



УДК 543.544

Влияние СВЧ-обработки клиноптилолита на его ионообменные кинетические свойства

Бахия Тамуна¹, Хамизов Р.Х.², Бавижев М.Д.³, Конов М.А.³

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

²Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН им. В. И. Вернадского, Москва

³Акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Радий», Москва

Поступила в редакцию 06.11.2016 г.

В кинетических экспериментах в ограниченном объеме раствора исследованы ионообменные свойства необработанных и подвергнутых СВЧ-обработке разной продолжительности образцов клиноптилолита (КЛТ) в исходной природной (Na, Ca), и аммонийной формах. Анализ полученных результатов по ионному обмену совместно с результатами исследования микроструктуры разных образцов КЛТ показывает, что наблюдаемые кинетические свойства определяются бидисперсной структурой сорбционного материала. В исследованных условиях наблюдается смешанный кинетический механизм диффузионного торможения, определяемый, в основном, свойствами микрокристаллов, а не транспортных пор, на которые может влиять СВЧ-обработка.

Ключевые слова: клиноптилолит, бидисперсная структура, микрокристаллы, транспортные поры, СВЧ-обработка, кинетика сорбции

The effect of microwave treatment of clinoptilolite on its ion-exchange kinetic properties

Bakhia Tamuna¹, Khamizov R.Kh.², Bavizhev M.D.³, Konov M.A.³

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKhI) RAS, Moscow

³Joint Stock Company Scientific-Production Enterprise JSC «RPC» Radium, Moscow

Ion-exchange properties of clinoptilolite (KLT) samples in the original natural (Na, Ca) and ammonium forms, untreated and exposed to microwave treatment of different duration, were studied in the kinetic experiments of batch mode. Continuous microwave (2.45 GHz) treatment of KLT for 25 minutes at 500W of radiation power significantly reduces the capacity of the sorbent in a natural form toward ammonium due to the effect of dehydration («drying») of ion exchange materials. The effect of short microwave treatment (up to 5 minutes) on the kinetics of exchange in systems: $\text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})$ and $\text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ was insignificant. Analysis of the results obtained from ion exchange experiments, together with the results of the study of the microstructure of different samples of KLT indicates that the observed kinetic properties are determined by the bi-disperse structure of sorption material. By the analogy with the diffusion Helfferich criterion for mixed diffusion at nonlinear isotherms, the expression is suggested for the criterion in the case, where the kinetics is defined by mass-transfer processes within the sorbent phase with a complex structure characterized by two kinetic coefficients. At the studied conditions, there takes place a mixed diffusion kinetic mechanism, determined primarily by the properties of microcrystals, rather than the transporting pores into which the microwave treatment may be affected.

Keywords: clinoptilolite, bi-disperse structure, micro-crystals, transporting pores, micro-wave treatment, kinetics of sorption

Введение

В настоящее время проявляется большой интерес к возможности использования микроволнового излучения для интенсификации сорбционных процессов (при обработке *in-situ* в ходе сорбции) [1], а также для модификации сорбентов, т.е. изменения их кинетических и равновесных свойств с помощью предварительной обработки в СВЧ-поле [1-3]. Утверждается, что такая обработка улучшает проницаемость и доступность функциональных групп некоторых неорганических сорбционных материалов: глин [2], природных цеолитов [3], а также активных углей [3], однако есть ссылки и на противоположные результаты, когда СВЧ-воздействие на угли приводит к ухудшению свойств материалов из-за снижения их проницаемости [1]. Можно предположить, что сложный характер воздействия микроволнового излучения на сорбционные материалы связан с разными механизмами происходящих при этом физических процессов. Разогрев воды или растворов в микропорах может привести к частичному «растрескиванию» и увеличению проницаемости материала. В то же время, высушивание неорганических сорбентов может привести к практически необратимым (или чрезвычайно медленно обратимым) процессам, ведущим к ухудшению сорбционных свойств. Кроме того такие сорбенты, как глины или природные цеолиты, являются бидисперсными материалами [4,5], у которых, в зависимости от внешних условий, скорость-определяющей стадией может быть не только диффузия в межкристаллических транспортных порах, но и в самих микрокристаллах. В последнем случае изменение внешних условий и даже уменьшение размеров гранул может не влиять или сложным образом влиять на кинетику молекулярной сорбции или ионного обмена. Для понимания или предсказания поведения природных цеолитов при изменении варьируемых условий ранее были построены т.н. «кинетические диаграммы» для одного из природных цеолитов [5].

Данная работа, посвященная изучению влияния микроволнового излучения на кинетику ионного обмена на природном цеолите - клиноптилолите, продолжает исследования, нацеленные на выявление закономерностей массообмена на бидисперсных материалах.

