



УДК 541

Механизм разделения сильных электролитов ионитами, базирующийся на электрокинетической эксклюзии коионов

Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им .В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

Развит подход, описывающий явление эксклюзии коионов при нарушении доннановского барьера в ионите, основанный на различии в составе раствора и электрокинетического потока смеси его компонентов. Выведены уравнения равновесия и кинетики необменного процесса. Показано, что при соответствующем преобразовании характеристик противоионов процесс массопереноса можно описать с помощью теории кинетики многокомпонентного ионного обмена, т.е. в определенном смысле массоперенос в необменном процессе эквивалентен массопереносу в ионообменном процессе. Количественные параметры явления зависят от характеристик электролита, ионита и динамического режима контакта фаз.

Ключевые слова: удерживание кислоты, эксклюзия коионов, эффект Доннана, кинетика многокомпонентного ионного обмена

This paper develops the phenomenon of co-ion exclusion at the Donnan barrier violence in ion-exchanger on base of difference in the solution composition and electrokinetic flux of mixture of its components. Equations of equilibrium and kinetics of non-exchange process are deduced. It is shown that the mass-transfer process one can describe with using the theory of multi-species ion exchange kinetics at corresponding transform of the counter-ion characteristics, i.e. in a certain sense the mass-transfer in non-exchange process is equivalent to mass-transfer in ion-exchange process. Quantitative parameters of the phenomenon are depended on both electrolyte and ion-exchanger characteristics and dynamic mode of contact of phases.

Keywords: acid retardation, exclusion of co-ions, Donnan effect, multi-species ion exchange kinetics

Введение

Свойства полимерных ионообменников, проявляющиеся в области *необменных* процессов в сильных растворах, как и сами эти процессы, до сих пор остаются не вполне изученными. Между тем, процессы ионитного разделения смесей сильных электролитов, кратко называемые процессами кислотного удерживания (acid retardation, [1]), в ряде случаев экономичны и экологичны [2].

Различные попытки объяснения механизма кислотного удерживания базируются на следующих идеях: 1. взаимодействие с полимерной матрицей сильнее у кислоты, чем у соли [3,4]; 2. преодоление потенциала Доннана, запирающего поверхность для коионов, более легкое для менее диссоциированных молекул

кислоты, чем для молекул соли [1]; 3. молекулярно-ситовой эффект матрицы полимера, делающий объем полимера более доступным для меньших по размерам молекул кислоты [5].

В первой гипотезе предполагается разное *притяжение* (сорбция) полимером различных молекул, которое может осуществляться либо за счет неполярных вандерваальсовых сил, либо за счет полярных (но не ионных) взаимодействий, из которых наиболее сильными в водной среде являются водородные связи. Оба варианта в применении к сильным электролитам приводят к слабым эффектам концентрирования вблизи цепей полимера, а следовательно – к незначительной селективности. Во второй гипотезе предполагается разное *отталкивание* от межфазной границы по-разному экранированных коионов. Такой механизм ионной эксклюзии имеет место при разделении смесей слабых кислот или оснований и неэффективен для сильных электролитов. Предположение 3 о *ситовом* эффекте было бы рационально в условиях регулярной микропористой структуры полимера, подобной структуре цеолита, с размером пор менее 1 нм, что для полимерного ионита не выполняется.

Каждый из этих эффектов мог бы служить причиной изучаемого явления, если бы специальные условия их участия соответствовали условиям реального процесса кислотного удерживания.

В настоящей работе предложен новый подход для объяснения механизма процессов кислотного удерживания, не исключая элементы перечисленных выше подходов, однако основанный на новой идее — электрокинетической эксклюзии коионов.

Изотерма необменного равновесия сильного электролита и ионита

Воспользуемся фазовой моделью ионита, согласно которой внутреннее пространство ионита можно поделить на три объема: вандерваальсов объем полимера (включающий и объем компенсирующих его заряд противоионов), объем, занимаемый полем фиксированных ионов — функциональных групп ионита, и свободный объем, в котором поля, порождаемые полимером, настолько слабы, что не влияют на поведение ионов. В этой модели некоторые исследователи (Н.Б.Ферапонтов и соавт.) выделяют два параметра: w_T — доля пустого объема, т.е. объема ионита за вычетом его вандерваальсова объема, и w_F — доля свободного объема. Отсюда, доля зоны действия поля функциональных групп равна $w_T - w_F$. Ряд авторов (Н.А.Тихонов и соавт.) предполагает различное в разных зонах взаимодействие воды с полимером, а значит и разную энергию связи ионов через гидратную оболочку. Здесь мы не будем делать таких сильных предположений, а воспользуемся хорошо известным представлением, связанным с эффектом Доннана.

