

На правах рукописи

КУНЖУЕВА КАМИЛА ГУСЕЙНОВНА

**Адсорбция ионов рубидия и цезия из водных
растворов на активированных углях**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической и фармацевтической химии ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» и в Институте проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Рамазанов Арсен Шамсудинович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Свешникова Джаннет Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Алиев Амиль Ризванович (ДНЦ РАН)

кандидат химических наук, доцент
Бабуев Магомед Абдурахманович (ДГУ)

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 24 декабря 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, Махачкала, ул. Гаджиева 43а, химический факультет, аудитория 28.

Факс (8722) 67-59-14

E-mail: a_ramazanov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанского государственного университета

Автореферат разослан 23 ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Гасанова Х.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема концентрирования и извлечения из водных растворов сложного состава ионов редких щелочных металлов (рубидия и цезия) является важной задачей технологии переработки редкометального сырья. Для ее решения применяются различные методы, наиболее эффективными из которых являются сорбционные. Одними из широко используемых сорбентов являются активированные угли (АУ), что связано с их химической устойчивостью, дешевизной, возможностью получать материалы с широким спектром физико-химических и адсорбционных свойств. Развитая сеть поверхностных функциональных групп, пористая структура позволяют добиться на АУ высоких емкостей по сорбируемому компоненту. При этом, несмотря на то, что адсорбция ионов на активированных углях исследуется в течение длительного времени, ряд важных вопросов остался не выясненным. Так, очень ограниченное количество работ посвящено адсорбции катионов щелочных металлов.

Высокая электропроводность АУ позволяет использовать в качестве дополнительного фактора, увеличивающего их сорбционную емкость, электрический потенциал. И, хотя исследования в этой области ведутся в ряде мировых научных школ, практически не изученными являются закономерности адсорбции ионов щелочных металлов (исключение составляют только ионы лития) на углеродных материалах (УМ), протекающей при наложении потенциала. Представляет интерес и изучение процесса сорбции и электросорбции ионов редких щелочных металлов (Rb^+ и Cs^+) на модифицированных различными кислотами УМ, что может увеличить сорбционную емкость этих сорбентов по указанным ионам, а в некоторых случаях и придать селективность к определенному типу ионов.

Развитие электросорбционного метода представляет как прикладной, так и теоретический интерес. Прикладной аспект связан с созданием новых методов извлечения ценных компонентов из природных и сточных вод, а научный – с дальнейшим изучением природы поверхности углеродных материалов и выяснением механизма сорбции на них различных ионов.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №09-03-96509_p_юг_a и № 09-03-96506_p_юг_a) и Минобрнауки (Госконтракт №14.740.11.0803) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Цель и задачи работы. Цель работы заключалась в изучении механизма и кинетики сорбции ионов рубидия и цезия на неполяризованных и поляризованных активированных углях.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– различными физическими и физико-химическими методами изучен элементный состав, определены поверхностные функциональные группы

сульфоугля, угля КМ-2 и угля ОКМ-2, обработанного азотной (ОКМ-2) и фосфорной (ФКМ-2) кислотами;

– исследованы закономерности адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на неполяризованных и поляризованных углях;

– изучено влияние высоковольтного импульсного разряда (ВИР) на адсорбцию ионов Rb^+ и Cs^+ на всех исследуемых углях;

– исследовано электрохимическое поведение компактных углеродных материалов в присутствии ионов Rb^+ и Cs^+ , и влияние этих ионов на анодный процесс на этих материалах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что установлены закономерности адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на неполяризованных и поляризованных углях КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 и сульфоугле, имеющих на своей поверхности кислотные функциональные группы.

Обнаружено, что ионы Rb^+ и Cs^+ , адсорбируясь, по-разному влияют на анодный процесс на компактных углеродных материалах.

Практическое значение работы. Приведенные в работе результаты могут быть использованы в качестве научных основ электросорбционного метода извлечения ионов рубидия и цезия из природных и вод.

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты могут быть использованы при чтении лекций и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Химия и физика поверхностных явлений», «Адсорбция на твердых телах».

На защиту выносятся:

– результаты исследований адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на неполяризованных и поляризованных углях КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 и сульфоугле;

– экспериментальные результаты по влиянию ВИР на адсорбцию ионов Rb^+ и Cs^+ на исследуемых углях;

– результаты изучения влияния ионов Rb^+ и Cs^+ на анодный процесс на компактных углеродных материалах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских научно-практических конференциях, симпозиумах, семинарах и совещаниях: “Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования” (Тамбов 2005); “Современные аспекты химической науки” (Махачкала 2006); “Современная химическая физика” (Туапсе 2006); “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. ФАГРАН” (Воронеж 2006, 2008); “III International Symposium on Carbon for Catalysis” (St. Petersburg 2006); “Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения” (Махачкала 2008); “Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов” (Махачкала 2010); “Физика низкоразмерных систем” (Ростов-на-Дону 2010).

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты получены автором лично. Анализ полученных результатов, их теоретическая интерпретация осуществлялись совместно с руководителями.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ; в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК и 10 статей и тезисов докладов в материалах международных и Российских конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 183 источника. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков и 27 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе изложены литературные данные о методах извлечения ионов редких щелочных металлов из водных растворов. Подробно анализируются химия поверхности, адсорбционные и ионообменные свойства АУ, как эффективных сорбентов. Изложены общие закономерности адсорбции катионов на неполяризованных и поляризованных сорбентах. Проанализировано электрохимическое поведение компактных УМ в водных растворах различных ионов.

Во второй главе описаны методики исследования адсорбционного поведения, физико-химии поверхности АУ, а также приведены методики приготовления реактивов и подготовки электродов. Представлена также методика активации раствора высоковольтным импульсным разрядом.

Исследования электросорбции ионов Rb^+ и Cs^+ проводились в электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами, в качестве вспомогательного электрода использовалась платина. Количество ионов Rb^+ и Cs^+ до и после адсорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Поверхность АУ изучалась физико-химическими (потенциометрическое титрование, массовое титрование) и физическими (ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия) методами.

Электрохимическое поведение и кинетика анодных процессов в растворах, содержащих ионы Rb^+ и Cs^+ исследовались на компактных УМ, полученных по электродной технологии при термообработке прессованной коксопековой композиции при температурах 1200, 1700 и 2500°C.

Измерения проводились методом снятия потенциодинамических кривых и поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50.1.1. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока. Для приготовления растворов использовалась

бидистиллированная вода. Во всех случаях электрохимических и адсорбционных измерений фоновым электролитом служил боратный буфер.

В третьей главе приведены и обсуждены результаты по адсорбции на неполяризованных и поляризованных АУ ионов Rb^+ и Cs^+ , по влиянию этих ионов на анодный процесс на компактных УМ и по влиянию ВИР на адсорбцию катионов рубидия и цезия на различных АУ.

Характеристика исходных углей

В качестве сорбентов в работе были использованы активированные угли КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2, и сульфоуголь. характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики поверхностных групп исследуемых углей

Уголь	Сульфогруппы, ммоль/г	рК	Карбокс., мг-экв/г	рК	Лактон, мг-экв/г	рК	Фенол., мг-экв/г	рК	рН	рН _{тнз}
КМ-2	-	-	0,343 0,110	5,80 7,65	0,100	8,20	0,180	9,2	3,60	4,00
ОКМ-2	-	-	0,309 0,431 0,260 0,170	3,05 4,25 6,25 7,60	0,470	8,20	-	-	2,57	1,72
ФКМ-2	-	-	0,08	7,75	0,107	8,70	0,213	9,2	6,45	
Сульфоуголь	0,639	3,35	0,284 0,055	5,50 7,80	0,202	8,80	-	-	3,01	1,77

Исследуемые угли могут быть отнесены к полифункциональным катионитам, которые ведут себя подобно смеси кислот различной силы.

