

УДК 544.723

**Динамика сорбции ионов рубидия на активированном угле ОКМ-2:
влияние условий процесса, конкурирующих катионов и регенерации
сорбента**

**К.Ш. Рабаданов^{1,*}, Д.А. Свешникова^{1,2}, З.Ю. Кубатаев¹, М.Г.
Абдулгалимов^{1,3}, Ш.Г. Аммаева^{1,3}, А.Р. Алиев¹, А.Б. Исаев^{2,3}**

¹*Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Махачкала, Российская Федерация*

²*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких
температур Российской академии наук (ИПГВЭ - филиал ОИВТ РАН), Махачкала,
Российская Федерация*

³*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Российская Федерация*
**e-mail: rksh83@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2026 г.

После доработки 12.08.2026 г.

Принята к публикации 12.08.2026 г.

Аннотация. Исследованы закономерности динамической сорбции ионов рубидия из водных растворов на активированном угле ОКМ-2, полученном окислением азотной кислотой угля КМ-2, в колонке с неподвижным слоем. Установлено влияние высоты сорбционного слоя и начальной концентрации ионов Rb^+ на форму выходных кривых и динамические характеристики процесса. Показано, что при фиксированной начальной концентрации $C_0=0.050$ мг/см³ увеличение высоты слоя с 6 до 12 см сопровождается ростом объема проскока, рабочей динамической емкости и степени использования сорбента η при практически неизменной полной динамической емкости. Рассчитана высота «мертвого слоя» $L_m=5.3$ см, определяющая нижнюю границу эффективной загрузки колонки. Аппроксимация выходных кривых моделями Томаса, Бохарта–Адамса, Юна–Нельсона, Кларка и модифицированного отклика показала, что наилучшее описание достигается при высоте слоя 9 см. Показана возможность регенерации угля ОКМ-2 раствором HCl с сохранением сорбционной активности в первых циклах адсорбции–десорбции. Установлено, что присутствие конкурирующих катионов Na^+ и K^+ существенно снижает эффективность извлечения Rb^+ , причем ионы K^+ оказывают более выраженное подавляющее действие вследствие близости их физико-химических характеристик к характеристикам ионов рубидия.

Ключевые слова: рубидий, активированный уголь, динамическая сорбция, выходные кривые, модели сорбции, динамическая емкость, конкурентная сорбция, регенерация.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 25-13-20087).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — РКШ, СДА, ИБА; анализ данных литературы — РКШ, СДА, ИБА; написание рукописи — РКШ, СДА, КЗЮ; редактирование — РКШ, ИБА; работа со списком литературы и рисунками — АШГ, ААР, АМГ.

Благодарности. Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Института Физики ДФИЦ РАН.

Dynamics sorption of Rb(I) Ions on OKM-2 Activated Carbon: Effect of Process Conditions, Competing Cations, and Sorbent Regeneration

K.Sh. Rabadanov^{1,*}, D.A. Sveshnikova^{1,2}, Z.Yu. Kubataev¹, M.G.

Abdulgalimov^{1,3}, Sh.G. Ammaeva^{1,3}, A.R. Aliev¹, A.B. Isaev^{2,3}

¹*Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russian Federation*

²*Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russian Federation*

³*Dagestan State University, Makhachkala, Russian Federation*

*e-mail: rksh83@mail.ru

Abstract. The dynamic sorption behavior of rubidium ions from aqueous solutions on OKM-2 activated carbon, obtained by nitric acid oxidation of KM-2 carbon, was investigated in a fixed-bed column. The effects of sorbent bed height and initial Rb⁺ ion concentration on the shape of breakthrough curves and the dynamic characteristics of the process were established. At a fixed initial concentration of 50 mg/dm³, an increase in bed height from 6 to 12 cm was shown to result in higher breakthrough volume, breakthrough adsorption capacity, and sorbent utilization coefficient, while the total dynamic exchange capacity remained nearly unchanged. The height of the “dead layer” was calculated as $L_m=5.3$ cm, which determines the lower limit of effective column loading. Approximation of the breakthrough curves using the Thomas, Bohart–Adams, Yoon–Nelson, Clark, and Modified Dose–Response models demonstrated that the best description of the process was achieved at a bed height of 9 cm. The possibility of regenerating OKM-2 carbon with HCl solution while retaining sorption activity during the initial adsorption – desorption cycles was demonstrated. The presence of competing Na⁺ and K⁺ cations was found to significantly reduce the efficiency of Rb⁺ removal, with K⁺ ions exerting a more pronounced competitive effect due to the similarity of their physicochemical characteristics to those of rubidium ions.

Keywords: rubidium, activated carbon, dynamic sorption, breakthrough curves, sorption models, dynamic capacity, competitive sorption, regeneration.

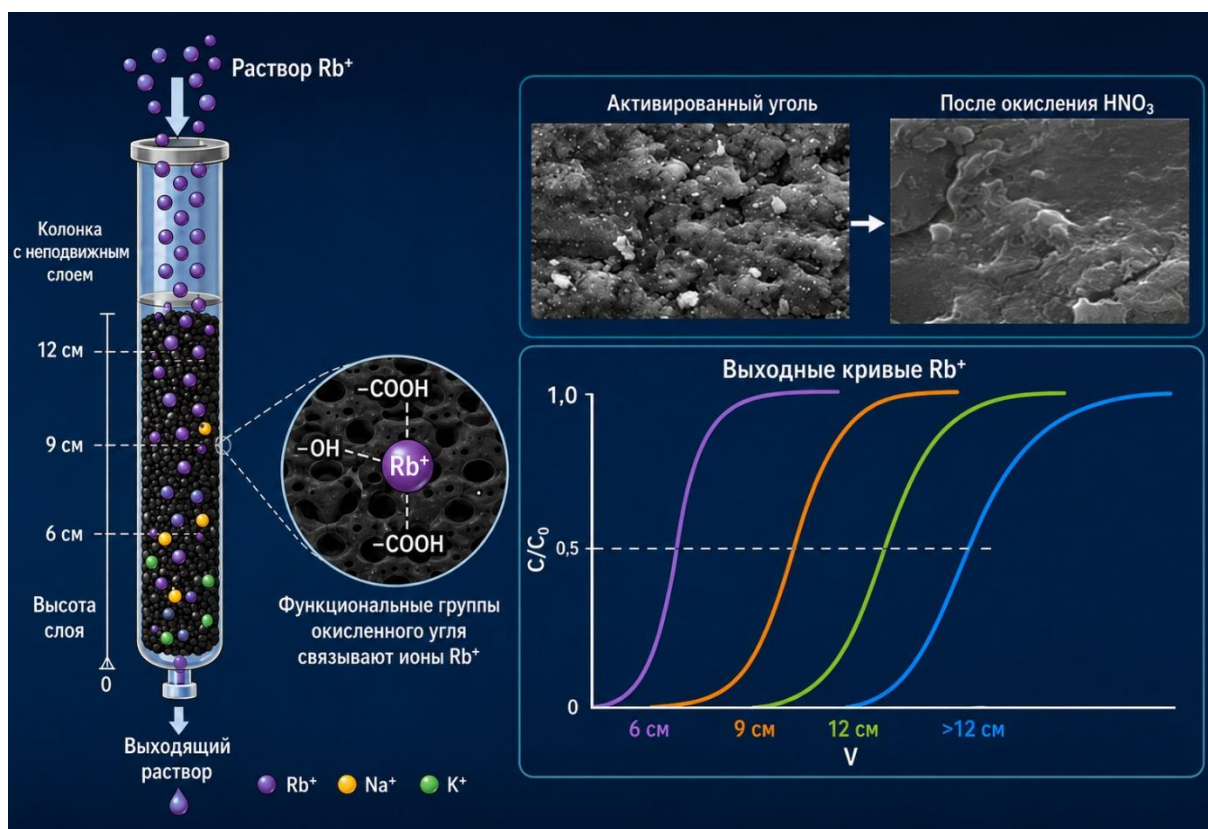
Funding. This work was financially supported by the Russian Science Foundation (RSF), grant No. 25-13-20087.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept and design — RKS, SDA, IBA; literature data analysis — RKS, SDA, IBA; manuscript writing — RKS, SDA, KZY; manuscript editing — RKS, IBA; preparation of figures and reference list — AShG, AAR, AMG.

Acknowledgements. The study was carried out using the equipment of the Analytical Center for Collective Use of the Institute of Physics, DFRC RAS.

ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Рабаданов К.Ш.)



ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований извлечения рубидия из минерального сырья обусловлена его высокой ценностью как редкого металла с уникальными свойствами, востребованными в ряде высокотехнологических отраслей, таких как атомная энергетика, химическая промышленность, медицина. Он относится к редким щелочным металлам, не образующим самостоятельных месторождений: его промышленные концентрации приурочены к минералам лепидолиту и поллуциту, а также к природным рассолам — рассолам солевых озер, морской воде, геотермальным водам и нефтепромысловым рассолам [1–5]. Рубидий, главным образом, получают как побочный продукт при переработке руд других щелочных металлов, в основном лития и цезия, вместе с тем, существующие технологии часто не обеспечивают достаточного объема его производства. Альтернативным и потенциально значимым источником этого элемента может служить гидроминеральное сырье (растворы соляных озер, геотермальные воды, морская вода, промышленные рассолы), запасы которого практически неисчерпаемы. Интерес к использованию гидроминерального сырья, а именно, природных высокоминерализованных и океанских вод, для получения продукции редких щелочных металлов обусловлен, во-первых, истощением традиционных месторождений ценных компонентов, во-вторых, тем, что с распадом СССР освоенные источники сырья оказались за пределами России и, в-третьих, возможностью избежать экологический риск, присутствующий при использовании традиционных наземных способов добычи минералов. Кроме того, использование химического потенциала геотермальных вод является условием успешного и эффективного освоения геотермальной энергии [3–8].

Извлечение соединений рубидия из разнообразных источников, в том числе и природных вод, достаточно трудоемкий процесс в связи с тем, что извлекаемое сырье комплексное и содержание рубидия в нем крайне мало. Для извлечения и концентрирования

ионов рубидия из водных растворов различного состава используются такие методы как: экстракция [5], ионный обмен и адсорбция [9–11].

В настоящее время широко применяемым методом извлечения ионов рубидия является адсорбционный метод, занимающий устойчивое место среди технологий извлечения и концентрирования ионов металлов из водных сред благодаря относительной простоте, возможности работы с разбавленными растворами и применимости к широкому кругу природных и техногенных объектов. В отличие от осаждения, мембранных и электрохимических методов, сорбция позволяет проводить не только очистку растворов, но и концентрирование целевых компонентов, что особенно важно для редких и рассеянных элементов, к числу которых относится рубидий. Активно развиваются селективные сорбционные материалы: неорганические иониты на основе ферроцианидов и берлинской лазури, фосфаты и фосфомолибдаты аммония, металлорганические каркасы и композиты, а также ионно-импринтинговые мембраны, для которых достигнуты высокие емкости по Rb^+ (до ~190 мг/г в статике) и эффективное концентрирование разбавленных растворов в колонном режиме [2, 3].