Для коионов (ионов раствора, контактирующего с ионитом, имеющих тот же знак заряда, что и у функциональных групп) вход в зону действия поля функциональных групп запрещен. Функциональные группы обычно образуют крупные объединения с единым для всех полем, которое создает вокруг компактных участков полимера единую непроницаемую для коионов границу. Эффект Доннана заключается в том, что доля таких объединений в полимере велика, т.е. внутреннее пространство ионита в значительной степени недоступно для коионов. В то же время, свободный объем для коионов доступен. О его малости свидетельствуют разнообразные характеристики ионообменных процессов, в частности, данные по числам переноса для ионитных мембран [6] соответствуют доле свободного объема не более 5-10% от объема полимера. При повышении ионной силы раствора возникает момент, когда поле функциональных групп настолько сильно

экранируется, что перестает объединяться, — оно становится локальным и эффект Доннана исчезает. В этих условиях становится доступным весь пустой объем ионита.

Для описания момента создания или исчезновения доннановского эффекта полимер удобно представить внутри регулярной решетки, параметры которой связаны с характеристиками полимера. Например, известные шитые гелевые иониты можно расположить внутри кубической решетки так, чтобы периоды полимерной цепи (мономеры) располагались по диагоналям граней кубических ячеек. Если линейный размер периода равен p , то постоянная такой решетки равна $p/\sqrt{2}$. Для модели ионита важна еще одна характеристика — среднее расстояние между однозарядными функциональными группами b — однозначно связанная с ионообменной емкостью выражением: $a_0 = N_0^{-1}b^{-3}$, где a_0 — емкость ионита, N_0 — число Авогадро. Противоионы (здесь для простоты рассматриваем однозарядные противоионы, как и функциональные группы), компенсирующие заряд функциональных групп, также в среднем расположены на расстоянии b друг от друга. Пользуясь моделью объемно-центрированной кубической решетки, в узлах которой расположены фиксированные заряды, а в центральных точках — противоионы, можно найти среднюю величину плеча диполей, создаваемых функциональными группами и противоионами: $b\sqrt{3}/2$.

Доннановский барьер определяется полем, создаваемым заряженными цепями полимера [7]:

$$\phi(r) = \phi_0(r) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{a_0}, \quad (1)$$

где R, F — газовая и фарадеева постоянные; T — температура; ϕ_0 — стандартный потенциал Доннана (при концентрации противоионов внутри полимера $a = a_0$); для единичной кубической ячейки он оценивается как потенциал диполя:

$$\phi_0(r) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{be}{\epsilon_e r^2}, \quad \text{где } \epsilon_e \text{ - диэлектрическая проницаемость среды,}$$

$e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ (СГСЭ) — элементарный заряд.

Обсуждаемое выше условие для момента проскока коионов соответствует отсутствию умножения запирающего потенциала при операции масштабирования (например, при переходе от одной ячейки к целой решетке), т.е. проскок возникает при равенстве нулю потенциала на расстоянии шага решетки от источника поля: $\phi(p/\sqrt{2}) = 0$. Согласно (1) получим:

$$\ln \frac{a_{Dn}}{a_0} = \frac{F}{RT} \phi_0(p/\sqrt{2}) = \frac{\sqrt{3}N_0e^2}{\epsilon_e RT} \frac{b}{p^2}, \quad (2)$$

где a_{Dn} — критическая концентрация противоионов в зоне притяжения цепи полимера, при которой преодолевается доннановский барьер. Первый множитель в полученном выражении при температуре 298К и диэлектрической проницаемости воды $\epsilon_e = 80$ равен 1.21 нм. Величина второго множителя зависит от типа ионита. Например, для анионита АВ-17 со шивкой 8% ($p = 2.5$ нм, $b = 1$ нм) получим 0.16 нм⁻¹. Произведение в этом случае равно $\ln \frac{a_{Dn}}{a_0} \approx 0.19$, откуда $\frac{a_{Dn}}{a_0} \approx 1.21$, а так как

$a_0=1.6$ М, то $a_{Dn}=1.9$ М. В любом случае существенно то, что правая часть (2) положительна, т.е. $a_{Dn} > a_0$.

