



УДК 544.726

Нелинейная кинетика многокомпонентного ионного обмена. Макроскопическая модель и немонотонные кривые

Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н.,
Прудковский А.Г., Колотилина Н.К.

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

Поступила в редакцию 28.08.2014 г.

Аннотация

В отличие от обычного бинарного ионного обмена описание кинетики многокомпонентного ионного обмена требует задания не только диффузионных коэффициентов, но и электрического поля, уравнивающего взаимные потоки противоионов. В течение действия поля отдельные компоненты могут насыщать ионит в большей степени, чем при равновесии. Этот предсказанный теоретически эффект наблюдается на практике в виде нарушения монотонности кинетической кривой соответствующего компонента. В работе развит простой теоретический подход, названный макроскопической моделью ионообменной кинетики, описаны эксперименты с тернарным ионным обменом и сопоставлены результаты расчетов и экспериментов.

Ключевые слова: многокомпонентный ионный обмен, внутренняя диффузия, нелинейная кинетика, немонотонные кинетические кривые.

In difference from usual binary ion exchange the description of multicomponent ion exchange kinetics requires to give not only diffusivities, but an electric field to balance mutual fluxes of counter-ions. Due to the field some components can saturate an ion-exchanger greater then under equilibrium. This theoretically predicted effect is observed practically as disturbance of the kinetic curve monotony of the correspondent component. In the present paper a simple theoretical approach, named 'macroscopic model', is developed; experiments for ternary ion exchange are described, and calculation and experimental results are compared.

Keywords: multicomponent ion exchange, particle diffusion, non-linear kinetics, non-monotone kinetic curves

Введение

Исследованиям в области кинетики многокомпонентного ионного обмена (МИО) за несколько десятилетий (с конца 1950-х до 1990-х годов) было посвящено сравнительно небольшое число публикаций (наиболее значимы из них работы [1-5]). Такая "непопулярность" важного направления ионного обмена связана с двумя причинами:

- во-первых, математика локально-детерминированных моделей, использующих, наряду с уравнениями материального и электрического баланса, кинетическое уравнение Нернста-Планка, чрезвычайно сложна, так как требуется интегрирование нелинейного уравнения второго порядка в частных производных

(что впервые было выполнено в работе [5]); эта причина тормозила развитие теории кинетики МИО: разрабатывались упрощенные модели с эффективными коэффициентами взаимодиффузии, исключая по определению обсуждаемые здесь кинетические эффекты;

- во-вторых, условия, в которых проявляются необычные эффекты МИО, довольно редки, и в экспериментах эти эффекты могли быть не замечены или приняты за артефакты.

Изучение кинетики МИО важно не только в аспекте совершенствования теории и практики ионного обмена, но и для развития методов аналитической химии, базирующихся на ионообменных процессах разделения смесей ионов: оно позволяет выявить эффекты, способные послужить базой для новых методов анализа смесей ионов. Под эффектами кинетики многокомпонентного ионного обмена подразумеваются нелинейные особенности этого процесса, выражающиеся в нарушении монотонности установления равновесия для некоторых из компонентов при постоянных внешних условиях. Впервые такой эффект был предсказан теоретически в работе [5] в 1987 г., а первые надежные экспериментальные данные были получены в 1988 г. [6] и в наших работах, опубликованных в 1995 г. [7,8]. В последних проанализированы условия, необходимые для возникновения эффектов кинетики МИО, и указана их возможная причина: возникновение в зерне ионообменника макроскопического электрического поля, своим воздействием нарушающего монотонность внутридиффузионной кинетики одного или нескольких противоионов. За возникновение поля ответственны, по меньшей мере, два других противоположных потока разноподвижных компонентов и поэтому вся система содержит не менее трех противоионов. В этом — главная отличительная черта кинетики МИО от обычно рассматриваемой ионообменной кинетики бинарных систем. Наши дальнейшие работы в этой области были посвящены проверке гипотезы о макроскопическом электрическом поле, детектированию и использованию электрических эффектов, вызываемых этим полем [9-11].

