



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья  
УДК 541.182.7  
doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10712

### Органоцеолиты – сорбенты для очистки растворов от микрокомпонентов катионов и анионов

Эсфирь Моисеевна Кац<sup>1✉</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской Академии Наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия, Kats@geokhi.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Исследуются ионообменные свойства новых сорбентов – органоцеолитов N1 и N2 - в сравнении со свойствами матрицы – природных клиноптилолитовых туфов (КЛТ) месторождений Тедзами и Холинское – применительно к очистке вод различного состава от катионных и анионных загрязнителей. В качестве модификаторов использованы: полигексаметиленгуаниды (ПГМГ) – органоцеолит N1 и полиэтиленимин (ПЭИ) – органоцеолит N2. Органоцеолиты получены путем пропитки КЛТ модификатором и сшивки ЭХГ. Сорбенты характеризуются комплексными свойствами – анионообменными и комплексообразующими за счет аминокислотных модификаторов и катионообменными свойствами за счет свойств матрицы – КЛТ.

При изучении сорбции катионов поверхностной воды найдено, что сорбция однозарядных ионов ( $\text{NH}_4^+$ ) практически не ухудшается на органоцеолитах по сравнению с данными на КЛТ. Сорбционные свойства двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) резко падают. Вследствие этого повышается соотношение концентраций аммония к кальцию в десорбционном растворе (2N NaCl).

В нейтральных средах сорбционные свойства органоцеолита N2 по катионам тяжелых металлов (ТМ) резко повышаются по сравнению с данными на КЛТ за счет процессов комплексообразования с функциональными группами модификатора (ПЭИ). В слабощелочных средах коэффициенты распределения ТМ падают вследствие конкуренции в сорбции  $\text{H}^+$  ионов, но для ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  коэффициенты распределения составляют более  $\Gamma > 103 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Показана высокая селективность сорбции аниона  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  на органоцеолите N2 из карбонат содержащих разбавленных растворов  $\Gamma = 3.105 \text{ см}^3/\text{г}$ ; при повышении концентрации раствора до 0.5 N NaCl –  $\Gamma = 3.103 \text{ см}^3/\text{г}$ . В слабощелочных растворах селективность сорбции к  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  падает вследствие конкурентной сорбции  $\text{OH}^-$  ионов.

Для ряда микрокомпонентов получены зависимости коэффициентов распределения от ионной силы (от 0.001 до 0.5 N NaCl) и pH раствора от pH 3.6 до 9.

В различных растворах на органоцеолитах получены сорбционные характеристики (коэффициенты распределения, коэффициенты внешней и внутренней диффузии) по отношению к микрокомпонентам катиона  $\text{NH}_4^+$ , тяжелых металлов ТМ, а также анионам  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

Для различных растворов на органоцеолитах показана одновременная сорбция микрокомпонентов катионов и анионов. Показана возможность расчета динамики сорбции микрокомпонентов загрязнителей на органоцеолитах из различных растворов с использованием выбранных моделей динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

**Ключевые слова:** клиноптилолиты, органоцеолиты, микрокомпоненты, сорбционные свойства, расчет динамики сорбции.

**Для цитирования:** Кац Э.М. Органоцеолиты – сорбенты для очистки растворов от микрокомпонентов катионов и анионов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 659-672. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10712>



Original article

## Organozeolites are sorbents for purification of solutions from cationic and anionic microcomponents

Esfir M. Katz<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, Kats@geokhi.ru✉

**Abstract.** The ion-exchange properties of new sorbents - organic zeolites N1 and N2 were studied in comparison with the properties of the matrix – natural clinoptilolite tuffs (CLT) from the Tedzami and Kholinskoye deposits in relation to the purification of waters of various compositions from cationic and anionic pollutants. The following modifiers were used: polyhexamethylene guanide (PHMG) – organic zeolite N1 and polyethyleneimine (PEI) – organic zeolite N2. Organozeolites were obtained by impregnating CLT with a modifier and ECH crosslinking. Sorbents are characterized by complex properties – anion-exchange and complex-forming due to amine-containing modifiers and cation-exchange properties due to the properties of the matrix – CLT.

When studying the sorption of surface water cations, it was found that the sorption of single-charged ions ( $\text{NH}_4^+$ ) practically did not deteriorate on organic zeolites compared to the data on CLT. The sorption properties of doubly charged cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) dropped sharply. As a result, the concentration ratio of ammonium to calcium in the desorption solution (2N NaCl) increased.

In neutral media, the sorption properties of organic zeolite N2 with respect to heavy metal (HM) cations sharply increased in comparison with the data on CLT due to the processes of complex formation with the functional groups of the modifier (PEI). In slightly acidic media, the HM distribution coefficients decreased due to competition in the sorption of  $\text{H}^+$  ions, but for  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ions distribution coefficients were higher than  $G > 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

The high selectivity of the sorption of the  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  anion on organic zeolite N2 from carbonate-containing diluted solutions  $G = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$  was shown; with an increase in the concentration of the solution to 0.5 N NaCl –  $G = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . In weakly alkaline solutions, the selectivity of sorption to  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  decreased due to competitive sorption of  $\text{OH}^-$  ions. For a number of microcomponents, dependences of distribution coefficients on ionic strength (from 0.001 to 0.5 N NaCl) and pH of the solution from pH 3.6 to 9 were obtained.

In various solutions on organic zeolites, sorption characteristics (distribution coefficients, external and internal diffusion coefficients) in relation to the microcomponents of the  $\text{NH}_4^+$  cation, heavy metals HM, as well as  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  anions were obtained.

For various organic zeolites solutions, simultaneous sorption of cation and anion microcomponents was shown. The possibility of calculating the dynamics of sorption of microcomponents of pollutants on organic zeolites from various solutions using the selected models of sorption dynamics and the obtained sorption characteristics was shown.

**Keywords:** clinoptilolites, organic zeolites, microcomponents, sorption properties, calculation of sorption dynamics.

**For citation:** Katz E.M. Organozeolites are sorbents for purification of solutions from cationic and anionic microcomponents. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 659-672. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10712>

### Введение

Очистка поверхностных вод, а также более сложных растворов от загрязняющих компонентов является важной экологической проблемой. Для очистки поверхностных вод от катионов используются дешевые, природные клиноптилолит содержащие туфы (КЛТ). Они проявляют в нейтральных средах высокую селективность к таким катионам, как  $\text{Sr}^{2+}$ ,

$\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Эффективность их использования уменьшается с ростом ионной силы раствора, концентрации макрокомпонентов, основных конкурентов в сорбции. Кроме того, они характеризуются ограниченной механической прочностью.