Особенность извлечения рубидия из минерализованных вод (геотермальных, морских, технологических растворов) связана с тем, что Rb^+ в этих водах обычно присутствует в малых концентрациях на фоне значительного избытка Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [5, 7, 8, 11]. В этих условиях ключевыми задачами становятся не только высокая сорбционная емкость материала, но и его селективность, устойчивость в потоке, регенерируемость и др. Эффективными сорбентами для извлечения различных компонентов из водных растворов являются пористые материалы естественного и искусственного происхождения [12–14]. Решение проблемы создания эффективных сорбентов для селективного извлечения ионов щелочных и щелочноземельных металлов на основе активированных углей (АУ) является актуальной задачей, реализация которой

возможна за счет формирования на них различными способами активных центров, способных сорбировать эти ионы. Угли с катионообменными свойствами можно получить при действии на углеродные материалы различных окислителей (HNO_3 , NaClO_4 , H_2O_2 , KMnO_4), наиболее изученным из которых является HNO_3 [12–21].

Изучение процесса адсорбции какого-либо вещества на соответствующем сорбенте может быть осуществлено либо в статических (в ограниченном объеме), либо в динамических условиях [22–25]. Как правило, на практике сорбционный процесс реализуется в динамических условиях — путем направленного пропускания раствора через неподвижный слой сорбента для определения основных динамических параметров: закономерностей движения концентрационных и адсорбционных фронтов вещества, определения времени «проскока», рабочей (ДОЕ) и полной (ПДОЕ) динамических емкостей. Вместе с тем динамика сорбции рубидия именно на АУ остается практически не изученной: большинство работ по извлечению Rb^+ в динамике выполнено на неорганических и мембранных сорбентах

Целью данной работы являлось установление закономерностей динамики сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2, полученном окислением угля КМ-2 азотной кислотой, а также исследование влияния структурно-кинетических факторов на параметры выходных кривых и их описание различными моделями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение динамики сорбции Rb^+ проводили в стеклянной колонке диаметром 1 см с неподвижным слоем сорбента. Исходным материалом для получения ОКМ-2 служил активированный уголь КМ-2 (техническое название СИТ-1), изготовленный из каменноугольной композиции методом парогазовой активации; окисление проводили

концентрированной HNO_3 [12, 26]. Частицы ОКМ-2 представляют собой гранулы цилиндрической формы со средней длиной цилиндрической части $\sim 3 \pm 1$ мм, средний диаметр $\sim 0.8 \pm 0.1$ мм. Окисленный образец отмывали дистиллированной водой до постоянного значения pH промывных вод, затем высушивали при 110°C до постоянной массы. Насыпная плотность полученного сорбента составляла 0.203 г/см^3 . Перед каждым опытом слой дополнительно промывали в колонке дистиллированной водой снизу вверх для удаления воздуха и уплотнения слоя. Исследования проводились при комнатной температуре, составляющей $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Высота слоя сорбента в колонке составляла 6, 9 и 12 см. Через слой сорбента пропускали раствор карбоната рубидия с различной концентрацией по Rb^+ от 0.01 мг/см^3 до 0.05 мг/см^3 , со скоростью $40\text{--}45 \text{ см}^3/\text{ч}$, отбирая фракции фильтрата по 25 см^3 . Специальной корректировки pH не проводили: собственный pH растворов в указанном интервале концентраций составлял 10, что обеспечивало проведение процесса в области, отвечающей максимальной сорбции Rb^+ . Процесс считали завершенным при выходе концентрации Rb^+ в фильтрате на плато; критерием служило отклонение концентрации не более 5% для трех последовательно отобранных проб.

По полученным данным строили выходные кривые сорбции в координатах $C/C_0\text{--}V$ ($C/C_0\text{--}t$), где C/C_0 — отношение концентраций исследуемых ионов в порции фильтрата и в исходном растворе, V — объем раствора, пропущенного через колонку, см^3 . Рабочую (до проскока) ДОЕ и полную ПДОЕ динамические обменные емкости рассчитывали по площади над выходной кривой; при сборе фильтрата порциями использовали суммовую форму:

$$\text{ДОЕ} = \frac{1}{m} \int_0^{V_{\text{пр}}} (C_0 - C) dV = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^k (C_0 - C_i) \Delta V_i, \quad (1)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{m} \int_0^{V_{\text{нас}}} (C_0 - C) dV = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n (C_0 - C_i) \Delta V_i. \quad (2)$$

Степень использования слоя сорбента:

$$\eta = \frac{\text{ДОЕ}}{\text{ПДОЕ}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где C_0 и C_i — концентрации Rb^+ в исходном растворе и в i -й порции фильтрата, 10^{-3} мг/см³; C — текущая концентрация Rb^+ в фильтрате, 10^{-3} мг/см³; $V_{\text{пр}}$ и $V_{\text{нас}}$ — объемы фильтрата до проскока и до насыщения, см³; ΔV_i — объем i -й порции, см³; m — масса сорбента, г; k и n — число порций фильтрата до проскока и до насыщения соответственно. Проскок принимали при $C/C_0=0.05$.

Анализ содержания ионов рубидия до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом на атомном спектрометре АА 7000 Shimadzu (Япония). Количество адсорбированных ионов рассчитывали по формуле:

$$q_{\text{Rb}} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (4)$$

где C_0 и C_t — концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции соответственно, мг/см³; V — объем раствора, см³; m — масса сорбента, г.

Все эксперименты проводили при комнатной температуре (25°C).

Каждый динамический эксперимент выполнен в трех независимых повторностях ($n=3$) с полной перезагрузкой колонки. Значения динамических характеристик представлены как среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение, оцененную исходя из относительной погрешности атомно-абсорбционного определения концентрации Rb^+ (не более 5% отн.) и погрешности измерения объема фильтрата.

Удельную поверхность пористых материалов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Сорби-MS (МЕТА, Россия). Микрофотографии поверхности угля получали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия). Удельное содержание и константы диссоциации поверхностных функциональных групп определяли методами Бема и потенциометрического титрования.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для описания динамики сорбции в литературе широко используются различные математические модели: Томаса, Бохарта–Адамса, Юна–Нельсона, Кларка и др. [27–32]. Математическая обработка выходных динамических кривых сорбции позволяет определить ряд важных параметров: емкость колонки, константу скорости сорбции, время выхода 50% сорбата и др.

Модель Томаса является наиболее широко используемой для описания динамики сорбции. Она разработана на основе изотермы Ленгмюра и уравнения кинетики псевдo-второго порядка и предполагает, что сорбция лимитируется не только химической реакцией, но и скоростью массопереноса на границе раздела фаз. Модель описывается следующим выражением:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_m(q_0 m/Q - C_0 t))}, \quad (5)$$

где k_m — константа Томаса, мл/(мин·мг); C_0 — исходная концентрация, мг/см³; C_t — концентрация в момент времени t ; q_0 — сорбционная емкость, мг/г; m — масса сорбента, г; Q — скорость потока, см³/мин; t — время отбора пробы, мин.

Модель Бохарта–Адамса основана на предположении, что скорость сорбции пропорциональна как остаточной емкости сорбента, так и концентрации сорбата. Упрощенная форма уравнения данной модели имеет вид:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}, \quad (6)$$

где k_{AB} — константа Бохарта–Адамса, см³/(мин·мг); C_0 — исходная концентрация, мг/см³; C_t — концентрация в момент времени t ; N_0 — объемная сорбционная емкость слоя, мг/см³; Z — глубина неподвижного слоя в колонке, см; U_0 — поверхностная скорость, см/мин; t — время отбора пробы, мин.

Модель Юна–Нельсона отличается относительной простотой и основана на предположении, что скорость уменьшения вероятности адсорбции молекулы сорбата пропорциональна вероятности ее адсорбции и вероятности проскока через слой сорбента.

Модель описывается уравнением:

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN}t - k_{YN}\tau, \quad (7)$$

где k_{YN} — константа скорости Юна–Нельсона, мин^{-1} ; C_0 — исходная концентрация, мг/см^3 ; C_t — концентрация в момент времени t ; τ — время, необходимое для проскока 50% адсорбата, мин; t — время отбора пробы, мин.

Модель Кларка представляет собой более совершенный подход к моделированию выходных кривых, основанный на концепции массопереноса в сочетании с изотермой равновесия Фрейндлиха:

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{1/(n-1)}, \quad (8)$$

где r — константа скорости Кларка, мин^{-1} ; A — безразмерная константа Кларка; n — константа Фрейндлиха.

Модифицированная модель зависимости доза–ответ (Modified Dose-Response, MDR) описывает зависимость между количеством поглощенного вещества (дозой) и ответной реакцией системы (эффектом насыщения). Модель базируется на модернизированных уравнениях кинетики псевдо-второго порядка применительно к описанию выходных кривых сорбции в колонках с неподвижным слоем и описывается выражением:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{a}{C_0 \cdot Q \cdot t/m} \right)^b}, \quad (9)$$

где a — параметр, связанный с максимальной сорбционной емкостью q_0 (мг/г); b — безразмерный эмпирический параметр, характеризующий крутизну фронта проскока; Q — объемная скорость потока, $\text{см}^3/\text{мин}$; m — масса сорбента, г; t — время, мин.

Выбор наиболее адекватной модели определяется природой системы «сорбент–сорбат» и степенью соответствия теоретических кривых экспериментальным данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии поверхности угля КМ-2 и угля ОКМ-2 (рис. 1) свидетельствуют о нерегулярной структуре исследуемых образцов. Отчетливо проявляющиеся трещины и щели подтверждают аморфность и гетерогенность их структуры, характерную для углеродных материалов данного класса.

Рис. 1. Микрофотографии поверхности угля КМ-2 (а) и ОКМ-2 (б). Приводится по [26]

Fig. 1. SEM images of the surface of KM-2 (a) and OKM-2 carbon (b). Reproduced from [26]

Поверхность исходного угля КМ-2 характеризуется выраженной зернистостью с хаотично расположенными агрегатами, между которыми прослеживается развитая система пор и межзерновых пустот. Присутствие светлых включений указывает на наличие минеральных примесей, типичных для углей данного типа [12].

После окислительной модификации поверхность ОКМ-2 приобретает уплощенный слоистый характер с более выраженной системой трещин и расслоений, что говорит о деструкции.