Адсорбция рубидия на неполяризованных сорбентах

Исследования показали, что оптимальным значением рН растворов, из которых велась сорбция ионов Rb^+ , для всех исследуемых углей является $pH \geq 11$, что согласуется с величиной рН_{тнз} этих углей.

По результатам исследований были построены изотермы адсорбции ионов Rb^+ на активированных углях (рис.1).

Несмотря на то, что адсорбция ионов Rb^+ на данных углях представлена изотермами различного типа, для ее описания в изученном интервале концентраций ($4 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ М/дм³) может быть использовано эмпирическое уравнение Фрейндлиха: $\Gamma = KC \frac{1}{p}^n$, указывающее на экспоненциальное распределение энергетической неоднородности поверхности АУ.

Важным фактором, характеризующим процесс адсорбции является температура.

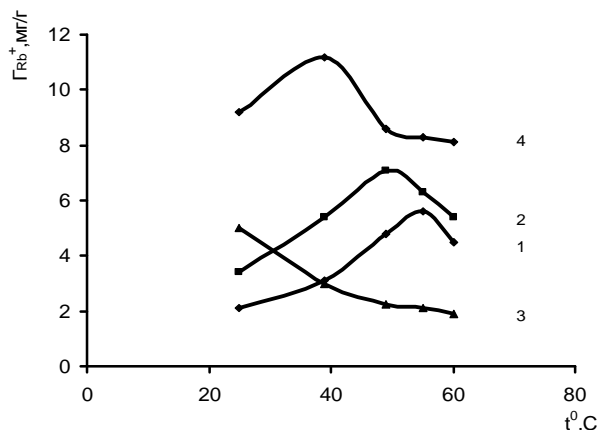
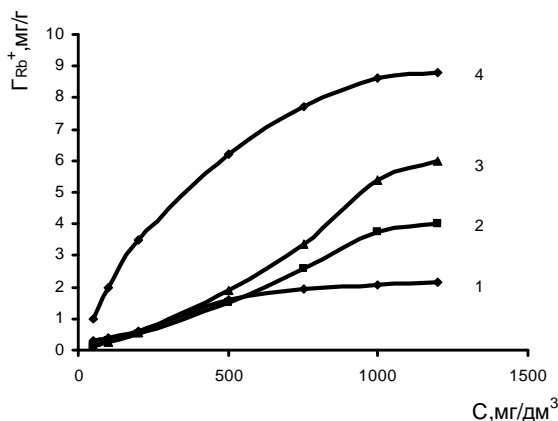


Рис.1. Изотермы адсорбции ионов Rb^+ на углях КМ-2(1); ОКМ-2(2); ФКМ-2(3); сульфоугле(4)

Рис.2. Зависимость адсорбции ионов Rb^+ от температуры на углях: КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3), сульфоугле (4)

На рис.2 приведены зависимости $\Gamma_{Rb^+} = f(t^\circ)$, из которых видно, что, если на углях КМ-2, ОКМ-2 и сульфоугле температурная зависимость величины сорбции данных ионов проходит через максимум, то на угле ФКМ-2, с ростом температуры величина сорбции уменьшается. Максимумы на кривой $\Gamma - t^\circ$ могут быть, по-видимому, связаны с тем, что имеет место как химическая, так и физическая сорбция, последняя с ростом температуры уменьшается, их суммарное проявление и дает наблюдаемые максимумы.

Из температурных зависимостей, используя уравнение:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1),$$

где K_d – коэффициент распределения, рассчитаны термодинамические параметры адсорбции ионов рубидия на АУ, которые приведены в табл.2. Там же даются значения свободной энергии адсорбции ΔG^0 , рассчитанные по уравнению:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

Таблица 2. Термодинамические параметры сорбции ионов Rb^+ на различных углях

Уголь	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , кДж·К ⁻¹ · моль ⁻¹	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹			
			298К	312К	322К	328К
КМ-2	16,6200	0,1205	-19,2890	-20,9760	-22,1810	-22,9040
ОКМ-2	24,6104	0,1629	-23,9338	-26,2144	-28,0063	-
Сульфоуголь	14,0231	0,1255	-23,3699	-25,1267	-	-

Положительные значения ΔH^0 и уменьшение ΔG^0 с увеличением температуры для всех изученных температур, свидетельствуют о том, что адсорбция Rb^+ на углях КМ-2, ОКМ-2 и сульфоугле более предпочтительна при повышенных температурах.

Из изотерм сорбции, измеренных при различных температурах, были вычислены энергии активации и изостерические теплоты адсорбции ионов Rb^+ на различных АУ, которые приведены в табл.3.

Таблица 3. Энергии активации (E_a) и изостерические теплоты адсорбции (q_{st}) ионов Rb^+ при разных величинах сорбции (Γ)

Тип угля	E_a , кДж/моль	Γ_{Rb^+} , мг/г	q_{st} , кДж/моль
КМ-2	9.735	2	23.66
ОКМ-2	12.118	2	18.77
		4	22.97
Сульфоуголь	8.900	2	122.75
		4	58.97
		8	38.96

Разница в значениях q_{st} при различных величинах адсорбции указывает на то, что АУ имеют гетерогенную поверхность с центрами различной степени активности. На начальных стадиях адсорбция ионов имеет место на самых активных центрах, с увеличением величины сорбции – на местах с меньшей активностью, поэтому ожидаемым является уменьшение величины q_{st} с ростом Γ_{Me^+} , что и наблюдалось в случае адсорбции ионов Rb^+ на сульфоугле.

Анализ кинетических зависимостей адсорбции ионов Rb^+ на различных АУ показал, что на всех углях величины адсорбции достигают постоянных значений за 4-6 часов. Из этих зависимостей были рассчитаны константы скорости адсорбции данных ионов.

Исследования показали, что в случае адсорбции ионов Rb^+ на углях КМ-2, ОКМ-2, ФКМ-2 скорость определяющей стадией является диффузия частиц в поры сорбента, что подтверждается выполнением на начальных стадиях соотношения $\Gamma = k_p t^{1/2}$. В случае сульфоугля внутренняя диффузия не является лимитирующей стадией процесса.

Значения сорбционной емкости исследуемых углей по ионам Rb^+ , определенные в динамических условиях, приведены в табл.4

Таблица 4. Сорбционные емкости активированных углей по ионам Rb^+

Уголь	Сорбционная емкость, мг-экв/г
КМ-2	0,165
ОКМ-2	0,210
ФКМ-2	0,174
Сульфоуголь	0,255

Обработка исследуемых углей с адсорбированными ионами Rb^+ соляной кислотой показала, что в случае сульфоугля, углей КМ-2 и ОКМ-2 процент десорбции составляет 90, 70 и 65% соответственно, что свидетельствует об ионообменном характере сорбции ионов рубидия на этих углях. Ионы Rb^+ , адсорбированные на угле ФКМ-2 не удаляются промывкой

HCl, что может указывать на образование прочных соединений ионов Rb^+ с поверхностными группами, образовавшимися при обработке угля КМ-2 фосфорной кислотой, температурная зависимость адсорбции Rb^+ на этом угле говорит о том, что образование этих соединений является экзотермической реакцией.

Адсорбция ионов рубидия на катоднополяризованных углях

Важным этапом в установлении оптимальных условий процесса электросорбции ионов является изучение зависимости величин адсорбции от плотности тока. Исследования показали, что оптимальные значения плотностей тока зависят как от вида иона, так и от типа угля. Подбираются, эти значения эмпирически. На рис.3 представлены зависимости величин адсорбции исследуемых ионов от плотности тока на различных АУ. Если на угле ФКМ-2 количество адсорбированного Rb^+ растет с увеличением плотности тока, то на остальных углях величина адсорбции Rb^+ проходит через ряд максимумов.