Как известно, проблемы кинетики представляют одну из сложнейших областей теории ионного обмена. При рассмотрении многокомпонентных систем технические трудности "умножаются" на число компонентов. Одна из удачных попыток рассмотрения простейшей задачи подобного рода была предпринята Хвангом и Гельферихом [5]. Подчеркнем, что задача, рассмотренная авторами этой работы, имела простейшие граничные условия (не адаптированные к реальным системам), что затрудняло постановку соответствующей экспериментальной работы. В подобном ключе проводит свои исследования более сложных систем А.И.Калиничев [12].

Нами для описания кинетики МИО предложена так называемая макроскопическая модель (ММ), имеющая асимптотический характер, и сильно упрощающая технику расчетов [7,8,13]. С помощью ММ решена задача, рассмотренная в работе [5] с позиций локально-детерминированной модели (ЛДМ). Сравнение результатов, полученных с помощью разных моделей, приводит к выводу о достаточной теоретической адекватности ММ в области "не очень малых времен", соответствующих достижению степени заполнения ионообменника по сорбируемым компонентам в десятки процентов от равновесных значений. Рассмотрены также более сложные задачи, имеющие практическое приложение.

Макроскопическая модель кинетики МИО

Главной идеей в ММ является представление о зерне ионообменника как об очень малом объекте - материальной точке. Бессмысленно говорить о характеристиках частей материальной точки, поэтому в рамках ММ зерно ионообменника можно охарактеризовать только *макроскопическими* (то есть усредненными по объему зерна) концентрациями и другими интенсивными величинами (к которым относятся, например, плотность функциональных групп, константы обмена, коэффициенты внутренней диффузии D_i). Радиальная координата в зерне в рамках такого описания не рассматривается, а радиус зерна $R = d/2$ играет роль параметра масштаба времени взаимодействия ионов с твердой фазой: $\tau_i = R^2/D_i$ — масштаба разного для разных ионов. Так как радиус зерна — малая величина, то малой является и величина τ_i , следовательно, с помощью ММ нельзя корректно описать процессы, имеющие длительность менее τ_i . Эту идею передает **принцип асимптотической макроскопичности ионообменной кинетики** [13]:

- для времен, существенно превышающих R^2/D_i , скорость ионного обмена зависит только от его макроскопических характеристик.

Макроскопический принцип базируется на двух свойствах рассматриваемого процесса: стохастичности движения частиц и дальнедействующем характере электростатического взаимодействия. Первое связывает время релаксации с квадратом размера статистического объекта. Это фактически означает, что в отсутствие электростатического взаимодействия для времен, сопоставимых с временем релаксации всей системы, неоднородностью ее частей можно пренебречь. Второе свойство процесса (происходящего в нейтральной среде) отражается на виде кинетического уравнения, которое содержит только макроскопически значимый полевой член — в форме интеграла по объему (см., например, уравнение Власова [14]).

В рамках принципа макроскопичности кинетическая задача сводится к одномерной задаче с координатой t . Модель ММ имеет неэмпирический характер и базируется на законах диффузии, электромиграции, сохранения вещества и зарядов.

Рассмотрим физические законы, управляющие движением и распределением ионов в фазе ионообменника на микроскопическом уровне.

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:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \text{grad } a_i^* + \mathbf{v}_i a_i^*, \quad (1)$$

где D_i - коэффициент диффузии иона в твердой фазе, 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

$$\mathbf{v}_i = b_i z_i e \mathbf{E} = -\frac{F D_i z_i}{RT} \text{grad } \phi \quad (2)$$

где b_i - подвижность иона, z_i - его заряд в единицах заряда электрона (e); T - температура, R, F - газовая постоянная и константа Фарадея; E, ϕ - соответственно напряженность и потенциал электростатического поля. Подстановка (2) в (1) дает уравнение Нернста-Планка для иона i в ионообменнике:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \left(\mathbf{grad} a_i^* + \frac{Fz_i a_i^*}{RT} \mathbf{grad} \phi \right) \quad (3)$$

Материальный баланс в фазе ионообменника в отсутствие химических реакций. Закон сохранения вещества данного химического типа выражается условием неразрывности потока:

$$\frac{\partial a_i^*}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = 0 \quad (4)$$