Итак, для суммарной концентрации раствора, участвующего в процессе кислотного удерживания, получим неравенства $c_0 > c_x \equiv a_{Dn} > a_0$.

Усреднение по объему гранулы ионита локальной концентрации a_{Dn} (полученной для полостей в ионите) дает две величины: $\bar{a}_{Dn1} = w_F a_{Dn}$ и $\bar{a}_{Dn2} = w_T a_{Dn}$. Различие между пустым и свободным объемами полимера приводит к скачку на изотерме равновесия фаз раствора и ионита от \bar{a}_{Dn1} до \bar{a}_{Dn2} . Это учитывает нижеследующая теоретическая зависимость, предполагающая в отсутствие каких-либо взаимодействий между полимером и раствором сильного электролита простое заполнение внешним раствором доступных объемов внутри полимера:

$$\bar{a} = \begin{cases} w_F c, & 0 \leq c < c_x \\ w_T c, & c \geq c_x \end{cases}, \quad (3)$$

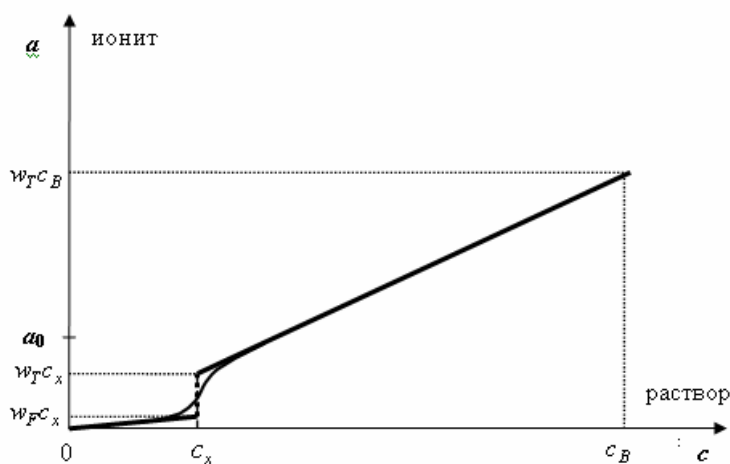


Рис. 1. Теоретическая изотерма распределения сильного электролита между фазами раствора и ионита. Тонкой линией показано возможное сглаживание скачка

Статистический характер взаимодействия компонентов раствора и ионита исключает проявление бесконечных производных (первого или второго порядка), поэтому переход между двумя ветвями графика имеет вид тонкой линии, показанной на рис.1. Для аппроксимации сглаженной зависимости можно применить функцию:

$$y(x) = x \cdot \left\{ w_F + (w_T - w_F) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} A(x - c_x) \right] \right\}, \quad (4)$$

где сглаживание скачка в точке c_x функции $\bar{a}(c)$ производится с помощью функции $\operatorname{arctg}[A(x - c_x)]$.

У вывода статической модели о характере эффекта Доннана возможна и динамическая интерпретация: в процессе выравнивания концентраций *противоионов* вне и внутри ионита и роста последней до емкости ионита и выше, в грануле ионита возникает радиальное поле и растет до величины, позволяющей коионам также войти во внутренний объем полимера. Например, при пропускании раствора сильного электролита через колонну с отмытым водой ионитом его концентрация

растет от нуля до исходной, проходя значение c_x . В этот момент поток ионов внутрь ионита резко возрастает. Возникает неравновесная ситуация, которая и является причиной разделения смеси электролитов по механизму электрокинетической эксклюзии.

Механизм электрокинетической эксклюзии коионов

Рассмотрим физические законы, управляющие движением и распределением ионов в фазе полимера.

