

УДК 544.723

СОРБЦИЯ ИОНОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ НА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Д.А. Свешникова^{1*}, М.М. Гафуров², М.Б. Атаев²,
К.Ш. Рабаданов², А.Ш. Асваров³, А.Ш. Рамазанов^{1,4}, К.Г. Кунжуева¹

¹ Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
пр. Имама Шамиля, 39а, Махачкала, 367030, Россия

² Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН
пр. Имама Шамиля, 39а, Махачкала, 367030, Россия

³ Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, Россия

⁴ Дагестанский государственный университет
ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, 367025, Россия

Методами БЭТ, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК спектроскопии изучены структура и химия поверхности углей КМ-2, ОКМ-2 (окисленный азотной кислотой КМ-2) и ФКМ-2 (КМ-2, обработанный фосфорной кислотой). Исследована сорбционная способность углей по отношению к катионам Rb^+ и Cs^+ ; определены их сорбционные емкости. Изучено влияние адсорбированных катионов Rb^+ и Cs^+ на структурные характеристики исследуемых углей.

ВВЕДЕНИЕ

Потребность различных областей техники в солях редких щелочных металлов делает актуальной разработку новых и совершенствование известных способов извлечения этих элементов из различных сырьевых источников. Природные воды как источник минерального сырья привлекают все большее внимание в связи с тем, что, по сравнению с твердыми полезными ископаемыми, они обладают практически неисчерпаемыми запасами, а стоимость извлечения из них ценных химических соединений относительно низка. По подсчетам Н.А. Солодова [1] в природных водах сосредоточено 55 % мировых запасов лития, 40 % рубидия и 35 % цезия.

Одним из методов, широко используемых для извлечения ценных компонентов из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей, является сорбционный метод, развитие и усовершенствование которого связано с поиском новых сорбентов, обладающих как высокой сорбционной емкостью, так и селективностью к определенному типу ионов. Наряду с поиском новых сорбентов возможно использование для

этих целей уже известных и хорошо зарекомендовавших себя материалов, например, активированных углей (АУ), подвергнутых различной обработке.

Широкое применение АУ в сорбционных технологиях связано с возможностью получения сорбентов с различными свойствами путем химической обработки различными реагентами как исходного углеродсодержащего сырья, так и готового углеродного материала. Способность атомов углерода образовывать связи между собой и с другими гетероатомами обуславливает существование большого разнообразия углеродных материалов, причем свойства АУ определяются как химической природой, так и структурой их поверхности. Большое влияние на адсорбцию неорганических катионов оказывают кислотно-основные свойства АУ, в частности, наличие на их поверхности карбоксильных или иных групп с низкими значениями рК. Целенаправленное изменение количества и состава поверхностных групп, участвующих в сорбционных процессах, позволяет создавать сорбенты с заранее заданными свойствами. В сорбционных технологиях широко используется модифицирование поверхности углей различными химическими агентами (H_2SO_4 ,

* контактный автор jannet49@yandex.ru
ХФТП 2013. Т. 4. № 1

HNO_3 , NH_3 , H_3PO_4) с целью повышения их сорбционной емкости по исследуемым компонентам. Наиболее изученной является модификация (окисление) поверхности АУ азотной кислотой [2, 3]. В последнее время большое внимание уделяется модифицированию поверхности углеродных сорбентов фосфорной кислотой, так называемому фосфорилированию, что также позволяет повысить сорбционную емкость углей по целому ряду ионов [4, 5].

Целью настоящей работы является изучение структуры и химии поверхности активированного угля КМ-2, угля ОКМ-2, окисленного азотной кислотой, называемого в дальнейшем ОКМ-2, и угля КМ-2, обработанного фосфорной кислотой (ФКМ-2), а также установление закономерностей адсорбции на этих углях катионов рубидия и цезия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался уголь КМ-2, являющийся по своему происхождению каменноугольным, активированный парогазовым методом. Уголь ОКМ-2 был получен обработкой исходного угля КМ-2 азотной кислотой по следующей методике: навеска исходного угля КМ-2 массой 40 г помещалась в круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, заливалась концентрированной HNO_3 и нагревалась при 85–90 °С в течение 6 ч [2, 3]. Полученный уголь промывался дистиллированной водой в аппарате Сокслета в течение 4 суток. Для получения угля ФКМ-2 был использован следующий метод фосфорилирования: исходный уголь КМ-2 кипятился в течение 8 ч в фосфорной кислоте с последующей его промывкой дистиллированной водой в аппарате Сокслета в течение 7 суток.