Текстурные характеристики и данные о поверхностных функциональных группах углей КМ-2 и ОКМ-2 приведены по результатам работ [12, 26]. В табл. 1 и 2 приведены текстурные характеристики и данные о функциональных поверхностных группах исходного угля КМ-2 и угля ОКМ-2, обработанного азотной кислотой. Видно, что окислительная обработка приводит к заметным изменениям как текстуры, так и химии

поверхности исходного угля. Согласно данным табл. 1, обработка азотной кислотой сопровождается снижением удельной поверхности и общего объема пор. Наблюдаемое уменьшение удельной поверхности и объема микропор при одновременном росте доли мезо- и макропор может быть обусловлено частичным разрушением и расширением узких пор в результате химического травления стенок пористой структуры угля азотной кислотой [12].

Таблица 1. Текстуальные характеристики углей КМ-2 и ОКМ-2 (по данным [12, 26])

Table 1. Textural characteristics of КМ-2 and ОКМ-2 activated carbons (according to [12, 26])

Образцы	S , м ² /г	V , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	$V_{\text{ма}}$, см ³ /г
КМ-2	1260 ± 25	0.836	0.346	0.399	0.091
ОКМ-2	1040 ± 20	0.795	0.231	0.411	0.153

where S — удельная поверхность (БЭТ); V — суммарный объем пор; $V_{\text{ми}}/V_{\text{ме}}/V_{\text{ма}}$ — объемы микро-/мезо-/макропор.

where S is the specific surface area (BET); V is the total pore volume; $V_{\text{ми}}/V_{\text{ме}}/V_{\text{ма}}$ are the micro-/meso-/macropore volumes.

Анализ данных табл. 2 показывает изменение химии поверхности при окислении. Общее содержание кислородсодержащих функциональных групп кислотного характера на поверхности ОКМ-2 существенно возрастает по сравнению с КМ-2, главным образом за счет увеличения содержания карбоксильных групп. При этом на поверхности ОКМ-2 появляются карбоксильные группы с существенно более низкими значениями pK , отсутствующие в исходном угле КМ-2. Это может говорить о формировании сильнокислотных центров адсорбции в результате окисления. Содержание лактонных групп также возрастает, тогда как фенольные группы на поверхности ОКМ-2 не обнаружены. Закономерным следствием увеличения количества кислотных групп является

значительное снижение значений pH воды и pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$), что свидетельствует о возрастании кислотности поверхности окисленного угля. Влияние pH на сорбцию ионов Rb^+ исследуемыми углями изучено нами ранее [12, 13]: заметная сорбция Rb^+ наблюдается начиная с $pH \approx 6-8$, а максимальные величины сорбции достигаются при $pH \geq 10$. Поскольку $pH_{ТНЗ}$ угля ОКМ-2 составляет 1.72, во всем практически значимом интервале pH поверхность этого угля заряжена отрицательно, а при $pH \approx 8-10$ карбоксильные группы с pK 3.05–7.60 диссоциированы практически полностью, что и обеспечивает максимальную катионообменную способность. Использование растворов Rb_2CO_3 позволило проводить динамические эксперименты в этом интервале pH без введения фонового электролита.

Таблица 2. Характеристики поверхностных групп углей КМ-2 и ОКМ-2 (по данным [12, 26])

Table 2. Characteristics of surface functional groups of КМ-2 and ОКМ-2 activated carbons (according to [12, 26])

Образцы	Карбокс., мг-экв/г	pK	Лактон, мг-экв/г	pK	Фенол, мг-экв/г	pK	pH	$pH_{ТНЗ}$
КМ-2	0.343	5.80	0.100	8.2	0.180	9.2	3.6	4.0
	0.110	7.65						
ОКМ-2	0.309	3.05	0.470	8.2	—	—	2.57	1.72
	0.431	4.25						
	0.260	6.25						
	0.170	7.60						

где $pK = -\lg K_a$; $pH_{ТНЗ}$ — pH точки нулевого заряда.

where $pK = -\lg K_a$; pH_{PZC} is the pH at the point of zero charge.

Ранее также было показано [12], что сорбция ионов Rb^+ на угле ОКМ-2 носит преимущественно ионообменный характер: участие карбоксильных групп поверхности установлено методом потенциометрического титрования, а рубидий десорбируется растворами соляной кислоты на 80–97% с эквивалентным высвобождением ионов H^+ .

Исследования, проведенные в статическом режиме, показали, что зависимости величин сорбции Rb^+ при 25°C на угле ОКМ-2 от концентрации этих ионов в растворе удовлетворительно описываются как уравнениями для неоднородной поверхности (Фрейндлиха и Темкина), так и для однородной поверхности (Ленгмюра) [12, 13].

На рис. 2 представлены выходные кривые сорбции ионов Rb^+ углем ОКМ-2 при высотах слоя загрузки 6, 9 и 12 см и начальной концентрации $C_0 = 0.05 \text{ мг/см}^3$. Все кривые описывают зависимость отношения C/C_0 от объема пропущенного раствора V и имеют асимметричный сигмоидальный профиль с размытым начальным участком, что может указывать на смешанно-диффузионный характер кинетики, установленный ранее при исследовании кинетики сорбции ионов рубидия методом ограниченного объема [33]. Из рисунка видно, что увеличение высоты слоя с 6 до 12 см сопровождается закономерным смещением точки проскока ($C/C_0 = 0.05$) в область больших объемов: для слоя 6 см она фиксируется при $V \approx 50\text{--}70 \text{ см}^3$, тогда как для слоя 12 см — при $V \approx 180\text{--}200 \text{ см}^3$. Одновременно с ростом высоты слоя наблюдается уменьшение крутизны фронта проскока и увеличение протяженности зоны массопереноса. Это показывает усиление кинетических ограничений при прохождении ионов через более длинный сорбционный слой. При высоте слоя 12 см кривая в пределах исследованного диапазона объемов достигает значений $C/C_0 \approx 0.97\text{--}0.99$, то есть насыщение сорбента практически завершается, однако объем насыщения существенно возрастает по сравнению со слоями 6 и 9 см.

Рис. 2. Выходные кривые сорбции Rb^+ углем ОКМ-2 при высоте слоя загрузки АУ 6 (1), 9 (2), 12 см (3) ($C_0 = 0.05 \text{ мг/см}^3$). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по модели Томаса

Fig. 2. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on ОКМ-2 activated carbon at different activated carbon bed heights: 6 (1), 9 (2), and 12 cm (3); $C_0 = 0.05 \text{ mg/cm}^3$. Symbols represent experimental data; solid lines are fits to the Thomas model

Время защитного действия сорбционной колонки (момент появления сорбируемого вещества на выходе фильтра) рассчитывается по эмпирическому уравнению Н.А. Шилова [34]:

$$T = k \cdot H - \tau, \quad (10)$$

где T — время защитного действия сорбционной колонки, сек; H — высота слоя сорбента, см; k — коэффициент защитного действия, с/см; τ — потеря времени защитного действия, сек.

Из анализа выходных кривых при варьировании высоты слоя загрузки была рассчитана высота «мертвого слоя» L_m — части сорбционного слоя, не достигающей полного насыщения при заданном уровне проскока, которая составила 5.3 см. Высота «мертвого слоя» L_m определялась из уравнения (10) как значение H , при котором время защитного действия обращается в нуль: $L_m = \tau/k$, что соответствует отрезку, отсекаемому линейным участком зависимости $T = f(H)$ на оси высот. Поскольку скорость потока во всех опытах поддерживалась постоянной (40–45 $\text{см}^3/\text{ч}$), объем фильтрата пропорционален времени, и расчет выполнен по зависимости объема проскока от высоты слоя. Линейная аппроксимация данных при $C_0 = 0.050 \text{ мг/см}^3$ для $H = 6, 9$ и 12 см дает $V_{\text{пр}} = 40.9H - 211.0$ ($R^2 = 0.994$), откуда $L_m = 5.2 \pm 0.8 \text{ см}$; погрешность оценена по стандартным ошибкам коэффициентов регрессии. Для анализа влияния концентрации Rb^+ на параметры фронта

сорбции дальнейшие исследования были проведены при высоте слоя 6 см. Выбор меньшей высоты загрузки обусловлен тем, что слой 6 см по своей протяженности сопоставим с расчетной величиной «мертвого слоя» L_m , тем самым позволит наиболее чувствительно фиксировать смещение фронта проскока при изменении концентрации.

На рис. 3 представлены выходные кривые сорбции ионов Rb^+ на угле ОКМ-2 в колонке с высотой сорбционного слоя 6 см при начальных концентрациях $10 \cdot 10^{-3}$, $20 \cdot 10^{-3}$, $30 \cdot 10^{-3}$ и $50 \cdot 10^{-3}$ мг/см³. Все зависимости характеризуются квазилинейным профилем с размытым начальным участком и отсутствием четко выраженной сигмоидальной формы, что характерно для условий, когда высота сорбционного слоя близка к величине «мертвого слоя». В этом случае зона массопереноса занимает значительную часть сорбционного слоя, вследствие чего фронт сорбции формируется недостаточно четко и растягивается по объему пропущенного раствора.

Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ в колонке с высотой сорбционного слоя 6 см при концентрациях 0.01, 0.02, 0.03 и 0.05 мг/см³

Fig. 3. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on column with a sorbent bed height of 6 cm at initial concentrations of 0.01, 0.02, 0.03 and 0.05 mg/cm³

С ростом исходной концентрации выходные кривые последовательно смещаются в область меньших объемов фильтрата. Повышение концентрации сопровождается смещением фронта проскока к меньшим объемам раствора и увеличением крутизны подъема кривых. Более интенсивное поступление ионов Rb^+ к активным центрам угля ОКМ-2 при фиксированной массе сорбента приводит к ускоренному заполнению сорбционных центров, сокращению объема раствора, очищаемого до момента проскока, и уменьшению продолжительности эффективной работы колонки. Одновременно

увеличение крутизны выходных кривых при росте концентрации говорит о сокращении протяженности зоны массопереноса. При этом квазилинейная форма зависимостей и размытый характер фронта сохраняются для всех исследованных концентраций, поскольку определяются главным образом геометрическим фактором.

По объемам проскока и насыщения рассчитаны ДОЕ и ПДОЕ [34]. Результаты представлены в табл. 3, где также приведена степень использования сорбционного слоя η .