В дальнейшем в качестве оптимальных были выбраны значения i , соответствующие первому максимуму на кривой $\Gamma_{Rb^+} - i$.

Зависимости адсорбции ионов Rb^+ от их концентрации в растворе в изученном интервале концентраций ($4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ М/дм³) так же как и на неполяризованных сорбентах подчиняется изотерме Фрейндлиха.

На рис.4 приведены температурные зависимости адсорбции ионов Rb^+ на исследуемых углях.

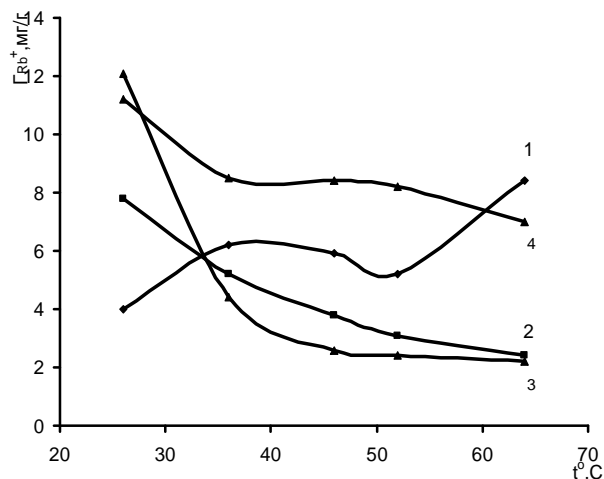
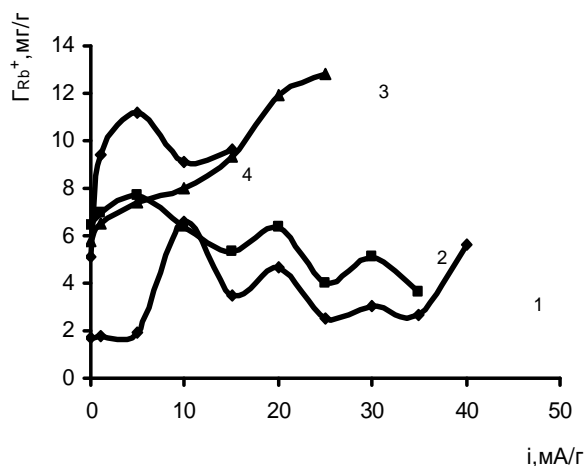


Рис. 3. Зависимость адсорбции Rb^+ от плотности тока на углях: КМ-2(1); ОКМ-2(2); ФКМ-2(3); сульфоугле(4)

Рис. 4. Зависимость электросорбции ионов Rb^+ от температуры на углях: КМ-2 (1);ОКМ-2 (2); ФКМ-2(3); сульфоугле (4)

Исследования показали, что на углях ОКМ-2, ФКМ-2 и сульфоугле величина сорбции данных ионов с ростом температуры падает, что указывает на экзотермический характер процесса. Изменение температурной зависимости адсорбции Rb^+ на катоднополяризованных сульфоугле и угле ОКМ-2, по сравнению с неполяризованными АУ, может служить косвен-

ным доказательством изменения механизма сорбции данных ионов при поляризации.

Установлено, что катодная поляризация уменьшает время установления адсорбционного равновесия, на что указывает увеличение в несколько раз констант скоростей адсорбции K_{ad} исследуемых ионов на катоднополяризованных АУ по сравнению с неполяризованными.

Выявлено, что в случае электросорбции ионов Rb^+ на угле ФКМ-2, скорость определяющей стадией процесса является диффузия в поры сорбента. На остальных углях имеем дело с промежуточным случаем, когда на скорость процесса влияют разные стадии (внешняя диффузия, внутренняя диффузия, непосредственно сам процесс сорбции) и определить вклад каждой из них достаточно сложно.

Из данных представленных в табл. 5 видно, что катодная поляризация увеличивает сорбционную емкость всех углей. Наибольшее увеличение наблюдается для угля КМ-2 (~ в 4,5 раза). Кроме того, для сульфоугля и угля КМ-2 уменьшается процент десорбирующихся ионов Rb^+ . Так для угля КМ-2 при анодной поляризации в растворе 0.1М NaCl десорбируются ~45% адсорбированного количества ионов Rb^+ (против 70% для десорбции с неполяризованного угля), остальное количество адсорбированных Rb^+ остается прочно связанным с поверхностью. В случае сульфоугля и угля ОКМ-2 анодной поляризацией удастся десорбировать 80 и 60 % адсорбированных ионов Rb^+ соответственно (против 90 и 65% для неполяризованных углей). На угле же ФКМ-2 электросорбция ионов Rb^+ практически необратима.

Таблица 5. Сорбционные емкости катоднополяризованных и неполяризованных углей по ионам Rb^+

Уголь	Сорбционная емкость АУ по ионам Rb^+ , мг-экв/г	
	адсорбция без поляризации	адсорбция при катодной поляризации
КМ-2	0,165	0,75
ОКМ-2	0,210	0,64
ФКМ-2	0,174	0,30
Сульфоуголь	0,255	0,80

В случае сульфоугля 13 циклов адсорбции-десорбции практически не меняют его сорбционной емкости, после 13-ого цикла начинается ее уменьшение, что связано с разрушением сульфогрупп. Для угля ОКМ-2 после 2-х циклов адсорбции-десорбции сорбционная емкость по Rb^+ резко падает. Объяснение этого факта требует дальнейших исследований.

Так как в процессе адсорбции ионов на АУ участвуют поверхностные функциональные группы, то при интерпретации результатов электросорбции ионов необходимо учитывать и изменения, происходящие с этими группами под влиянием поляризации.

В случае катодной поляризации в зависимости от величины плотности тока, при которой ведется процесс, возможны различные превращения кислотных поверхностных групп. Так, при низких значениях i (≤ 5 мА/г) под влиянием катодной поляризации увеличивается рН в приэлектродном слое, приводящее к ионизации и вовлечению в ионный обмен тех кислотных групп, которые не были ионизированы, что, тем самым увеличивает сорбционную емкость АУ по исследуемым катионам. Такое явление имеет место при электросорбции ионов Rb^+ на сульфоугле и угле ОКМ-2.

С другой стороны катодная поляризация углей в буферном растворе приводит, в зависимости от значений i , к частичному или полному исчезновению поверхностных групп кислотного характера и наработке групп основного характера, которые становятся центрами адсорбции катионов. Аналогичное явление, по-видимому, имеет место и при электросорбции ионов Rb^+ на углях КМ-2 и ФКМ-2 при катодной плотности тока $i \geq 10$ мА/г. Катодная поляризация приводит к увеличению сорбционной емкости углей по ионам Rb^+ (в среднем в $\sim 1.5-4.5$ раза) и к упрочнению связи данных ионов с поверхностью АУ, о чем свидетельствует меньший процент десорбирующихся ионов при поляризации анодным током.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что ионы Rb^+ на поверхности катоднополяризованного угля находятся либо в составе Rb_2CO_3 , либо в виде соединений общей формулой RbC_x , которые обладают разрыхленной решеткой графита, не исключена и интеркаляция ионов Rb^+ в пространство между слоями углерода. На микрофотографиях исходного угля КМ-2 и угля КМ-2 с адсорбированными ионами Rb^+ (рис.5), видно кристаллическое вещество, образующее конгломераты.

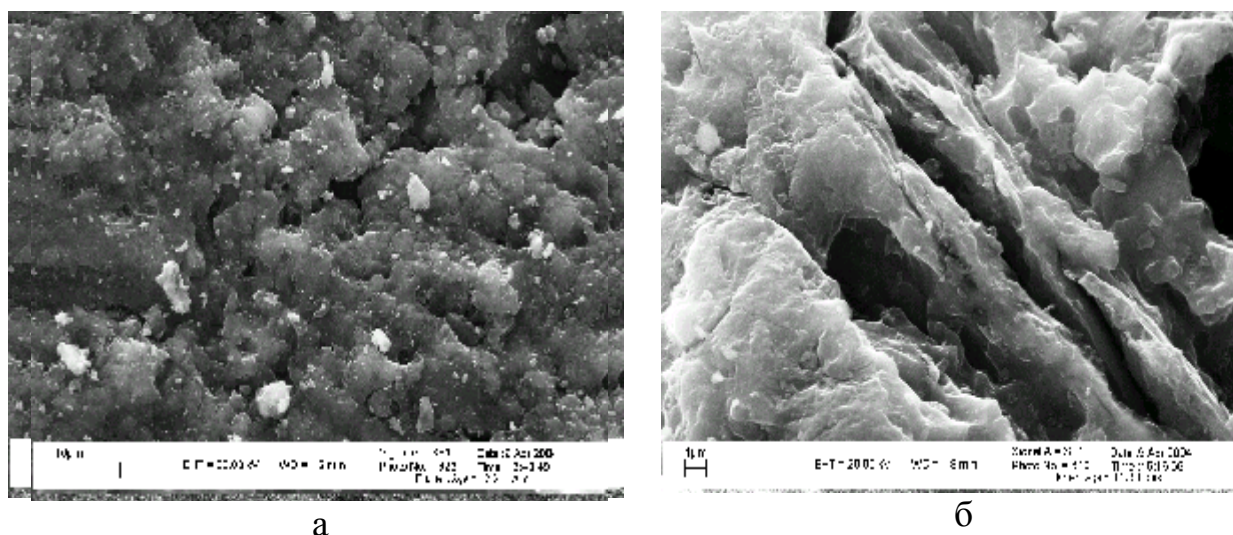


Рис.5. Микрофотография поверхности исходного угля КМ-2 (а) и КМ-2 с адсорбированными при катодной поляризации ионами Rb^+ (б)

Элементный анализ поверхности такого угля показал, что ионы фонового раствора не адсорбируются на поверхности АУ.

Адсорбция ионов рубидия на аноднополяризованных углях

Зависимости величин адсорбции ионов Rb^+ от плотности анодного тока, представленные на рис.6, имеют сложный характер: на всех кривых имеются максимумы, на некоторых кривых максимумов несколько. В дальнейшем, в качестве значений i взяты величины первого максимума.

Особенностью электросорбции ионов Rb^+ при анодной поляризации является то, что зависимость величины сорбции этих ионов от концентрации на угле КМ-2 подчиняются логарифмической изотерме Темкина, характерной для равномерно-неоднородной поверхности (рис.7). На остальных углях эти зависимости описывается уравнением Фрейндлиха. Фактор неоднородности f , рассчитанный из экспериментальных данных с помощью уравнения изотермы Темкина: $q = A + \frac{1}{f} \ln c$ (3), где θ - степень заполнения поверхности, A – константа, c – концентрация ионов в растворе, f – фактор неоднородности, равен 36, что может свидетельствовать, о том, что в данном случае на сорбцию оказывает влияние, как собственная неоднородность поверхности, так и силы отталкивания адсорбированных частиц, причем роль неоднородности поверхности выше.

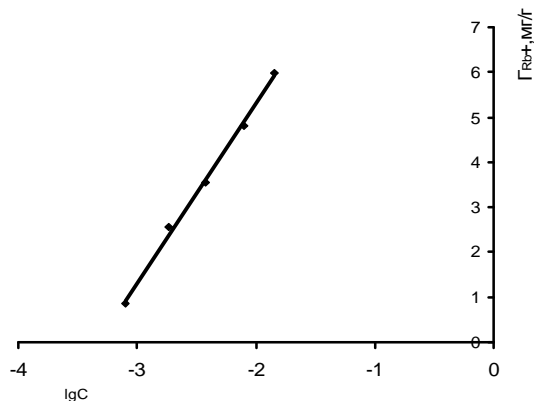
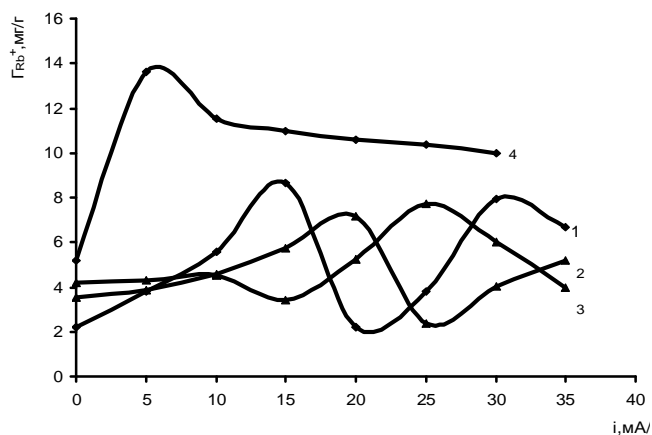


Рис.6. Зависимость адсорбции Rb^+ от плотности тока на углях: КМ-2(1); Рис.7. Зависимость адсорбции ионов Rb^+ от концентрации на ОКМ-2(2); ФКМ-2(3); сульфоугле(4) угле КМ-2

Зависимость адсорбции ионов Rb^+ от температуры при анодной поляризации носит сложный характер. Если для углей КМ-2 и ФКМ-2 величина сорбции рубидия с ростом температуры падает, указывая на экзотермический характер этого процесса, то для сульфоугля и угля ОКМ-2 температурная зависимость проходит или через максимум или через минимум (рис.8). Значения сорбционных емкостей исследуемых углей, определенных в динамических условиях, приведены в табл.6. Исследование кинетики электросорбции Rb^+ на углях КМ-2 и ОКМ-2 в динамическом режиме показало, что стационарная величина сорбции достигается за достаточно длительное время (40-45 часов для угля КМ-2 и 80-85 часов для угля ОКМ-2). Такая кинетика может быть

обусловлена либо замедленной диффузией адсорбированных веществ в порах, либо взаимодействием ионов с поверхностью угля, и адсорбционный процесс описывается уравнением Рогинского-Зельдовича: $V_{adc} = K_{adc} c \exp(-afq)$, где K_{adc} – константа скорости адсорбции, c – концентрация ионов, θ – степень заполнения поверхности ионами, f – фактор неоднородности поверхности, α – константа ($0 < \alpha < 1$). Кинетические изотермы адсорбции на угле КМ-2 в первом приближении линейны в координатах $q - \lg t$: $q = B + \frac{1}{af} \ln t$ (4).

Такая зависимость аналогична адсорбции ионов на платине и характерна для равномерно-неоднородной поверхности и наличия сил отталкивания между адсорбированными частицами. Полагая $a = 0.5$ в уравнении (4) можно получить значения f .

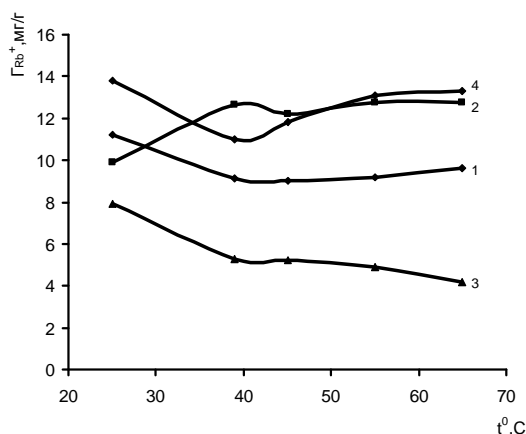


Рис.8. Зависимость адсорбции ионов Rb^+ от температуры на углях: КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3), сульфоугле (4)

Так, для трех участков кинетической кривой они равны соответственно ~ 30 ; 5 и 2; т.е с ростом заполнения влияние неоднородности поверхности растет, а поскольку, как будет указано ниже, связь данных катионов с поверхностью носит химический характер, то и при значениях $f = 30$ возможно преобладание не столько сил электростатического отталкивания, сколько роли неоднородности поверхности.

Таблица 6. Сорбционные емкости аноднополяризованных углей по ионам Rb^+

Уголь	Сорбционная емкость АУ по ионам Rb^+ , мг-экв/г	
	Адсорбция без поляризации	Адсорбция при анодной поляризации
КМ-2	0,165	1,000
ОКМ-2	0,210	1,500
ФКМ-2	0,174	1,000
Сульфоуголь	0,255	0,526

Близкое значение f (~ 36) было получено и из изотермы сорбции. На химический характер связи Rb^+ с поверхностью угля КМ-2 указывает и то, что обработкой соляной кислотой и катодной поляризацией удалось десорбировать $< 5\%$ адсорбированных ионов Rb^+ .

В случае угля ОКМ-2 катодной поляризацией удается десорбировать ~ 20-25% адсорбированных ионов рубидия, что также свидетельствует об увеличении прочности связи сорбированных катионов с поверхностью.

Если, в случае углей КМ-2 и ОКМ-2, анодная поляризация увеличивает сорбционную емкость этих АУ по ионам Rb^+ в 6-7 раз, то для сульфоугля сорбционная емкость возрастает только в 2 раза, при этом после 5-го цикла адсорбции-десорбции емкость сульфоугля по ионам Rb^+ резко падает. Катодной поляризацией с поверхности сульфоугля в каждом цикле адсорбции-десорбции удаляется 50-60% адсорбированного количества рубидия.

Ранее было обнаружено, что анодная обработка угля КМ-2 в буферном растворе приводит к уменьшению количества карбоксильных групп со значениями рК 5.8 и наработке карбоксильных групп с рК 7.65-7.7, последние, по-видимому, могут образовывать прочные соединения с адсорбирующимися ионами. Причем, в процессе электросорбции одновременно с адсорбцией катионов на поверхности формируются кислотные группы.

Адсорбция цезия на неполяризованных сорбентах

Зависимости величин адсорбции ионов Cs^+ на исследуемых углях от концентрации (рис.9), так же, как и адсорбция Rb^+ , описываются изотермой Фрейндлиха.

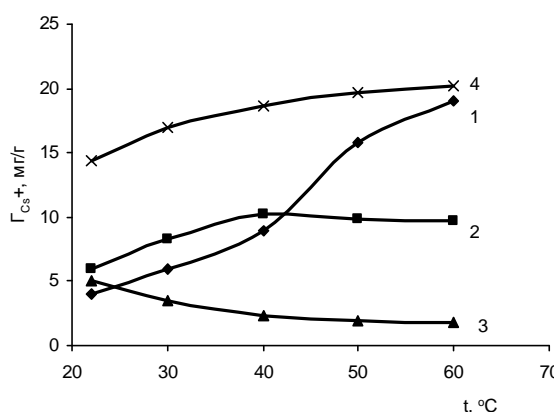
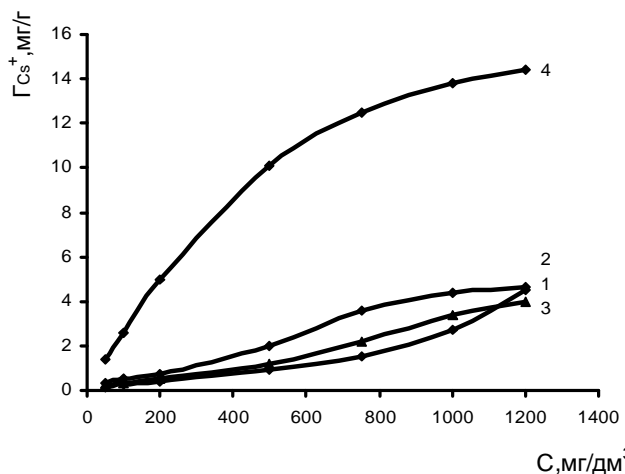


Рис.9. Изотермы адсорбции ионов Cs^+ на углях КМ-2(1); ОКМ-2(2); ФКМ-2(3); сульфоугле(4)

Рис.10. Зависимость адсорбции ионов Cs^+ от температуры на углях: КМ-2 (1), ОКМ-2 (2), ФКМ-2 (3), сульфоугле (4)

Данные табл. 7 показывают, что в интервале температур 295-328К энтропийный фактор $T\Delta S$ преобладает над энтальпийным ΔH .

Энергии активации и изостерические теплоты адсорбции ионов Cs^+ на различных АУ, рассчитанные из изотерм сорбции, измеренных при различных температурах, приведены в табл.8.

Уменьшение величины q_{st} с ростом Γ_{Cs^+} , наблюдаемое на угле КМ-2, связано с первоначальной сорбцией ионов Cs^+ на центрах с большей ак-

тивностью, а с увеличением Γ_{Cs^+} - на местах с меньшей активностью. Более сложный характер изменения q_{st} с ростом заполнения поверхности может быть, по-видимому, связан с взаимодействием молекул адсорбата.

Таблица 7. Термодинамические параметры сорбции ионов Cs^+ на различных углях

Уголь	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹			
			295К	309К	318К	328К
КМ-2	50,5900	0,2376	-19,5020	-22,8284	-24,9668	-27,3428
ОКМ-2	20,6310	0,1521	-24,2385	-26,3979	-27,7368	-29,3578
Сульфуголь	8,9333	0,1124	-24,2250	-25,7983	-26,8099	-27,9333

Так же как и при адсорбции ионов Rb^+ , скорость определяющей стадией в случае сорбции ионов Cs^+ на углях КМ-2; ОКМ-2 и ФКМ-2 является внутренняя диффузия.

Таблица 8. Энергии активации (E_a) и изостерические теплоты адсорбции (q_{st}) ионов Cs^+ при разных величинах сорбции (Γ).

Тип угля	E_a , кДж/моль	Γ_{Cs^+} , мг/г	q_{st} , кДж/моль
КМ-2	20.480	2	43.38
		4	29.21
ОКМ-2	13.712	2	34.24
		4	48.51
Сульфуголь	7.867	4	69.89
		8	136.66
		14	83.79

Значения сорбционной емкости исследуемых углей по ионам Cs^+ , определенные в динамических условиях, приведены в табл.9.

Таблица 9. Сорбционные емкости активированных углей по ионам Cs^+

Уголь	Сорбционная емкость, мг-экв/г
КМ-2	0,220
ОКМ-2	0,275
ФКМ-2	0,074
Сульфуголь	0,190

Следует отметить также, что обработка угля КМ-2 фосфорной кислотой существенно (~ в 3 раза) снижает его сорбционную емкость по ионам Cs^+ , 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.

Обработка исследуемых углей с адсорбированными ионами Cs^+ 0,1 М раствором HCl показала, что в случае сульфуголя, углей КМ-2 и ОКМ-2 процент десорбции составляет 70, 58 и 67% соответственно, что свидетельствует о преобладании ионообменного характера сорбции ионов цезия на этих углях. Ионы Cs^+ , адсорбированные на угле ФКМ-2 не удаляются

промывкой соляной кислотой, что может указывать на образование прочных соединений этих ионов с поверхностными группами.

Сравнение данных по энергиям активации сорбции ионов Cs^+ (табл.7) с процентом десорбции указанных ионов с поверхности данных углей показывает, что на угле КМ-2 связь ионов Cs^+ с поверхностью более прочная, что может свидетельствовать о том, что наряду с ионным обменом на поверхности КМ-2 идет образование прочных соединений цезия с поверхностными группами, на что указывает большее значение энергии активации, чем для ионов Rb^+ (табл.3 и 8).

Адсорбция ионов цезия на катоднополяризованных углях

Из зависимостей величин адсорбции Cs^+ от плотности тока (рис.11) были выбраны оптимальные значения i для каждого угля.

Зависимости адсорбции ионов Cs^+ от их концентрации в растворе в изученном интервале концентраций на всех углях хорошо линейризуется в координатах $\lg\Gamma - \lg C_p$, что указывает на описание данных зависимостей уравнением Фрейндлиха.

Зависимость адсорбции ионов Cs^+ от температуры представлена на рис.12. Здесь так же, как и в случае ионов Rb^+ , катодная поляризация приводит к изменению температурной зависимости адсорбции Cs^+ на сульфоугле. Термодинамические параметры сорбции ионов Cs^+ , рассчитанные из температурных зависимостей приведены в табл.10.

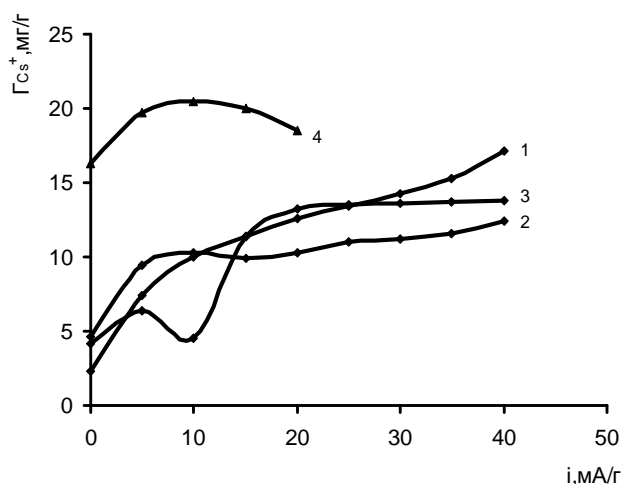


Рис.11. Зависимость адсорбции Cs^+ от плотности тока на углях: КМ-2(1); ОКМ-2(2); ФКМ-2(3); сульфоугле(4)

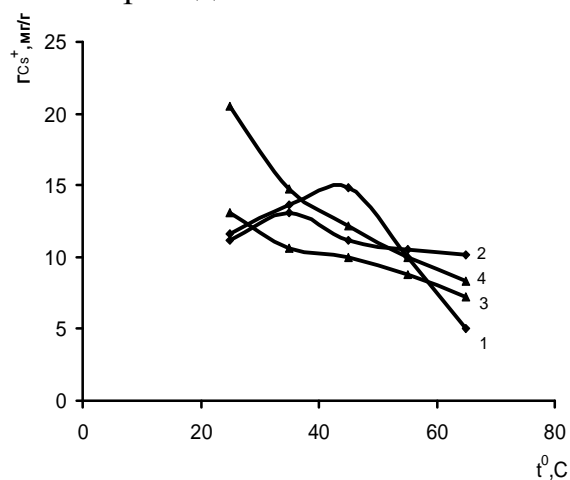


Рис. 12. Зависимость электросорбции ионов Cs^+ от температуры на углях: КМ-2 (1); ОКМ-2 (2); ФКМ-2(3); сульфоугле (4)

Так же как и в случае ионов Rb^+ катодная поляризация уменьшает время установления адсорбционного равновесия, о чем свидетельствует увеличение констант скоростей адсорбции K_{ad} по сравнению с неполяризованными АУ.

Таблица 10. Термодинамические параметры сорбции ионов Cs⁺ на различных углях

Уголь	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹		
			298К	308К	318К
КМ-2	13,9763	0,1329	-25,6462	-26,9762	-28,3054
ОКМ-2	15,3889	0,1846	-39,6219	-41,4679	-

Значения сорбционных емкостей катоднополяризованных углей по ионам Cs⁺ представлены в табл.11.

Также, как и в случае ионов Rb⁺, катодная поляризация приводит к упрочнению связи адсорбирующихся ионов с поверхностью АУ. Так, промывкой водой, обработкой соляной кислотой и анодной поляризацией удастся удалить с поверхности угля КМ-2 порядка 46% электросорбированных ионов Cs⁺. С сульфоугля при этих условиях десорбируется ~ 56% ионов Cs⁺.

Таблица 11. Сорбционные емкости катоднополяризованных и неполяризованных углей по ионам Cs⁺

Уголь	Сорбционная емкость АУ по ионам Cs ⁺ , мг-экв/г	
	адсорбция без поляризации	адсорбция при катодной поляризации
КМ-2	0,220	1,010
ОКМ-2	0,275	0,450
ФКМ-2	0,074	0,204
Сульфоуголь	0,190	0,234

Элементный анализ поверхности катоднополяризованного в растворе ионов Cs⁺ угля КМ-2 с помощью зондового анализатора показал наличие на этой поверхности и ионов фонового электролита (K⁺). По-видимому, при плотностях тока, оптимальных для адсорбции ионов Cs⁺ (30мА/г), имеет место и электросорбция ионов K⁺. На дифрактограммах такого угля обнаружены линии, которые не могут быть однозначно отнесены к каким-то определенным соединениям цезия или калия.

Адсорбция ионов цезия на аноднополяризованных углях

На рис. 13 приведены зависимости величин адсорбции ионов Cs⁺ от плотности анодного тока поляризации на основе которых были определены оптимальные значения i для всех исследуемых углей.

Особенностью сорбции ионов Cs⁺ (так же как и Rb⁺) при анодной поляризации является то, что зависимость величины сорбции этих ионов от концентрации на угле КМ-2 подчиняются логарифмической изотерме Темкина, характерной для равномерно-неоднородной поверхности. Фактор неоднородности, рассчитанный из экспериментальных данных с помощью уравнения (3), составил 33. На остальных углях эти зависимости описывается уравнением Фрейндлиха.

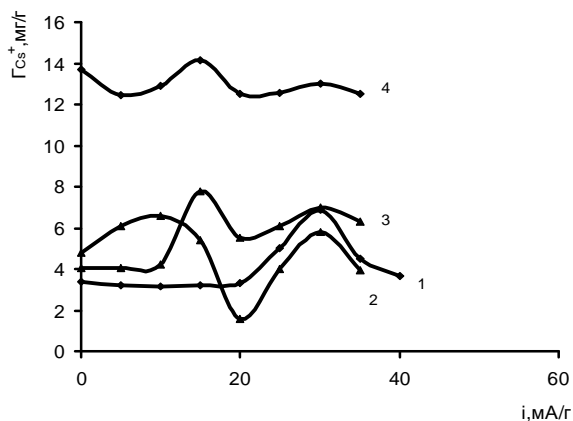


Рис.13. Зависимость адсорбции Cs^+ от плотности тока на углях: КМ-2(1); ОКМ-2 (2); ФКМ-2 (3); сульфоугле (4)

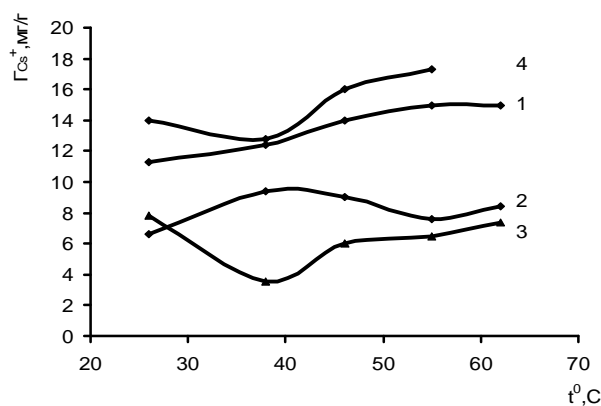


Рис. 14. Зависимость электросорбции ионов Cs^+ от температуры на углях: КМ-2 (1); ОКМ-2 (2); ФКМ-2 (3); сульфоугле (4)

На рис. 14 приведены зависимости адсорбции ионов Cs^+ от температуры, из которых были рассчитаны термодинамические параметры сорбции ионов Cs^+ , которые представлены в табл. 12.