Потоки ионов. На потоки ионов влияют два фактора: диффузия и электрическое поле, возникающее из-за различия подвижностей ионов. Выражение для потока i -го иона имеет вид:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \text{grad } a_i^* + \mathbf{v}_i a_i^*, \quad (5)$$

где D_i - коэффициент диффузии иона, a_i^* - молярная концентрация иона в твердой фазе (звездочка обозначает локальную величину), \mathbf{v}_i - скорость перемещения ионов под действием электрического поля, которая согласно закону Нернста-Эйнштейна равна

$$\mathbf{v}_i = b_i z_i e \mathbf{E} = -\frac{F}{RT} D_i z_i \text{grad } \phi, \quad (6)$$

где b_i - подвижность иона; \mathbf{E} , ϕ - напряженность и потенциал электростатического поля. Подставив (6) в (5), получим уравнение Нернста-Планка:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \left(\text{grad } a_i^* + \frac{F}{RT} z_i a_i^* \text{grad } \phi \right), \quad (7)$$

Материальный баланс в фазе полимера. Закон сохранения вещества данного химического типа выражается условием неразрывности потока:

$$\frac{\partial a_i^*}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_i = 0. \quad (8)$$

Условие электронейтральности. Если электрические токи, возникающие в неравновесном процессе, невелики (то есть малы соответствующие потенциалы и велико электрическое сопротивление внутри полимера), то имеет место приближенное соотношение:

$$\sum \mathbf{J}_i z_i + \sum \mathbf{J}_m z_m \approx 0, \quad (9)$$

где \mathbf{J}_m и z_m — соответственно потоки и заряды противоионов (здесь и далее индексом i будем обозначать только коионы). Проинтегрируем (9) с подстановкой (8):

$$\sum a_i z_i - \sum a_m z_m \approx -a_0 = \text{const}, \quad (10)$$

(звездочки у символов после интегрирования по объему снимаются). В зоне действия поля функциональных групп в зависимости от того, действует или преодолен доннановский барьер, согласно (10) получим:

$$\sum a_i z_i = \sum a_m z_m - a_0 = \begin{cases} 0; & a_t < c_x \\ a_t; & a_t \geq c_x \end{cases}, \quad (11)$$

где a_t — текущая эквивалентная концентрация электролита внутри полимера, $a_t \leq c_0 \equiv \sum c_i z_i$; a, c — молярные концентрации ионов в полимере (в доступных областях) и в растворе (здесь постоянные), соответственно; $c_0 = \text{const}$ — эквивалентная концентрация электролита в растворе. Нижнее соотношение в (11) справедливо для изучаемого здесь явления:

$$\sum a_i z_i = a_t, \quad (12)$$

Согласно (11) этой же величине a_t равна сумма эквивалентных концентраций противоионов, за вычетом концентраций, участвующих в ионном обмене.

Уравнение (12) можно привести к виду, аналогичному условию электронейтральности для ионного обмена, с помощью следующего приема. Противоионы, не занимающие ионообменную емкость, можно математически эквивалентно представить как ионы с той же подвижностью, но противоположного заряда, движущиеся в противоположном направлении. Назовем противоионы в таком представлении «сопряженными коионами». Концентрация сопряженных коионов (отмечена тильдой над символом) дополняет концентрацию противоионов до константы: $\tilde{a}_m = const - a_m$. Действительно, так как в уравнениях массопереноса (7,8) концентрации участвуют только в виде производных, они определены с точностью до константы, а направление движения и знак заряда должны быть выбраны таким образом, чтобы скомпенсировать изменение знака производных при указанном преобразовании. В качестве константы в приведенном преобразовании удобна величина $a_{0m} + c_m$:

$$\tilde{a}_m = a_{0m} + c_m - a_m. \quad (13)$$

В этом случае описываемый процесс можно представить как эквивалентный монополярный обмен сопряженных коионов, первоначально находящихся в полимере, на коионы, поступающие из раствора. При этом нумерация индексом i распространяется и на сопряженные коионы с концентрацией $a_{i(m)} = \tilde{a}_m$. В таком случае вместо (12) запишем:

$$\sum a_i z_i = c_0 = const \quad (14)$$

Из того, что $c_0 \equiv \sum c_i z_i$ выполняется для коионов раствора, для сопряженных коионов следует $c_{i(m)} = \tilde{c}_m \equiv 0$. Теперь уравнение, выведенное в работах [8,9] в рамках макроскопической модели кинетики многокомпонентного ионного обмена, можно применить для описания явления необменной природы в системе «ионит – сильный электролит» при замене $a_0 \rightarrow c_0$, $a_{0i} \rightarrow c_i$:

$$\frac{d a_i}{d t} = \frac{\pi^2}{6 r_g^2} D_i \left[c_i - a_i \left(1 - z_i \frac{\sum D_j z_j (c_j - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \right) \right], \quad (15)$$

где r_g — радиус гранулы полимера.

В наиболее простой задаче, рассматривающей поведение двух электролитов, представленных двумя коионами ($i=1,2$) и одним противоионом ($i=3$), предположим однозарядность всех компонентов $|z_1|=|z_2|=|z_3|=1$, а в начале процесса — отсутствие в ионите коионов $a_1(0)=a_2(0)=0$ и насыщенность емкости противоионом $a_m(0)=a_0$, т.е., согласно (13), $a_3(0)=c_0$. В зависимости от качественного и количественного состава смеси задаются также концентрации компонентов в растворе (постоянные величины в условиях избытка фазы раствора): $c_1, c_2 = c_0 - c_1$ и $c_m = c_0 = c_1 + c_2$, т.е. $c_3 = \tilde{c}_m = 0$, — и коэффициенты диффузии: D_1, D_2, D_3 .

Подобную задачу впервые рассмотрели Хванг и Гельферих в работе [10] в рамках локально-детерминированной модели кинетики многокомпонентного

ионного обмена. Для наиболее подвижного компонента сначала наблюдалась сорбция, превышающая равновесное значение, а затем медленное вытеснение его избытков в раствор (рис.2).

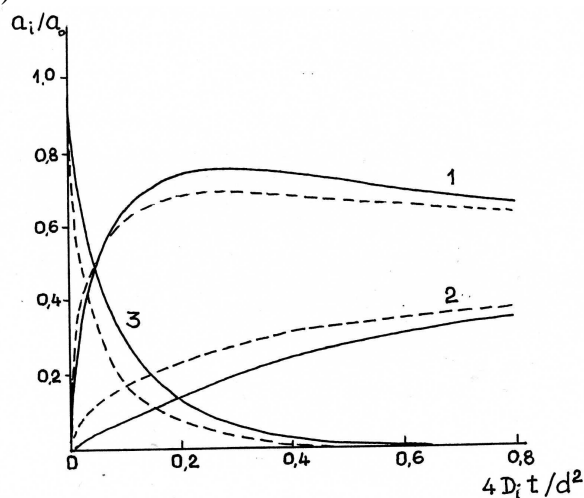


Рис. 2. Кинетические кривые наиболее подвижного сорбируемого иона (1), сорбируемого иона (2) и десорбируемого иона (3), рассчитанные для трехкомпонентной ионообменной системы, согласно описанным моделям (локально-детерминированная модель - пунктирные линии; макроскопическая модель - сплошные линии; условия: $a_3(t=0) = a_0$; $D_1:D_2:D_3 = 5:0.2:1$; $z_1=z_2=z_3$; $a_{01}/a_0=0.6$; $a_{02}/a_0=0.4$)

В наших работах [8,9] решение этих задач рассмотрено в рамках предложенного там теоретического подхода – макроскопической модели ионообменной кинетики. Использование этого простого теоретического инструмента позволило детально изучить условия возникновения эффектов немонотонности кинетической кривой. Рассматриваемая здесь математическая задача имеет тот же вид и те же особенности решения, поэтому остановимся только на качественных выводах, следующих из численных расчетов.

Эффект немонотонности заполнения фазы полимера кратковременный: он длится порядка времени диффузии наиболее быстрых коионов до центра гранулы:

$$\theta_1 = \zeta \frac{r_g^2}{D_h}, \quad (16)$$

где D_h — коэффициент диффузии в растворе наиболее быстрого коиона (h);

$\zeta = \frac{c_0}{c_h + \sum c_i D_i / D_h} \sim 1$ — поправочный коэффициент, учитывающий присутствие других коионов (i) (для простоты записи здесь и ниже опущены символы зарядов, вследствие чего концентрации измеряются в нормальностях).

Процесс выравнивания химических потенциалов на границе фаз в отсутствие специфических взаимодействий и при равенстве молекулярных объемов соответствует выравниванию *концентраций* компонентов в разных фазах. Так как, вообще говоря, $a \neq c$, то происходит обмен коионами и после установления электростатического баланса. Время этого процесса имеет порядок:

$$\theta_2 = \frac{r_g^2}{\sum c_i D_i} (c_0 - c_h) \quad (17)$$

Легко создать условия, когда $\theta_2 \gg \theta_1$ и имеет место эффект преимущественного насыщения ионита наиболее подвижными коионами¹: проникновение коионов происходит в пропорции, отвечающей взвешенному отношению их подвижностей. Благодаря этому закону зона удерживаемого компонента при движении по колонне в проявительном процессе самоочищается. Закон особенно выражен при присутствии в смеси коионов воды, обладающих аномальной подвижностью. Так, при разделении на анионите смеси кислоты и соли с общим анионом должна происходить эксклюзия солевых коионов.

Расчеты динамических систем, базирующихся на нелинейных эффектах кинетики многокомпонентного ионного обмена, были осуществлены в работах Н.А.Тихонова, Р.Х.Хамизова и др. [11,12]. Были найдены условия разделения смесей, осуществляющегося не в связи с различной селективностью ионита к разделяемым компонентам, а благодаря их различной подвижности. Некоторые выводы, которые можно сделать на качественном уровне, приводятся ниже.

Из кинетического характера процесса следует максимальное число теоретических тарелок как отношение

$$N_m = \theta_2 / \theta_1 \quad (18)$$

Величину ВЭТТ можно оценить по формуле

$$H = 2\theta_2 v, \quad (19)$$

а эффективную длину колонны – по формуле

$$L_f = HN_m \quad (20)$$

Подставив значения для двухкомпонентной системы, получим выражение для эффективного мертвого времени:

$$t_{0f} = \frac{L_f}{v} = \frac{2\theta_2^2}{\theta_1} \approx \frac{2D_h r_g^2}{\zeta D_i^2} \approx \frac{2c_h}{c_0} \frac{D_h r_g^2}{D_i^2} \quad (21)$$

Например, рассматривая систему с коионами натрия и водорода в равных концентрациях $r_g \approx 0.02$ см, $D_h \approx 10^{-4}$ см²/с, $D_i \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, получим: $t_{0f} \approx 100$ с (для фракции с диаметром зерен 0.5-0.8 мм эта величина в 2 - 2.5 раз больше). Отсюда, задавая производительность системы в виде расхода подвижной фазы, можно найти объем колонны в динамическом процессе.

Кинетический эксперимент по определению механизма процесса

Согласно изложенным выше теоретическим представлениям о процессе кинетическая зависимость для наиболее подвижного компонента смеси немонотонна, т.е. должна проходить через максимум (см.рис.2). Если подвижности коионов различны, то соответственно различны и их молярные электропроводности, поэтому в опыте по кинетике сорбции из ограниченного объема электропроводность раствора будет снижаться со временем и выходить на плато, *обязательно* проходя через минимум. В противном случае — в отсутствие минимума — наши представления о процессе надо будет признать неверными. В этой связи исключительно важным является эксперимент, описанный ниже.

По сделанным выше оценкам характерные кинетические времена для фракции 0.5-0.8 мм составляют 200-250 секунд. Ориентируясь на времена, меньшие на порядок, проектируем установку и соответствующие режимы проведения

¹ Аналогично гипотезе 3; однако здесь вместо эффекта насыщения внутреннего пространства *малыми* молекулами имеет место насыщение наиболее *быстрыми* частицами, что, впрочем, часто совпадает.

эксперимента. Установка представляет собой стеклянный реактор, объемом 150-200 мл, с магнитной мешалкой и двумя электродами, соединенными с измерительным устройством для построения зависимости электропроводности раствора от времени. В начальный момент эксперимента производится смешение набухшего ионита с раствором, представляющим собой смесь разных коионов с одним противоионом, в форме которого находится ионит.