Таблица 3. Параметры выходных кривых сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2 при варьировании высоты слоя и начальной концентрации (диаметр колонки 1 см, скорость потока 40–45 см³/ч, 25°C)

Table 3. Parameters of the Rb^+ sorption breakthrough curves on ОКМ-2 activated carbon at different bed heights and initial concentrations (column diameter 1 cm, flow rate 40–45 cm³/h, 25°C)

$L_{\text{сл.}}, \text{ см}$	$C_0, \cdot 10^{-3}$ мг/см^3	$V_{\text{пр}}, \text{ см}^3$	$V_{\text{нас}}, \text{ см}^3$	ДОЕ	ПДОЕ	$\eta, \%$
				мг/г		
6	10	71.8	837.9	0.37 ± 0.02	3.4 ± 0.2	10.89
	20	69.1	757.5	0.7 ± 0.04	5.45 ± 0.3	12.85
	30	62.12	631	0.83 ± 0.04	5.96 ± 0.3	13.75
	50	39.8	487.1	1.1 ± 0.06	6.97 ± 0.35	15.7
9	50	145.6	528.5	1.87 ± 0.09	7.08 ± 0.4	26.4
12	50	285	607	2.55 ± 0.13	7.9 ± 0.4	34.9

Из данных таблицы следует, что увеличение высоты слоя сопровождается монотонным ростом объема проскока и ДОЕ. Одновременно возрастает степень использования слоя, что говорит о более полном вовлечении сорбционного объема угля ОКМ-2 в процесс массопереноса. Наблюдаемая закономерность обусловлена уменьшением

относительного вклада «мертвого слоя» L_m в общую высоту загрузки. ПДОЕ изменяется в значительно меньшей степени и слабо зависит от высоты слоя, что указывает на стабильность равновесной сорбционной емкости и подтверждает, что различия в динамических характеристиках определяются преимущественно кинетическими факторами. Для слоя высотой 6 см отчетливо проявляется влияние исходной концентрации Rb^+ на параметры динамической сорбции. При повышении C_0 объем проскока уменьшается, что указывает на более быстрое достижение насыщения вследствие увеличения концентрационной нагрузки на фиксированный объем сорбента. Вместе с тем значения ДОЕ и ПДОЕ возрастают, отражая увеличение количества Rb^+ , удерживаемого сорбентом как до момента проскока, так и к моменту насыщения слоя. Такая зависимость закономерна [35]: повышение концентрации ионов в исходном растворе увеличивает движущую силу массопереноса и способствует более интенсивному заполнению доступных сорбционных центров, что согласуется с общим характером сорбционного равновесия. Степень использования слоя η при этом возрастает с 10.9 до 15.7%, что указывает на некоторое повышение эффективности использования сорбционного объема при увеличении концентрации раствора. Значения $\eta < 50\%$ во всем исследованном диапазоне высот указывают на то, что определяющим фактором, лимитирующим эффективность использования сорбента в динамическом режиме, является протяженность зоны неполного насыщения, соизмеримой с высотой «мертвого слоя».

Протяженность зоны массопереноса (MTZ) оценивали по рабочей формуле Доусона:

$$MTZ = H \left(1 - \frac{V_{пр}}{V_{нас}} \right). \quad (11)$$

При $C_0 = 0.05$ мг/см³ MTZ составляет 5.5; 6.5 и 6.4 см для слоев 6, 9 и 12 см соответственно, т. е. слабо зависит от высоты загрузки и близка к рассчитанной величине «мертвого слоя» $L_m = 5.2 \pm 0.8$ см. Совпадение двух независимо определенных величин подтверждает, что протяженность зоны неполного насыщения определяется главным

образом кинетическими характеристиками системы и практически не изменяется при варьировании H . Соответственно при $H = 6$ см, когда MTZ сопоставима с полной высотой загрузки, выходные кривые имеют квазилинейный размытый профиль, а рост H сопровождается увеличением доли полностью отработанного слоя.

Для количественного описания динамики сорбции ионов Rb^+ в колонке проведена аппроксимация экспериментальных выходных кривых с использованием моделей Томаса, Юна–Нельсона, Бохарта–Адамса, Кларка и модифицированного отклика (MDR). Параметры моделей определялись методом нелинейного регрессионного анализа; качество описания оценивалось по коэффициенту детерминации R^2 и среднеквадратичному отклонению (RMSE). Результаты расчетов представлены в табл. 4 и 5. Следует отметить, что согласно [37], модели Томаса, Юна–Нельсона и упрощенная форма Бохарта–Адамса являются математически эквивалентными. В этой связи совпадение значений коэффициента детерминации (R^2) и RMSE для данных моделей является закономерным и свидетельствует о корректности проведенной аппроксимации экспериментальных данных. Таблица 4. Параметры моделей динамической сорбции Rb^+ при варьировании начальной концентрации ($L = 6$ см)

Table 4. Parameters of dynamic Rb^+ sorption models at different initial concentrations ($L = 6$ cm)

Модель	Параметр	$C_0 = 0.01$ мг/см ³	$C_0 = 0.02$ мг/см ³	$C_0 = 0.03$ мг/см ³	$C_0 = 0.05$ мг/см ³
Томаса	q_0 , мг/г	3.62	5.62	6.38	7.69
	k_m , см ³ /(мин·мг)	0.45	0.25	0.32	0.22
	R^2	0.9838	0.9897	0.9929	0.9916
	RMSE	0.0426	0.0329	0.0322	0.0326
MDR	a	2.88	2.6	3.67	3.18
	b	4.69	7.23	8.4	10.06
	R^2	0.956	0.9712	0.9816	0.978
	RMSE	0.0703	0.055	0.0516	0.0529
Кларка	A	276.43	141.286	757.0	258.92

	$r, \text{мин}^{-1}$	0.0063	0.0069	0.013	0.01
	R^2	0.9856	0.9839	0.9915	0.9872
	RMSE	0.0403	0.0412	0.0351	0.0404
Бохарта–Адамса	$k_{\text{BA}}, \text{см}^3/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	0.45	0.25	0.31	0.21
	$N_0, \text{мг/см}^3$	0.73	1.13	1.29	2.55
	R^2	0.9838	0.9897	0.9929	0.9916
	RMSE	0.0426	0.0329	0.0322	0.0326

Как следует из данных табл. 4, все рассмотренные модели обеспечивают удовлетворительное описание экспериментальных выходных кривых во всем исследованном диапазоне начальных концентраций Rb^+ . Наиболее высокое качество аппроксимации демонстрируют модели Томаса и Бохарта–Адамса, для которых характерны более низкие значения RMSE по сравнению с моделями Кларка и MDR.

Наиболее отчетливо влияние исходной концентрации проявляется в параметрах, характеризующих сорбционную загрузку слоя. Сорбционная емкость q_0 , рассчитанная по модели Томаса, монотонно возрастает с увеличением C_0 , что отражает повышение равновесной загрузки сорбента и согласуется с характером сорбционного равновесия. Аналогичная тенденция наблюдается для параметра N_0 модели Бохарта–Адамса, который также увеличивается при повышении начальной концентрации Rb^+ , указывая на рост концентрации насыщения сорбционного слоя.

В отличие от емкостных параметров, кинетические константы изменяются менее однозначно. Константа k_m модели Томаса не демонстрирует строгой монотонной зависимости от концентрации. Близкая закономерность наблюдается и для константы в модели Бохарта–Адамса. В целом снижение этих констант при переходе от низких к более высоким концентрациям может указывать на возрастание роли диффузионных ограничений и ускоренное заполнение доступных сорбционных центров. Таким образом, повышение концентрационной нагрузки приводит, с одной стороны, к увеличению сорбционной

загрузки слоя, а, с другой, — к более быстрому развитию фронта проскока и усложнению кинетики массопереноса. Это позволяет предположить, что при росте C_0 динамика сорбции Rb^+ определяется не только внешним массопереносом, но и диффузионными ограничениями внутри пористой структуры сорбента [35–37].

Таблица 5. Параметры моделей динамической сорбции Rb^+ при варьировании высоты слоя ($C_0 = 0.05$ мг/см³)

Table 5. Parameters of dynamic Rb^+ sorption models at different bed heights ($C_0 = 0.05$ mg/cm³)

Модель	Параметр	$L = 6$ см	$L = 9$ см	$L = 12$ см
Томас	q_0 , мг/г	7.7	7.58	7.62
	k_m , см ³ /(мин·мг)	0.22	0.2	0.16
	R^2	0.9916	0.9991	0.9933
	RMSE	0.0326	0.0107	0.0296
MDR	a	3.16	4.0	3.73
	b	10.1	14.6	16.71
	R^2	0.978	0.9939	0.9915
	RMSE	0.0529	0.0276	0.0334
Кларк	A	258.9	915.37	797.2
	r , мин ⁻¹	0.0147	0.014	0.011
	R^2	0.9872	0.9944	0.9862
	RMSE	0.0404	0.0265	0.0425
Бохарта–Адамса	k_{BA} , см ³ /(мин·мг)	0.212	0.197	0.165
	N_0 , мг/см ³	1.55	1.58	1.53
	R^2	0.9916	0.9991	0.9933
	RMSE	0.0326	0.0107	0.0296

Анализ параметров моделей показывает, что сорбционная емкость q_0 , рассчитанная по модели Томаса, практически не зависит от высоты слоя и составляет 7.70, 7.58 и 7.62 мг/г для $L = 6, 9$ и 12 см соответственно. Это свидетельствует о стабильности предельной сорбционной способности системы при фиксированной концентрации $C_0 = 0.05$ мг/см³ и указывает на то, что изменение высоты загрузки влияет преимущественно на кинетику

процесса и степень использования сорбционного объема, а не на равновесную емкость сорбента. Кинетические параметры закономерно изменяются с увеличением высоты слоя. Это отражает замедление относительного продвижения фронта сорбции при увеличении времени контакта раствора с сорбентом.

По совокупности статистических критериев наилучшее описание экспериментальных данных достигается при $L = 9$ см. При $L = 6$ см качество описания несколько ниже, что связано с близостью высоты загрузки к величине «мертвого слоя» и неполным формированием зоны массопереноса. При $L = 12$ см аппроксимация остается высокой, однако возможное усиление диффузионных и гидродинамических неоднородностей несколько снижает точность описания. Таким образом, высота слоя 9 см является наиболее благоприятной для данной системы с точки зрения как динамических параметров сорбции, так и качества их модельного описания [38].

Для выяснения возможности повторного использования АУ ОКМ-2 проводили регенерацию образца 0.5 М раствором соляной кислоты, пропуская его через слой сорбента со скоростью 40–45 см³/час.

Из рис. 4, на котором приведены выходные кривые сорбции Rb^+ , полученные после регенерации сорбента, видно, что после кислотной обработки АУ сохраняет способность к повторному извлечению ионов Rb^+ . В первом цикле адсорбции–десорбции выходная кривая имеет выраженный S-образный характер, что свидетельствует о формировании зоны массопереноса и последовательном насыщении слоя. После третьего цикла кривая смещается в область меньших объемов фильтрата и становится более крутой, указывая на более ранний проскок и ускоренное насыщение сорбента. К пятому циклу наблюдается дальнейшее снижение эффективности: кривая становится более размытой, а значение C/C_0 в исследованном диапазоне объемов не достигает единицы. Это может быть связано с

неполной десорбцией Rb^+ , частичным блокированием активных центров или изменением состояния поверхности угля после многократной кислотной обработки.

