, высокая электропроводность активированных углей позволяет ввести в качестве фактора, увеличивающего сорбционную емкость и селективность углеродного материала, электрический потенциал.

Целью данной работы является изучение закономерностей электросорбции ионов Cs^+ на активированном угле ОКМ-2. Выбор сорбента был обусловлен тем, что, как было установлено ранее [15], из всех исследованных нами АУ, именно на этот уголь обладает большей сорбционной емкостью по ионам цезия.

Эксперимент

Активированный уголь ОКМ-2, используемый в работе, был получен обработкой угля каменноугольного происхождения КМ-2 азотной кислотой по методике, приведенной в [15]

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 проводилось методом измерения полной изотермы адсорбции газа-адсорбата (азота особой чистоты), применяя градуировку по заданному объему этого газа.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Германия) в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Измерения проводились при комнатной температуре. Образцы для измерения спектров пропускания готовились в виде прессованных таблеток из предварительно высушенных при 105°C , мелко растертых АУ с порошком КВг в соотношении 1:300.

Для дополнительной характеристики углей использовали методы термического анализа: ТГ, ДТА, ДТГ. Анализ проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия). Измерения проводились в атмосфере N_2 или Ar, в интервале температур $20 - 1000^\circ\text{C}$, скорость нагрева составляла 5 К/мин .

Исследования электросорбции ионов цезия проводились в статических условиях. Поляризацию сорбента проводили в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами в растворах хлорида цезия, марки «хч», приготовленных на фоне боратного буфера, необходимое значение $pH \geq 11$ достигали добавлением NaOH. В некоторых случаях растворы ионов Cs^+ готовили из карбоната цезия («хч»), что исключало необходимость добавления NaOH для создания высоких значений pH. Токоподводом служил графитовый стержень, в качестве анода использовали графит. Адсорбцию ионов Cs^+ оценивали

по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре АА 7000 фирмы Shimadzu (Япония). Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_i – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции, мг/дм³, V – объем раствора в мл, m – масса сорбента, г.

Определение сорбционной емкости активированных углей проводилось в динамических условиях, скорость подачи растворов составляла 40-45 см³/ч при массе сорбента 2 г. Изучение зависимости величин сорбции ионов Cs⁺ от плотности тока показало, что оптимальным значением i для угля ОКМ-2 является 10 мА/г.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции ионов Cs⁺ при различных температурах представлены на рис. 1, из которого видно, что насыщения сорбента в изученном интервале концентраций не наблюдалось.

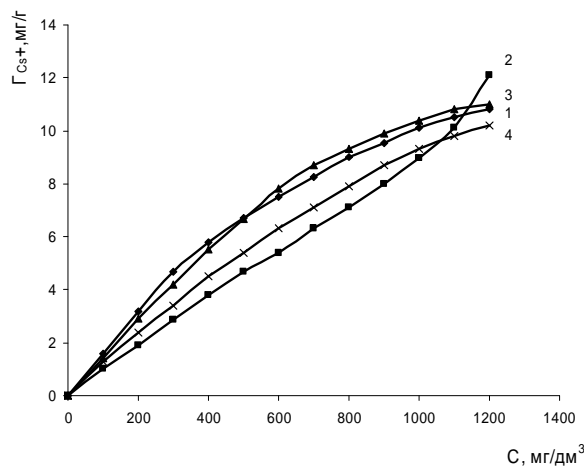


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Cs⁺ на катоднополяризованном угле ОКМ-2 при температурах: 25 (1), 35 (2), 45 (3), 65 °C (4)

Экспериментальные результаты с удовлетворительной точностью (с коэффициентами корреляции 0.9 при 65 °C и выше 0.98 при остальных температурах) описываются уравнением изотермы Лэнгмюра, которое в линейной форме может быть представлена следующим образом [16]:

$$\frac{C_p}{\Gamma_p} = \frac{1}{\Gamma_\infty b} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty}, \quad (2)$$

где Γ_∞ – максимальная сорбционная емкость (мг/г), b – константа уравнения Лэнгмюра.

Значения сорбционной емкости исследуемых углей по ионам Cs⁺, определенные в динамических условиях, приведены в табл.1, из которой видно, что катодная поляризация увеличивает сорбционную емкость исследуемого угля.

Исследования показали, что катодная поляризация приводит к упрочнению связи адсорбирующихся ионов Cs⁺ с поверхностью АУ, что подтверждается уменьшением приблизительно ~ в 1.1 раз, по сравнению с неполяризованным углем,

количества данных ионов, десорбируемых с поверхности углей действием 0.1 М HCl и анодной поляризацией в растворе 0.1М NaCl.