Для решения многих экологических проблем требуется сорбенты, способные одновременно поглощать катионы и анионы и характеризующиеся достаточными



емкостными характеристиками. Получение таких сорбентов возможно различными путями химического модифицирования природных алюмосиликатов.

Модифицирование КЛТ аминсодержащими сульфоктантами ГДТМА и ОДТМА за счет катионного обмена приводит к приобретению анионообменных свойств [1,2] и к уменьшению катионообменной емкости матрицы на 0.2-0.3 мг-экв/г [3]. Сорбция анионов – хромат ионов [4-8], а также многозарядных анионов тория и нептуния из карбонатсодержащих растворов исследована в работах [9,10]. В обзоре [1] изложены основные направления исследования таких сорбентов и варианты их использования. Способ получения больших количеств сорбентов приводится в работе [3].

Модифицирование природных глинистых алюмосиликатов полиэтиленимином (ПЭИ) за счет сорбции модификатора в межслоевом пространстве глины привело к получению анионообменных свойств. Он разработан в целях удаления урана из карбонат содержащих сточных вод [11]. Однако, известно, что катионообменная емкость глины существенно ниже емкости КЛТ и в результате модифицирования она будет еще снижаться. Модифицирование силикагелей ПЭИ приводит к получению сорбентов для одновременного определения ряда анионов ион-хроматографическим методом, однако сорбент не обладает катионообменными свойствами [12].

В течение многих лет лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ совместно с Институтом нефтехимического синтеза (ИНХС) проводились работы по получению и исследованию ионообменных свойств органоцеолитов, как сорбентов, способных одновременно поглощать катионы и анионы. Первоначально было показано, что пропитка поверхности КЛТ аминсодержащими полимерными соединениями – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), октадецилметилenguанидин (ОДМЦ) и полиэтиленимином (ПЭИ) не

приводит к приобретению заметной анионообменной емкости. Модифицирование путем пропитки зерен КЛТ этими соединениями с последующей их сшивкой эпихлоргидрином (ЭХГ) представляется более перспективным для создания органоцеолитов. Модифицированный сорбент, полученный таким способом, приобретает анионообменную емкость  $A_{\text{анио}}$  за счет свойств модификатора и катионообменную емкость  $A_{\text{кат}}$  за счет матрицы КЛТ.

Выбор сорбентов проводился по величине анионообменной емкости и ограниченной набухаемости сорбента ( $V=1-2 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Были использованы КЛТ различных месторождений, рассмотрены варианты синтеза (природа модификаторов, их концентрации, время пропитки, условия сшивки и др.). Модификатор ПЭИ не только привносит в модифицированный сорбент анионообменные, но и комплексобразующие свойства по отношению к ряду металлов [13]. Для изучения ионообменных свойств и выявления особенностей их поведения по сравнению со свойствами КЛТ были выбраны два органоцеолита – N1 и N2.

Цель работы – получение значений сорбционных характеристик (равновесных и кинетических) ионов загрязнителей катионных и анионных форм, установить особенности их ионообменного поведения по сравнению со свойствами КЛТ. Оценить возможность расширения областей применения органоцеолитов – влияние ионной силы и pH раствора. Для различных растворов провести сопоставление расчета динамики сорбции микрокомпонентов катионов и анионов с экспериментом с использованием разработанных ранее в лаборатории решений динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

### Экспериментальная часть

Предварительно сорбенты были переведены в NaCl форму путем последовательной обработки раствором 2 N NaCl в

Таблица 1 Основные характеристики органоцеолитов

Table 1. Main characteristics of organic zeolites

Органоцеолиты	%, КЛТ в матрице	Модификатор	Условия получения	Емкость, $A_0$ , мг-экв/г			Набухаемость, $cm^3/g$
				$A_{\text{анион}}$		$A_{\text{кат}}$	
				pH 2.0	pH 7.5		
1 [14, 15]	Тедзами 50-70% КЛТ [7]	Полигексаметиленгуанидин	1. Пропитка смесью (ПГМГ и ЭХГ). 2. Добавление NaOH	0.15	0.15	1.04	1.3
2 [16]	Холинское 50-70% КЛТ [7]	Полиэтиленмин	1. Пропитка ПЭИ 2. Сшивка ЭХГ	1.0	0.20	1.16	1.5

динамических, а затем в статических условиях до отрицательных данных по содержанию Са в растворе. Для десорбции катионов, анионов использовали различные растворы – (1-2) N NaCl, 0.2 N HCl, 2 N KCl, 0.5 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.

Основные ионообменные свойства органоцеолитов N1, N2 и образцов использованных природных КЛТ приведены в таблице 1 и в работах [14-16]. В качестве матрицы были использованы КЛТ месторождений Холинское (Россия) и Тедзами (Грузия). Катионообменные емкости природных клиноптилолит содержащих туфов определяются содержанием КЛТ в породе. Их значения для использованных месторождений КЛТ приведены в таблице 1. Элементным анализом по содержанию N, O и H в органоцеолитах N1 и N2 установлено, что расчетные значения анионообменных емкостей близки к экспериментальным данным [16].

Для исследования ионообменных свойств органоцеолитов N1 и N2 в разбавленных растворах с pH 6.7-8.5 были использованы: раствор 1 – водопроводная вода г. Москвы pH 7.5; раствор 2 – раствор, полученный разбавлением раствора 1 в 3 раза с pH 6.7.

При изучении органоцеолитов в растворах с pH от 3.6 до 9.5 и ионной силы до 0.5N NaCl были использованы: раствор 3 – слабокислые среды, полученные

подкислением раствора 2 до pH 3.6, раствор 4 – модельный раствор водоема N11, Челябинск,  $S_{Ca+Mg} = 0.011N$ , pH 8.3, раствор 5 – модельный раствор сточной воды спецпрачечных (Новосибирский химкомбинат,  $\mu = 0.03N$ , pH 9.5), раствор 6 – модельный раствор 0.5 N NaCl.

В качестве исследуемых ионов выбраны микрокомпоненты поверхностной воды катионы Sr<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, катионы тяжелых металлов (ТМ) Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, макрокомпонент поверхностных вод двухзарядный катион Ca<sup>2+</sup>, а также анионы CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, встречающиеся в природных и сточных водах в различных комбинациях. Концентрации выбранных ионов для разбавленных растворов составляли  $C_i < 1-2$  мг/дм<sup>3</sup>, для более сложных растворов от 3 до 55 мг/дм<sup>3</sup>.

Для анализа концентраций выбранных ионов в растворах использовали спектрофотометрический метод (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>), АЭС-ИСП, ISP-MS (Sr, K, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu), а также РФА метод для анализа содержания Al, Si, K, Ca, Sr, ТМ, а также S в исходных и отработанных пробах органоцеолитов и КЛТ.