Измерение удельной поверхности образцов АУ, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Определение удельной поверхности проводилось методом измерения полной изотермы адсорбции газа-адсорбата, применяя градуировку по заданному объему этого газа. В качестве газа-адсорбата использовали газообразный азот ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99.999 %). В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по

ТУ 0271-001-45905715-02 (объемная доля не менее 99.9999 %).

Исследования химического состава поверхности АУ проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микро-анализатором с полупроводником Si – (Li) детектором EDX INCA Energy фирмы Oxford Instruments.

Инфракрасные спектры пропускания регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Германия) в области 4000–400 см^{-1} . Точность калибровки позволяла оценивать положение максимумов ИК полос поглощения с ошибкой, не превышающей 0.5 см^{-1} . Измерения проводились при комнатной температуре. Образцы для измерения спектров пропускания готовились в виде прессованных таблеток из предварительно высушенных при 105 °С, мелко растертых АУ с порошком КВг в соотношении 1 : 300.

Рентгеновские спектры снимали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония), работающем при $U = 40$ кВ и $I = 30$ мА с использованием отфильтрованного никелем CuK_α излучения ($\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). Измерения проводились в диапазоне углов $15 \div 80^\circ 2\theta$; шаг сканирования – $0.02^\circ 2\theta$; скорость сканирования 0.1 град/мин. Для углеродных материалов основной структурной единицей являются графитоподобные микрокристаллиты, которые в той или иной степени организованы в пакеты различной протяженности и формы. Для интерпретации данных рентгенофазового анализа применяли следующий метод: после введения в дифрактограмму поправок на фон и другие факторы определяли положение дифракционных максимумов (2θ) и ширину на половине их высоты (β), после чего по формулам Селякова-Шеррера (1) и Брэгга (2) [6] рассчитывали размеры микрокристаллитов L_c и L_a в направлении вдоль и поперек оси «с» соответственно, и межплоскостные расстояния d .

$$L_{c,a} = \frac{K\lambda}{\beta_{c,a} \cos \theta} \quad (1), \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, Å ; K – фактор формы, равный 0.89

и 1.84 для L_c и L_a соответственно, $\beta_{c,a}$ – полуширина пика, θ – угол Брэгга, град.

Эффективный размер L графитовых микрокристаллов может быть определен по уравнению [6]

$$L = \left[\frac{\pi}{4} L_a^2 L_c \right]^{1/3}. \quad (3)$$

Исследования адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ в статическом режиме проводили при постоянном встряхивании ячейки, в которую помещалось определенное количество активированного угля и добавлялся раствор, содержащий ионы рубидия или цезия.

Определение сорбционной емкости активированных углей осуществлялось в динамических условиях, скорость подачи растворов составляла 40–45 см³/ч при массе сорбента 2 г.

Исходные растворы готовили из солей Rb_2SO_4 или $CsCl$ марки “хч” на фоне боратного буфера, необходимое значение pH достигали добавлением NaOH. Адсорбцию катионов Rb^+ и Cs^+ оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре AA 7000 фирмы Shimadzu (Япония). Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$Г = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m1000}, \quad (4)$$

где C_0 и C_i – концентрации соответственно исходного раствора и раствора после адсорбции, мг/дм³; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г. Растворы готовились на бидистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 и на рис. 1 приведены текстурные характеристики исследуемых углей. Из таблицы 1 видно, что обработка угля КМ-2 азотной кислотой приводит к некоторому уменьшению удельной поверхности, суммарного объема пор и объема микропор, аналогичная картина наблюдалась и в работе [7]. Это может быть связано с тем, что окисление АУ азотной кислотой ведет к увеличению количества кислородсодержащих групп кислотного характера на его поверхности [8], которые могут прочно фиксироваться на

входе и/или на стенках пор, тем самым, ограничивая объем пор, доступных для адсорбции N_2 , в результате чего удельный объем микропор угля ОКМ-2 уменьшается на ~ 30 % по сравнению с углем КМ-2. Изменение претерпевают и мезопоры. Так, уменьшается объем мезопор с радиусом 14.675 нм, при этом появляются поры с $R = 7.499$ нм, снижается и объем мезопор с радиусом 39.821 нм (рис. 1). Что касается макропор, то их объем на угле ОКМ-2 выше, чем на угле КМ-2, что, предположительно, может быть связано с разрушением стенок мезопор (в частности, с $R = 39.821$ нм) в результате образования кислородсодержащих поверхностных групп и их фиксации на поверхности пор. Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой практически не изменяет удельный объем микропор, в то время как удельный объем мезопор существенно возрастает. Удельный объем макропор на угле ФКМ-2 несколько ниже, чем на угле КМ-2.