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

$$\sum \mathbf{J}_i z_i - \sum \mathbf{J}_f z_f \approx 0, \quad (5)$$

где \mathbf{J}_f и z_f - потоки и заряды коионов, соответственно (здесь и далее индексом i будем обозначать только противоионы). Эффект Доннана препятствует свободному проникновению коионов внутрь ионообменника. Следовательно, реально ионами, компенсирующими заряд противоионов внутри ионообменника являются в основном только фиксированные ионы функциональных групп. Исключим коионы из рассмотрения в ММ, подставив в уравнение (5) $\mathbf{J}_f \equiv 0$. Получим:

$$\sum \mathbf{J}_i z_i \approx 0 \quad (6)$$

Согласно уравнению (4), соотношение (6) приводит к следующему:

$$\sum z_i \frac{\partial a_i^*}{\partial t} \approx 0 \quad (7)$$

откуда следует, что $\sum z_i a_i^* \approx \text{const}$ (константа, вообще говоря, своя для каждой точки ионообменника). В отсутствие коионов сумма зарядов противоионов при термодинамическом равновесии равна сумме фиксированных зарядов - емкости a_0 ионообменника. Следовательно, в последнем выражении $\text{const} = a_0$ - единая величина для однородного зерна ионообменника:

$$\sum z_i a_i^* \approx \sum z_i a_{0i} = a_0 \quad (8)$$

где a_{0i} - равновесная концентрация i -го иона в твердой фазе.

Уравнения (3), (4), (6) определяют локально-детерминированную модель (ЛДМ), о которой говорилось выше.

Соотношение (8) для локальных неравновесных величин можно вывести и из представлений статистической физики: время установления локального термодинамического равновесия характеризуется намного меньшими масштабами, чем время установления глобального равновесия в системе (последнее имеет порядок величины τ_i). Поэтому в рамках описания макроскопического процесса приближенные равенства (6-8) выполняются с высокой точностью. Однако именно неполная компенсация зарядов в кинетическом процессе, связанная с различием индивидуальных подвижностей сорбируемых и десорбируемых ионов и с отсутствием в фазе ионообменника коионов (или в реальных системах — с их незначительным присутствием), приводит к появлению в зерне ионообменника радиальных дипольных моментов, порождающих центрально-симметричное электрическое поле. Как видим, это поле имеет ту же природу, что и диффузионные потенциалы в стационарной (мембранной) системе [15]. Вывод о *макроскопическом характере поля* существенно меняет традиционные представления о связях между макроскопическими характеристиками нестационарной ионообменной системы.

Итак, макроскопическая модель кинетики ионного обмена включает в себя: представление о частице ионообменника в виде материальной точки, макроскопический принцип кинетики ионного обмена, закон диффузии ионов в электрическом поле (закон Нернста-Планка), законы материального и электрического баланса.

Вывод основных уравнений макроскопической модели

Определим среднюю (по зерну) концентрацию в твердой фазе как

$$a_i = V_0^{-1} \int_{V_0} a_i^* dV \quad (9)$$

Согласно теореме Гаусса-Остроградского из уравнения (4) найдем:

$$\frac{da_i}{dt} = -\frac{6}{d} (\mathbf{J}_{0i} \mathbf{n}) \quad (10)$$

где V_0 и d - объем и диаметр зерна ионообменника, \mathbf{n} - нормаль к поверхности зерна ионообменника; \mathbf{J}_{0i} - поток иона i через эту поверхность, равный согласно (3)

$$\mathbf{J}_{0i} = -D_i \left[\mathbf{grad} a_i^* + \frac{Fz_i a_i^*}{RT} \mathbf{grad} \phi \right]_0 \quad (11)$$

(индекс "0" обозначает значение параметров на поверхности зерна ионообменника).

Уравнение (10) связывает функцию $a_i(t)$ с пространственными производными, взятыми на границе зерна ионообменника. Макроскопический принцип эквивалентен в первом приближении замене градиентов локальных величин на границе зерна на линейные выражения от соответствующих макроскопических величин:

$$\left(\mathbf{grad} a_i^* + \frac{Fz_i a_i^*}{RT} \mathbf{grad} \phi \right)_0 = -\frac{2\alpha}{d} \left[a_{0i} - a_i + \frac{F\alpha_1}{RT} z_i a_i (\phi_0 - \phi) \right]; \alpha, \alpha_1 = \text{const} \quad (12)$$

Величины a_{0i} и ϕ_0 в представлении ЛДМ берутся для границы зерна, а в представлении ММ характеризуют ионообменное *равновесие* для всего зерна, что не приводит к противоречию, а лишь отражает граничные условия процесса. Отметим, что в общем случае концентрации ионов в растворе непостоянны, поэтому их функции a_{0i} зависят от времени. Эти зависимости определяются процессами на границе (относящимися к внешнедиффузионной кинетике) и изотермами. В ММ разность $\phi_0 - \phi$ удобно интерпретировать как разность потенциалов между бесконечным (и поэтому неизменным) внешним раствором и зерном ионита.

Следствием уравнения (12), а также условия ионного баланса (8), которое для ММ имеет вид:

$$\sum z_i a_i \approx \sum z_i a_{0i} = a_0, \quad (13)$$

является соотношение между текущей и равновесной ионными силами внутри ионообменника:

$$\frac{\sum z_i^2 a_i}{\sum z_i^2 a_{0i}} = -\frac{d \cdot (\mathbf{grad} \phi)_0}{2\alpha\alpha_1 (\phi_0 - \phi)} \quad (14)$$

Подстановка выражений (11), (12) в (10) приводит к уравнению кинетики:

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} D_i \left[a_{0i} - a_i \left(1 - \frac{F\alpha_1}{2RT} z_i (\phi_0 - \phi) \right) \right] \quad (15)$$

Величина $\alpha_1(\phi_0 - \phi)$ вычисляется при применении к уравнению (15) условия (13) в форме $\sum z_i \frac{da_i}{dt} \approx 0$:

$$\alpha_1(\phi_0 - \phi) = -\frac{2RT}{F} \frac{\sum D_j z_j (a_{0j} - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \quad (16)$$

Подставим (16) в (15):

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} D_i \left[a_{0i} - a_i \left(1 - z_i \frac{\sum D_j z_j (a_{0j} - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \right) \right] \quad (17)$$

Константа $\alpha = \pi^2/3$ определяется из сравнения асимптотик макроскопической и локально-детерминированной моделей при $t \rightarrow \infty$ для сферического зерна ионообменника.

Если в выражении (15) положить $(\phi_0 - \phi) = 0$, то получим известное в литературе приближение Глюкауфа [16, 17] (в отечественной литературе это приближение носит имя А.Н.Тихонова [3]). Принципиальным недостатком подхода Глюкауфа - Тихонова является использование в качестве D_i эффективных величин, отражающих электрический баланс в зерне ионообменника. Величины эффективных диффузионных коэффициентов зависят от времени, что, однако, никак в подходе Глюкауфа и в других аналогичных подходах не учитывается.

В ММ величины D_i являются *истинными* коэффициентами диффузии ионов — то есть постоянными величинами, а электрический потенциал зависит от времени согласно (16). Уравнение (16) при $\alpha_1 = 1$ аналогично известному уравнению Гендерсона для диффузионного потенциала в стационарном (мембранном) процессе [15, с.49] (для которого a_{0i} и a_i — активности вещества i на разных границах мембраны) и получается из последнего при малых значениях отношения $\frac{\sum D_i z_i^2 (a_{0i} - a_i)}{\sum D_i z_i^2 a_i}$. Указанное условие всегда выполняется в асимптотической

области $t \gg \tau_i$, характерной для ММ, и, согласно (16), соответствует малой разности потенциалов $|\phi_0 - \phi|$, то есть малому (на уровне единиц мВ и ниже) диффузионному потенциалу мембраны в стационарном процессе.

Итак, выведенное здесь уравнение ММ кинетики МИО представляет собой обыкновенное нелинейное дифференциальное уравнение, связывающее скорость изменения концентрации в твердой фазе с концентрациями, диффузионными коэффициентами и зарядами всех компонентов системы.

Ниже рассмотрено применение макроскопической модели для решения задач нестационарного многокомпонентного ионного обмена.

Типы кинетических задач

1. Наиболее простая постановка кинетической задачи многокомпонентной ионообменной системы приведена в работе [5]:

- заданы: $z_i, D_i, a_{0i}/a_0$ и $a_{i(t=0)}/a_0$ ($i=1, \dots, n$);
- требуется найти зависимости a_i/a_0 от $T = 4D_n t/d^2$.

Для $n=3$, $a_{03}(t=0) = a_0$; $D_1:D_2:D_3 = 5:0.2:1$; $z_1=z_2=z_3$; $a_{01}/a_0=0.6$ и $a_{02}/a_0=0.4$ авторами работы [5] при использовании ЛДМ получено решение этой задачи. Соответствующие кривые показаны на рис.1 пунктирными линиями. С использованием ММ, при интегрировании уравнения (17), нами получены кривые, показанные на рис.1 сплошными линиями [7,8]. Сравнение результатов расчетов по

двум моделям свидетельствует о достаточной корректности сделанных в ММ предположений.

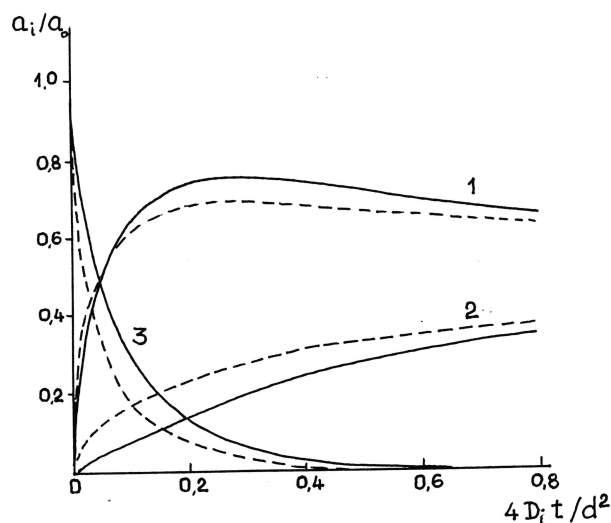


Рис. 1. Кинетические кривые наиболее подвижного сорбируемого иона (1), сорбируемого иона (2) и десорбируемого иона (3), рассчитанные для трехкомпонентной ионообменной системы. Локально-детерминированная модель - пунктирные линии [5]; макроскопическая модель - сплошные линии [7,8]; условия: $a_3(t=0) = a_0$; $D_1:D_2:D_3 = 5:0.2:1$; $z_1=z_2=z_3$; $a_{01}/a_0=0.6$; $a_{02}/a_0=0.4$

На кинетической кривой иона "1" отчетливо виден необычный эффект: максимум с координатами (0.26;0.7). При исследовании этого эффекта с помощью ММ сделаны следующие **выводы об условиях возникновения максимума на кинетических кривых [7,8]:**

- а) максимум возникает на кинетической кривой наиболее подвижного сорбируемого компонента;
- б) коэффициент диффузии десорбируемого компонента должен быть больше, чем коэффициент диффузии хотя бы одного из сорбируемых компонентов;
- в) эффект тем больше, чем больше различие в коэффициентах диффузии сорбируемых компонентов, а также, десорбируемого и медленного компонентов.

2. Более сложной является **кинетическая задача с неявно заданными кинетическими параметрами**, которую всегда требуется решать при работе с реальными ионообменными системами:

- заданы: полная обменная емкость монофункционального ионообменника, a_0 , диаметр зерен, d , порозность слоя набухшего ионообменника, ϵ , заряд функциональных групп (здесь равный единице) и константы обмена различных пар ионов на этих группах, K_{ij} , заряды ионов, z_i , их концентрации в растворе, c_i , их начальное содержание в ионообменнике, $a_i(t=0)$;

- требуется определить зависимости концентраций компонентов в твердой фазе $z_i a_i$, от времени t .

Для решения задач второго типа были поставлены эксперименты и разработана компьютерная программа на базе ММ.

Эксперимент

В качестве исследуемой системы были выбраны сильнокислотный катионообменник КУ-2х8 в Na-форме (исх.) и растворы смеси хлоридов калия и стронция в концентрациях 0.075-0.13 и 0.0024-0.089 М, соответственно. Среднеквадратичный диаметр зерна выбранной фракции катионообменника составлял 0.64 ± 0.13 мм. Полная обменная емкость катионообменника составляла 3.44 мэкв/г. Концентрации калия и стронция в исходных растворах и исследуемых пробах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Для получения временных зависимостей заполнения катионообменника ионами калия и стронция (так называемых, кинетических кривых) использовали методику, известную в литературе как метод "тонкого слоя" [1].

В таблице приведены данные, характеризующие условия экспериментов: равновесные заполнения и начальное состояние сорбента, состав жидкой фазы. Расчет внутридиффузионных коэффициентов проводили с использованием модели перескоков ионов с одной функциональной группы на другую по фазе внутреннего раствора, для которой достаточно знать коэффициент распределения, заряд и эквивалентную электропроводность иона [18].

Таблица. Параметры экспериментальных систем

№ опыта (рис.)	Ион	Концентрация в жидкой фазе, М	Равновесное содержание иона в ионите, мэкв/г
1 (рис. 2a)	K	0.13	0.703
	Sr	0.089	2.737
	Na	0	0
2 (рис. 2b)	K	0.075	1.542
	Sr	0.0024	1.898
	Na	0	0
3 (рис. 2c)	K	0.103	1.231
	Sr	0.01	2.209
	Na	0	0
4 (рис. 3)	Na	0.1	0.65
	Sr	0.005	2.4

Обсуждение результатов. Немонотонность кинетических кривых

Кинетические кривые для иона калия на рис.2 имеют максимум, что свидетельствует о том, что предсказанный теоретически эффект удалось обнаружить экспериментально. На поле тех же графиков нанесены расчетные кинетические кривые, которые с достаточной точностью соответствуют экспериментальным точкам.

В частном случае кинетики обмена двух ионов модель также дает правильный результат. (Условия эксперимента: ионит КУ-2х8 в Na-форме (исх.), емкостью 3.05 мг-экв/г, зернением 0.73 ± 0.16 мм.; раствор содержит 0.1 М NaCl и 0.005 М SrCl₂). Используя формально программу, написанную для трех компонентов, приравнивая свойства 1-го и 3-го ионов, получили кривые, согласующиеся с экспериментальными результатами (рис.3). В самом деле, экспериментальные точки для ионов натрия (кружки) хорошо ложатся на кривую, являющуюся суммой 1-й и 3-й кривых.