Таблица 1. Сорбционные емкости поляризованного и неполяризованного угля ОКМ-2 по ионам Cs⁺

Сорбционная емкость АУ по ионам Cs ⁺ , мг-экв/г	
адсорбция без поляризации	адсорбция при катодной поляризации
0.28	0.45

Ранее [17] отмечалось, что катодная поляризация приводит к частичному или полному исчезновению кислотных поверхностных групп и одновременной наработке функциональных групп основного характера, которые могут стать центрами прочной адсорбции исследуемых ионов. Так, при поляризации угля плотностью тока 10 мА/г (оптимальной для сорбции Cs⁺) частично восстанавливаются карбоксильные группы, участвующие в ионном обмене. При этом сорбционная емкость катоднополяризованного угля по исследуемым ионам возрастает, что может указывать на то, что на данных углях наряду с ионным обменом имеет место и образование прочных поверхностных соединений.

Изучение ИК-спектров с адсорбированными при катодной поляризации ионами щелочных металлов подтверждает тот факт, что в адсорбции этих ионов принимают участие карбоксильные группы. На рис. 2 приведены ИК спектры угля ОКМ-2 с катодноадсорбированными ионами Cs⁺.

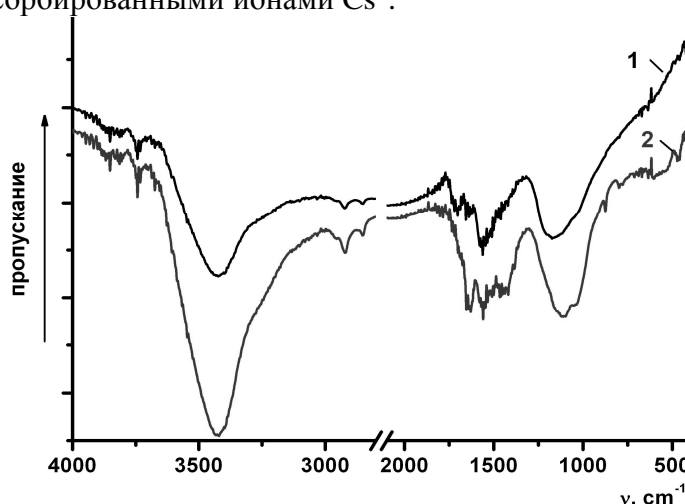


Рис. 2. ИК спектры исходного угля ОКМ-2 (1) и угля ОКМ-2 с катодноадсорбированными ионами Cs⁺

Сдвиг полосы с $\nu=1600 \text{ см}^{-1}$, имеющейся в спектре исходного угля ОКМ-2, до 1575 см^{-1} , и полос с максимумом 1745 см^{-1} до 1675 см^{-1} , а также появление новых полос с максимумами при 1450 , 850 , 775 см^{-1} в спектре образца с катодноадсорбированными ионами Cs⁺, связано с влиянием этих ионов, адсорбирующихся в основном на карбоксильных группах [18]

Исследование методом термогравиметрического анализа исходного угля ОКМ-2 и угля с адсорбированными при катодной поляризации ионами Cs⁺ показало, что электросорбированные ионы Cs⁺ приводят увеличению термической стабильности этого угля. Так, потеря массы исходного АУ при нагревании от 20 до 1000°C составила 15.74%, а потеря массы с адсорбированным цезием – 11.14%.

Из рис.3, на котором приведены ДТГ-кривые исходного угля ОКМ-2 и угля ОКМ-2 с адсорбированными ионами Cs^+ видно, что в присутствии Cs^+ наибольшие изменения произошли в области температур 200-450° С.