Таблица 1. Текстура исследуемых активированных углей

АУ	S, м ² /г	ΣV , см ³ /г	$V_{\text{мн}}$, см ³ /г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	$V_{\text{ма}}$, см ³ /г
КМ-2	1260	0.836	0.346	0.399	0.091
ОКМ-2	1040	0.795	0.231	0.411	0.153
ФКМ-2	1390	0.976	0.343	0.577	0.056

Из таблицы 2 видно, что обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой приводит к появлению на его поверхности незначительного количества фосфора. Достаточно высокий уровень содержания кислорода в образце угля ОКМ-2 свидетельствует о наличии большого количества кислородсодержащих поверхностных групп [8].

Таблица 2. Элементный состав (масс. %) поверхностей исследуемых углей

Уголь	C	O	S	P	Si
КМ-2	91.29	5.87	0.55	–	2.29
ОКМ-2	79.02	18.35	0.56	–	2.07
ФКМ-2	91.21	5.88	0.44	0.38	2.09

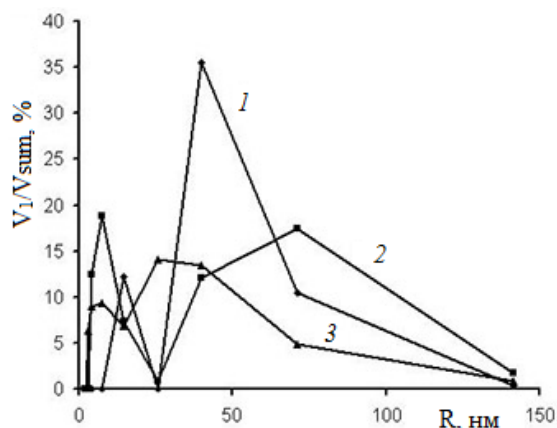


Рис. 1. Распределение объема мезо- и макропор углей КМ-2 (1), ОКМ-2 (2) и ФКМ-2 (3) по размерам

Таблица 3. Характеристики поверхностных групп исследуемых углей [8]

Уголь	$A_{\text{общ}}^*$, мг-экв/г	Карбоксильные, мг-экв/г	pK	Лактонные, мг-экв/г	pK	Фенольные, мг-экв/г	pK	pH _{тнз}
КМ-2	0.733	0.343	5.80	0.100	8.20	0.180	9.2	4.00
		0.110	7.65					
ОКМ-2	1.640	0.309	3.05	0.470	8.20	–	–	1.72
		0.431	4.25					
		0.260	6.25					
		0.170	7.60					
ФКМ-2	0.400	0.08	7.75	0.107	8.70	0.213	9.2	6.05

* суммарные количество поверхностных функциональных групп

На рисунке 2 приведены ИК-спектры углей КМ-2, ОКМ-2 и ФКМ-2. Полоса поглощения при 3440 см^{-1} так же как и для других углей [11], относится к валентным колебаниям связи О–Н в карбоксильных группах. В случае угля ФКМ-2 форма контура этой полосы и положение максимума близки к тем, что мы наблюдаем для угля КМ-2, в то время как ИК спектр угля ОКМ-2 в области валентных колебаний связи О–Н существенно уширен, а максимум полосы поглощения смещается в сторону меньших волновых чисел. Очевидно, это связано с образованием водородных связей между соседними карбоксильными группами, влияющих как на спектральные, так и на молекулярно-релаксационные характеристики поверхностных групп ОН.

Сложная полоса с двумя максимумами при $2920, 2840 \text{ см}^{-1}$ может быть приписана валентным колебаниям связи С–Н в CH_3 и CH_2 группах. Высокочастотная компонента этой полосы, в свою очередь, носит дублетный характер, который может быть обусловлен влиянием поверхностных кислородсодержащих

Результаты исследований, проведенных нами ранее потенциометрическим титрованием по методу отдельных навесок [9, 10], приведены в таблице 3 [8].

Поверхностные группы с рК 7.6–7.75 условно отнесены нами к слабым карбоксильным группам, в то же время в случае угля ФКМ-2 они с некоторой степенью вероятности могут быть приписаны, аналогично [4], и к группе $-\text{PO}_3\text{H}_2$. Окисление угля КМ-2 азотной кислотой приводит к появлению на его поверхности кислотных групп с достаточно низкими значениями рК (3.05 и 4.25), которые также были отнесены нами к карбоксильным группам (сильным).

групп на валентные колебания связи С–Н в CH_3 и CH_2 группах.