Связь адсорбированных ионов Cs^+ с поверхностью угля КМ-2 прочная, десорбция практически отсутствует. Адсорбционный процесс, как и в случае электросорбции ионов Rb^+ описывается уравнением Рогинского-Зельдовича. Полагая в уравнении (4) $a=0.5$, были получены значения f , которые для трех участков кинетической кривой равны соответственно ~ 7 ; 5 и 3; т.е. большее влияние оказывает неоднородность поверхности.

Таблица 12. Термодинамические параметры сорбции ионов Cs^+ на различных углях

Уголь	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹			
			298К	303К	315К	323К
КМ-2	12,1883	0,1247	-24,9723	-25,5958	-27,0922	-28,0898
ОКМ-2	33,2400	0,1853	-21,9794	-22,9000	-25,1295	-
ФКМ-2	37,8105	0,1773	-	-	-18,0390	-19,4574
Сульфоуголь	18,2822	0,1454	-	-	-27,5188	-28,6820

Значения сорбционных емкостей исследуемых углей, определенных в динамических условиях, приведены в табл. 13.

Таблица 13. Сорбционные емкости аноднополяризованных углей по ионам Cs^+

Уголь	Сорбционная емкость АУ по ионам Cs^+ мг-экв/г	
	Адсорбция без поляризации	Адсорбция при анодной поляризации
КМ-2	0,220	1,32
ОКМ-2	0,275	1,60

Разница в значениях фактора неоднородности f , полученных из изотерм сорбции и кинетических данных, требует дополнительных исследований.

Влияние высоковольтного импульсного разряда на адсорбцию ионов рубидия и цезия на активированных углях

Изучение влияния высоковольтного импульсного разряда на адсорбцию ионов на активированных углях, начатое ранее для анионов, было распространено на катионы щелочных металлов. Исследования показали, что в статических условиях ВИР активация либо уменьшает величину сорбции катионов щелочных металлов, либо практически не изменяет эту величину по сравнению с величиной адсорбции без воздействия ВИР. Адсорбцию же ионов Cs^+ на углях КМ-2 и ФКМ-2 воздействие высоковольтного импульсного разряда полностью подавляет.

При интерпретации результатов воздействия ВИР на характер сорбции ионов на поверхности углеродных материалов необходимо учитывать, что в рассматриваемом эксперименте мы фактически имеем дело с многокомпонентной гетерофазной системой. При подаче на два электрода, находящихся в растворе на расстоянии нескольких мм, высокого напряжения ($\sim 10^4$ В) в растворе возникает импульсный электрический разряд, мощность которого составляет величину порядка нескольких мегаватт. При таких мощностях электрического разряда и полях $\sim 10^5$ В/см молекулы и ионы, локализованные в промежутке между электродами, испытывают сильное возмущение, которое приводит к резкой активации ион-ионных и ион-молекулярных динамических процессов, и к возможному при этом "оголению" внешних электронных орбиталей молекул и ионов, вследствие чего в конденсированной среде возникает мощный кулоновский взрыв, поскольку оголение внешних орбиталей ближайших молекул, находящихся на расстоянии нескольких ангстрем, приводит их к сильному кулоновскому отталкиванию. Кулоновский взрыв в промежутке между электродами, спровоцированный внешним полем, становится первопричиной возникновения мощной гидравлической ударной волны в наших экспериментах.

В свете выше сказанного, необходимо рассматривать возможные последствия влияния ВИР как на структурно-динамические свойства раствора, так и на состояние поверхности сорбента. Эти изменения, прежде всего, связаны с разрушением ион-ассоциированных и ион-сольватированных комплексов в растворе под воздействием мощного гидравлического удара, возникающего в ион-проводящей жидкой фазе при ВИР. Несомненно, гидравлический удар может изменить и состояние поверхности сорбента, приводя к активации (или, наоборот, к пассивации) поверхностно-активных функциональных групп УМ. Поэтому, при интерпретации результатов воздействия ВИР на характер сорбции различных ионов, необходимо иметь в виду указанные выше обстоятельства. ВИР активация с одной стороны может привести к разрушению гидратных оболочек ионов и, как следствие этого, к возрастанию величины их сорбции, с другой стороны ударная волна может способствовать разрушению и сорбционно-активных функциональных групп, расположенных на краевых углеродных атомах, что

приводит к снижению адсорбции ионов. Таким образом, характер сорбции ионов на поверхности УМ будет зависеть от того, какой из выше указанных процессов будет доминирующим.

Таким образом, воздействием ВИР на многокомпонентную гетерофазную систему (ионный раствор – УМ) можно добиться уменьшения (вплоть до нуля) сорбционной емкости УМ. Возможность управлять процессами сорбции ионов из водно-солевых растворов на поверхности УМ представляется весьма привлекательной с прикладной точки зрения. Однако подбор оптимальных условий ВИР активации сорбционных свойств многокомпонентных систем требует детального изучения этих явлений при вариации параметров ВИР в широком диапазоне.

Электрохимическое поведение углеродных материалов в присутствии ионов редких щелочных металлов

В работе использовались образцы компактных углеродных материалов, полученных прессованием коксопековой композиции с последующей обработкой ее при температурах 1200, 1700 и 2500°C (ТТО), обозначаемых в дальнейшем как образцы 1200, 1700 и 2500.

Анализ потенциодинамических кривых малого (от - 0,8 до 0,0В) цикла, снятых после соответствующей подготовки электрода, показал, что на всех образцах введение в фоновый раствор ионов Rb^+ и Cs^+ приводит к повышению поляризационной емкости электрода, что свидетельствует об адсорбции этих ионов, причем в присутствии ионов Cs^+ поляризационная емкость увеличивается в большей степени.

Выдержка электрода в растворах солей Rb^+ и Cs^+ при различных анодных и катодных потенциалах по-разному влияет на изменение емкости электрода относительно его емкости в фоновом растворе. Более существенное повышение емкости наблюдается при выдержке электрода в анодной области потенциалов. Исследования показали, что при выдержке электрода при невысоких потенциалах как в анодной, так и в катодной областях потенциалов наиболее существенное повышение поляризационной емкости наблюдается на образце 1200, что связано с менее упорядоченной структурой этого образца. Обнаружена зависимость емкости от концентрации исследуемых катионов.