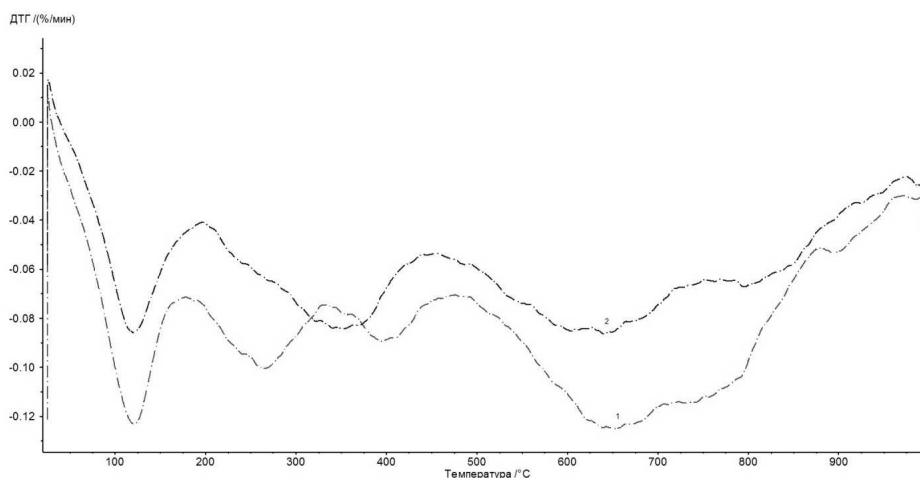


Рис. 3. ДТГ кривые угля ОКМ-2_{исх} (1) и угля ОКМ-2 с адсорбированными при катодной поляризации ионами Cs^+ (2)

Вместо двух пиков при 264° и 390° С, имеющих на исходном угле ОКМ-2, появляется один пик при 350° С. Как известно, область температур от 200 до 400° С характеризуется разложением карбоксильных поверхностных групп с выделением CO_2 [19]. Следует отметить также, что адсорбция ионов щелочных металлов имеет место в первую очередь именно на карбоксильных группах.

Можно предположить, что сдвиг пика при 264°С в сторону больших температур может быть связан с тем, что адсорбированные ионы Cs^+ упрочняют связь карбоксильных групп с поверхностью угля и для их разложения требуется большая температура. Это в итоге и приводит к большей термической стабильности угля ОКМ-2 с адсорбированными при катодной поляризации ионами Cs^+ по сравнению с исходным АУ ОКМ-2. Аналогичное явление наблюдалось и авторами работы [20] при адсорбции различных веществ на АУ.

В табл. 2 приведены структурные характеристики углей ОКМ-2 с адсорбированными при катодной поляризации ионами Cs^+ , там же для сравнения дана текстура исходного угля ОКМ-2 и угля ОКМ-2 с адсорбированными без поляризации ионами Cs^+ .

Таблица 2. Текстура активированного угля ОКМ-2 с катодно адсорбированными ионами Cs^+

Образец	S, м ² /г	ΣV , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	Γ_{Cs^+} , мг-ЭКВ/г
ОКМ-2 исх	1040	0.80	0.23	0.41	0.15	-
ОКМ-2 + Cs^+ адсорб. катодно	918	0.57	0.23	0.03	0.30	0.45
ОКМ-2 + Cs^+ адсорб. без пол	535	0.51	0.07	0.26	0.18	0.28

Из данной таблицы видно, что, несмотря на то, что величина сорбционной емкости катоднополяризованного угля ОКМ-2 по ионам Cs^+ ~ в 1.6 раз выше

сорбционной емкости неполяризованного угля, адсорбированный без поляризации цезий в большей степени, чем адсорбированный катодно, влияет на такие структурные характеристики угля, как $S_{уд}$ и удельный объем микропор, уменьшая их по сравнению с исходным АУ на ~ 48 и 70% соответственно. В то же время, адсорбированные при катодной поляризации ионы Cs^+ существенно (\sim на 90%) снижают удельный объем мезопор, практически не меняя удельный объем микропор. Полученные данные могут служить основанием для предположения, что адсорбция ионов Cs^+ на неполяризованном угле ОКМ-2 имеет место, главным образом в микропорах угля, а электросорбция при катодной поляризации происходит в мезопорах.

Из рис. 4, на котором приведено распределение объема мезо- и макропор на угле ОКМ-2 в присутствии адсорбированных при катодной поляризации ионов Cs^+ видно, что адсорбция данных ионов приводит к полному исчезновению мезопор с радиусами 7.5; 15; 26 и 40 нм и уменьшению объема мезопор с $R=4.2$ нм.

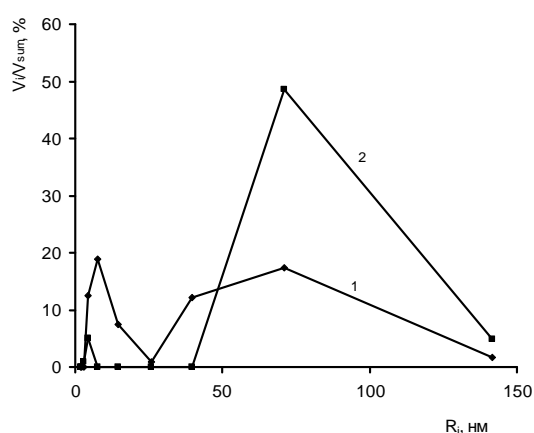


Рис. 4. Распределение объема мезо- и макропор по размерам: исходный уголь ОКМ-2(1), уголь ОКМ-2 с катодноадсорбированными ионами Cs^+ (2)