Сорбционные характеристики (коэффициенты распределения микрокомпонентов  $\Gamma_i$  и коэффициенты внутренней

Таблица 2. Коэффициенты распределения катионов на органоцеолите N2 и КЛТ из различных растворов

Table 2. Distribution coefficients of cations on organic zeolite N2 and CLT from various solutions

Катионы	Коэффициенты распределения, Г, см <sup>3</sup> /Г						
	Органоцеолит N2			КЛТ			Органоцеолит N2
	pH 7.5	pH 6.7		pH 6.7		pH 3.6	pH 3.6
	динамика	динамика	тонкий слой	динамика	тонкий слой	динамика	динамика
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1200					870	1100
K <sup>+</sup>						1000	>2600
H <sup>+</sup>						1200	>1900
Sr <sup>2+</sup>		640*	900		3520		380
Ca <sup>2+</sup>		90-70		320	1200		185
Cd <sup>2+</sup>	4200	1900	1120**	900		670	280
Cu <sup>2+</sup>	31000	>12400	>49000	3640	5200	>1200	>1500
Pb <sup>2+</sup>							>4500
Ni <sup>2+</sup>	8000	4000	10000	303	4100	300	1400
Zn <sup>2+</sup>	9600	2400	10000	1000	1400	69	410

\*по результатам десорбции, \*\*статика.

диффузии  $D_i$ , а также зависимость кинетических коэффициентов  $\beta_i$  от линейной скорости  $V$ ) получали методами динамических выходных кривых и «тонкого слоя» сорбента [17-19]. Для сравнения свойств органоцеолитов и КЛТ проводили эксперимент в динамических условиях. Зависимости коэффициента распределения от pH и ионной силы раствора получены в статических условиях. Расчет сорбционных характеристик выполнен решением обратных задач [17, 18]. Адекватность установленной модели процессу проведена по сопоставлению расчета динамики сорбции с экспериментом с использованием полученных сорбционных характеристик по методике, приведенной в [19].

### Обсуждение результатов

Сорбция катионов. Сорбция катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup>. Сорбция катионов микрокомпонентов Sr<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> исследована на органоцеолите N2 из разбавленных растворов в сравнении с данными на КЛТ. В таблице 2 приведены значения коэффициентов распределения, полученные из динамических опытов и данных

«тонкого слоя». Видно, что значения коэффициентов распределения катионов зависят от pH раствора. С уменьшением pH данные падают, в условиях «тонкого слоя» – возрастают до результатов статических опытов.

Сорбция катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> [20] происходит только на матрице органоцеолитов – на КЛТ. Поверхностный слой модификаторов органоцеолитов практически не влияет на значения коэффициентов распределения микрокомпонента NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Результаты для органоцеолита N1 несколько ниже, чем на органоцеолита N2, т.к. катионообменная емкость КЛТ месторождения Тедзами немного ниже емкости КЛТ Холинского месторождения, табл.1. Высокая селективность сорбции аммония согласуются с высокими и близкими для обоих сорбентов значениями концентрационных констант обмена и составляют  $K_{NH_4^+-Na^+}=9$  и 10, соответственно, для КЛТ и органоцеолита N2, полученные в статических условиях из смеси 0.001N NH<sub>4</sub>Cl и 0.004N NaCl.

Коэффициенты внутренней диффузии микрокомпонентов катионов на КЛТ и органоцеолитах получали из опытов в динамических условиях [20], а также из

Таблица 3. Коэффициенты внутренней диффузии катионов на КЛТ и органоцеолите N2  
 Table 3. Coefficients of internal diffusion of cations on CLT and organic zeolite N2

Катионы	Коэффициенты внутренней диффузии, D, см <sup>2</sup> /сек			
	КЛТ		Органоцеолит N2	
	Динамика	Тонкий слой	Динамика	Тонкий слой
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.9·10 <sup>-8</sup>	3.2·10 <sup>-8</sup>	3.1·10 <sup>-9</sup>	4.5·10 <sup>-9</sup>
Sr <sup>2+</sup>	7·10 <sup>-10</sup>	5.8·10 <sup>-10</sup>	0.8·10 <sup>-10</sup>	1·10 <sup>-10</sup>
Ca <sup>2+</sup>	3.1·10 <sup>-8</sup>	3·10 <sup>-8</sup>	5.3·10 <sup>-10</sup>	3·10 <sup>-10</sup>
Ni <sup>2+</sup>	-	4·10 <sup>-11</sup>	-	4·10 <sup>-11</sup>
Zn <sup>2+</sup>	-	2·10 <sup>-11</sup>	-	4·10 <sup>-12</sup>

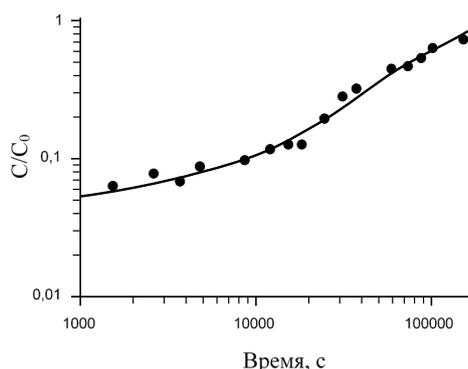


Рис. 1. Сравнение расчета динамики сорбции аммония из поверхностной воды (сплошная линия) с экспериментом (●) на органоцеолите N2 (M=1 г, S=0.7 см<sup>2</sup>, L=2.2 см, V=0.013 см<sup>3</sup>).

Fig. 1. Comparison of the calculation of the dynamics of ammonium sorption from surface water (solid line) with the experiment (●) on organic zeolite N2

опытов в «тонком слое». Видно, что метод определения практически не влияет на значение D. Данные по макрокомпоненту Ca<sup>2+</sup> на обоих сорбентах выше соответствующих данных по сорбции Sr<sup>2+</sup>, таблица 3.

Полученные значения сорбционных характеристик по катиону NH<sub>4</sub><sup>+</sup> позволили произвести расчет динамики сорбции и сопоставить его с экспериментом на органоцеолите N2, рис.1. При сорбции NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на органоцеолите N1 из более сложных растворов – сточных вод спецпрачечных (μ=0.03N, pH=9.5) – получен меньший коэффициент распределения Γ=1.6·10<sup>2</sup> см<sup>3</sup>/г, вследствие большей его концентрации в растворе (55 мг/дм<sup>3</sup>), а также из-за меньшей катионообменной емкости матрицы – КЛТ месторождения Тедзами в сравнении с данными на Холитском КЛТ (табл. 1). Значение D=2·10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с ниже данных, полученных в разбавленных растворах, возможно,

вследствие более высокого pH раствора pH=9.5 [21].

Коэффициенты распределения двухзарядных катионов – микрокомпонента Sr<sup>2+</sup> и макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> на органоцеолитах в динамических условиях существенно ниже данных на КЛТ, табл.2. Особенно это заметно на органоцеолите N2, что, по-видимому, связано с природой и большим содержанием модификатора в сорбенте. Ухудшение сорбционных характеристик макрокомпонента Ca<sup>2+</sup> приводит к тому, что его динамические выходные кривые на органоцеолитах протекают при его проскоковой концентрации C<sub>проск</sub>/C<sub>0</sub> ~1, рис.2. Вследствие этого в циклах «сорбции-десорбции» аммония из поверхностной воды на органоцеолите N2 в десорбционных растворах соотношение концентраций C<sub>NH4</sub>/C<sub>Ca</sub>=1.91, а на КЛТ C<sub>NH4</sub>/C<sub>Ca</sub>=0.44 [22]. Условия, когда Ca<sup>2+</sup> на органоцеолитах практически не

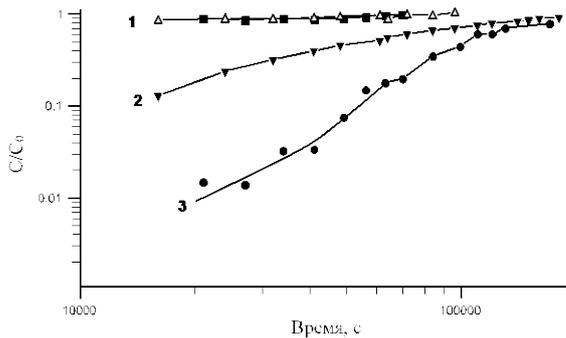


Рис. 2. Динамика сорбции смеси  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  из поверхностной воды на органоцеолите N2. 1 –  $\text{Ca}^{2+}$  (pH 7.5 – ■; pH 3.8 –  $\Delta$ ), 2 –  $\text{NH}_4^+$ , pH 3.8; 3 –  $\text{NH}_4^+$ , pH 7.5.  
 Fig. 2. Sorption dynamics of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  mixture from surface water on organoцеолите N2

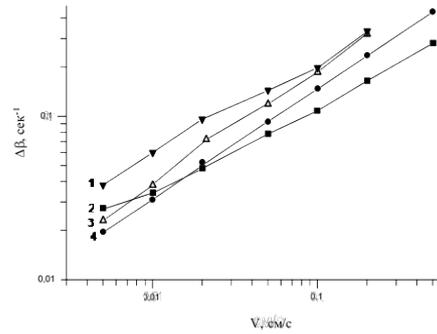


Рис. 3. Зависимость  $\Delta\beta$  от  $V$ :  
 1 –  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\blacktriangledown$ ); 2 –  $\text{NH}_4^+$  ( $\blacksquare$ );  
 3 –  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\Delta$ ); 4 –  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\bullet$ ).

Fig. 3. Dependence of  $\Delta\beta$  on  $V$

сорбируется, определяются гидродинамическими условиями опыта.

**Сорбция катионов ТМ.** Выбранные для исследования сорбции ТМ в отличие от катионов поверхностной воды склонны к процессам комплексообразования в растворах – образование гидроксокомплексов в нейтральных средах и аммиакатов в присутствии ионов аммония и др. Поэтому исследования сорбции ТМ были проведены в более широком интервале pH 3.6-8 [23, 24].

Из данных табл. 2 видно, что в нейтральных средах результаты сорбции ТМ на органоцеолите N2 существенно превышают соответствующие данные на КЛТ, что связано с преобладанием механизма комплексообразования ТМ с функциональными группами модификатора ПЭИ [13]. В динамических условиях при сорбции смеси ТМ из водопроводной воды pH=7.5 наиболее эффективно сорбируются катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Зависимости кинетических коэффициентов  $\beta$  от линейной скорости  $V$  для катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  из поверхностной воды и  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  из слабокислых сред на КЛТ и органоцеолите N2 характеризуются углом наклона близким к теоретическому значению для внешнедиффузионной кинетики. Зависимости  $\beta$  от  $V$  этих катионов на органоцеолите N2 располагаются ниже соответствующих данных, полученных на КЛТ

[19, 22]. Уменьшение значений  $\beta$  –  $\Delta\beta = \beta_{\text{КЛТ}} - \beta_{\text{орг}}$ , по-видимому, связаны с дополнительным препятствием – проникновением катионов через слой модификатора, рис. 3. Близкие значения  $\Delta\beta$  для различных катионов, по-видимому, отражают факт необходимости преодоления одного и того же модификатора ПЭИ на органоцеолите N2, природой его функциональных групп, толщиной слоя и др.

Для расширения областей применения органоцеолитов рассмотрено влияние ионной силы (таблица 4) и pH раствора на значения коэффициентов распределения (рис. 4). Из данных таблицы 4 видно, что за счет процессов комплексообразования коэффициенты распределения меди и других ТМ на органоцеолите N2 возрастают на порядок:  $\Gamma_{\text{Cu}} > 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$  вплоть до концентрации  $C_{\text{NaCl}} \sim 0.2\text{N}$  по сравнению с данными на КЛТ и органоцеолите N1 [23]. Двухзарядный катион Sr, не склонный к процессам комплексообразования, сорбируется на органоцеолите N2 хуже, чем на КЛТ. Видно также, что за счет приобретенной анионообменной емкости хромат ион сохраняет  $\Gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} > 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  до концентрации  $C_{\text{NaCl}} \sim 0.1\text{N}$  (табл. 4).

На примере ионов Cd, Ni, Zn в статических условиях на органоцеолите N2 рассмотрена эффективность сорбции ТМ для различных значений pH раствора (от

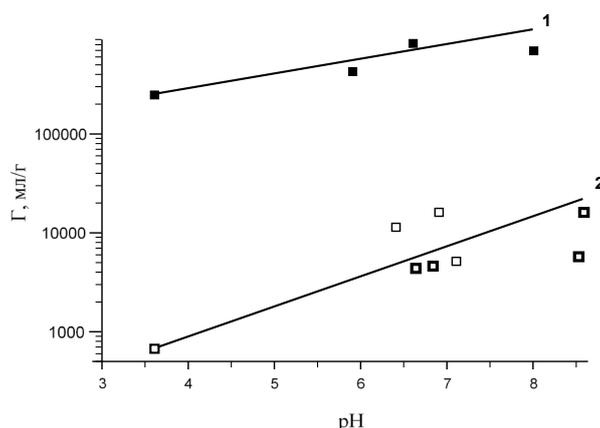


Рис. 4. Зависимость  $G_{Cu}$  от pH: 1 – органоцеолит N2; 2 – Холинский КЛТ (□) и органоцеолит N1 (■).

Fig. 4. Dependence of  $G_{Cu}$  on pH.

Таблица 4. Влияние ионной силы (NaCl) на коэффициенты распределения ТМ,  $CrO_4^{2-}$  и  $Sr^{2+}$  на КЛТ и органоцеолите N2, pH 7.5 ( $t_{cont}=24$  дня).

Table 4. Influence of ionic strength (NaCl) on distribution coefficients of HM,  $CrO_4^{2-}$  and  $Sr^{2+}$  on CLT and organic zeolite N2, pH 7.5 ( $t_{cont}=24$  days).

$\mu, N$	Коэффициенты распределения, Г, см <sup>3</sup> /Г										
	КЛТ					Органоцеолит N2					
	Cu	Zn	Ni	Cd	Sr	Cu	Zn	Ni	Cd	$CrO_4^{2-}$	Sr
0.001	7500	2100	650	650	10000	160000	3000	4200	1800	4200	3000
0.011	2700	420	200	-	10000	73000	2300	2100	1500	6800	2100
0.021	3400	620	-	120	4000	22000	-	1400	1400	4100	1000
0.051	4300	210	110	-	2000	11000	-	1000	1100	4100	1000
0.10	3400	200	110	60	1000	31000	1200	2000	1400	1600	400
0.20	-	-	-	-	-	29000	1200	1700	1200	560	400

pH 4 до 8). Наибольшие значения коэффициентов распределения наблюдаются в нейтральных средах. Так, при pH 7.9 эффективность сорбции ионов никеля в статических условиях составляет  $\Gamma=3400$  см<sup>3</sup>/г, а при pH 4.5 –  $\Gamma=960$  см<sup>3</sup>/г. При подкислении раствора до pH 3.6 происходит снижение сорбции ТМ за счет разрушения комплексов и конкуренции сорбции иона  $H^+$ .

На примере  $Cu^{2+}$ , наиболее эффективно сорбирующегося на органоцеолитах, рассмотрено влияние pH раствора на эффективность сорбции на органоцеолитах и на КЛТ месторождений Тедзами и Холинское. С уменьшением pH селективность сорбции ионов меди падает, максимальные значения соответствуют нейтральным средам; однако, во всем интервале pH данные на органоцеолите N2

существенно выше соответствующих результатов на органоцеолите N1 и на КЛТ (рис. 4).

Значения коэффициентов распределения ТМ и других ионов на органоцеолите N2 в динамических условиях из слабых кислотных сред с pH 3.7 приведены в таблице 2. Видно, что в слабых кислотных средах результаты сорбции ТМ ниже соответствующих данных для нейтральных сред вследствие конкуренции сорбции катиона  $H^+$  и разрушения комплексов. Однако в динамических условиях в растворах с pH 3.7 коэффициенты распределения ионов  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$  выше  $10^3$  см<sup>3</sup>/г [24].

Таким образом, из полученных данных видно, что модифицирование поверхности КЛТ аминокислотными модификаторами ПГМГ и ПЭИ приводит к

Таблица 5. Коэффициенты распределения  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  на органоцеолитах из поверхностной воды

Table 5. Distribution coefficients of  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  from surface water on organic zeolites

Органоцеолит	Коэффициенты распределения $\Gamma$ , $\text{см}^3/\text{г}$			A, мг-экв/г
	$\text{CrO}_4^{2-}$ , статика	$\text{CrO}_4^{2-}$ , динамика	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , динамика	
N1	1100	1150	11000	0.15
N2		1700	~300000	1.1

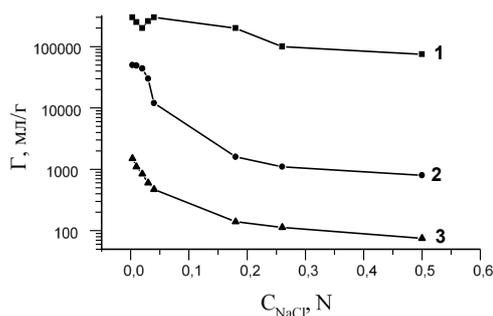


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения урана и хрома от концентрации  $\text{NaCl}$ . 1 – уран, органоцеолит N2; 2 – уран, органоцеолит N1; 3 – хром, органоцеолит N1.

Fig. 5. Dependence of distribution coefficients of uranium and chromium on  $\text{NaCl}$  concentration.

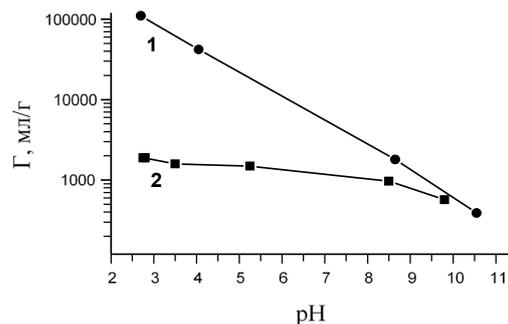


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) от pH раствора: 1 – органоцеолит N2; 2 – органоцеолит N1. ( $m=0.1$  г,  $V=50$   $\text{см}^3$ ,  $t_{\text{конт}}=27$  дней).

Fig. 6. Dependence of the distribution coefficient of  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) on the pH of the solution

сохранению катионообменных свойств  $\text{NH}_4^+$  по сравнению данными на КЛТ и к улучшению сорбционных свойств органоцеолитов по отношению к катионам ТМ в нейтральных средах за счет комплексообразования с функциональными группами модификатора ПЭИ. При этом наблюдается смещение кинетики сорбции из смешаннодиффузионной на КЛТ во внешнедиффузионную на органоцеолите N2. Сорбционные свойства органоцеолите N1, по-видимому, ближе к свойствам КЛТ, так как модификатор ПГМГ в меньшей степени склонен к процессам комплексообразования с ТМ, чем ПЭИ, а также сорбент имеет значительно меньшую анионообменную емкость, чем органоцеолит N2 (табл. 1).

**Сорбция анионов.** Сорбция исследованных анионов  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  на органоцеолитах происходит только на тонком слое модификатора и лимитиру-

ется величинами анионообменной емкости органоцеолитов (табл. 1). В нейтральных карбонат-содержащих средах по урану может быть реализована практически полная анионообменная их емкость (табл. 5).

Сорбция этих анионов микрокомпонентов изучена в статических и в динамических условиях. Результаты сорбции  $\text{CrO}_4^{2-}$  на органоцеолите N1 из разбавленных растворов приведены в работе [25]. Сорбция  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  в различных растворах рассматривается в работе [26], а также из модельного раствора вод спецпрачечных [27].

На рис. 5 представлены данные по зависимости селективности сорбции анионов  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  от концентрации  $\text{NaCl}$  (от 0.003 до 0.5N) на органоцеолиах N1 и N2. Данные по урану на органоцеолите N2 во всем интервале концентрации  $\text{NaCl}$  существенно выше данных на органоцеолите N1 из-за значительно большей

его анионообменной емкости. Зависимость коэффициента распределения ионов хрома от pH раствора на органоцеолитах приведена на рис.6. В интервале pH от 3.0 до 8 на органоцеолите N 1 селективность сорбции к Cr сохраняется практически на одном уровне, а по абсолютному значению ниже данных, полученных на органоцеолите N 2, из-за значительной разницы в анионообменной емкости органоцеолитов. При pH>8 на обоих сорбентах сорбция хрома резко падает из-за конкуренции сорбции OH<sup>-</sup> ионов на слабоосновных модификаторах.

Аналогичная картина наблюдается и при сорбции урана из слабощелочных растворов. На рис. 7 приведены результаты динамики сорбции урана на органоцеолите N 2 из модельного раствора сточной воды спецпрачечных (Новосибирский химкомбинат), pH 9.5. Отчетливо видно явление вытеснения урана [27]. В слабощелочных средах более эффективно процесс сорбции урана реализуется на органоцеолите N1, так как модификатор этого сорбента ПГМГ не проявляет таких ярко выраженных слабоосновных свойств, как модификатор ПЭИ. На рис.8 приводятся результаты статиче-

ского опыта по зависимости селективности сорбции урана от времени контакта органоцеолитов с модельным раствором водоема N11, Челябинск (pH 8.3). После 50 дней контакта наблюдается резкое снижение коэффициента распределения от  $\Gamma=10^4$  до  $\Gamma=3 \cdot 10^2$  см<sup>3</sup>/г.

Результаты сорбции этих анионов на органоцеолитах, полученные в статических и динамических условиях, совпадают, что свидетельствует о внешнедиффузионном механизме кинетики сорбции. Динамические опыты по сорбции CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> проведены на органоцеолитах N1 и N2 различного зёрнения и на различных растворах: раствор 1, 2, 4, 5 [24-26]. Зависимости кинетических коэффициентов  $\beta_u$  и  $\beta_{Cr}$  от линейной скорости V, необходимые для расчета динамики сорбции, представлены на рис. 9 для d=0.04см. Зависимость  $\beta_{Cr}$  от V располагается выше соответствующих данных для урана, по-видимому, в силу более простой структуры и большей подвижности в растворе, чем крупный многозарядный анион UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. На примере UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> видно, что значения кинетических коэффициентов для различных сорбентов практически одинаковы, что

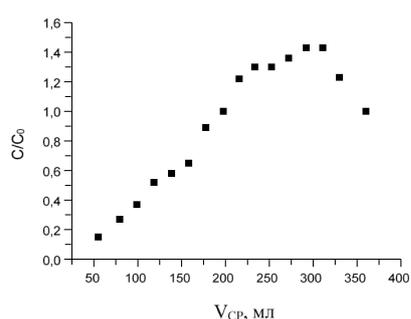


Рис. 7. Динамика сорбции урана на органоцеолите N2 из модельного раствора сточной воды спецпрачечных Новосибирского химкомбината.  $\mu=0.03N$ , pH 9.5.

Fig. 7. Dynamics of sorption of uranium on organic zeolite N2 from a model solution of waste water from special laundries of the Novosibirsk Chemical Plant.  
 $\mu=0.03N$ , pH 9.5

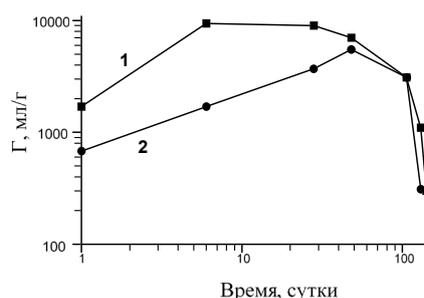


Рис. 8. Зависимость GU от времени контакта органоцеолитов с модельным раствором водоема N11: 1 –органоцеолит N 2, 2 – органоцеолит N 1. Челябинск. ССа=0.011 н, pH 8.3.

Fig. 8. Dependence of  $G_U$  from the time of contact of organic zeolites with the model solution of reservoir N11

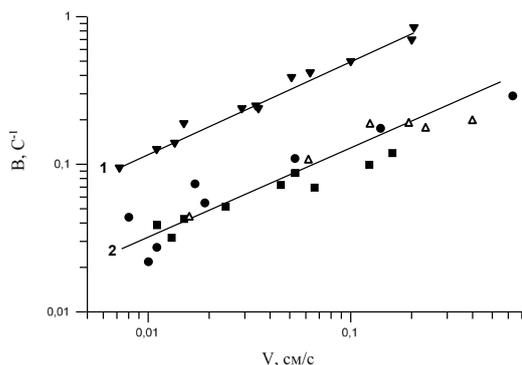


Рис. 9. Зависимость кинетических коэффициентов  $\beta$  от линейной скорости  $V$ .

1 –  $\text{CrO}_4^{2-}$ , органоцеолит N1, pH 7.5;  
 2 –  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $d=0.04\text{см}$ . ■ – органоцеолит N2, pH 7.5; ● – сточная вода, органоцеолит N1;  $\Delta$  – сточная вода, органоцеолит N2.

Fig. 9. Dependence of the kinetic coefficients  $\beta$  on the linear rate  $V$

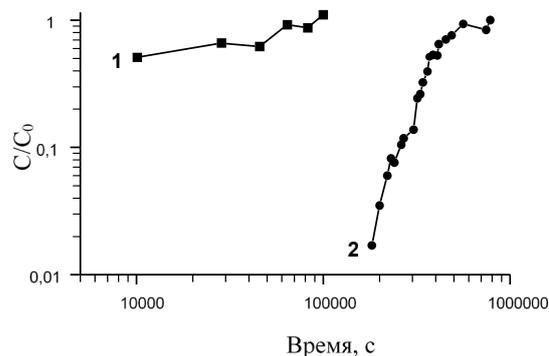


Рис. 10. Динамика сорбции  $\text{NH}_4^+$  и U из модельного раствора вод спецпрачечных на органоцеолите N1. 1 – сорбция  $\text{NH}_4^+$ ; 2 – сорбция  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

( $m=0.25\text{г}$ ,  $d=0.1-0.25\text{мм}$ ,  $S=0.78\text{см}^2$ ,  $V=0.012\text{см/с}$ ).

Fig. 10. Sorption dynamics of  $\text{NH}_4^+$  and U from a model solution of special laundry waters on organic zeolite N1.

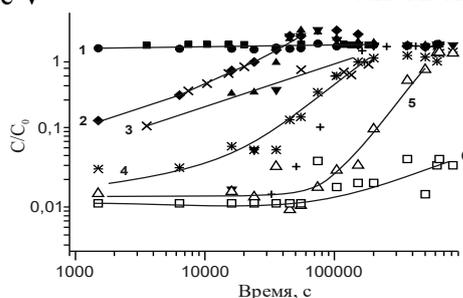


Рис. 11. Динамические выходные кривые смеси ТМ из слабокислых сред на органоцеолите N2. 1 –  $\text{Sr}^{2+}$  (■) и  $\text{Ca}^{2+}$  (●); 2 –  $\text{Ni}^{2+}$  (◆),  $\text{Cd}^{2+}$  (▼); 3 –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (X),  $\text{Zn}^{2+}$  (▲); 4 –  $\text{K}^+$  (\*),  $\text{H}^+$  (+); 5 –  $\text{Cu}^{2+}$  (Δ), 6 –  $\text{Pb}^{2+}$  (□).

Fig. 11. Dynamic output curves of a mixture of HM from slightly acidic media on organic zeolite N2

подтверждает внешнедиффузионный механизм кинетики их сорбции. Из полученных данных видно, что в различных растворах на органоцеолитах наблюдается одновременная сорбция катионов и анионов. Например, динамика сорбции  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  из модельного раствора вод спецпрачечных на органоцеолите N1, рис. 10, и сорбция аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) и катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и катионов ТМ – из слабокислых сред на органоцеолите N2, рис. 11. При этом вытекающий из колонны раствор нейтрализуется и достигает исходной концентрации по иону  $\text{H}^+$  лишь в середине опыта.

Основные ионообменные свойства матрицы КЛТ и модификаторов органоцеолитов проявляются при изучении их

ионообменных свойств. Например, за счет высокой селективности сорбции катионов аммония и водорода к КЛТ эта селективность сохраняется на органоцеолитах. При подкислении раствора и сорбции иона  $\text{H}^+$  коэффициенты распределения ТМ снижаются по сравнению с данными в нейтральных средах. В слабощелочных растворах сродство к анионам к  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  резко падает вследствие конкуренции в сорбции  $\text{OH}^-$  на слабоосновном модификаторе ПЭИ. Было показано, что ионообменные свойства органоцеолита N2 сохраняются в течение порядка 20 лет. Показано также, что в результате модифицирования механические свойства органоцеолита N1 (измельчаемость и истираемость) значительно

Таблица 6. Сорбционные характеристики микрокомпонентов на органоцеолитах и математические модели для расчета динамики сорбции

Table 6. Sorption characteristics of microcomponents on organic zeolites and mathematical models for calculation of sorption dynamics

Органоцеолит	Исследуемый раствор	Исследуемые микрокомпоненты	Сорбционные характеристики	Модель для расчета динамики сорбции
N1	Сточная вода спецпрачечных (Новосибирск) $\mu=0.03N$ , pH 9.5	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3.7 \cdot 10^4$ см <sup>3</sup> /г.	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [27]
		$NH_4^+$	$\Gamma=1.6 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /г. $D=2 \cdot 10^{-10}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [22]
N2	$\mu=0.5N$ NaCl, pH 7.5	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3.2 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /г.	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [27]
N2		$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=3 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [26]
N2	Поверхностная вода, $\mu=0.0035N$ , pH 3.6	$H^+$ , $K^+$ , Cr, Cd, Cu, Zn	Табл.4	Линейная изотерма. Смешаннодиффузионная кинетика Cd, Zn [24]
	Поверхностная вода pH 7.5	$NH_4^+$	$\Gamma=1050$ см <sup>3</sup> /г $D=3.1 \cdot 10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [21]
		$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$\Gamma=300000$ см <sup>3</sup> /г	Прямоугольная изотерма внешнедиффузионная кинетика [26].
N1	Поверхностная вода pH 7.5	Cd, Ni, Zn	$\Gamma_{Cd}=1.9 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г $\Gamma_{Ni}=3.6 \cdot 10$ см <sup>3</sup> /г $\Gamma_{Zn}=2.3 \cdot 10^3$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма. внешнедиффузионная кинетика [23]
		$NH_4^+$	$\Gamma=640$ см <sup>3</sup> /г $D=3.2 \cdot 10^{-9}$ см <sup>2</sup> /с	Линейная изотерма, смешаннодиффузионная кинетика [28].
		$CrO_4^{2-}$	$\Gamma=1000$ см <sup>3</sup> /г	Линейная изотерма, внешнедиффузионная кинетика [25]

улучшаются по сравнению со свойствами КЛТ [15], а также он обладает бактерицидными свойствами [28].

Для некоторых наиболее эффективных процессов на органоцеолитах были получены сорбционные характеристики, с помощью которых проведены расчеты динамики сорбции, сопоставленные расчетных данных с экспериментом. В табл. 6 приведены выбранные процессы, со-

ставы растворов, полученные сорбционные характеристики ( $\Gamma_{дин}$ ,  $D$ ) и использованные модели динамики сорбции.

Как видно из данных табл. 6, в интервале концентраций солевого фона от 0.003 до 0.5N и интервале pH от 3.6 до 9.2 органоцеолиты проявляют высокую эффективность сорбции к загрязняющим микрокомпонентам. Кинетика сорбции катионов ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ), сорбирующихся только на матрице органоцеолитов



– на КЛТ, характеризуется смешанно-диффузионным механизмом кинетики сорбции, в то время как сорбция анионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) и ионов тяжелых металлов в нейтральных средах (Cr, Cd, Cu, Zn, Ni) – внешнедиффузионным механизмом кинетики сорбции. Для всех систем, приведенных в таблице 6, показано соответствие расчета динамики сорбции с экспериментом с использованием соответствующих моделей динамики сорбции и полученных сорбционных характеристик.