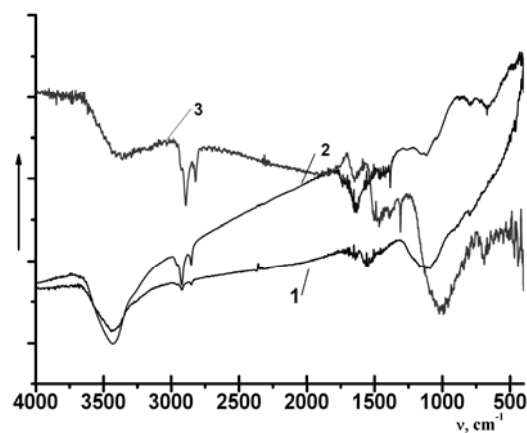


Рис. 2. Инфракрасные спектры углей КМ-2 (1), ФКМ-2 (2) и ОКМ-2 (3)

В интервале частот $1250\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах исследованных углей регистрируются полосы поглощения, имеющие сложное строение и различную форму. Так, в исходном угле КМ-2 наблюдается сложная полоса с максимумом в частотном диапазоне 1580--

1600 cm^{-1} . Эту полосу большинство авторов [11, 12] приписывает колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца.

В отличие от угля КМ-2, в ИК спектрах углей ОКМ-2 и ФКМ-2 в указанном выше диапазоне частот наблюдаются новые линии поглощения с максимумами поглощения около 1470 cm^{-1} , при этом интенсивность этой полосы в спектре угля ОКМ-2 существенно выше, чем в угле ФКМ-2. Кроме того, в этих же углях при более низких частотах регистрируются узкие полосы поглощения с максимумами при 1300 cm^{-1} в угле ОКМ-2 и 1350 cm^{-1} в угле ФКМ-2. Появление новых (по сравнению с неокисленным КМ-2) полос в [12] было приписано деформационным колебаниям групп COOH . Претерпевает существенные изменения широкая полоса поглощения, наблюдаемая в ИК спектре угля КМ-2 в диапазоне частот 900–1250 cm^{-1} и отнесенная к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{OH}$ [12]. Особенно выделяется различный характер изменений интегральной интенсивности указанной полосы после обработки исходного угля в азотной и фосфорной кислоте. Так, обработка азотной кислотой приводит к существенному увеличению интенсивности этой полосы в ИК спектре угля ОКМ-2, в то время ее интенсивность в ИК спектре ФКМ-2 заметно уменьшается. Такое различие в интенсивности колебательных полос в указанных углях хорошо согласуется с приведенной выше химией поверхности этих углей, а именно с тем, что окисление АУ азотной кислотой приводит к увеличению на его поверхности количества кислородсодержащих групп кислотного характера. Кроме того, в ИК спектрах проявляется влияние фосфора на активность колебаний функциональных групп $\text{C}-\text{OH}$. Сложное строение полосы поглощения в случае угля ФКМ-2 большинство исследователей [5] связывает с фосфорными или фосфороуглеродистыми соединениями, образующимися на поверхности угля ФКМ-2. Наконец, появление полосы при 756 cm^{-1} в ИК спектрах углей ОКМ-2 и ФКМ-2 может быть приписано внеплоскостным деформационным модам $\text{C}-\text{H}$ различным образом замещенных в бензольных кольцах [5]. Характерно, что и в данном случае полоса в спектре угля ФКМ-2 имеет более сложное строение, что также может быть связано с колебаниями фосфоруглеродистых функциональных групп.

Дифрактограммы исходных углей (рис. 3), на которых в исследуемой области наблюдаются широкие рефлексы с максимумами $2\theta \sim 24^\circ$ и 43° , соответствующими отражениям от семейства плоскостей (002) и (100) сильно разупорядоченного графита, свидетельствуют о том, что исследуемые образцы имеют турбостратную структуру, которая предполагает, что АУ состоят из графитоподобных нанокристаллитов, связанных поперечными связями и состоящих из нескольких графитовых сеток [13]. Рассчитанные из полученных дифрактограмм по уравнениям (1)–(3) 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; L – эффективный размер кристаллитов, нм; $(L_c/d_{002}+1)$ – число слоев в пакете приведены в таблице 4.

Полученные нами значения параметра d_{002} хорошо согласуются с литературными данными [14], по которым значения d_{002} для различных АУ лежат в пределах 0.344–0.365 нм. Из таблицы 4 видно, что обработка угля КМ-2 азотной кислотой приводит к незначительному увеличению значения d_{002} , что может объясняться возрастанием количества кислородсодержащих функциональных групп в угле ОКМ-2 в результате его окисления. Уменьшение значений параметров, характеризующих размеры пакета (L_c и L_a), также наблюдаемое в случае угля ОКМ-2, может быть связано с разрушением в процессе окисления части периферийных ароматических колец исходного угля. Обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой также незначительно влияет на структурные параметры полученного угля ФКМ-2. Как указывается в работе [15], отношение L_a/L_c характеризует степень деформации углеродных пакетов. Из таблицы 4 видно, что в случае угля ОКМ-2 эти пакеты являются более деформированными, что может объясняться окислением краевых углеродных атомов с образованием карбоксильных групп.