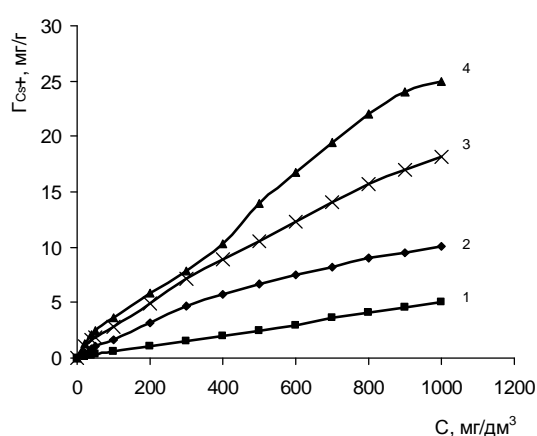


Рис.5. Изотермы сорбции ионов Cs^+ на неполяризованном (1,3) и катоднополяризованном (2,4) угле ОКМ-2 из растворов, содержащих ионы фона (1,2) и без ионов фона (3,4)

Приведенные выше результаты были получены в растворах, приготовленных на фоне боратного буфера с добавлением NaOH для создания необходимого для сорбции цезия значения pH. Ионы K^+ и Na^+ , имеющиеся в фоновом растворе, могли подавлять сорбцию Cs^+ . В связи с этим, представляло интерес исследовать сорбцию ионов Cs^+ из растворов Cs_2CO_3 , не содержащих посторонних ионов и имеющих необходимую величину pH.

Из рис. 5, на котором представлены изотермы сорбции ионов Cs^+ при $25^\circ C$ на неполяризованном и катоднополяризованном угле ОКМ-2 из растворов, содержащих фоновый электролит и без фонового электролита, видно, что ионы фона (K^+ и Na^+) подавляют сорбцию Cs^+ как на неполяризованном, так и на поляризованном угле ОКМ-2.

Вместе с тем, следует отметить, что катодная поляризация данного сорбента в растворах, содержащих ионы фона, увеличивает сорбцию Cs^+ как при низких, так и при высоких концентрациях ионов Cs^+ , в то время как поляризация угля в растворах, не содержащих ионов фона, приводит к заметному возрастанию величины сорбции Cs^+ только при концентрации этих ионов ≥ 400 мг/дм³.

Заключение

Таким образом, исследование процесса электросорбции ионов Cs^+ на активированном угле ОКМ-2 показало, что для очистки вод, содержащих только ионы Cs^+ в концентрациях до 400 мг/дм^3 , предпочтительнее использовать неполяризованный уголь, в то время как для извлечения и концентрирования цезия из растворов сложного состава процесс сорбции Cs^+ на угле ОКМ-2 лучше вести при катодной поляризации сорбента.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН

Список литературы

1. Вольхин В.В. Редкие щелочные элементы. Пермь, Изд-во Пермского политехнического института. 1969. С. 319-330.
2. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Mata-Arjona A., Gonzalez-Gomez C. // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1984. Vol. 34, pp. 243-250
3. Ахмедов М.И., Максин В.Н., Рамазанов А.Ш., Магомедбеков Х.Г. // *Химия и технология воды.* 1996. Т. 18. № 1. С. 53-59.
4. Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D. // *J. Hazard. Mat.* 2007. Vol. 149. pp. 553-556
5. Wang T.-H., Li M.-H., Yeh W.-C. et al. // *J. Hazard. Mat.* 2008. Vol. 160, pp. 638-642.
6. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Raajanen A. // *J. Hazard. Mat.* 2009. Vol. 172. pp. 416-422
7. Tsai S.-C., Wang T.-H., Li M.-H. et al. // *J. Hazard. Mat.* 2009. Vol. 161. pp. 854-861
8. Hanafi A. // *J. At. Mol. Sci.* 2010. Vol.1. pp. 292-300.
9. Mirkhani R., Roozitalab M.H., Khaleghpanah N., Majdabadi A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. Vol. 293. pp. 587-594.
10. Caccin M., Giacobbo F., Da Ros M. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 297. pp. 9-18.
11. Han F., Zhang G.-H., Gu P. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. pp. 369-377.
12. El-Zahhar A.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295, pp. 1693-1701.
13. Semenischev V.S., Voronina A.V., Bykov A.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. pp. 1753-1757.
14. Солодов Н.А. Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978, 304 с.
15. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б. и др. // *Химия, физика и технология поверхности.* 2013. Т. 4. С. 24-36
16. Кировская, И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск. Изд-во Иркутского ун-та. 1995. 304 с.
17. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 7. С. 1439-1443.
18. Zawadzki J. *Chemistry and Physics of carbon.* New York. Marcel Dekker. 1989. Vol. 21, pp. 147-369.
19. Bansal R.C, Goyal M. *Activated Carbon Adsorption.* Taylor & Francis. 2005. 487 p.
20. Terzyk A.P., Rychlicki G., Biniak S., Łukaszewicz J.P. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 257. pp. 13-30.