Рис. 4. Выходные кривые сорбции Rb^+ (высота слоя 9 см, $C_0 = 0.05 \text{ мг/см}^3$), первый цикл (1); третий цикл после десорбции (2), пятый цикл после десорбции (3)

Fig. 4. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on a bed height of 9 cm and $C_0 = 0.05 \text{ mg/cm}^3$: first sorption cycle (1), third cycle after desorption (2), and fifth cycle after desorption (3)

Таким образом, регенерация раствором соляной кислоты позволяет повторно использовать уголь ОКМ-2, однако увеличение числа циклов адсорбция–десорбция сопровождается постепенным снижением динамической сорбционной способности слоя.

Влияние ионов Na^+ , K^+ на адсорбцию Rb^+ на угле ОКМ-2

В связи с тем, что в природных водах концентрация ионов Na^+ , K^+ во много раз превышает концентрацию ионов рубидия, возникла необходимость изучить влияние этих ионов на динамику сорбции ионов Rb^+ .

Как следует из рис. 5, на котором представлены выходные кривые сорбции Rb^+ в присутствии Na^+ , увеличение концентрации ионов Na^+ в исходном растворе приводит к существенному смещению выходных кривых сорбции Rb^+ в область меньших объемов фильтрата. При повышении содержания Na^+ от 0.03 до 0.1 мг/см^3 проскок ($C/C_0 = 0.05$) достигается значительно раньше, что соответствует резкому снижению объема очищенного раствора. Такой характер изменения выходных кривых указывает на выраженную конкуренцию ионов Na^+ и Rb^+ за активные центры сорбента, что приводит к снижению степени использования сорбционного слоя.

Рис. 5. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2 из исходного раствора (1) и в присутствии ионов Na^+ при их концентрации 0.03 (2), 0.06 (3) и 0.1 мг/см^3 (4) с высотой сорбционного слоя 6 см

Fig. 5. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on ОКМ-2 activated carbon from the initial solution (1) and in the presence of Na^+ at concentrations of 0.03 (2), 0.06 (3), and 0.1 mg/cm^3 (4); sorbent bed height 6 cm

Сравнение влияния катионов Na^+ и K^+ (рис. 6) показывает, что при одинаковой массовой концентрации фонового электролита 0.06 мг/см^3 выходная кривая Rb^+ в присутствии K^+ характеризуется более ранним проскоком и более резким фронтом массопереноса, чем в присутствии Na^+ . При этом 0.06 мг/см^3 соответствует $2.61 \cdot 10^{-3}$ ммоль/ см^3 Na^+ и только $1.53 \cdot 10^{-3}$ ммоль/ см^3 K^+ . Таким образом, более выраженное подавление сорбции Rb^+ наблюдается для K^+ даже при его более низкой молярной концентрации. Это говорит на более сильное конкурентное взаимодействие K^+ с сорбционными центрами ОКМ-2. Вероятной причиной является близость ионного радиуса и других физико-химических характеристик K^+ и Rb^+ , вследствие чего ионы калия эффективнее конкурирует с ионами рубидия за доступные катионообменные центры.

Рис. 6. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2 из исходного раствора (1) и в присутствии ионов Na^+ (2) и K^+ (3) при их концентрации 0.06 мг/см^3 с высотой сорбционного слоя 6 см

Fig. 6. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on on ОКМ-2 AC from the initial solution (1) and in the presence of Na^+ (2) and K^+ (3) at a concentration of 0.06 mg/cm^3 . sorbent bed height 6 cm

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены закономерности динамической сорбции ионов Rb^+ из водных растворов на АУ ОКМ-2, полученном окислением угля КМ-2 азотной кислотой, в колонке с неподвижным слоем. Выходные кривые имеют асимметричный сигмоидальный профиль с размытым начальным участком, что отвечает смешанно-диффузионному характеру кинетики сорбции. Установлено, что увеличение высоты слоя с 6 до 12 см смещает точку проскока в область больших объемов и повышает рабочую динамическую обменную емкость ДОЕ с 1.10 до 2.55 мг/г и степень использования слоя η с 15.7 до 34.9% при практически неизменной полной динамической обменной емкости ПДОЕ (6.97–7.90 мг/г). Постоянство ПДОЕ при фиксированной концентрации отражает ее равновесную природу. Рассчитана высота «мертвого слоя» $L_M = 5.3$ см, задающая нижнюю границу эффективной загрузки колонки; значения $\eta < 50\%$ во всем исследованном диапазоне указывают, что эффективность использования сорбента лимитируется протяженностью зоны неполного насыщения, соизмеримой с L_M .

Аппроксимация выходных кривых моделями Томаса, Бохарта–Адамса, Юна–Нельсона, Кларка и MDR обеспечила удовлетворительное описание эксперимента; предельная емкость q_0 по модели Томаса при $C_0 = 0.05$ мг/см³ практически не зависит от высоты слоя (7.58–7.69 мг/г), а наилучшее согласие с экспериментом достигается при $L = 9$ см. Показано, что уголь ОКМ-2 регенерируется 0.5 М раствором HCl и сохраняет сорбционную активность в первых циклах адсорбции–десорбции, однако к пятому циклу емкость снижается вследствие неполной десорбции Rb^+ и частичного блокирования активных центров. Присутствие конкурирующих катионов Na^+ и K^+ существенно снижает

извлечение Rb^+ , причем K^+ подавляет сорбцию сильнее, чем Na^+ , что необходимо учитывать при переработке высокоминерализованных растворов.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке процессов сорбционного концентрирования рубидия из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng Xing, Chengyan Wang, Yongqiang Chen et al. Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review. *Hydrometallurgy*. 2021. Vol. 203. P. 105644.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105644>
2. Pabby A.K., Sastre A.M., Cortina J.L. Cleaner processing techniques for rubidium extraction and recovery: A critical review. *J. Clean. Prod.* 2025. Vol. 525. P. 146523.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146523>
3. Zhifei Zhang, Weilun Li, Wenjuan Zhang et al. A review of rubidium: Resources, technologies, and applications. *Desalination*. 2026. Vol. 620. P. 119612.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119612>
4. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Алишаев М.Г. и др. *Освоение геотермальной энергии*. Москва: Физматлит, 2022.
5. Nisan S., Laffore F., Poletiko C. et al. Extraction of rubidium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems. *Desalin. Water Treat.* 2009. Vol. 8. nos. 1–3. Pp. 236–245.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2009.666>
6. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. и др. Решение экологических проблем при комплексном использовании геотермальных минерализованных вод Северного Дагестана. *Юг России: экология, развитие*. 2016. Т. 11. № 4. С. 129–138.
<https://doi.org/10.18470/1992-1098-2016-4-129-138>
7. Subasinghe H.C.S., Hanrui Zhang, Feifei Shi et al. Critical minerals extraction from geothermal brines. *Joule*. 2025. Vol. 9. no. 12. P. 102171.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2025.102171>

8. Cetin R.S., Aydin H., Tut Haklidir F.S. Mineral extraction from geothermal reservoirs: A case study from western Anatolia. *Proceedings of the 49th Stanford Geothermal Workshop*. Stanford, CA, 2024.
9. Zheng Wang, Anyun Zhang, Jiatian Su et al. Selective adsorption of potassium and rubidium by metal–organic frameworks supported supramolecular materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 329. no. 1. Pp. 359–370.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-07779-9>
10. Щелковникова Л.А., Каргов С.И., Гавлина О.Т. и др. Селективность ионообменников для извлечения цезия и рубидия из щелочных растворов. *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 1. С. 112–116.
<https://doi.org/10.7868/S0044453713010263>
11. Ахмедов М.И., Максин В.Н., Рамазанов А.Ш. и др. Исследование сорбции рубидия и цезия из термальных вод гранулированными фосфатными сорбентами. *Химия и технология воды*. 1996. Т. 18. № 1. С. 53–59.
12. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б. и др. Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях. *Химия, физика и технология поверхности*. 2013. Т. 4. № 1. С. 27–36.
13. Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Гафуров М.М. и др. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 5. С. 789–797.
14. Тарковская И.А. *Окисленный уголь*. Киев: Наукова думка, 1981.
15. Wolak E., Orzechowska-Zięba A. Change of the surface and structure of activated carbon as a result of HNO₃ modification. *Adsorption*. 2024. Vol. 30. Pp. 121–128.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00401-2>

16. 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. Vol. 255. nos. 1–3. Pp. 78–83.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.011>
17. Sveshnikova D.A., Suleimanov S.I., Rabadanova D.I. et al. Adsorption of copper from aqueous solutions by activated carbon prepared from peach wood. *J. Iran. Chem. Soc.* 2022. Vol. 19. Pp. 3205–3214.
<https://doi.org/10.1007/s13738-022-02524-9>
18. Ternero-Hidalgo J.J., Rosas J.M., Palomo J. et al. Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon*. 2016. Vol. 101. Pp. 409–419.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>
19. Ji-Hyun Kim, Sang Youp Hwang, Jung Eun Park et al. Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction. *Carbon Lett.* 2019. Vol. 29. no. 3. Pp. 281–287.
<https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0>
20. Xiaodong Yang, Yongshan Wan, Yulin Zheng et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 366. Pp. 608–621.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
21. So Yeong Yang, Byong Chol Bai, Yong Ryeol Kim. Effective surface structure changes and characteristics of activated carbon with the simple introduction of oxygen functional groups by using radiation energy. *Surfaces*. 2024. Vol. 7. no. 1. Pp. 12–25.
<https://doi.org/10.3390/surfaces7010002>

22. Веницианов Е.В., Ковалев И.Б., Цизин Г.И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии. *Теория и практика сорбционных процессов*. 1998. № 23. С. 24–40.
23. Петрова Ю.С., Пестов А.В., Алифханова Л.М.К. и др. Динамика сорбции меди(II) и серебра(I) материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана с различной степенью сшивки. *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. № 4. С. 720–724.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717040239>
24. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. Удаление ртути(II) из водных растворов методом колоночной динамической адсорбции. *Химическая физика*. 2019. Т. 38. № 6. С. 59–70.
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19060062>
25. Габрин В.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А. и др. Концентрирование ионов тяжелых металлов из водных сред в динамических условиях композиционным сорбентом на основе хитозана и диоксида кремния. *Тонкие химические технологии*. 2024. Т. 19. № 3. С. 183–191.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-183-191>
26. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. и др. Текстура и химия поверхности модифицированного активированного угля КМ-2. *Вестник Дагестанского научного центра РАН*. 2012. № 45. С. 32–37.
27. Omitola O.B., Abonyi M.N., Akromie K.G. et al. Adams–Bohart, Yoon–Nelson and Thomas modeling on the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle–maize leaf composite. *Appl. Water Sci.* 2022. Vol. 12. P. 94.
<https://doi.org/10.1007/s13201-022-01624-4>
28. Hamdaoui O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed columns. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 138. no. 2. Pp. 293–303.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.061>

29. Khim Hoong Chu. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 177. Pp. 1006–1012.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>

30. Korovin V., Pohorielov Yu., Valiaiev O. et al. Rhenium sorption from simulated solution with AM-p-2 resin in dynamic mode. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2024. Vol. 1348. P. 012034.