### Заключение

В ходе исследований установлено, что в различных растворах на оргоцеолитах наблюдается одновременная сорбция

катионов и анионов. Полученные сорбционные характеристики для ряда эффективных процессов, использованы математические модели динамики сорбции и показана адекватность расчета динамики сорбции микрокомпонентов и эксперимента.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

### Список литературы/References

1. Bowman R.S. Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003; 61; 43-57.
2. Haggert G.M., Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite. *Envir. Sci. Technology*. 1994; 28: 452-458.
3. Cappelletti P, Catalanotti L, Langella A, Mercurio M, B.de Gennaro, Rosella M, Darovic A. A new approach to fast modify the zeolite surfact. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties, and Utilization of Natural Zeolite*. 37-38.
4. Li Z., Bowman R.S. Counterion Effects on the Sorption of Cation Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 1997; 31: 2407-2412.
5. Warchoł J.K., Sobolewska P. Chromate sorption onto HDTMA-modified clinoptilolite *ZEOLITE 18, 2018, 10<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 108-109.
6. Brylewska K.M., Król M., Mozgawa W. Adsorption of inorganic anions on surfactant modified zeolite materials. *ZEOLITE 2018, 10<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence properties and Utilization of Natural Zeolite*. 101-102.
7. Chojnacka M., Warchoł J., Sobolewska P. Effect of pH on the Cr(VI) sorption onto катионов и анионов. Полученные сорбционные характеристики для ряда эффективных процессов, использованы математические модели динамики сорбции и показана адекватность расчета динамики сорбции микрокомпонентов и эксперимента.
8. Szala B., Bajda T., Jelen A. Chromate removal from water solution using surfactant-modified zeolite. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 225-226.
9. Misaelides P, Fellhauer D, Gaona X, Altmaier M, Geckeis H. Neptunium removal from carbonate solutions HEU-tipe zeolite containing tuff. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolite*. 157-158.
10. Misaelides P., Gaona X., Altmaier M., Geckeis H. Thorium removal from carbonate solutions by HDTMA-modified HEU-tipe zeolite-chabazite- and philipsite- bearing tuffs. *ZEOLITE 2014. 9<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence properties and Utilization of Natural Zeolite*. 159-160.
11. Pshinko G.N. Montmorillonit (MM), modificirovannyj PEI dlya izvlecheniya U (V1) iz stochnyh vod. *Radiohimiya*. 2010; 52(3): 247-253. (In Russ.)
12. Loshin A.A, Glazkov, Zatiraha A.V. Spigun O.A. Hromatograficheskiye svojstva ionoobmennikov na osnove silikagelya , poverhnostno modificirovannogo PEI. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2015; 15(30): 390-402. (In Russ.)
13. Gembickij P.A, Zhuk D.S., Kargin V.A. Полиэтиленимин. М.: Наука. 1971. 202 p. (In Russ.)



14. Nikashina V.A., Gembickij P.A., Kac Je.M., Boksha L.F., Galuzinskaja A.H. Organomineral'nye sorbenty na osnove klinoptilolit-soderzhashchih tufov. *Izvestija AN SSSR, serija himicheskaja*. 1994; 9: 1550-1554. (In Russ.)
15. Nikashina V.A., Kac Je.M., Gembickij P.A. Izuchenie ionoobmennyh i tekhnologicheskikh svojstv organoceilitov. *Izvestija AN RAN, serija himicheskaja*. 1994; 9: 1555-1559. (In Russ.)
16. Nikashina V.A., Gembickij P.A., Kac Je.M., Boksha L.F., Galuzinskaja A.M. Sorbenty na osnove klinoptilolitsoderzhashchih tufov i polietilenimina. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2001; 74(9): 1410-1412. (In Russ.)
17. Senjavin M.M. Osnovy rascheta i optimizacii ionoobmennyh processov. Osnovy rascheta i optimizacii ionoobmennyh processov. M.: Nauka. 1972. 175 p. (In Russ.)
18. Bojd I., Adamson A., Majers L.S. Khromatograficheskij metod razdelenija ionov. M., Il, 333-370.
19. Nikashina V.A., Galkina N.K., Senjavin M.M. Raschet sorbcii ionov metallov ionoobmennymi fil'trami. VINITI, Dep. N 3668-77.20.
20. Kac Je., Galkina N.K., Serova I.B. Osobennosti kationnogo obmena ionov ammoniya i kal'ciya na klinoptilolite, modificirovannom polietileniminom. iz poverhnostnoj vody. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(3): 363-369. (in Russ.)
21. Kac E.M., Nikashina V.A. Issledovanie sorbcii ammoniya organoceilitom iz stochnyh vod specprachechnyh i matematicheskoe modelirovanie processa. // VII Mezhdunarodnaya konferenciya. «Fiziko-himicheskie osnovy ionoobmennyh processov - IONITY-2004».
22. Kats E.M., Nikashina V.A. Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Sofia, Bulgaria 10-18 July 2010.
23. Kac Je.M., Nikashina V.A., Bychkova Ja.V. Kinetika sorbcii tyazhelyh metallov iz poverhnostnoj vody na prirodnom i modificirovannom polietileniminom klinoptilolite Holinskogo mestorozhdeiya. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016; 16(1): 36-43. (In Russ.)
24. Kac Je.M., Kuz'mina T. Gromjak I.N. Sorbcija tyazhelyh metallov iz slabokislyh sred na PEI-KLT. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(6): 656-662.
25. Kats E.M., Nikashina V.A. Mathematical simulation of chromate ion-exchange process on organozeolite. In: Natural Zeolites for the Third Millennium. C Colela and F.A.Mumpton. 2000: 387-393.
26. Kac Je.M., Nikashina V.A., Serova I.B. Izuchenie sorbcii urana na ceolitah, modificirovannyh polietileniminom iz karbonatsoderzhashchih rastvorov i raschet dinamiki sorbcii. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14(3): 406-412.
27. Kac Je.M., Serova I.B., Nikashina V.A. Izuchenie sorbcii urana organoceilitami iz stochnyh vod specprachechnyh i matematicheskoe modelirovanie processa. *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2004; 4(6): 775-781.
28. Nikashina V.A., Kats E.M., Komarova I.V., Galkina N.K., Sheptovetskaja K.I. Study of cation-exchange properteis of an organozeolite. *Zeolites and Mezopous Materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> century*. 2001; 135: Poster. 22-p-12.
29. Katz E.M., Nikashina V.A. Obezrazhivanie pit'evoy vody s pomoshch'yu modificirovannogo klinoptilolita. 2<sup>nd</sup> Int. Congress "Water, Ecology and Technology, Ecwatech-94, 17-21 Sept., M. 1994: 518-525.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Э.Ф. Каз** – научный сотрудник лаборатории сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

**E.M. Kats** – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 27.01.2022; после доработки 9.10.2022, одобрена после рецензирования 17.10.2022; принята к публикации 26.10.2022.

The article was submitted 27.01.2022; after revision on 9.10.2022; approved after reviewing 17.10.2022; accepted for publication 26.10.2022.