References

1. Volkhin V.V. *Redkie shhelochnye elementy* Perm, Izd-vo Permskogo politekhnicheskogo instituta, 1969, pp.319-330.
2. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Mata-Arjona A., Gonzalez-Gomez C., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1984, Vol. 34, pp. 243-250. DOI: 10.1002/jctb.5040340508
3. Akhmedov M.I., Maksin V.N., Ramazanov A.Sh., Magomedbekov Kh. G., *Khimiya i tekhnologiya vody.* 1996, Vol.18, No 1, pp. 53-59.
4. Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D., *J. Hazard. Mat.*, 2007, Vol. 149, pp. 553-556. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.109

5. Wang T.-H., Li M.-H., Yeh W.-C. et al., *J. Hazard. Mat.*, 2008, Vol. 160, pp. 638-642. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.050
6. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A., *J. Hazard. Mat.*, 2009, Vol. 172, pp. 416-422. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.033
7. Tsai S.-C., Wang T.-H., Li M.-H. et al., *J. Hazard. Mat.*, 2009, Vol. 161, pp. 854-861. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.044
8. Hanafi A., *J. At. Mol. Sci.*, 2010, Vol. 1, pp. 292-300. DOI: 10.4208/jams.100809.112309a
9. Mirkhani R., Roozitalab M.H., Khaleghpanah N., Majdabadi A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, Vol. 293, pp. 587-594. DOI: 10.1007/s10967-012-1779-x
10. Caccin M., Giocobbo F., Da Ros M. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, Vol. 297, pp. 9-18. DOI: 10.1007/s10967-012-2305-x
11. Han F., Zhang G.-H., Gu P., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, Vol. 295, pp. 369-377. DOI: 10.1007/s10967-012-1854-3
12. El-Zahhar A.A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, Vol. 295, pp. 1693-1701. DOI: 10.1007/s10967-012-2246-4
13. Semenischev V.S., Voronina A.V., Bykov A.A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, Vol. 295, pp. 1753-1757. DOI: 10.1007/s10967-012-2299-4
14. Solodov N.A. *Problemy geologii redkikh elementov*. Moscow, Nauka Publ., 1978, 304 p.
15. Sveshnikova D.A., Gafurov M.M., Ataev M.B. et al. *Khimiya, fizika i tekhnologiya poverkhnosti*, 2013, Vol. 4, pp. 24-36
16. Kirovskaya I.A. *Adsorbcionnye processy*, Irkutsk, Izd-vo Irkutskogo un-ta, 1995, 304 p.
17. Sveshnikova D.A., Abakarov A.N., Dribinskii A.V. et al., *Russian J. of Physical Chemistry*, 1993, Vol. 67, No7, pp. 1439-1443.
18. Zawadzki J., *Chemistry and Physics of carbon*, New York, Marcel Dekker Publ., 1989, Vol. 21, pp. 147-369.
19. Bansal R.C., Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Publ., 2005, 487 p.
20. Terzyk A.P., Rychlicki G., Biniak S., Łukaszewicz J.P., *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, Vol. 257, pp. 13-30. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00032-2

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

Рабданов Камиль Шахриевич – к.х.н., старший 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

Гафуров Малик Магомедович – д.ф.-м.н., руководитель Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Кунжуева Камила Гусейновна – к.х.н. научный сотрудник, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

Sveshnikova Dzhannet A. – Candidate of chemical Sciences, leading researcher, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala, jannet49@yandex.ru

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

Rabadanov Kamil Sh. - Candidate of chemical Sciences, 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

Gafurov Malik M. – Dr. Sci (Phys.-Math), Chief of Analytic shared Centre Scientific Equipment of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

Kunzhueva Kamila G. - Candidate of chemical Sciences, scientific researcher, Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala