



УДК 544.726.2 + 544.726.3

## Двухтемпературный безреагентный и комбинированный методы выделения тиоцианатов из растворов на высокоосновном анионите

Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Кузьминова И.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук» (ГЕОХИ РАН), Москва*

Поступила в редакцию 12.01.2016 г.

Изучено влияние температуры на равновесие обмена ионов  $\text{SCN}^-$  и  $\text{Cl}^-$  на высокоосновном анионите АВ-17 и показана возможность их безреагентного разделения из бинарных растворов, содержащих избыточные (на 3 порядка) концентрации хлоридов. Показано также, что для очистки многокомпонентных растворов, моделирующих реальные сточные воды и содержащих соизмеримые концентрации тиоцианатов, хлоридов и сульфатов, рационально использование комбинированного метода, сочетающего двухтемпературное разделение и реагентную десорбцию тиоцианата раствором хлорида натрия.

**Ключевые слова:** двухтемпературный ионный обмен, тиоцианаты, сточные воды, разделение, очистка, концентрирование, комбинированный метод

## Dual-temperature reactant-less and combined methods for the removal of thiocyanates from solutions on a strong base anion-exchanger

Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Kuzminova I.G.

*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow*

The influence of temperature on the ion-exchange sorption of thiocyanate on strong base anionic resin AV-17 from the solution containing the excess of sodium chloride and from mixed chloride-sulfate solution of sodium, magnesium and ammonium is described. It is known that strong base anion exchangers have a high selectivity to the thiocyanate - ion. However, the problem is in the difficulties in choosing the effective, non-toxic and available reagents for desorption (and regeneration of the exchanger ionic form) in the repetitive cycles of ion exchange processing of thiocyanate-containing solutions. A strong temperature effect on the sorption selectivity to  $\text{SCN}^-$ -ion, if it is found, would allow to develop the dual-temperature separation and the removal of a target component from multicomponent solutions. Evaluation of the possibility of using such a method is the aim of the presented work. Dynamic break-through curves for the sorption of  $\text{SCN}^-$  on the anion exchanger from the solution containing the 1000-fold exceeding concentration of chloride were obtained at various temperatures. A few cycles of dual-temperature sorption and desorption of thiocyanate from model solutions of different composition was studied. The opportunities for the desorption of  $\text{SCN}^-$  with the use of 1M NaCl solution at ambient and elevated temperatures were also tested. It is shown that for the removal of thiocyanate from the mixed solutions containing chlorides and sulfates, in concentrations comparable with ones of it, the combined method, which blends the dual-temperature separation and reactant desorption is the more effective. The results obtained can be used for the development of methods for purifying thiocyanate-containing wastewaters, for example, in gold-mining industry.

**Keywords:** dual-temperature ion exchange, thiocyanate, wastewater, separation, purification, concentration, combined method.

## Введение

Тиоцианаты (роданиды) рассматриваются как один из возможных реагентов, альтернативных цианидам, при выщелачивании золота из содержащего его сырья [1]. Проблема замены цианидов в производстве золота на менее токсичные реагенты рассматривается уже десятки лет во многих странах. В настоящее время к наиболее перспективным реагентам относят тиокарбамид (тиомочевина), тиосульфаты натрия и аммония, галоиды (хлор, бром, йод), некоторые органические соединения (например, гуматы и аминокислоты [2], а также тиоцианаты натрия или калия [1,3]. Как можно заключить из представленных в литературе данных, по степени извлечения целевого компонента, расходу основных реагентов и энергозатратам альтернативные методы сопоставимы с промышленно применяемыми процессами цианирования. Однако затраты на переработку промышленных стоков для практически всех рассматриваемых альтернативных методов выше на порядок и более. В связи с этим, важные преимущества приобретают реагенты, для которых могут быть предложены эффективные (то есть обеспечивающие очистку стоков от токсичных компонентов до уровней, соответствующих санитарным нормам), а также не требующие больших затрат процессы извлечения их из сточных растворов. Все определяется такими факторами, как количество и стоимость расходуемых реагентов, возможность возврата целевых компонентов в производственный цикл, затраты энергии на поддержание рабочих режимов. Методы двухтемпературного сорбционного разделения в растворах характеризуются простотой организации, отсутствием дополнительных химических реагентов для осуществления повторяющихся рабочих циклов сорбции-десорбции, возможностью обеспечения требуемой степени очистки перерабатываемого раствора. Теоретические основы этих методов, технические варианты осуществления и примеры практического применения описаны в [4,5]. Они могут применяться для концентрирования и выделения микрокомпонентов, обладающих высокой селективностью обмена по сравнению с конкурирующими ионами, образующими солевой фон, причем величина селективности должна существенно зависеть от температуры. Подобными свойствами обладают ионы галогенидов,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  [6,7], что позволило создать методы двухтемпературного сорбционного концентрирования бромидов из морской воды [8,9] и йодидов из высокоминерализованных подземных рассолов в условиях избыточного содержания хлоридов на высокоосновных анионитах (АВ-17) [10]. Было также показано, что механизм терморегулируемой селективности чаще всего связан с изменением разницы в энергиях дегидратации обменивающихся ионов [4].

Интерес к иону тиоцианата в этой связи обусловлен тем, что он, как и анион  $\text{I}^-$ , селективно сорбируется высокоосновным анионитом в изотермическом процессе ионного обмена в присутствии хлорид- и сульфат-ионов. Кроме того, тиоцианат, как и иодид, представляет собой слабогидратированный («гидрофобный») анион, и частичная дегидратация в растворе конкурентного иона, например, хлорида с повышением температуры теоретически должна привести к резкому падению избирательности анионита к тиоцианату. Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование принципиальной возможности осуществления двухтемпературного разделения ионов  $\text{SCN}^-$  и  $\text{Cl}^-$  на сильноосновном анионите без использования или с использованием вспомогательного реагента.

## Эксперимент

Исследовали процесс сорбции аниона  $\text{SCN}^-$  на  $\text{Cl}^-$  - форме анионита АВ-17х8 в динамических условиях. Использовали анионит производства ООО ПО ТОКЕМ, (ГОСТ 20301-74), предварительно обработанный 1 М  $\text{HCl}$  для удаления примесей и промытый дистиллированной водой. Значение полной обменной емкости анионита (ПОЕ), определенной в соответствии с ГОСТ 20255.2-89, был равным  $1.2 \text{ мМоль/см}^3$  и соответствовал паспортным характеристикам, указанным изготовителем.

Исходные растворы готовили из реактивов: натрий хлористый ( $\text{NaCl}$ ) квалификации «хч»; натрий сернокислый ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) – «ч»; магний хлористый ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – «хч»; магний сернокислый ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) – «хч»; калий роданистый ( $\text{KSCN}$ ) – «чда»; аммоний роданистый ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) – «ч».

Содержание  $\text{Mg}^{2+}$  в растворах определяли комплексонометрическим методом с индикатором эриохромом черным [11]. Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  определяли комплексонометрическим методом после осаждения его раствором хлорида бария с последующим растворением ЭДТА [11]. Содержание  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SCN}^-$  в индивидуальных растворах определяли меркурометрическим методом с индикаторами дифенилкарбазоном и бромфеноловым синим [11]. Модельные растворы готовили из исходных растворов, смешивая их в рассчитанных количествах. Содержание  $\text{Na}$  рассчитывали как сумму его концентраций в добавках  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Содержание  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$  во всех случаях было эквивалентно содержанию  $\text{SCN}^-$ . В пробах многокомпонентных растворов - фильтратов, получаемых в ходе экспериментов, определяли содержание  $\text{SCN}^-$  фотометрическим методом в виде роданида железа [11]. Для проведения экспериментов использовали модельные растворы составов, приведенных в таблице 1. Состав модельного раствора №2 соответствовал примеру реальной сточной воды одного из промышленных предприятий.

Таблица 1. Составы модельных растворов, использованных в экспериментах

№	Содержание компонентов, моль/дм <sup>3</sup> (г-ион/дм <sup>3</sup> )						
	$\text{SCN}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$
1	0.001	1.0	-	1.0	0.001	-	-
2	0.03	0.02	0.02	0.04	-	0.01	0.03

Использовали ионообменные колонки из стекла с рубашкой, соединенной с термостатом, в колонки помещали плотный слой анионита (в среде  $0.01 \text{ М NaCl}$ ) объемом ( $\omega$ ):  $20 \text{ см}^3$ , или  $14 \text{ см}^3$ , или  $11 \text{ см}^3$ . Сосуд с исходным раствором также помещали в термостатируемую емкость. Заданную температуру устанавливали с точностью  $\pm 1\text{К}$ . Исследуемый раствор из термостатируемой емкости пропускали через слой анионита со скоростью ( $\nu$ ) 3 колоночных объема в час ( $3 \text{ ч}^{-1}$ ), что для разных колонок, соответствует значениям объемной скорости: 60, 42 или  $33 \text{ см}^3/\text{ч}$ . Через заданные промежутки времени собирали пробы фильтрата на выходе и определяли в них содержание  $\text{SCN}^-$ . По полученным результатам строили выходные кривые в координатах  $C/C_0$  от  $V$ , где  $C$  – содержание  $\text{SCN}^-$  в фильтрате,  $C_0$  – содержание его в исходном растворе,  $V$ , – объем пропущенного раствора (в  $\text{см}^3$ ) или в координатах числа колоночных объемов:  $V, 1^{-1} = V/\omega$ . Была проведена серия опытов по изотермической сорбции при температурах 298, 313, 334 и 355 К, а также проведены опыты, в которых получали динамические выходные кривые циклических процессов сорбции и десорбции при двух температурах с использованием модельных растворов № 1 и 2.

## Обсуждение результатов

Выходные кривые сорбции  $\text{SCN}^-$  из модельного хлоридно-тиоцианатного раствора №1 (при 1000 – кратном избытке концентрации хлорида) на анионите АВ-17 для различных температур представлены на рис.1. Эти данные показывают, что с повышением температуры существенно уменьшается сорбционная емкость анионита по тиоцианату. Если судить по представленным кривым, а именно, по числу колоночных объемов, соответствующих точке  $C/C_0=0.5$ , то указанная емкость (в условиях проведенных экспериментов) снижается более чем в 3 раза при переходе от 298 к 355 К. С другой стороны, повышение температуры ведет к улучшению кинетики обмена  $\text{SCN}^-/\text{Cl}^-$ , о чем можно судить по изменению наклонов выходных кривых, представленных на рисунке. Еще одной особенностью кривых является то, что практически сразу после начала сорбции наблюдается «проскок» тиоцианата в небольших концентрациях, что обычно наблюдается при внешнедиффузионном механизме массообмена. Последнее требует дополнительного исследования и уточнения.

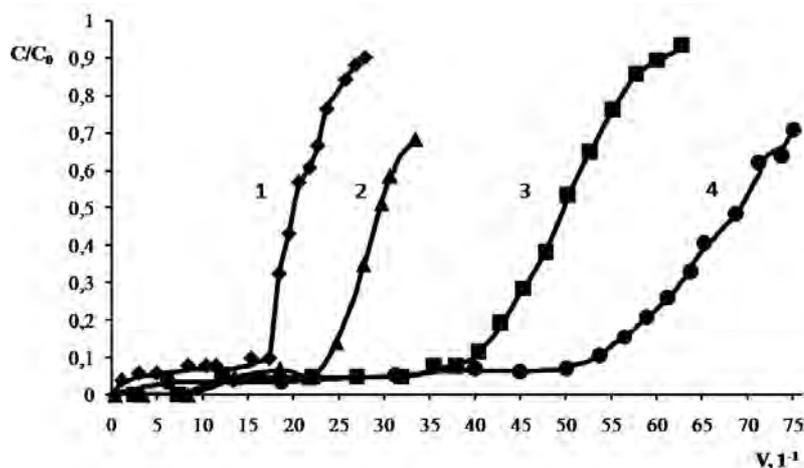


Рис. 1. Сорбция  $\text{SCN}^-$  на анионите АВ-17 в исходной  $\text{Cl}^-$  форме из модельного раствора состава №1 при значениях температуры, К: 355 (1), 334(2), 313 (3) и 298 (4).  $\omega = 20 \text{ см}^3$ ,  $\nu = 3 \text{ ч}^{-1}$ .

В таблице 2 приведены приближенные значения коэффициентов равновесия  $\tilde{K}_{\text{Cl}}^{\text{SCN}}$ , оцененных по числу колоночных объемов,  $V/\omega_{0.5}$ , соответствующих средним точкам выходных кривых, в предположении о том, что такие кривые, как правило, близки к центрально-симметричным относительно указанной точки. Приведены также значения температурных коэффициентов изменения селективности  $k_T^{298}$ .

Таблица 2. Приближенные значения равновесных параметров обмена  $\text{SCN}^-$  и  $\text{Cl}^-$  в системе: АВ-17х8 - модельный раствор №1 при различных температурах

$T, \text{ К}$	298	313	334	355
$\tilde{K}_{\text{Cl}}^{\text{SCN}}$	60.2	43.5	24.8	16.1
$k_T^{298}$	1.0	1.4	2.0	3.6

Количественные оценки указанных параметров проведены с использованием формул:

$$\tilde{K}_{Cl}^{SCN} = \frac{\bar{c}_{SCN} \cdot c_{0,Cl}}{c_{0,SCN} \cdot \bar{c}_{Cl}} \approx \frac{(V/\omega)_{0,5} \cdot c_{0,Cl}}{ПОЕ - (V/\omega)_{0,5} \cdot c_{0,SCN}} \quad (1)$$

$$k_T^{298} = \tilde{K}_{Cl}^{SCN} / \tilde{K}_{Cl}^{SCN}_T \quad (2)$$

Здесь:  $\bar{c}_{CNS}$  и  $\bar{c}_{Cl}$  - концентрации компонентов в фазе ионита, равновесные с исходным раствором. В соотношении (1) сделано также очевидное допущение, что  $(V/\omega)_{0,5} \gg \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  - порозность слоя анионита. Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности осуществления двухтемпературного процесса переработки тиоцианат-содержащих растворов.

На рис. 2 представлены два последовательных цикла сорбции – десорбции  $SCN^-$ , полученных при пропускании (в каждом цикле) через слой анионита модельного раствора №1 вначале при комнатной, а затем при повышенной температуре. И при низкой, и при высокой температурах процесс заканчивается установлением на выходе концентрации  $SCN^-$ , близкой к исходной. На стадиях сорбции, соответствующих более низкой температуре, наблюдается очистка раствора от тиоцианата.

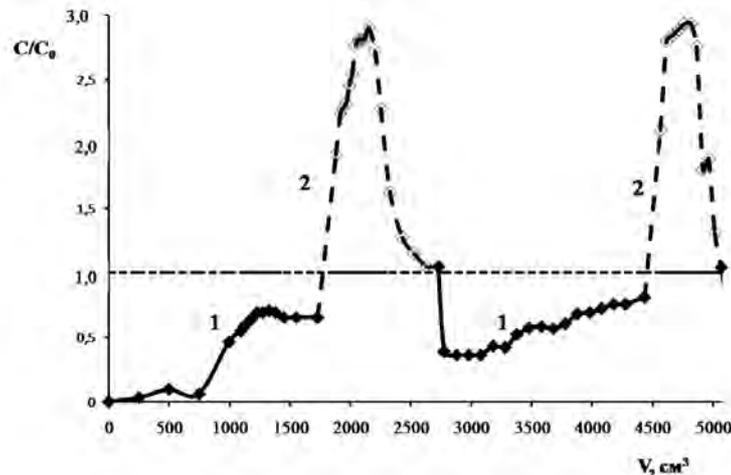


Рис. 2. Выходные кривые для  $SCN^-$  в последовательных циклах двухтемпературного процесса при пропускании модельного раствора №1 через анионит при 298К (1) и 355К (2) в каждом цикле.  $\omega = 14 \text{ см}^3$ ,  $\nu = 3 \text{ ч}^{-1}$ .

При этом во втором цикле, перед началом которого ионит находится уже не в хлоридной, а в исходной смешанной форме, равновесной с горячим модельным раствором, наблюдается лишь частичное удаление  $SCN^-$  - иона даже в начальных фракциях выходящего из колонки раствора (по сравнению с первым циклом). На стадиях десорбции, соответствующих повышенной температуре, наблюдаются практически повторяющиеся концентрационные пики тиоцианата с концентрированием около 3 в точках максимумов. Это меньше, чем значение  $k_{355}^{298} = 3.6$ , вычисленное в соответствии с выражением (2) и приведенное в табл. 2. Такой эффект можно объяснить как приближенным характером сделанных количественных оценок, так и нелинейностью соответствующих изотерм сорбции даже при таком малом содержании  $SCN^-$ , как в модельном растворе №1.

Полученные данные показывают принципиальную возможность использования двухтемпературного безреагентного метода переработки хлоридных растворов, содержащих весьма малые концентрации тиоцианатов. Необходимую глубину очистки раствора от удаляемого компонента можно при этом достичь с

использованием различных способов умножения однократного эффекта разделения, описанных в обзоре [10], например, с использованием способа параметрического перекачивания (или параметрического насоса) или многоступенчатых каскадных схем.

Более сложной является проблема переработки растворов, в которых содержание тиоцианата соизмеримо с содержанием других компонентов. На рис.3 представлены выходные кривые для двух циклов двухтемпературных процессов, в которых стадии сорбции из модельного раствора №2 проводятся при комнатной температуре.

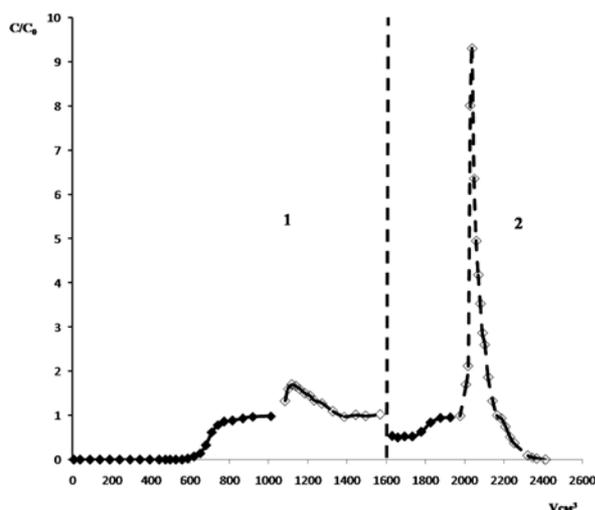


Рис. 3. Выходные кривые сорбции тиоцианата при 297К (сплошные линии) и его десорбции при 355К (пунктиры) в двух последовательных циклах, соответствующих: безреагентному двухтемпературному процессу с пропуском через АВ-17 в исходной Cl-форме только модельного раствора №2 (1) и комбинированного процесса с пропуском через анионит на стадии десорбции горячего 1М раствора NaCl (2).  $\omega = 20 \text{ см}^3$ ,  $\nu = 3 \text{ ч}^{-1}$   
(на оси абсцисс отложены значения общего объема фильтрата, выходящего из колонки, что связано с удобством работы с редактором диаграмм).

В первом из показанных циклов десорбция тиоцианата осуществляется без использования вспомогательных реагентов, при пропуске горячего модельного раствора через анионит в смешанной ионной форме, приведенной в равновесие с этим же, но холодным раствором. При этом, как видно, десорбируется весьма малое количество целевого компонента, что свидетельствует о том, что изменение температуры в исследованных условиях мало влияет на емкость ионита по тиоцианату. Такой результат легко объяснить, если учесть, что и при низкой и при высокой температуре анионит настолько селективен к  $\text{SCN}^-$  по отношению к ионам сульфата и хлорида, что при сравнимой концентрации всех компонентов он почти полностью переходит в ионную форму тиоцианата. Другими словами, мы имеем дело с эффектом, подробно описанным в работе [12]: в области насыщения изотерм обмена (в нашем случае:  $\text{SCN}^-/\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SCN}^-/\text{Cl}^-$ ) затруднительно использование двухтемпературного безреагентного процесса разделения, независимо от значений коэффициентов равновесия обмена и температурных коэффициентов  $k_{T_2}^{T_1}$ .

С учетом полученного результата представляется более рациональным применение комбинированного метода, в котором на стадии десорбции (в каждом цикле двухтемпературного циклического процесса) используется не только свойство

терморегулируемой селективности анионита, но и возможность дополнительного вытеснения из него целевого компонента с помощью вспомогательного реагента. На рис.3 показана выходная кривая именно такого процесса, в котором стадия десорбции в цикле 2, выполнена с использованием горячего 1 М раствора хлорида натрия. Это позволяет достичь максимальной степени концентрирования тиоцианата около 9.5 и практически полного его удаления из анионита (с регенерацией исходной хлоридной формы). В рабочих циклах такого комбинированного процесса стадии сорбции будут проходить как в первом цикле, а стадии десорбции – как во втором цикле рис. 3. Для создания реального технологического процесса необходимы дальнейшие исследования, в частности, связанные с решением проблемы дальнейшей переработки жидкого концентрата, получаемого на стадиях десорбции, и возвратом раствора хлорида натрия на регенерацию анионита. Тем не менее, рассмотренный комбинированный метод представляется перспективным для переработки сточных вод, содержащих тиоцианаты.

Остались невыясненными еще два вопроса:

- 1) нельзя ли использовать на стадиях десорбции горячий раствор сульфата натрия?;
- 2) насколько эффективна десорбция в изотермическом процессе при использовании холодных растворов?

Ответы на эти вопросы были получены в рамках одного и того же проверочного эксперимента, в котором: вначале через колонку пропускали модельный раствор №2 до равновесия при комнатной температуре (стадия сорбции, 1 – на рисунке), затем горячий 0.5 М раствор сульфата натрия (2'), что позволило вытеснить лишь небольшую долю сорбированного количества тиоцианата. Далее через колонку пропускали последовательно: холодный раствор сульфата натрия (2), холодный (3) и горячий (3') раствор 1 М раствора хлорида натрия. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Как видно из выходных кривых, приведенных на рисунке, изотермические процессы сорбции и реагентной регенерации неэффективны. Малоэффективным является также горячий раствор сульфата натрия. Более рациональным является использование хлоридов на стадии десорбции в комбинированном процессе.

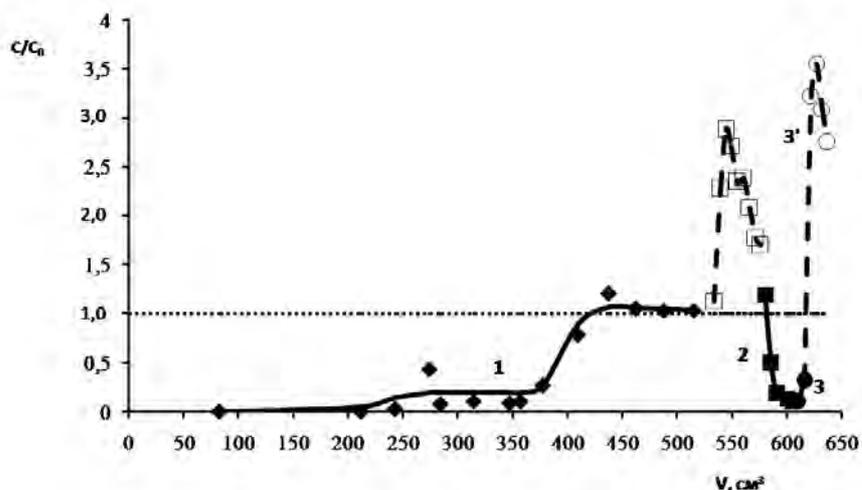


Рис. 4. Выходные кривые сорбции и десорбции тиоцианата при последовательном пропускании через колонку с анионитом: модельного раствора №2 (1), 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2, 2') и 1М NaCl (3, 3') при значениях температуры: 297 (1,2,3) и 351К (2', 3').  $\omega = 14 \text{ см}^3$ ,  $\nu = 3 \text{ ч}^{-1}$

(на оси абсцисс отложены значения общего объема фильтрата, выходящего из колонки)

## Заклучение

Исследовано влияние температуры на ионообменную сорбцию иона тиоцианата на высокоосновном анионите АВ-17 из растворов хлорида натрия, а также смешанных хлоридно-сульфатных растворов натрия, магния и аммония.

При различных температурах получены динамические выходные кривые сорбции  $\text{SCN}^-$  на анионите из растворов, содержащих избыточную (в 1000 раз) концентрацию хлорида. Продемонстрирован двухтемпературный процесс сорбции-десорбции тиоцианата из таких растворов и показана возможность их безреагентной переработки.

Показано, что для выделения тиоцианата из смесей, содержащих хлориды и сульфаты в соизмеримых с ним концентрациях, комбинированный способ, сочетающий реагентную десорбцию и двухтемпературное разделение, является более эффективным. Полученные результаты могут быть использованы для разработки способов очистки тиоцианат-содержащих сточных вод, например, в золото-добывающей промышленности.

## Список литературы

1. Холмогоров А.Г. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. № 2. С. 293-298.
2. Лодейщиков В.В. Сайт журнала «Золотодобыча» (Иргиредмет). 2012. Сентябрь. № 166.
3. Даниленко Н.В. Дисс...канд. хим. наук. Красноярск. 2007. 154 с.
4. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. // *J. Radioanalyt. Nucl. Chemistry*. 1996. Vol. 208. pp. 23-45.
5. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. pp. 521-530.
6. Barraque C., Tremillon B. // *Bull. Soc. Chim. Frans.* 1965. No 6. pp. 1680-1683.
7. Gregor H.P., Belle J., Marcus R.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 7. pp. 2713-2719.
8. Fokina O.V., Khamizov R.Kh. // *Russian Chemical Bulletin*. 1994. Vol. 43. No 12. pp. 1965-1971.
9. Хамизов Р.Х., Фокина О.В. // *Наука - производству*. 1998. № 2. С. 20-25.
10. Ножов А.М., Кособрюхова О.М., Хамизов Р.Х. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003. Т. 3. Вып. 2. С. 159-168.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. 1984. М. Химия. 1984. 448 с.
12. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. // Chapter 5 in *Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of advances*. Vol. 20 / A. SenGupta, Ed / CRC Press, Taylor and Francis Group. New York. 2011. pp. 171-231.

## References

1. Kholmogorov A.G. et al., *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*, 2001, Vol. 9, No 2, pp. 293-298.
2. Lodeishchikov V.V., Sait zhurnala «Zolotodobycha» (Irgiredmet), 2012, Sentyabr'. No 166.
3. Danilenko N.V. Diss...kand. khim. nauk. Krasnoyarsk. 2007. 154 p.
4. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V., *J. Radioanalyt. Nucl. Chemistry*, 1996, Vol. 208, pp. 23-45.
5. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A., *React. Funct. Polym.*, 2010, Vol. 70, pp. 521-530.
6. Barraque C., Tremillon B., *Bull. Soc. Chim. Frans.*, 1965, No 6, pp. 1680-1683.
7. Gregor H.P., Belle J., Marcus R.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, Vol. 7, pp. 2713-2719.

8. Fokina O.V., Khamizov R.Kh., *Russian Chemical Bulletin.*, 1994, Vol. 43, No 12, pp. 1965-1971.
9. Khamizov R.Kh., Fokina O.V., *Nauka - proizvodstvu.*, 1998, No 2, pp. 20 -25.
10. Nozhov A.M., Kosobryukhova O.M., Khamizov R.Kh. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.*, 2003, Vol. 3, No 2, pp. 159-168.
11. Lur'je Yu.Yu., *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod*, M., Khimiya, 1984, 448 p.
12. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Chapter 5 in *Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of advances. Vol.20 / A. SenGupta, Ed / CRC Press, Taylor and Francis Group. New York. 2011. pp. 171-231.*

**Крачак Анна Наумовна** - к.х.н., старший научный сотрудник, ГЕОХИ РАН, Москва

**Хамизов Руслан Хажсетович** - д.х.н., заведующий лабораторией, ГЕОХИ РАН, Москва

**Кузьминова Ирина Григорьевна** - инженер-исследователь, ГЕОХИ РАН, Москва

**Krachak Anna N.** - cand. of chem. sci., senior researcher, GEOKHI RAN, Moscow, [annakrchak@mail.ru](mailto:annakrchak@mail.ru)

**Khamizov Ruslan Kh.** - doctor of chemistry, chef of laboratorim of sorption methods, GEOKHI RAN, Moscow, [khamiz@mail.ru](mailto:khamiz@mail.ru)

**Kuzminova Irina G.** - ingineer-researcher, GEOKHI RAN, Moscow, [ira07041991@yandex.ru](mailto:ira07041991@yandex.ru)