<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1348/1/012034>

31. Xiao Na Zhang, Yu Shang, Lei Wang et al. Comparison of linear and nonlinear regressive analysis in estimating the Thomas model parameters for anionic dye adsorption onto CPB modified peanut husk in fixed-bed column. *Adv. Mat. Res.* 2013. Vol. 781–784. Pp. 2179–2183.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2179>

32. Vera M., Juela D.M., Cruzat C. et al. Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. no. 2. P. 105056.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105056>

33. Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Гафуров М.М. и др. Термодинамические и кинетические закономерности адсорбции рубидия на активированных углях. *Вестник Дагестанского государственного университета*. 2012. № 1. С. 197–201.

34. Бобкова Л.А., Жаркова В.В., Козик В.В. Динамика сорбции меди (II) и кобальта (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10. *Известия Томского политехнического университета*. 2014. Т. 324. № 3. С. 74–80.

35. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Буряк А.К. Влияние экспериментальных факторов на сорбцию ванилина макропористым высокоосновным анионообменником с низкой степенью сшивки. *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 5. С. 676–680.

<https://doi.org/10.1134/S0023291219050124>

36. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. *Практикум по ионному обмену*. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1999.

37. Chang-Gu Lee, Jae-Hyun Kim, Jin-Kyu Kang et al. Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 55. no. 7. Pp. 1795–1805.

<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.930698>

38. Самойлов Н.А. Интенсификация процесса адсорбции за счет секционирования объема адсорберов. *Промышленные процессы и технологии*. 2023. Т. 3. № 1. С. 24–38.

[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-24-38](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-24-38)

REFERENCES

1. Peng Xing, Chengyan Wang, Yongqiang Chen et al. Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review. *Hydrometallurgy*. 2021;**203**:105644.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105644>
2. Pabby A.K., Sastre A.M., Cortina J.L. Cleaner processing techniques for rubidium extraction and recovery: A critical review. *J. Clean. Prod.* 2025;**525**:146523.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.146523>
3. Zhifei Zhang, Weilun Li, Wenjuan Zhang et al. A review of rubidium: Resources, technologies, and applications. *Desalination*. 2026;**620**:119612.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119612>
4. Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Alishaev M.G. et al. *Osvoenie geotermalnoi energii [Development of Geothermal Energy]*. Moskva: Fizmatlit, 2022. (In Russ.)
5. Nisan S., Laffore F., Poletiko C. et al. Extraction of rubidium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems. *Desalin. Water Treat.* 2009;**8**(1–3):236–245.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2009.666>
6. Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Saraeva I.V. et al. Reshenie ekologicheskikh problem pri kompleksnom ispolzovanii geotermalnykh mineralizovannykh vod Severnogo Dagestana [Addressing environmental challenges under comprehensive utilization of geothermal saline water resources in the Northern Dagestan]. *Iug Rossii: ekologiya, razvitie [South of Russia: ecology, development]*. 2016;**11**(4):129–138. (In Russ.)
<https://doi.org/10.18470/1992-1098-2016-4-129-138>
7. Subasinghe H.C.S., Hanrui Zhang, Feifei Shi et al. Critical minerals extraction from geothermal brines. *Joule*. 2025;**9**(12):102171.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2025.102171>

8. Cetin R.S., Aydin H., Tut Haklidir F.S. Mineral extraction from geothermal reservoirs: A case study from western Anatolia. *Proceedings of the 49th Stanford Geothermal Workshop*. Stanford, CA, 2024.
9. Zheng Wang, Anyun Zhang, Jiatian Su et al. Selective adsorption of potassium and rubidium by metal–organic frameworks supported supramolecular materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021;**329**(1):359–370.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-07779-9>
10. Shchelkovnikova L.A., Kargov S.I., Gavlina O.T. et al. Selectivity of ion exchangers in extracting cesium and rubidium from alkaline solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013;**87**(1):125–128.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413010251>
11. Akhmedov M.I., Maksin V.N., Ramazanov A.Sh. et al. Issledovanie sorbtzii rubidiia i tseziia iz termalnykh vod granulirovannyimi fosfatnymi sorbentami [Study of rubidium and cesium sorption from thermal waters by granular phosphate sorbents]. *Khimiia i tekhnologiia vody* [*J. Water Chem. Technol.*]. 1996;**18**(1):53–59. (In Russ.)
12. Sveshnikova D.A., Gafurov M.M., Ataev M.B. et al. Sorbttsiia ionov rubidiia i tseziia na khimicheski modifitsirovannykh aktivirovannykh ugliakh [Sorption of rubidium and cesium ions on chemically modified activated carbons]. *Khimiia, fizika i tekhnologiia poverkhnosti* [*Chemistry, Physics and Technology of Surface*]. 2013;**4**(1):27–36. (In Russ.)
13. Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Gafurov M.M. et al. Sorbttsiia ionov rubidiia iz vodnykh rastvorov aktivirovannyimi uglami [Sorption of rubidium ions from aqueous solutions by activated carbons]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [*Sorption and Chromatography Processes*]. 2012;**12**(5):789–797. (In Russ.)
14. Tarkovskaia I.A. *Okislennyi ugol* [*Oxidized Carbon*]. Kiev: Naukova dumka, 1981. (In Russ.)

15. Wolak E., Orzechowska-Zięba A. Change of the surface and structure of activated carbon as a result of HNO₃ modification. *Adsorption*. 2024;**30**:121–128.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00401-2>
16. 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;**255**(1–3):78–83.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.011>
17. Sveshnikova D.A., Suleimanov S.I., Rabadanova D.I. et al. Adsorption of copper from aqueous solutions by activated carbon prepared from peach wood. *J. Iran. Chem. Soc.* 2022;**19**:3205–3214.
<https://doi.org/10.1007/s13738-022-02524-9>
18. Ternero-Hidalgo J.J., Rosas J.M., Palomo J. et al. Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon*. 2016;**101**:409–419.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>
19. Ji-Hyun Kim, Sang Youp Hwang, Jung Eun Park et al. Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction. *Carbon Lett.* 2019;**29**(3):281–287.
<https://doi.org/10.1007/s42823-019-00024-0>
20. Xiaodong Yang, Yongshan Wan, Yulin Zheng et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chem. Eng. J.* 2019;**366**:608–621.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
21. So Yeong Yang, Byong Chol Bai, Yong Ryeol Kim. Effective surface structure changes and characteristics of activated carbon with the simple introduction of oxygen functional groups by using radiation energy. *Surfaces*. 2024;**7**(1):12–25.

<https://doi.org/10.3390/surfaces7010002>

22. Venitsianov E.V., Kovalev I.B., Tsizin G.I. Optimizatsiia dinamicheskogo sorbtionnogo kontsentrirvaniia v analiticheskoi khimii [Optimization of dynamic sorption preconcentration in analytical chemistry]. *Teoriia i praktika sorbtionnykh protsessov* [*Theory and Practice of Sorption Processes*]. 1998;(23):24–40. (In Russ.)

23. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Alifkhanova L.M.K. et al. Dynamics of the sorption of copper(II) and silver(I) by materials based on sulfoethylchitosan with various degrees of crosslinking. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017;**91**(4):766–770.

<https://doi.org/10.1134/S0036024417040215>

24. Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubanov M.V. et al. Removal of mercury(II) from aqueous solutions via dynamic column adsorption. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019;**13**(3):502–513.

<https://doi.org/10.1134/S1990793119030199>

25. Gabrin V.A., Nikiforova T.E., Kozlov V.A. et al. Kontsentrirvanie ionov tiazhelykh metallov iz vodnykh sred v dinamicheskikh usloviakh kompozitsionnym sorbentom na osnove khitozana i dioksida kremniia [Concentration of heavy metal ions from aqueous media under dynamic conditions using a composite sorbent based on chitosan and silica]. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* [*Fine Chemical Technologies*]. 2024;**19**(3):183–191. (In Russ.)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-183-191>

26. Sveshnikova D.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. et al. Tekstura i khimiia poverkhnosti modifitsirovannogo aktivirovannogo uglia KM-2 [Texture and surface chemistry of modified activated carbon KM-2]. *Vestnik Dagestanskogo nauchnogo tsentra RAN* [*Herald of the Daghestan Scientific Center*]. 2012;(45):32–37. (In Russ.)

27. Omitola O.B., Abonyi M.N., Akromie K.G. et al. Adams–Bohart, Yoon–Nelson and Thomas modeling on the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle–maize leaf composite. *Appl. Water Sci.* 2022;**12**:94.
<https://doi.org/10.1007/s13201-022-01624-4>
28. Hamdaoui O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed columns. *J. Hazard. Mater.* 2006;**138**(2):293–303.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.061>
29. Khim Hoong Chu. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *J. Hazard. Mater.* 2010;**177**:1006–1012.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>
30. Korovin V., Pohorielov Yu., Valiaiev O. et al. Rhenium sorption from simulated solution with AM-p-2 resin in dynamic mode. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2024;**1348**:012034.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1348/1/012034>
31. Xiao Na Zhang, Yu Shang, Lei Wang et al. Comparison of linear and nonlinear regressive analysis in estimating the Thomas model parameters for anionic dye adsorption onto CPB modified peanut husk in fixed-bed column. *Adv. Mat. Res.* 2013;**781–784**:2179–2183.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2179>
32. Vera M., Juella D.M., Cruzat C. et al. Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021;**9**(2):105056.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105056>
33. Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Gafurov M.M. et al. Termodinamicheskie i kineticheskie zakonomernosti adsorbtsii rubidiia na aktivirovannykh ugliakh [Thermodynamic and kinetic regularities of rubidium adsorption on activated carbons]. *Vestnik Dagestanskogo*

gosudarstvennogo universiteta [*Herald of Dagestan State University*]. 2012;(1):197–201. (In Russ.)

34. Bobkova L.A., Zharkova V.V., Kozik V.V. Dinamika sorbtsii medi (II) i kobalta (II) makrosetchatym karboksilnym kationitom KB-2E-10 [Sorption dynamics of copper(II) and cobalt(II) by macroporous carboxylic cation exchanger KB-2E-10]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [*Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*]. 2014;**324**:74–79. (In Russ.)