Кроме того, на дифрактограммах исследуемых углей обнаружены рефлексы, которые после поиска соответствия по базе данных ICDD PDF-4+ были идентифицированы как следующие фазы:

1. SiO_2 – кварц (на дифрактограммах отмечены меткой [1]),

2. SiC – карбид кремния. (на дифрактограмме отмечены меткой [2]),

3. Углерод – графит-2H (на дифрактограммах отмечены меткой [3]).

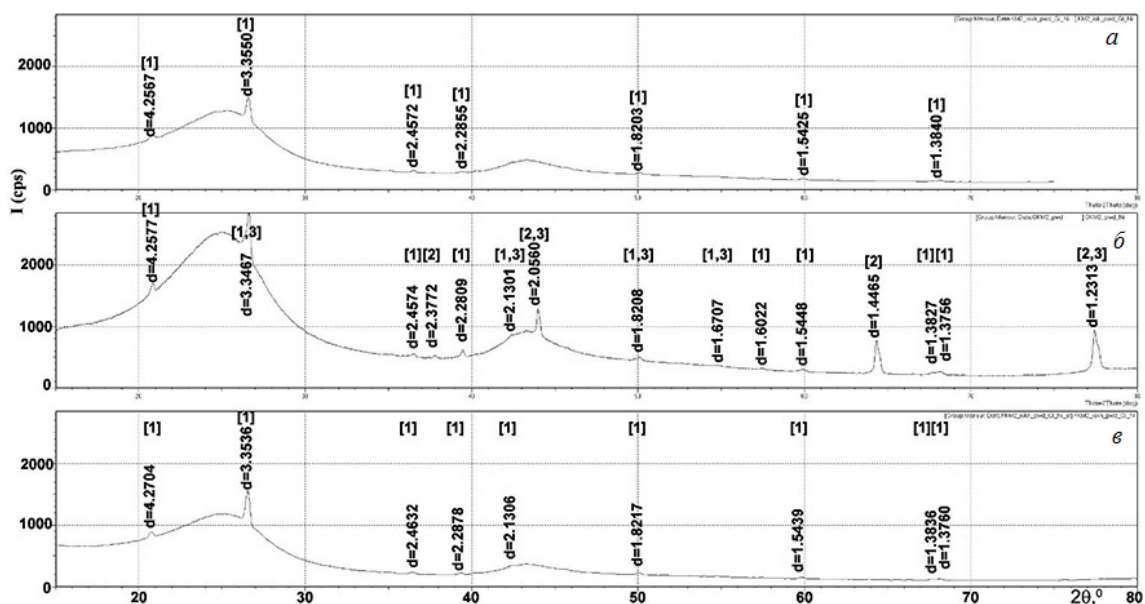


Рис. 3. Дифрактограммы углеродных сорбентов: КМ-2 (а), ОКМ-2 (б), ФКМ-2 (в)

Таблица 4. Межплоскостные расстояния и микрокристаллические параметры исходных углей

Уголь	$2\theta_{002}$, град	$2\theta_{100}$, град	d_{002} , нм	d_{100} , нм	L_c , нм	L_a , нм	L , нм	L_a/L_c	n
КМ-2	24.85	43.57	0.3583	0.2077	1.346	4.679	2.849	3.476	5
ОКМ-2	24.65	43.55	0.3612	0.2078	1.277	4.536	2.743	3.552	4–5
ФКМ-2	24.78	43.73	0.3593	0.2070	1.361	4.404	2.747	3.236	5

На данных углях в статическом режиме была изучена адсорбция ионов Rb^+ и Cs^+ . Исследования, проведенные ранее [16], показали, что заметная сорбция ионов Cs^+ начинается при значении $pH \geq 6$, ионов Rb^+ при $pH \geq 8$. Максимальная величина сорбции обоих исследуемых ионов наблюдалась при значении $pH \geq 10.5$, что согласуется со значением $pH_{пнз}$ исследуемых углей.

Из рис. 4 и 5 видно, что при адсорбции ионов Rb^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2 и ионов Cs^+ на угле ОКМ-2 в области концентраций 1000–1200 мг/дм³ наблюдается тенденция к насыщению сорбента, в то время как в остальных случаях насыщения адсорбента в изученном интервале концентраций не происходило.