Эксперимент

В работе использовали гранулированный клиноптилолит - содержащий туф (КЛТ) месторождения Ноемберян (Армения). Представительные образцы для лабораторных исследований отбирали из промышленной партии, представленной в АО «НПП «Радий» компанией ЗАО НППИ «Камень и силикаты» (Армения, Ереван). Сорбент дополнительно просеивали через сита и использовали фракцию с предельными размерами гранул от 0.5 до 0.8 мм. В ионообменных экспериментах использовали природную форму КЛТ, а также образец, предварительно переведенный в NH₄-форму. Химические составы этих форм для двух параллельных проб (для каждой из них) представлены в таблице 1.

Определение химического состава КЛТ проводили в ЦЛАВ ГЕОХИ РАН рентгено-флюоресцентным методом на спектрометре Axios Advanced PANalytical (Нидерланды) с погрешностью не более 20 %

Фазовый состав клиноптилолит-содержащего туфа, представленный производителем, был следующим: КЛТ - 64%; кварц - 13%; смектит - 17%; слюда - 6%; плагиоклаз - на уровне предела обнаружения кристаллической фазы (менее 0.1%).

Исследование микроструктуры поверхности образцов проводили при помощи растрового электронного микроскопа с полевой эмиссией LEO SUPRA 50VP. Уско-

ряющее напряжение электронной пушки составляло 7-15 кВ, использованные параметры увеличения от 500 до 250000 раз.

Таблица 1. Химический состав (%) природного КЛТ (1) и его аммонийной формы (2)

Пробы	LOI*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
1.1	5.10	73.10	12.11	1.28	0.05	2.21	1.00	0.71	4.08	0.25
1.2	5.04	71.87	13.28	1.22	0.03	2.53	0.89	0.59	3.99	0.34
Средн.	5.07	72.49	12.69	1.25	0.04	2.37	0.95	0.65	4.03	0.30
2.1	5.86	76.52	11.36	1.44	0.04	2.15	0.09	0.56	1.52	0.30
2.2	5.82	74.02	13.26	1.38	0.03	2.60	0.05	0.53	1.83	0.29
Средн.	5.84	75.27	12.31	1.41	0.04	2.38	0.07	0.55	1.68	0.30

* Потери при прокаливании

СВЧ-обработку образцов клиноптилолита в природной или аммонийной формах проводили в микроволновой инверторной печи Panasonic NN-SD372 (2.45 ГГц) при мощности излучения 450 Вт. В каждом из процессов обработки образцов в природной форме в печь помещали по 20 г КЛТ. При обработке образцов в аммонийной форме в печь помещали по 2 г КЛТ. Обработанные образцы выдерживали не более 1 суток, после чего с ними проводили эксперименты по ионному обмену.

Проводили две серии экспериментов по кинетике ионного обмена. В первой серии образцы природного клиноптилолита, исходный и обработанные различное время (1, 5 и 25 мин), помещали при непрерывном перемешивании (при скорости верхнеприводной мешалки=50 обор/сек) в раствор нитрата аммония с исходной концентрацией $C_{0,NH_4} = 0.1$ г-экв/дм³ и исходным объемом $V_{in} = 250$ см³. Затем в течение 70 мин через каждые 5 мин отбиралась аликвоты объемом 5 см³ для определения NH₄⁺-ионов, концентрация которых снижалась со временем. Определение проводили формальдегидным методом при использовании 0.1 н раствора гидроксида натрия в качестве титранта. Относительная погрешность метода титрования – не более 2%. Конечный объем раствора (в равновесии с КЛТ) составлял: $V_{fin} = 180$ см³.

Во второй серии экспериментов образцы КЛТ в NH₄-форме (m=2 г), помещали при непрерывном интенсивном перемешивании (при скорости мешалки 350 обор/сек, в раствор хлорида калия с исходной концентрацией 0.01 Н и объемом $V_{in} = 800$ см³. Затем, продолжая перемешивание, через каждые 5 мин (в течение 70 мин общего времени) отбирали аликвоты объемом 10 см³ ($V_{fin} = 660$ см³) для определения NH₄⁺-ионов, концентрация которых в растворе нарастала со временем. Определение проводили формальдегидным методом при использовании 0.01 н раствора гидроксида натрия в качестве титранта. Относительная погрешность метода – не более 2%. ($\Delta C_{NH_4}(t)/C_{NH_4}(t) \leq 0.02$). По полученным данным ($C_{NH_4}(t)$) определяли концентрацию ионов калия в фазе сорбента

$$\bar{C}_K(t) = \frac{V_t C_{NH_4}(t)}{m}, \quad (1)$$

Максимальная относительная погрешность определения, оцененная, исходя из (1), не превышала 3% $\Delta \bar{C}_K(t)/\bar{C}_K(t) = \Delta C_{NH_4}(t)/C_{NH_4}(t) + \Delta V/V + \Delta m/m \leq 0.03$.