На рис.3 приведена кинетическая кривая, полученная как экспериментальная зависимость электропроводности от времени для 50 мл раствора $3.1 \text{ M NaNO}_3 + 3.1 \text{ M HNO}_3$, приведенного в контакт с 50 мл набухшего в воде АВ-17 в NO_3 -форме. На кривой, в интервале 60-250с электропроводность ниже равновесной, отчетливо виден минимум электропроводности (для точки 140 с), что соответствует сделанным оценкам.

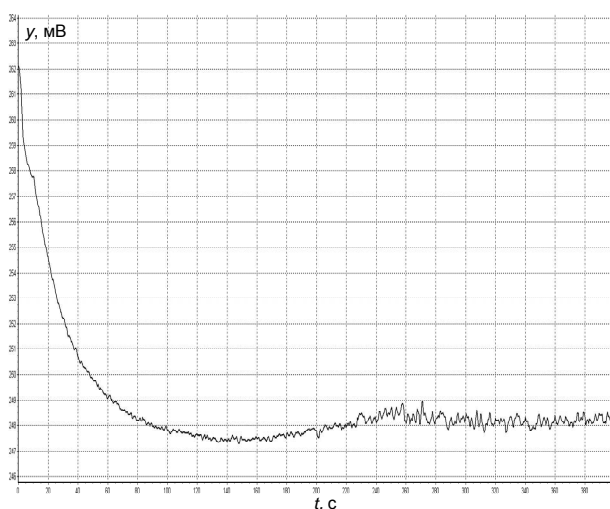


Рис. 3. Экспериментальная кинетическая кривая в виде зависимости электропроводности от времени для 50 мл раствора $3.1 \text{ M NaNO}_3 + 3.1 \text{ M HNO}_3$, приведенного в контакт с 50 мл набухшего в воде АВ-17 в NO_3 -форме

Таким образом, механизм кислотного удерживания может быть основан на двух эффектах: эффекте Доннана, определяющем равновесие в системе, и диффузии ионов в собственном поле, определяющей кинетику. Согласно развитым здесь представлениям, на качественном уровне объяснение состоит в том, что прохождение от меньших к большим концентрациям через точку скачка, существующего на изотерме благодаря эффекту Доннана, сопровождается быстрым снятием доннановского барьера и последующим проскоком наиболее подвижных коионов в область влияния заряда полимерной цепи с восстановлением баланса зарядов. Более медленные коионы проходят к полимеру в отсутствие сколько-нибудь значимых полей по более медленному механизму, аналогичному ионному обмену. Как следствие, в присутствии достаточно большой концентрации ионов воды, обладающих наибольшей подвижностью, возникает эффект эксклюзии солевых ионов.

Список литературы

1.Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. No 4. P. 253-263

-
2. Brown C.J., Fluid treatment method and apparatus, US Patent No 4673507, June 16, 1987
 3. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Дурнайкин В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // Сорбц. хроматографич. процессы. 2011. Т. 11. Вып.1. с. 77-88
 4. Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes. // React. Funct. Polym. 2000. V.45. P. 145-153.
 5. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. // J. Chromatogr. A. 2005. Т. 1100. № 1. С. 32-39.
 6. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М., Химия, 1972. 320 с.
 7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул. М., Наука. 1989. 344 с.
 8. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reaction // React. Polym. 1987. V.5, №3. P.237-253.
 9. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г., Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем // ДАН. 1995. Т. 342, №1. С. 53-57.
 10. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G., Macroscopic model for multispecies ion-exchange kinetics // React. Funct. Polym. 1995. V.28. P.13-20
 11. Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х. Моделирование динамики ионного обмена для случая нескольких компонентов с различными коэффициентами диффузии // ДАН. 1995. Т. 342, N 4. С. 464-467.
 12. Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Sokolsky D.A. Simulation of the Multicomponent Ion Exchange with Dissimilar Diffusivities of Components // Progress in Ion Exchange, Advances and Applications. Proceed. Intern. Conf. Ion-Ex' 95/ed. A.Dyer, M.J.Hudson and P.A.Williams. Cambridge: RSCh, Thomas Graham House Publ. 1997. P.463-469.
-

Долгоносов Анатолий Михайлович – д.х.н.,
ведущий научный сотрудник лаборатории
сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.),
leading scientific fellow, Lab of Sorption Methods,
GEOKHI RAS, Moscow