Для объяснения экспериментальных данных были применены уравнения изотерм Лэнгмюра (6) и Фрейндлиха (7), которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом [17, 18]:

$$C_p / \Gamma_p = 1 / \Gamma_\infty b + C_p / \Gamma_\infty, \quad (6)$$

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (7)$$

где Γ_∞ – максимальная сорбционная емкость, мг/г; b – константа уравнения Лэнгмюра, n и K – константы Фрейндлиха.

Константы уравнений (6) и (7) и коэффициенты корреляции суммированы в таблице 5, из которой видно, что адсорбция ионов Rb^+ и Cs^+ на всех исследуемых углях удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха, а сорбция ионов Rb^+ на угле КМ-2 подчиняется как изотерме Фрейндлиха, так и изотерме Лэнгмюра, причем последняя лучше описывает процесс сорбции рубидия (см. коэффициенты корреляции R^2).

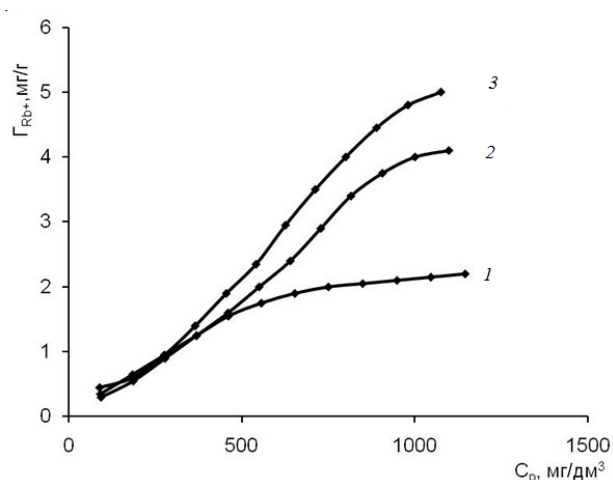


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Rb^+ на углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3)

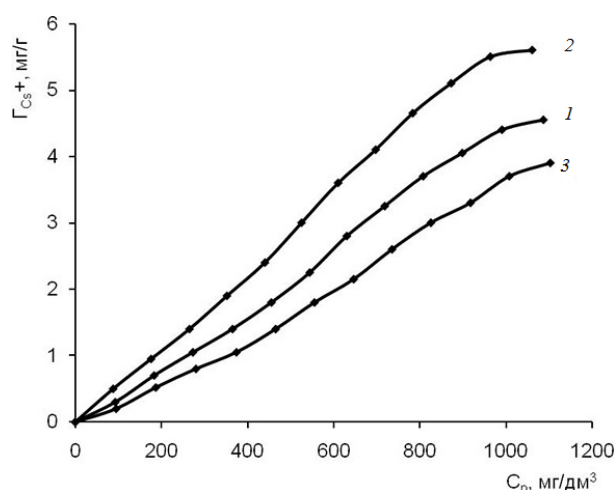


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cs^+ на углях КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3)

Таблица 5. Константы уравнений Фрейндлиха и Лэнгмюра

Уголь	Ион	Фрейндлих			Лэнгмюр		
		n	lgK	R ²	Γ _∞	b	R ²
КМ-2	Rb ⁺	1.380	-2.349	0.915	3.42	1.64·10 ⁻³	0.962
ОКМ-2		0.923	-2.676	0.998	—	—	—
ФКМ-2		0.970	-2.359	0.979	—	—	—
КМ-2	Cs ⁺	0.889	-2.079	0.998	—	—	—
ОКМ-2		0.995	-2.234	0.997	—	—	—
ФКМ-2		0.824	-1.987	0.999	—	—	—

Из таблицы 6 видно, что сорбционная емкость угля ФКМ-2 по ионам Cs^+ существенно (~ в 3 раза) ниже по сравнению с углем КМ-2, в то время как сорбционная емкость этого же угля по ионам Rb^+ хоть и незначительно (на ~ 10-15%), но увеличивается. Полученные результаты создают предпосылки для разработки метода разделения ионов Rb^+ и Cs^+ при их совместном присутствии в водных растворах.

Таблица 6. Сорбционные емкости активированных углей по ионам Rb^+ и Cs^+

Уголь	Сорбционная емкость по Rb^+ , мг-экв/г	Сорбционная емкость по Cs^+ , мг-экв/г
КМ-2	0.165	0.220
ОКМ-2	0.210	0.275
ФКМ-2	0.174	0.074

Обработка исследуемых углей с адсорбированными ионами Rb^+ и Cs^+ 0.1 М раствором HCl показала, что в случае Rb^+ степень десорбции этих ионов с углей КМ-2 и ОКМ-2 составляет 90 и 80 %, а в случае Cs^+ –

60 и 70 % соответственно, что свидетельствует о преобладании ионообменного характера сорбции ионов на этих углях. Ионы Rb^+ и Cs^+ , адсорбированные на угле ФКМ-2, не удаляются промывкой соляной кислотой, что может указывать на образование прочных соединений исследуемых ионов с поверхностными группами, образовавшимися при обработке угля КМ-2 фосфорной кислотой.