35. Sholokhova A.Yu., Eliseeva T.V., Buryak A.K. The influence of experimental factors on the sorption of vanillin by a macroporous highly basic anion exchanger with a low degree of cross-linking. *Colloid J.* 2019;**81**(5):621–625.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19050120>

36. Selemenov V.F., Slavinskaia G.V., Khokhlov V.Iu. et al. *Praktikum po ionnomu obmenu* [*Practical Course in Ion Exchange*]. Voronezh: Voronezhskii gosudarstvennyi universitet, 1999. (In Russ.)

37. Chang-Gu Lee, Jae-Hyun Kim, Jin-Kyu Kang et al. Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. *Desalin. Water Treat.* 2015;**55**(7):1795–1805.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.930698>

38. Samoilov N.A. Intensifikatsiia protsessa adsorbtsii za schet sektionirovaniia obieema adsorberov [Intensification of the adsorption process by sectioning the volume of adsorbers]. *Promyshlennye protsessy i tekhnologii* [*Industrial Processes and Technologies*]. 2023;**3**(1):24–38. (In Russ.)
[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-24-38](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-24-38)

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Микрофотографии поверхности угля КМ-2 (а) и ОКМ-2 (б). Приводится по [26]

Fig. 1. SEM images of the surface of KM-2 (a) and OKM-2 carbon (b). Reproduced from [26]

Рис. 2. Выходные кривые сорбции Rb^+ углем ОКМ-2 при высоте слоя загрузки АУ 6 (1), 9 (2), 12 см (3) ($C_0 = 0.05 \text{ мг/см}^3$). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по модели Томаса

Fig. 2. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on OKM-2 activated carbon at different activated carbon bed heights: 6 (1), 9 (2), and 12 cm (3); $C_0 = 0.05 \text{ mg/cm}^3$. Symbols represent experimental data; solid lines are fits to the Thomas model

Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ в колонке с высотой сорбционного слоя 6 см при концентрациях 0.01, 0.02, 0.03 и 0.05 мг/см^3

Fig. 3. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on column with a sorbent bed height of 6 cm at initial concentrations of 0.01, 0.02, 0.03 and 0.05 mg/cm^3

Рис. 4. Выходные кривые сорбции Rb^+ (высота слоя 9 см, $C_0 = 0.05 \text{ мг/см}^3$), первый цикл (1); третий цикл после десорбции (2), пятый цикл после десорбции (3)

Fig. 4. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on a bed height of 9 cm and $C_0 = 0.05 \text{ mg/cm}^3$: first sorption cycle (1), third cycle after desorption (2), and fifth cycle after desorption (3)

Рис. 5. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2 из исходного раствора (1) и в присутствии ионов Na^+ при их концентрации 0.03 (2), 0.06 (3) и 0.1 мг/см^3 (4) с высотой сорбционного слоя 6 см

Fig. 5. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on ОКМ-2 activated carbon from the initial solution (1) and in the presence of Na^+ at concentrations of 0.03 (2), 0.06 (3), and 0.1 mg/cm^3 (4); sorbent bed height 6 cm

Рис. 6. Выходные кривые сорбции ионов Rb^+ на АУ ОКМ-2 из исходного раствора (1) и в присутствии ионов Na^+ (2) и K^+ (3) при их концентрации 0.06 мг/см^3 с высотой сорбционного слоя 6 см

Fig. 6. Breakthrough curves for rubidium ion adsorption on on ОКМ-2 AC from the initial solution (1) and in the presence of Na^+ (2) and K^+ (3) at a concentration of 0.06 mg/cm^3 . sorbent bed height 6 cm