На рис. 15 в качестве примера приведена потенциодинамическая кривая малого цикла на образце 1200 в растворе фона и с добавлением ионов Cs^+ после выдержки при $E=0,4В$. Методом снятия поляризационных кривых было изучено влияние ионов Rb^+ и Cs^+ на анодный процесс на исследуемых образцах. Скорость анодного процесса в присутствии катионов Rb^+ уменьшается, а в присутствии ионов Cs^+ увеличивается. Процесс выделения кислорода в фоновом растворе на исследуемых образцах начинается при потенциале $\sim 0,7-0,8В$ и в пределах одного порядка по току описывается уравнением Тафеля с двумя участками: первый от 0,7-0,8В до 0,9-0,95В, а второй выше 0,95В.

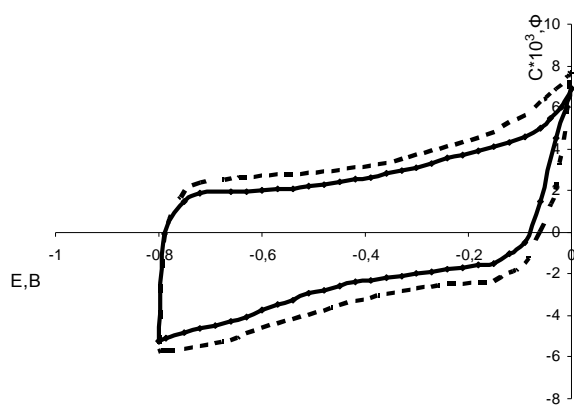


Рис.15. Потенциодинамическая кривая в растворе фона(сплошная линия) и в фоне $+1.3 \cdot 10^{-2} \text{M/дм}^3 \text{ Cs}^+$ (пунктир) на образце 1200 при $E_{\text{выд.}}=0.4\text{В}$

исследуемых образцов в следующем порядке $1200 > 1700 > 2500$. Присутствие в растворе ионов Rb^+ снижает тафелевский наклон на всех изученных образцах. Ионы Cs^+ напротив увеличивают тафелевский наклон (за исключением образца 1200).

Таблица 14. Влияние ионов Rb^+ и Cs^+ на кинетический параметр b в уравнении Тафеля.

Образец	Среда	$E_{\text{выд.}}, \text{В}$	$b, \text{мВ}$
1200	Фон	1.0	180
	Фон + Rb^+		170
	Фон + Cs^+		100
1700	Фон	1.0	150
	Фон + Rb^+		100
	Фон + Cs^+		180
2500	Фон	0.6	95
	Фон + Rb^+		70
	Фон + Cs^+		106

Таким образом, проведенные исследования показали, что ионы Rb^+ и Cs^+ специфически адсорбируясь, влияют на анодный процесс на компактных углеродных материалах.

Выводы

1. При изучении сорбционного поведения ионов Rb^+ и Cs^+ на углях различных марок установлено, что адсорбция исследуемых ионов на сульфоугле, углях КМ-2 и ОКМ-2 носит в основном ионообменный характер, а на угле ФКМ-2 имеет место образование прочных соединений ионов Rb^+ и Cs^+ с поверхностью угля. Определены сорбционные емкости исследуемых углей по ионам Rb^+ и Cs^+ .

2. Обнаружено, что катодная поляризация увеличивает сорбционную емкость исследуемых углей по ионам Rb^+ и Cs^+ (в среднем в 1,5 - 4,5 раза, в зависимости от типа иона и марки угля) и увеличивает прочность связи

Эти участки характеризуются разными наклонами. В присутствии ионов Cs^+ снижается перенапряжение выделения кислорода. Ионы Rb^+ изменяют перенапряжение выделения кислорода незначительно.

В табл. 14 приводятся данные по влиянию ионов Rb^+ и Cs^+ на кинетический параметр b в уравнении Тафеля. Как видно из таблицы, тафелевский наклон в фоновом растворе меняется для исследуемых образцов.

данных ионов с поверхностью АУ. Установлено, что в адсорбции ионов Rb^+ и Cs^+ на катоднополяризованных углях принимают участие основные поверхностные группы, образующиеся в процессе поляризации.

3. Установлено, что на анодная поляризация углей приводит к увеличению их сорбционной емкости по ионам Rb^+ и Cs^+ по сравнению с неполяризованными АУ в 2-7 раз и упрочнению связи адсорбированных ионов с поверхностью углей.

4. Исследовано влияние ионов Rb^+ и Cs^+ на электрохимические свойства углеродных образцов, полученных из коксопечевой смеси при различной температуре обработки (1200, 1700, 2500 °С). Установлено, что выдержка исследуемых образцов в растворах солей рубидия и цезия при катодных и анодных потенциалах приводит к повышению поляризационной емкости углеродных материалов. Обнаружено, что ионы Rb^+ , адсорбированные на компактных углеродных материалах при анодных потенциалах, тормозят, а ионы Cs^+ ускоряют анодный процесс.

5. Установлено, что ВИР - активация приводит к снижению, а в некоторых случаях и полному подавлению адсорбции на активированных углях ионов Rb^+ и Cs^+ .

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р. Адсорбция ионов цезия на активированных углях // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. №9. С.63-65.

2. Кунжуева К.Г., Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р. Электросорбция ионов рубидия при катодной поляризации активированных углей // Вестник Дагестанского научного центра. 2010. № 38. С.25-30.

3. Мирзаева (Кунжуева) К.Г., Свешникова Д.А. Закономерности адсорбции ионов рубидия и цезия на активированном угле КМ-2 // Мат. III-й Международ. научн.-практической конф. "Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования". Тамбов 2005. ч.1. С.43-45.

4. Мирзаева (Кунжуева) К.Г., Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш. Анодное поведение углеродных материалов в присутствии ионов рубидия и цезия // Тез. докл. научн. конференции "Современные аспекты химической науки", Махачкала 2006. С.67-68.

5. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Асваров А.Ш., Шахшаев Ш.О., Мирзаева (Кунжуева) К.Г., Рамазанов А.Ш. Исследование поверхности активированного угля с адсорбированными ионами рубидия и цезия // Тез. докл. XVIII Симпозиуме "Современная химическая физика". Туапсе 2006. С. 234-235.

6. Sveshnikova D.A., Gafurov M.M., Asvarov A.Sh., Shakhshaev Sh.O., Ramazanov A.Sh., Mirzaeva (Kunzhueva) K.G. Investigation of surface of activated carbon КМ-2 with electrosorbed ions of alkali and alkaline-earth metals //

III International Symposium on Carbon for Catalysis”. St. Petersburg 2006. P.200-201.

7. Свешникова Д.А., Мирзаева К.Г. (Кунжуева К.Г.), Рамазанов А.Ш. Влияние катионов рубидия и цезия на электрохимическое поведение компактных углеродных материалов // Мат. III Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. ФАГРАН-2006”. Воронеж 2006. Т.1. С.212-215.

8. Кунжуева К.Г., Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш. Исследование электросорбции ионов рубидия и цезия на активированном угле // Мат. IV Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008”. Воронеж 2008.

9. Кунжуева К.Г. Влияние окисления поверхности активированного угля на электросорбцию ионов рубидия // Мат. Всероссийской научной конференции “Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения”. Махачкала 2008. С.57-59.

10. Кунжуева К.Г. Электросорбция ионов цезия при катодной поляризации активированных углей // Мат. III Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна “Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов”. Махачкала 2010. С.184-189.

11. Кунжуева К.Г. Электросорбция ионов рубидия при анодной поляризации активированных углей // Мат. III Школы молодых ученых им. Э.Э.Шпильрайна “Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов”. Махачкала 2010. С.278-282.

12. Гафуров М.М., Свешникова Д.А., Какагасанов М.Г., Рабаданов К.Ш., Кунжуева К.Г., Рамазанов А.Ш. Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на адсорбцию катионов на активированных углях // Международный симпозиум. Физика низкоразмерных систем 2. Ростов-на-Дону 2010. С.62-65.