Представляло интерес исследовать влияние адсорбированных ионов на структурные характеристики исследуемых углей. В таблице 7 в качестве примера приводятся структурные характеристики данных углей с адсорбированными на них ионами Rb^+ . Из нее видно, что адсорбция ионов Rb^+ на всех АУ вызывает уменьшение удельной поверхности, суммарного объема пор, объема микро- и мезопор, при этом удельный объем макропор увеличивается. Причины увеличения удельного объема макропор требуют дополнительного исследования. Данные таблицы 7 свидетельствуют о том, что на углях КМ-2 и ФКМ-2 адсорбция ионов Rb^+

имеет место в основном в мезопорах, а на угле ОКМ-2 в адсорбции, главным образом, участвуют микропоры, что приводит к значительному уменьшению удельной поверхности угля ОКМ-2 (~ на 70 % от исходной). Влияние ионов Cs^+ на текстуру

исследуемых углей качественно аналогично влиянию ионов Rb^+ .

В таблице 8 приводятся рассчитанные из дифрактограмм исследуемых углей с адсорбированными ионами Rb^+ параметры кристаллических образований.

Таблица 7. Текстура активированных углей с адсорбированными ионами Rb^+

Уголь + адсорбир. ион	S, м ² /г	Σ V, см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	Γ _{Me⁺} , мг-экв/г
КМ-2 исх.	1260	0.836	0.346	0.399	0.091	–
КМ-2 + Rb ⁺	903	0.618	0.235	0.096	0.287	0.165
ОКМ-2 исх.	1040	0.795	0.231	0.411	0.153	–
ОКМ-2 + Rb ⁺	314	0.409	0.026	0.129	0.254	0.210
ФКМ-2 исх.	1390	0.976	0.343	0.577	0.056	–
ФКМ-2 + Rb ⁺	1047	0.857	0.297	0.232	0.328	0.174

Таблица 8. Межплоскостные расстояния и микрокристаллические параметры исходных углей с адсорбированными ионами Rb^+

Уголь	2θ ₀₀₂ , град	2θ ₁₀₀ , град	d ₀₀₂ , нм	d ₁₀₀ , нм	L _с , нм	L _а , нм	L, нм	L _а /L _с	n
КМ-2 + Rb ⁺	24.65	43.56	0.3612	0.2077	1.294	4.645	2.799	3.590	4–5
ОКМ-2 + Rb ⁺	25.34	43.44	0.3515	0.2083	1.411	4.987	3.020	3.534	5
ФКМ-2 + Rb ⁺	24.72	43.48	0.3601	0.2081	1.442	4.859	2.989	3.370	5

Сравнение данных таблиц 4 и 8 показывает, что адсорбция ионов Rb^+ приводит к некоторому увеличению значения d₀₀₂ угля КМ-2, уменьшению d₀₀₂ угля ОКМ-2 и практически не изменяет величину d₀₀₂ угля ФКМ-2. По степени деформируемости углеродных пакетов в присутствии адсорбированных ионов Rb^+ исследуемые угли можно расположить в ряд: ФКМ-2 < ОКМ-2 < КМ-2. Следует отметить, что адсорбция ионов Rb^+ в меньшей степени влияет на текстуру и кристаллографические параметры угля ФКМ-2.

ВЫВОДЫ

Изучены текстура и кристаллографические параметры исходного угля КМ-2, а также угля КМ-2, подвергнутого действию азотной и фосфорной кислот. Установлены сорбционные емкости этих углей по ионам Rb^+ и Cs^+ . Показано, что обработка угля КМ-2 азотной кислотой приводит к увеличению его сорбционной емкости по обоим исследуемым ионам, в то время как обработка данного угля фосфорной кислотой по-разному влияет на сорбционную емкость полученного угля по ионам Rb^+ и Cs^+ . Выявлено влияние

адсорбированных ионов Rb^+ и Cs^+ на структурные характеристики исследуемых АУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракты № 16.552.11.7018 и № 14.740.11.0803) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солодов Н.А. Проблемы геологии редких элементов. – Москва: Наука. – 1978. – 304 с.
2. Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A. Effect of carbon-oxygen and carbon-nitrogen surface complexes on adsorption of cations by activated carbons // Ads. Sci. Techn. – 1986. – V. 3. – P. 293–302.
3. Noh J., Schwarz J. Effect of HNO₃ treatment of the surface acidity of activated carbons // Carbon. – 1990. – V. 28. N 5. – P. 675–682.
4. Пузуй А.М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных сорбентов // Теор. эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 265–278.

5. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1493–1505.
6. Awitdrus, M. Deraman, I. Abu Talib, R. et al. Microcrystallite dimension and total active surface area of carbon electrode from mixture of pre-carbonized oil palm empty fruit bunches and green petroleum cokes // Sains Malaysiana. – 2010. – V. 39, N 1. – P. 83–86.
7. Xiaolan Song, Hongyan Liu, Lei Cheng et al. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption // Desalination. – 2010. – V. 255. – P. 78–83.
8. Мустафаева З.М., Свешиникова Д.А., Рамазанов А.Ш. и др. Исследование электросорбции ионов лития на активированных углях // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 3. – С. 37–40.
9. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. Получение, структура и свойства сорбентов. – Ленинград: Госхимиздат, – 1959. – С. 61–71.
10. Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups // Carbon. – 1997. – V. 35, N 12. – P. 1799–1810.
11. Zawadzki J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker, – 1989. – V. 21. – P. 147–369.
12. Лыгин В.И., Ковалева Н.В., Кавтарадзе Н.Н., Киселев А.В. Адсорбционные свойства и инфракрасные спектры саж // Коллоид. журнал. – 1960. – Т. 22. № 3. – С. 334–339.
13. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, – 1984. – 251 с.
14. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, – 1984. – 215 с.
15. Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Маковский Р.В. Изучение молекулярной и надмолекулярной структуры сернистых углей // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 2. – С. 251–256.
16. Свешиникова Д.А., Шабанова З.Э. Адсорбция ионов рубидия и цезия на активированном угле // Вестник Дагестан. научн. центра. – 2003. – № 15. – С. 57–60.
17. Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M. Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // Coll. Czech. Chem. Com. – 1992. – V. 57, N 10. – P. 2065–2072.
18. Qadeer R., Hanif J. Adsorption of dysprosium ions on activated charcoal from aqueous solutions // Carbon. – 1995. – V. 33. – P. 215–220.

Поступила 12.09.2012, принята 18.01.2013

Сорбция ионов рубидия та цезия на хімічно модифікованому активованому вугіллі

Д.А. Свешнікова, М.М. Гафуров, М.Б. Атаєв,
К.Ш. Рабаданов, А.Ш. Асваров, А.Ш. Рамазанов, К.Г. Кунжуєва

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
пр. Имама Шамиля, 39а, Махачкала, 367030, Россия, jannet49@yandex.ru
Аналитичний центр колективного користування Дагестанського наукового центру РАН
пр. Имама Шамиля, 39а, Махачкала, 367030, Росія
Институт физики Дагестанского научного центра РАН
вул. М. Ярагського, 94, Махачкала, 367003, Росія
Дагестанський державний університет
вул. М. Гаджієва, 43а, Махачкала, 367025, Росія*

Методами БЕТ, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії досліджено структурна і хімія поверхні вугілля КМ-2, ОКМ-2 (окиснене азотною кислотою КМ-2) та ФКМ-2 (КМ-2, оброблене фосфорною кислотою). Досліджено сорбційну здатність вугілля щодо катіонів Rb^+ та Cs^+ ; визначено його сорбційні ємності. Вивчено вплив адсорбованих іонів Rb^+ та Cs^+ на структурні характеристики досліджуваного вугілля.

Sorption of rubidium and cesium ions on activated carbons modified by chemical means

D.A. Sveshnikova, M.M. Gafurov, M.B. Ataev, K.Sh. Rabadanov,
A.Sh. Asvarov, A.Sh. Ramazanov, K.G. Kunzhueva

*Institute for Geothermal Problems of the Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences
39a Imam Shamil Avenue, Makhachkala, 367030, Russia, jannet49@yandex.ru
Research Center for collective use of the Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences
39a Imam Shamil Avenue, Makhachkala, 367030, Russia
Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences
94 M. Yaragskogo Str., Makhachkala, 367003, Russia
Dagestan State University
43 M. Hajiyev Str., Makhachkala, 367025, Russia*

Structure and surface chemistry of activated carbons КМ-2, ОКМ-2 (КМ-2 oxidized by nitric acid) and ФКМ-2 (КМ-2 treated by phosphoric acid) have been studied by BET method, XRD, scanning electron microscopy and IR spectroscopy. Adsorption ability of these carbons with respect to rubidium and cesium ions has been investigated, and sorption capacities have been determined. Effect of adsorbed Rb^+ and Cs^+ ions on structural characteristics of studied carbons has been studied.