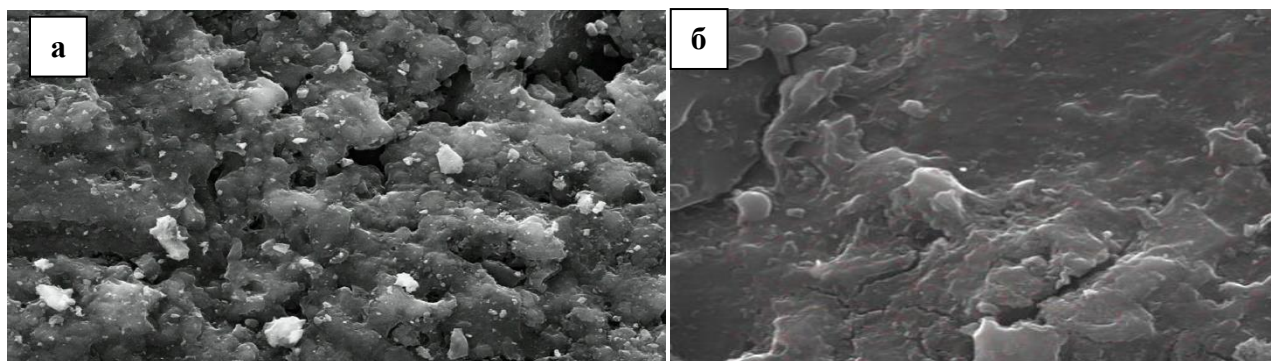


Рисунок 1. Рабаданов

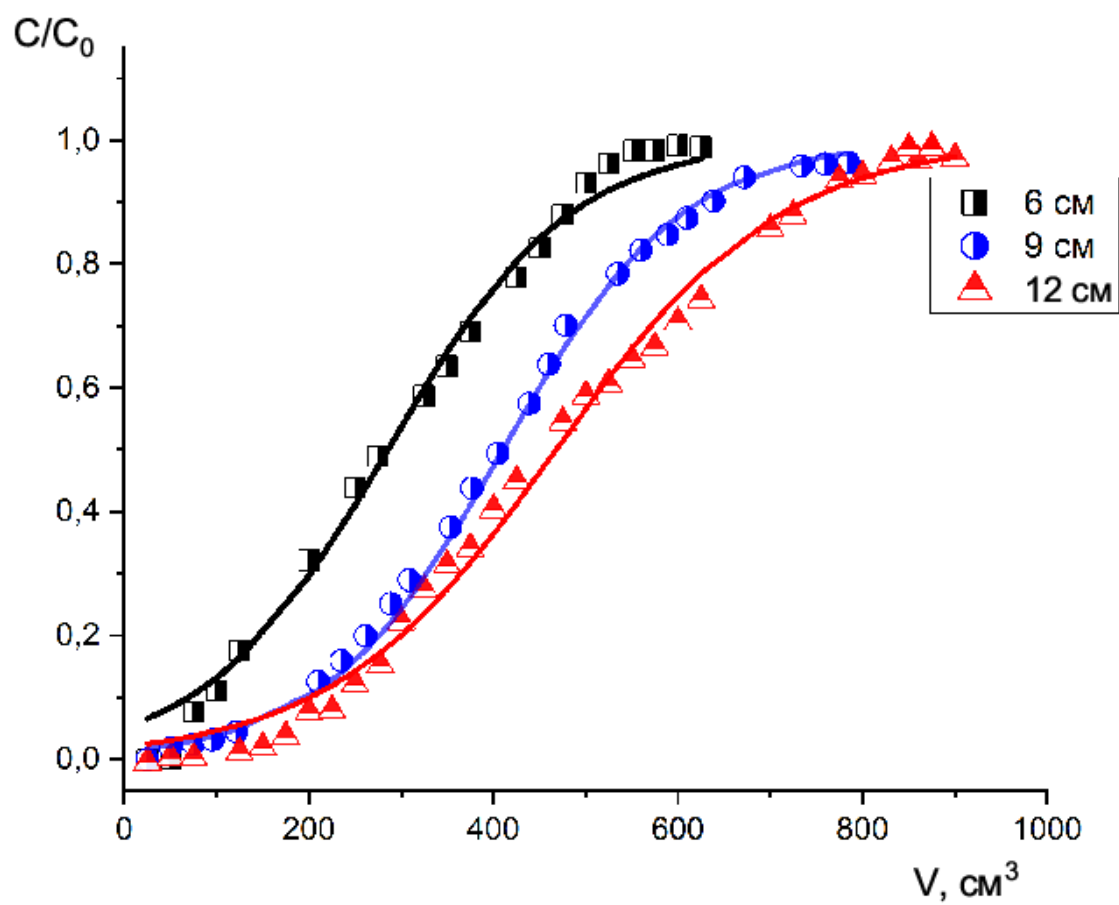


Рисунок 2. Рабаданов

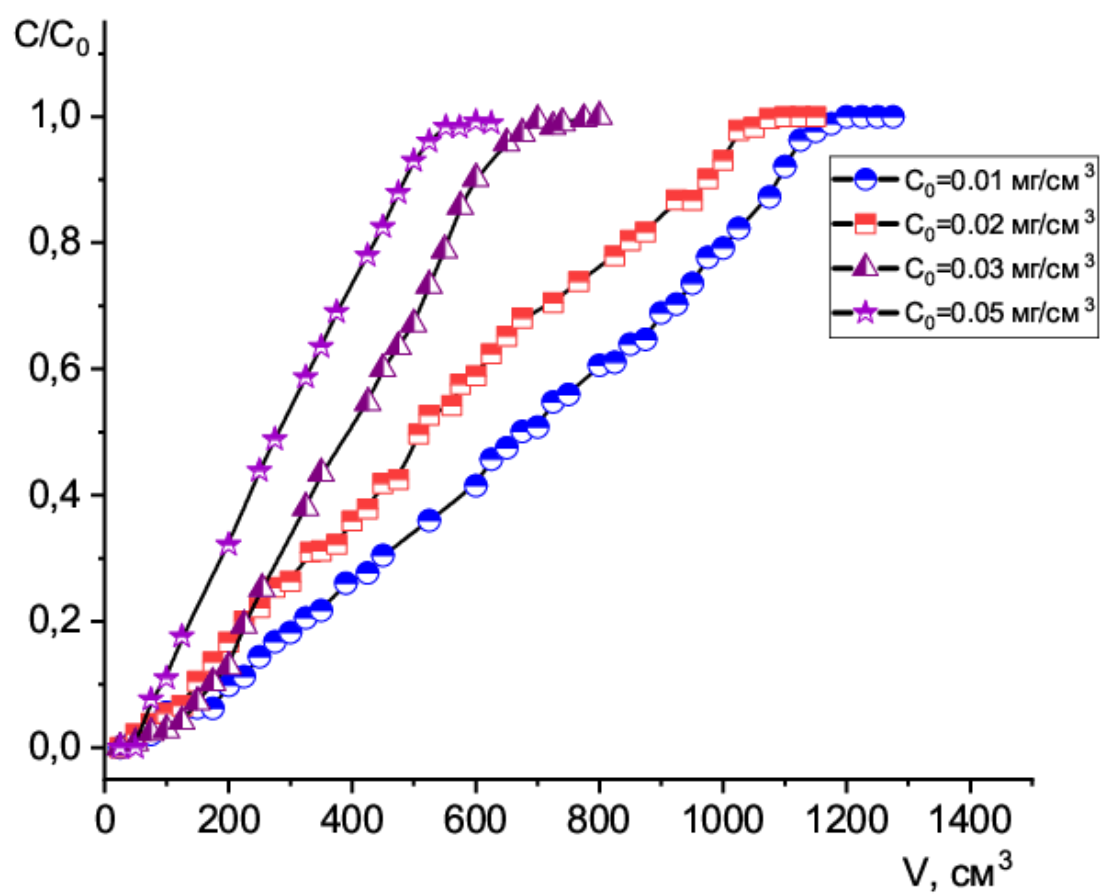


Рисунок 3. Рабаданов

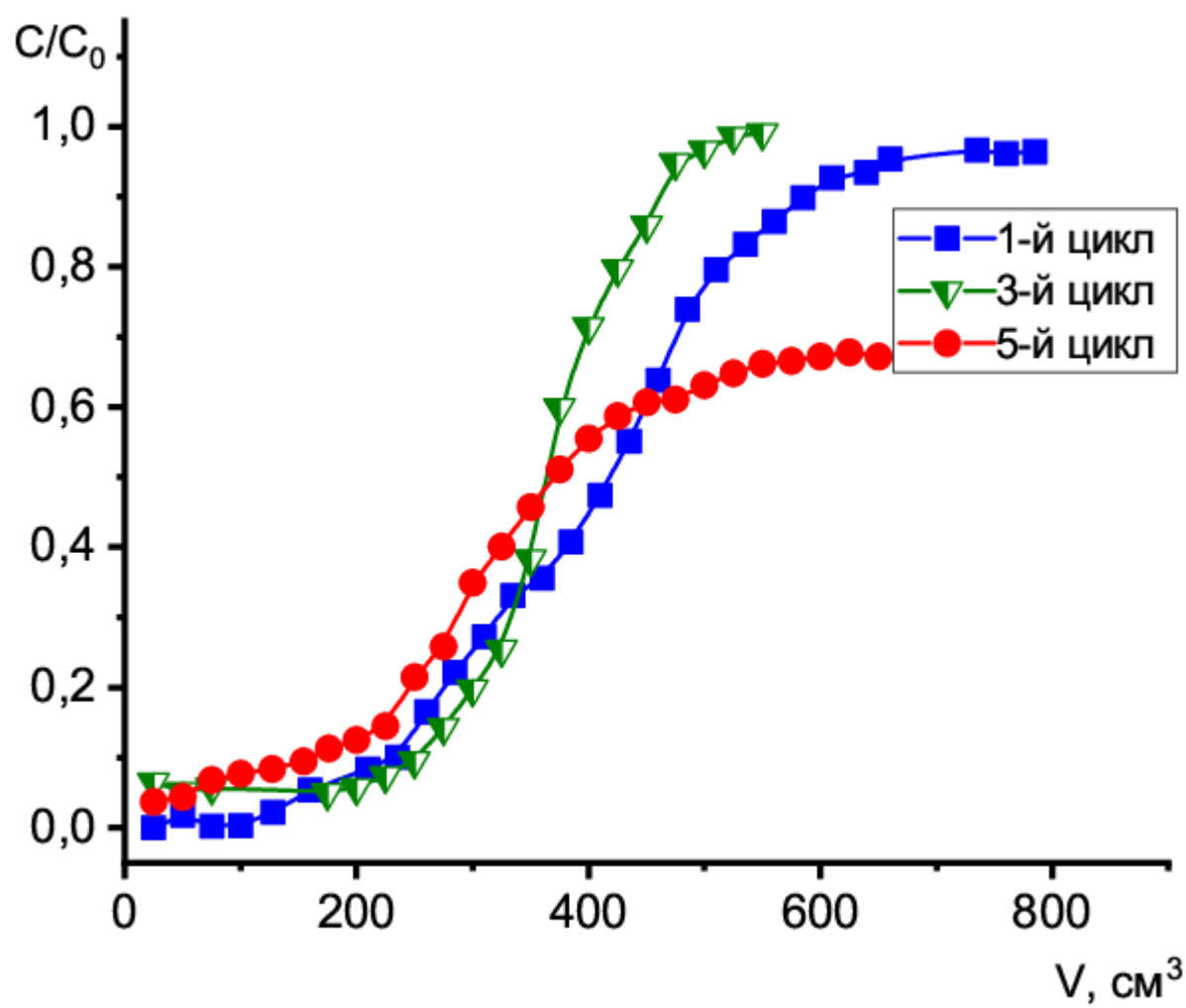


Рисунок 4. Рабаданов

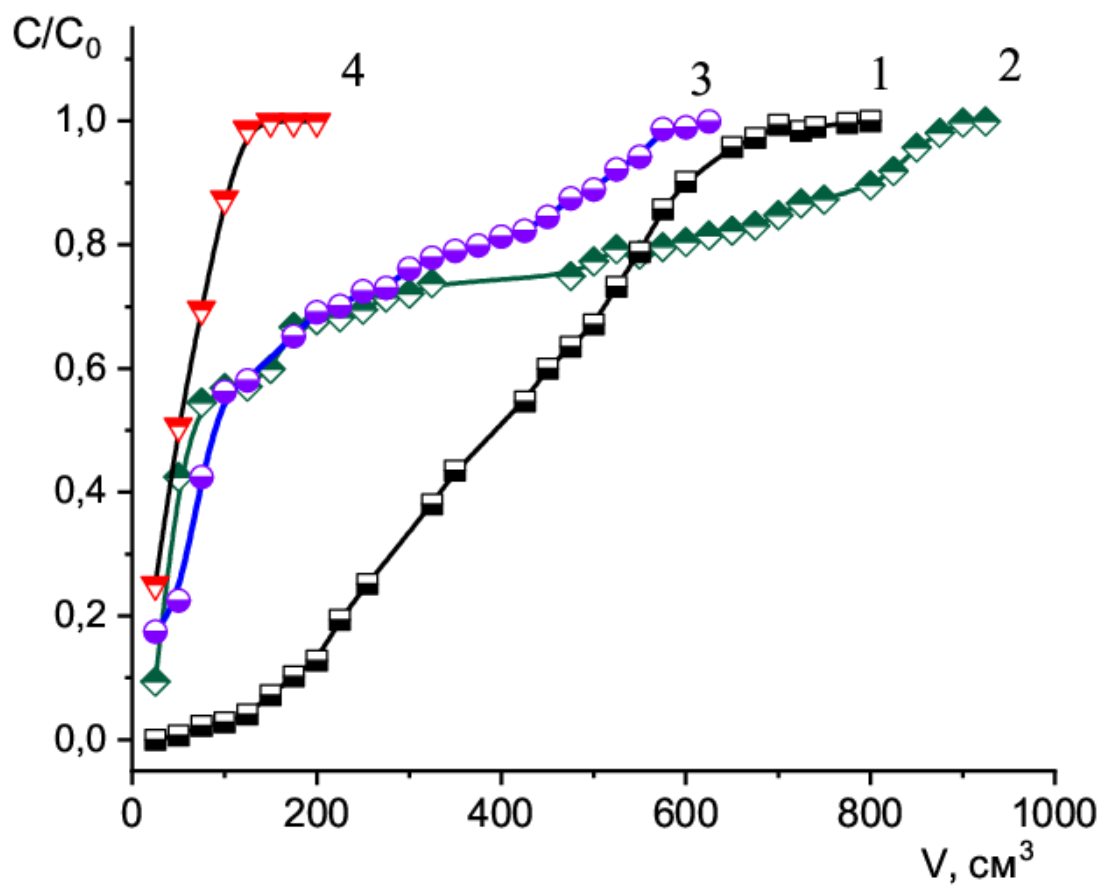


Рисунок 5. Рабаданов

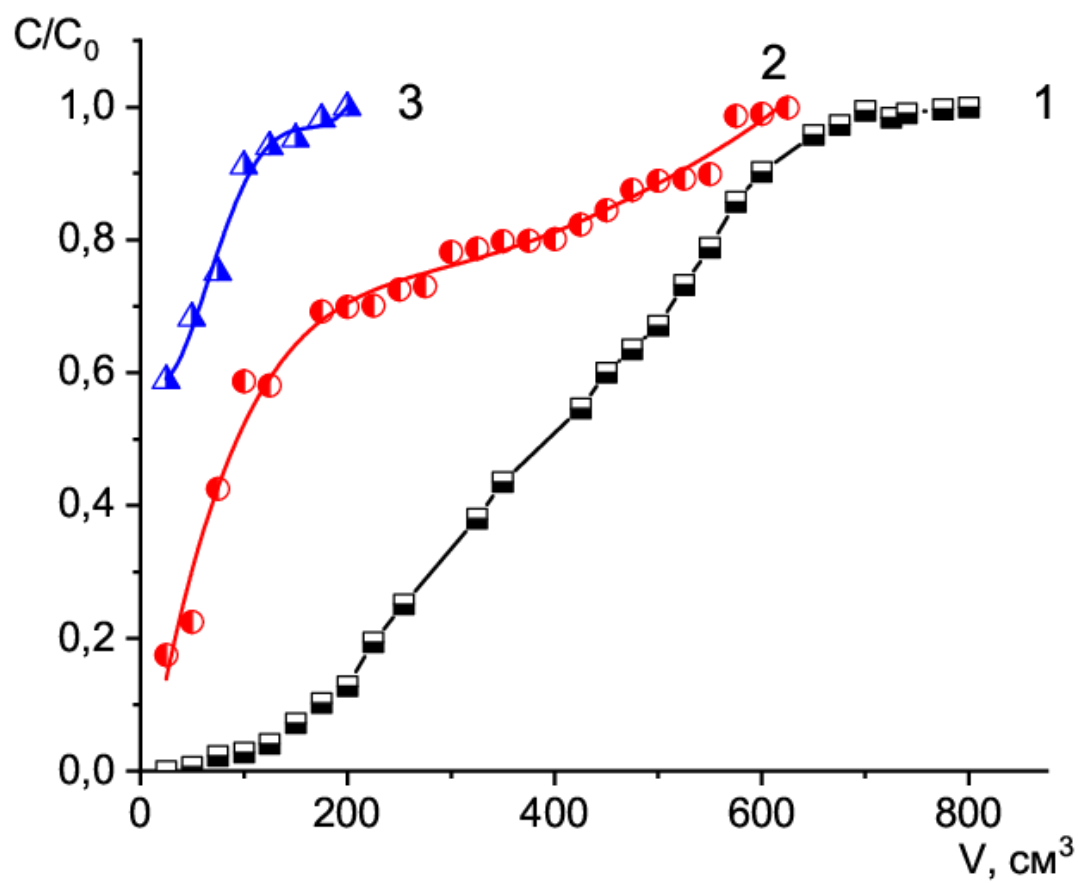


Рисунок 6. Рабаданов