Проверка гранулометрического состава КЛТ после проведения кинетического эксперимента при интенсивном перемешивании показала, что менее 5 % от массы исходного образца проходило через сито 500 мкм (при мокром ситовании), что говорит о механической устойчивости исследованного клиноптилолита.

Обсуждение результатов

Полную катионообменную емкость (ПКОЕ) исследуемого клиноптилолита можно определить из сравнения средних химических составов природной и аммонийной форм. Как видно из таблицы 1, обменными катионами в КЛТ Ноемберянского месторождения являются кальций, натрий и, в незначительной степени, магний. Калий практически не обменивается. Рассчитанное по этим данным значение ПКОЕ по иону аммония составило 1.14 мг-экв/г. Это соответствует значению, которое можно предсказать, исходя из приведенного выше фазового состава с учетом теоретического значения обменной емкости не менее 1.75 мг-экв/г у чистого минерала (КЛТ) [6]. Близкое (к 1.14) значение ПКОЕ ($\bar{C}_\Sigma = 1.12 \pm 0.05$ мг-экв/г) получается из динамических экспериментов по переводу природной формы клиноптилолита в аммонийную. Пример выходной кривой показан на рис. 1.

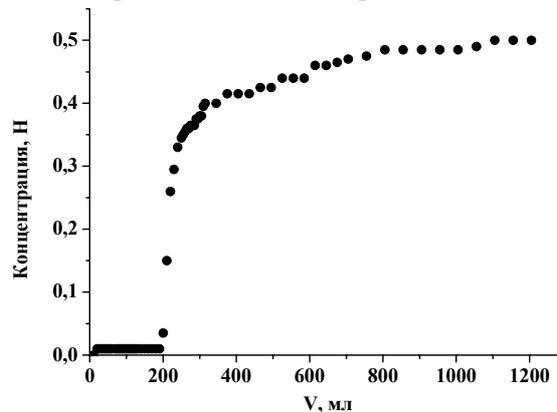


Рис. 1. Выходная кривая сорбции иона аммония из 0.5 н раствора NH_4NO_3 на КЛТ в исходной природной форме. Объем слоя сорбента в колонке - 89.5 см^3 (масса - 85.3 г), скорость пропускания раствора 1 колоночный объем в час (1 ч^{-1})

Характерной особенностью кривой является изменение ее наклона в ходе процесса сорбции иона NH_4^+ (и десорбции катионов различной природы из исходной формы). Для определения полной катионообменной емкости с помощью приведенной выходной кривой использовали соотношение

$$C_\Sigma = \frac{(V_{eq} - V_0)C_\Sigma - \sum_{i=1}^{n(eq)} V_i C_i}{m}, \quad (2)$$

где V_{eq} - фиксированный объем выходящего из колонки раствора, заведомо превышающий объем, требуемый для равновесия ионного обмена (соответствующего выходу раствора, аналогичного по составу входящему раствору); V_0 - свободный объем, равный сумме объемов порозного пространства и объема жидкости под слоем КЛТ (в нашем случае 40% от объема слоя КЛТ); C_Σ - суммарная эквивалентная концентрация раствора, равная исходной концентрации иона аммония (C_{0, NH_4}); $V_i C_i$ - произведение объем i -ой фракции (отбираемой аликвоты) на концентрацию в ней иона аммония. Максимальная относительная погрешность определения полной обменной емкости сорбента по такому методу в условиях определения концентрации ионов аммония в растворе методом титрования не более 3% ($\Delta \bar{C}_\Sigma / \bar{C}_\Sigma < \Delta C / C + 2\Delta V / V + \Delta m / m$).

Микроструктура поверхности КЛТ. На рис. 2, а-е, приведены микрофотографии, полученные при сканировании на электронном микроскопе поверхности исходного и обработанных в СВЧ-поле природных образцов КЛТ. Образцы, в основном, состоят из плоских рядов микрокристаллов клиноптилолита, пространство ме-

жду которыми заполнено более мелкими поликристаллическими или аморфными минералами (а и д).

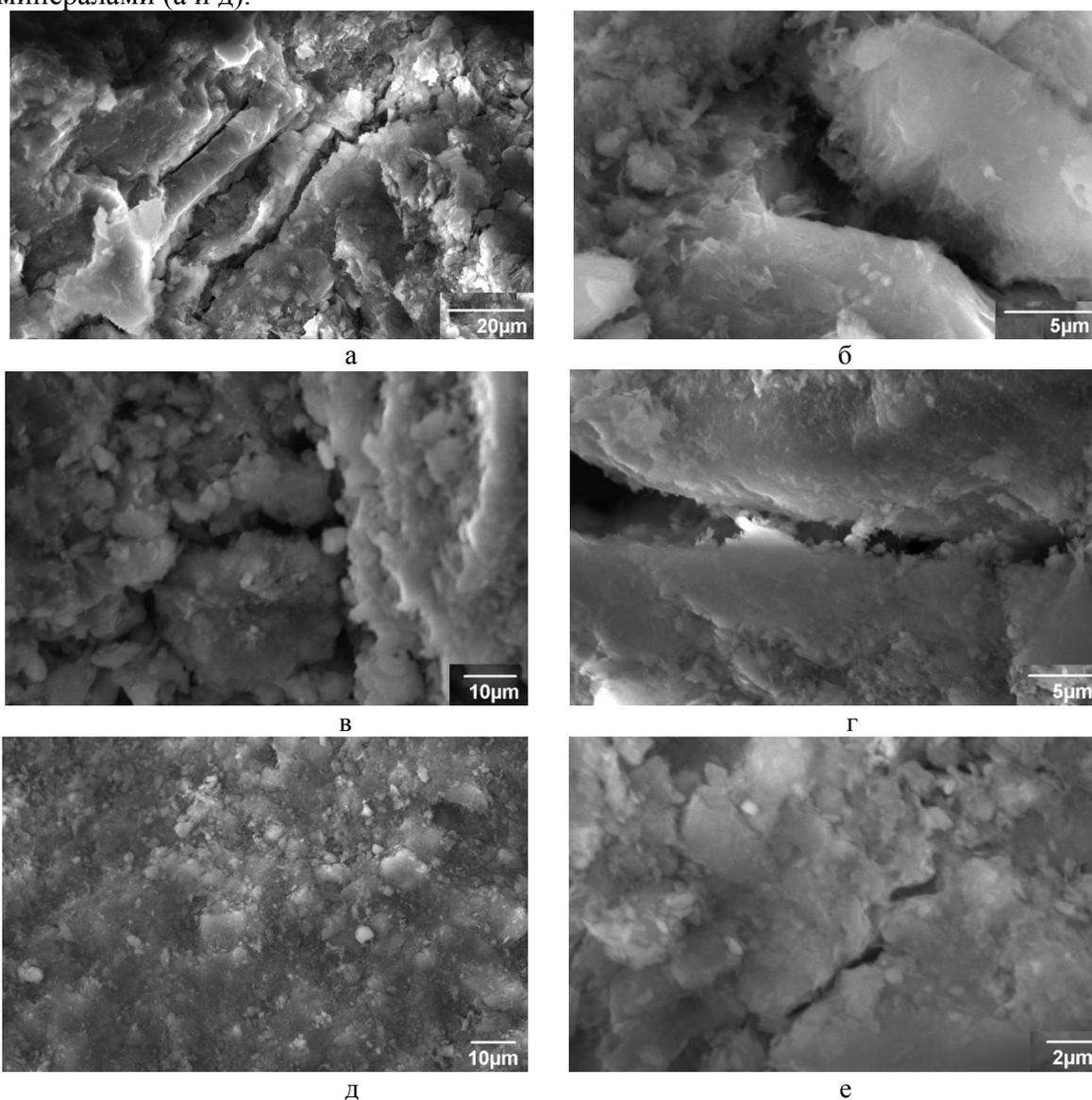


Рис. 2. Микроструктура поверхности природных образцов КЛТ
а,б – без обработки; в,г – при длительности свч-обработки 5 мин;
д,е – при 25 мин. обработке.

Промежутки между кристаллами характеризуются размерами от долей микрона до нескольких единиц микрон (б, г) и, скорее всего, заполнены конденсированной водой при больших значениях относительной влажности воздуха. Сами единичные микрокристаллы КЛТ имеют разные размеры, наименьшие из найденных при исследовании поверхности имеют форму неправильных дисков с диаметром до 30 мкм и толщиной до 10 мкм (б, д, е), а наибольшие - толщину до 15 мкм (а).

Очевидно, что ионообменный процесс на исследованных образцах клиноптилолита связан как с диффузией в транспортных порах, так и внутри микрокристаллов. Закономерности кинетики на КЛТ и способы оценки скорость-определяющей стадии, описанные ранее [6], могут быть использованы и в данной работе.

Кинетика ионного обмена на природном КЛТ. На рис. 3 представлены кинетические кривые изменения концентрации аммония в растворе, полученные при исследовании кинетики ионного обмена в ограниченном объеме на природных образ-

цах клиноптилолита, соответствующих различной продолжительности предварительной микроволновой обработки.

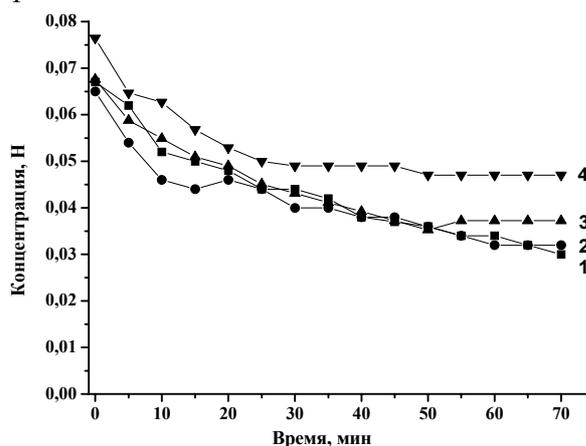


Рис. 3. Изменение концентрации иона аммония в растворе во времени после его приведения в контакт с различными образцами природного КЛТ в кинетических экспериментах в ограниченном объеме. 1 – образец без СВЧ-обработки; 2,3,4 – время СВЧ-обработки 1, 5 и 25 мин, соответственно

Эти результаты позволяют сделать следующие полуколичественные выводы:

- СВЧ-обработка в течение 1 мин не влияет на сорбционные свойства КЛТ;
- обработка в течение 5 мин незначительно уменьшает емкость сорбента и, возможно, влияет на кинетику обмена на начальных стадиях процесса;
- обработка в течение 25 мин уменьшает (более чем на 20%) емкость КЛТ (с учетом погрешностей ее определения не более 3%), что, скорее всего, связано с потерей влаги и ухудшением доступа обменивающегося иона аммония к части функциональных групп.

Экспериментальная проверка показала, что при описанных выше условиях потеря массы КЛТ непосредственно после СВЧ – обработки составляла (в масс. %): для 1 мин – 0.5; 5 мин – 1.9 и 25 мин – 2.8.

Сделанные выводы принципиально не противоречат, но количественно не совпадают с результатами работы [7], в которой было показано, что при мощностях СВЧ-обработки от 100 до 700 Вт (2.45 ГГц) образцов КЛТ массой менее 100 г, продолжительности обработки до 15 мин достаточно для практически полного удаления несвязанной воды в транспортных порах. Дальнейшая обработка приводит к частичной потере воды из микропор кристаллов КЛТ. При этом изменения свойств КЛТ не связано с изменениям гранулометрического состава, так как в настоящей работе, как и в [7], в условиях проведения СВЧ – обработки не удалось заметить изменения гранулометрического состава образцов.

Кинетика обмена на аммонийной форме клиноптилолита. На рис. 4 (а-в) представлены кинетические кривые изменения концентрации аммония в растворе, полученные при исследовании кинетики ионного обмена $K^+ \rightarrow NH_4^+$ на различных образцах NH_4 -КЛТ в ограниченном объеме раствора хлорида калия.

Как видно из представленных данных, результаты параллельных опытов для каждого из образцов NH_4 -КЛТ хорошо совпадают. Конечные значения C_{NH_4} для обработанных образцов незначительно уменьшаются по сравнению с исходным образцом. Кинетическая кривая для образца, обработанного 25 мин, отличается от остальных и имеет весьма странную форму с перегибом. Возможно, это связано с тем, что помимо обмена ионов калия и аммония на наиболее высушенном образце, имеет место параллельный процесс обратной гидратации сорбционного материала.

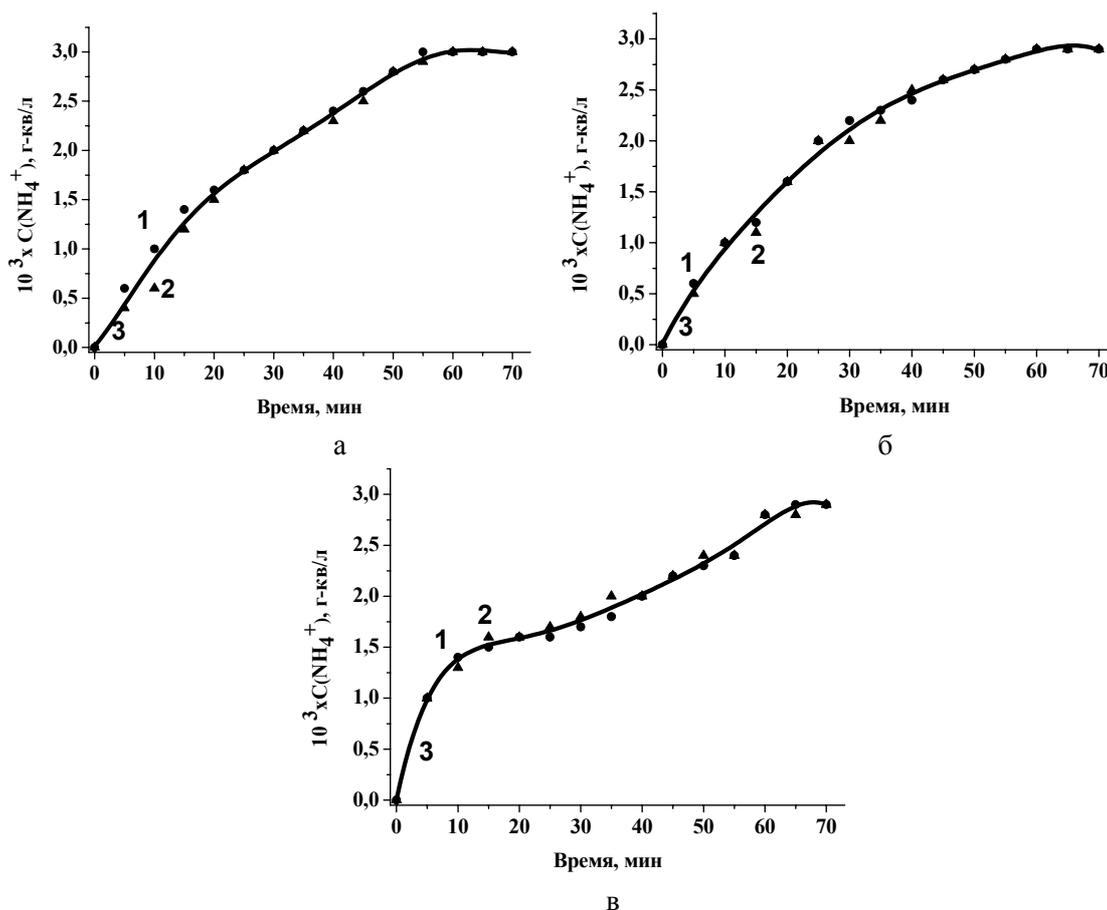


Рис. 4. Нарастание концентрации иона аммония в растворе во времени после приведения исходного раствора хлорида калия в контакт с различными образцами NH_4 -КЛТ в кинетических экспериментах в ограниченном объеме. а – образец без СВЧ-обработки; б и в – время обработки 5 и 25 мин, соответственно. 1 и 2 – экспериментальные точки, полученные в двух параллельных опытах. 3- линии – усредненные кинетические кривые.

При пересчете по формуле (1) данных по концентрациям иона аммония в растворах (из приведенных выше усредненных кривых) на концентрации ионов калия в фазе КЛТ, получаются кинетические кривые, представленные на рис.5. Здесь также отчетливо наблюдаются отмеченные выше особенности.

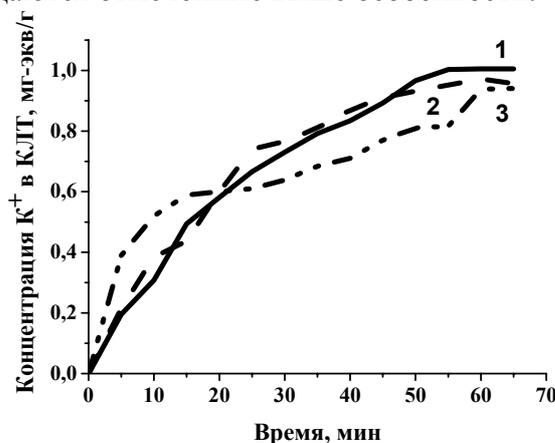


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции иона калия на NH_4 -КЛТ в экспериментах в ограниченном объеме. 1 – образец без СВЧ-обработки; 2 и 3 – время обработки 5 и 25 мин, соответственно.

С использованием представленных данных, а именно из значений емкости КЛТ по калию после достижения равновесия ($\bar{C}_{K,eq}$ может быть рассчитано значение коэффициента ионообменного равновесия:

$$\tilde{K}_{NH_4}^K = \frac{\bar{C}_{K,eq}}{(\bar{C}_\Sigma - \bar{C}_{K,eq})} \cdot \frac{C_{NH_4,eq}}{(C_\Sigma - C_{NH_4,eq})} \quad (3)$$

С учетом возможных максимальных погрешностей входящих в эту формулу параметров относительная погрешность определения коэффициента равновесия не превышает 15%. Например, с использованием данных для предельной концентрации иона аммония на рис.4, А и данных по предельной емкости по калию для кривой 1 на рис.5 может быть получено значение: $\tilde{K}_{NH_4}^K = 3.00 \pm 0.45$.

Отсутствие существенного влияния СВЧ-обработки продолжительностью до 5 мин на ионообменные свойства КЛТ (рис. 3 и рис. 5) могут быть связаны не столько с тем, что в этих условиях неорганический сорбент мало «растрескивается», сколько со сложным кинетическим механизмом обмена на бидисперсном материале. Если предполагать, исходя из предшествующего опыта исследований природных цеолитов [4,5], что во второй серии проведенных кинетических экспериментов в условиях интенсивного перемешивания лимитирующими стадиями обмена $K^+ \rightarrow NH_4^+$ является стадии массопереноса в фазе КЛТ, то в качестве диффузионного критерия можно рассмотреть отношение характерных времен для диффузии ионов калия в транспортных порах (τ_{tp}) с нулевой или весьма малой емкостью и в микрокристаллах (τ_{cr}), где сосредоточена практически вся емкость клиноптилолита:

$$\frac{\tau_{cr}}{\tau_{tp}} = \frac{r^2 / \bar{D}_{K,cr}}{R^2 / \bar{D}_{K,tp}} \approx \frac{r^2 / \bar{D}_{K,cr}}{R^2 / D_{K,0} / (\bar{C}_{K,eq} / C_{K,eq} + 1)} \quad (4)$$

Здесь: r и $\bar{D}_{K,cr}$ – радиус микрокристалла КЛТ и коэффициент диффузии иона калия в этом микрокристалле; R и $\bar{D}_{K,tp}$ – размер гранулы сорбента и эффективный коэффициент диффузии в иона калия в транспортных порах; $D_{K,0}$ – коэффициент диффузии иона калия в растворе (порядка $1 \cdot 10^{-5}$ см²/с); $C_{K,eq} = C_\Sigma - C_{NH_4,eq}$.

Переход от $D_{K,0}$ к $\bar{D}_{K,tp}$ сделан по аналогии с подходом, предложенным в [8].

Соотношение (3) может быть преобразовано в выражение для изотермы Ленгмюровского типа:

$$\frac{\bar{C}_{K,eq}}{C_{K,eq}} = \frac{\tilde{K}_{NH_4}^K \bar{C}_\Sigma / C_\Sigma}{1 + (\tilde{K}_{NH_4}^K - 1) \cdot C_{K,eq} / C_\Sigma} \quad (5)$$

Сочетание (4) и (5) дает выражение:

$$\frac{\tau_{cr}}{\tau_{tp}} = \frac{r^2 / \bar{D}_{K,cr}}{R^2 / D_{K,0}} \cdot \frac{\tilde{K}_{NH_4}^K \bar{C}_\Sigma / C_\Sigma + P}{P} \quad (6)$$

при: $P = 1 + (\tilde{K}_{NH_4}^K - 1) \cdot C_{K,eq} / C_{\Sigma q}$, которое в какой-то степени напоминает диффузионный критерий, предложенный Ф. Гельферихом [9, стр. 240] для процессов, включающих массоперенос в пленке раствора и в однородном ионите, при нелинейных изотермах.

В рассматриваемом случае, выражение (6), ровно по той же логике, что и в [9], может быть использовано в качестве диффузионного критерия для бидисперсных сорбционных материалов, в соответствии с которым можно полагать, что при

$\tau_{cr} / \tau_{ip} \ll 1$ массоперенос лимитируется диффузией в транспортных порах, а при $\tau_{cr} / \tau_{ip} \gg 1$ - в микрокристаллах. При нелинейных изотермах критерий (6), как и критерий Гельфериха, имеет функциональный характер и позволяет «проследить» переход из одного диффузионного режима в другой.

Если для рассматриваемого здесь случая взять следующие усредненные параметры: $(r) \approx 1 \cdot 10^{-3}$ см (из приведенных выше данных по исследованию микроструктуры исследованного КЛТ); $(R) \approx 3.25 \cdot 10^{-2}$ см (исходя из граничных размеров гранул КЛТ), $C_{k,eq} = 0.01-0.003=0.007$ г-экв/дм³ (из предельных значений концентрации на кривой на Рис. 4А), $\overline{D}_{K,cr} \approx 10^{-11}$ см²/с (по порядку значения, найденного ранее в [5]), а также остальные параметры, значения которых приведены выше в тексте статьи, отношение характерных времен имеет порядок $\tau_{cr} / \tau_{ip} \approx 10$. Это соответствует смешанному механизму торможения, определяемого, в основном, свойствами микрокристаллов, а не транспортных пор, на которые может влиять СВЧ-обработка. Для случаев, когда, возможно, СВЧ – обработка является «достаточной», влияние диффузионного торможения в транспортных порах проявляется на начальных стадиях кинетического процесса, о чем свидетельствуют кривые 3 на рис.3 и на рис.5.

Заключение

В кинетических экспериментах в ограниченном объеме раствора исследованы ионообменные свойства необработанных и подвергнутых СВЧ-обработке разной продолжительности образцов клиноптилолита (КЛТ) в исходной природной (Na,Ca), и аммонийной формах. Продолжительная микроволновая (2.45 ГГц) обработка КЛТ в течение 25 мин при мощности излучения 500 Вт существенно уменьшает емкость по аммоний сорбента в природной форме, что связано с эффектом дегидратации («высушивания») ионообменных материалов. Влияние непродолжительной (до 5 мин) СВЧ-обработки на кинетику обмена $\text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})$ и $\text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ незначительное. Анализ полученных результатов по ионному обмену совместно с результатами исследования микроструктуры разных образцов КЛТ показывает, что наблюдаемые кинетические свойства определяются бидисперсной структурой сорбционного материала.

Список литературы

1. Vallee Steven J. Diss. Ph.D. on Chem. Engineering, Graduate School of the University of Massachusetts, UMI Microform 3315479. 2008. 130 p.
2. Рыбков В. С., Стародубов А. В., Захаревич А. М. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2012. № 6. С.88-93.
3. Taskin M. B., Ozbek S., Demirhan E., Ozbek B. // *Bulg. Chem. Communications*. 2016. Vol. 48, No 2 . pp. 261-268,
4. Хамизов Р. Х., Бутенко Т.Ю., Вебер М.Л., Зайцева Е.В. // *Известия АН СССР. Сер. Хим.* 1990. № 2. С.263-267
5. Бутенко Т. Ю., Хамизов Р.Х., Каплун Е.В. и др.// *Известия АН. Сер.Хим.*1992. № 2. С. 273-277.
6. Ming Douglas W., Dixon Joe B. // *Clay and Clay Minerals*. 1987. Vol. 35. No 6. pp. 463-468
7. Rybachuk V.D. // *Annals of Mechnikov Institute*. 2016. No 2. pp.59-64
8. Долгоносов А.М., Гарбар А.М. // *Ж. физ. химии*. 1986. Т. 60. № 1. С. 199-200.
9. Гельферих Ф. Иониты. М. Изд. Иностран. лит. 1962. 490 с.

References

1. Vallee Steven J. Diss. Ph.D. on Chem. Engineering, Graduate School of the University of Massachusetts, UMI Microform 3315479. 2008. 130 p.
 2. Rybkov V. S., Starodubov A. V., Zakharevich A. M. et al., *Fizika i u khimiya obrabotki materialov*, 2012, No 6, pp. 88-93 (in Russian).
 3. Taskin M. B., Ozbek S., Demirhan E., Ozbek B., *Bulg. Chem. Communications*, 2016, Vol. 48, No 2. pp. 261-268.
 4. Khamizov R.Kh., Butenko T.Yu., Veber M.L., Zaitseva E.V., *Izvestia AN SSSR. Ser.Khim.*, 1990., No 2, pp. 263-267 (in Russian)
 5. Butenko T.Yu., Khamizov R.Kh., Kaplun E.V. et al., *Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem.*, 1992, Vol. 41, No 2, pp.201-205.
 6. Ming Douglas W., Dixon Joe B., *Clay and Clay Minerals*, 1987, Vol. 35, No 6, pp. 463-468
 7. Rybachuk V.D., *Annals of Mechnikov Institute*, 2016, No 2, pp.59-64.
 8. Dolgonosov A.M., Garbar A.M., *Zh. fizich. Khimii*, 1986, Vol. 60, No 1, pp. 199-200 (in Russian).
 9. Helfferich F., Ionenaustauscher. Grundlagentheorie. Herstellung. Theorie. Band 1. Weinheim. Bergstr. Verlag Chemie. GMBH. 1959, 341 p.
- Бахия Тамуна** – студент магистратуры факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
- Хамизов Руслан Хажсетович** – заведующий лабораторией ГЕОХИ РАН, д.х.н., Москва
- Бавижев Мухамед Данильевич** – вице-президент АО «НПП «Радий», д.ф.-м.н., проф., Москва
- Конов Магомед Абубекирович** – генеральный директор и президент АО «НПП «Радий», Москва
- Bakhia Tamuna** – Graduate student of the Department of Material Science, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, crbakhia@list.ru
- Khamizov Ruslan Kh.** – Head of the laboratory of the Vernadsky Institute (GEOKHI) RAS, Dr. Sci (Chem.), Moscow, khamiz@mail.ru
- Bavizhev Mukhamed D.** - Vice-President of the JSC «SPE «Радий», Prof., Dr. Sc. (Phys./Math.), Moscow, mbavizhev@mail.ru
- Konov Magomet A.** – General Director and President of the JSC "SPE "Радий", Moscow, info@npp-radiy.ru