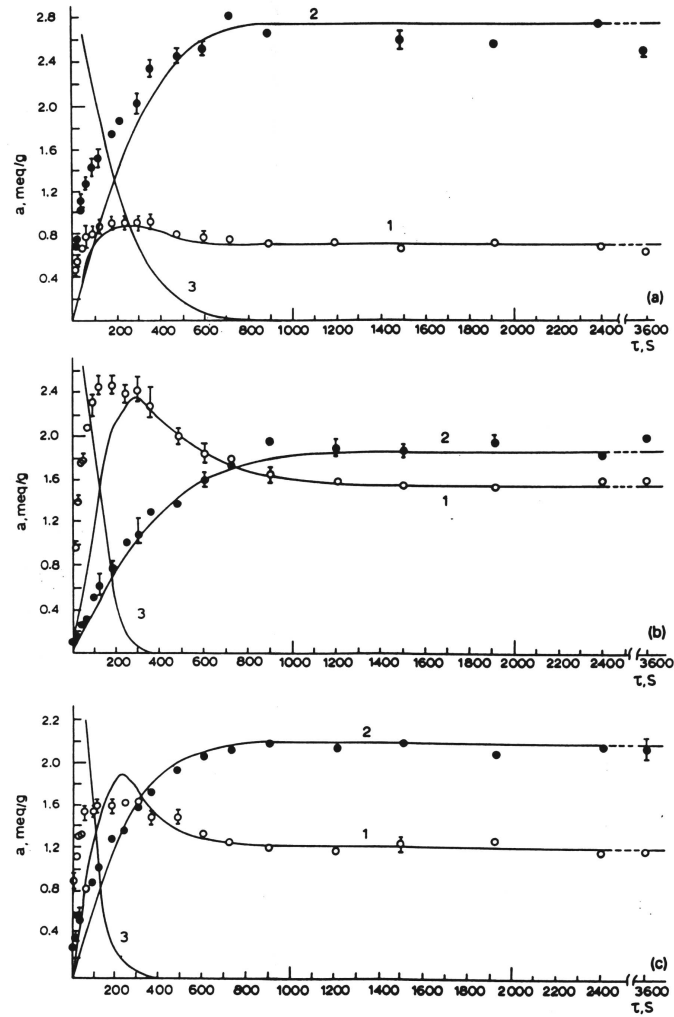


Рис. 2. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые ионов K^+ (1), Sr^{2+} (2) и Na^+ (3) в трехкомпонентной системе. а - опыт 1, б - опыт 2, с - опыт 3 (см. табл.)

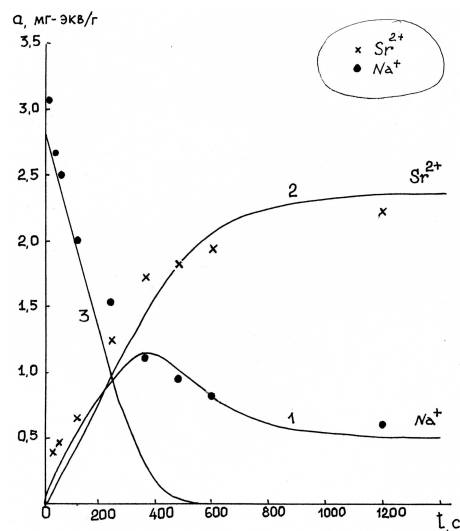


Рис. 3. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые Sr^{2+} (2) и Na^+ (1,3) в двухкомпонентной системе. Условия эксперимента – см. табл.: опыт 4.

Этот пример поясняет, почему в двухкомпонентных задачах, относящихся к сформулированным выше классам задач, появление кинетических максимумов невозможно.

Главным следствием ММ является выражение (16) для макроскопического поля как функции потенциала от времени. Такое представление об электрическом поле в кинетическом ионообменном процессе не вытекает непосредственно из ЛДМ и впервые предложено нами на основании выводов ММ. Справедливости ради, отметим, что японскими исследователями [6], рассмотревшими тернарный ионный обмен в зерне ионита с позиций ЛДМ, причина немонотонности кинетической кривой была объяснена как действие радиального электрического поля. Однако для ЛДМ эта интерпретация носит искусственный характер, так как уравнения модели не содержат интегральных переменных.

Возникающее в процессе многокомпонентного ионного обмена макроскопическое поле может быть измерено. На этом основана идея метода анализа смесей электролитов, использующего ионообменную мембрану для разделения ионов по их подвижности внутри нее и создание для выделенного компонента тернарной ионообменной системы для фиксации возникающего в ней электрического поля [19]. Возможности создания этого метода посвящено несколько публикаций [20,21].

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Пер. с англ. Под ред. С.М. Черноброва. М., Изд-во иностр. литер. 1960. 490 с.
2. Dranoff J.S., Lapidus L. Ion exchange in ternary systems // *Ind. and Eng. Chem.*, 1961. Vol. 53, №1. P. 71-76.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия. 1970. 336с.
4. Bajpai R.K., Gupta A.K., Rao M.G. Single particle studies of binary and ternary cation exchange kinetics // *AIChE J.* 1974. Vol. 20, N.5. P. 989-995.
5. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reaction // *React. Polym.* 1987. Vol. 5, N.3. P.2 37-253.
6. Yoshida H., Kataoka T. Intraparticle Ion-exchange Mass Transfer in Ternary Systems: Theoretical Analysis of Concentration Profiles// *Chem. Engin. J.* 1988. Vol. 39. P. 55-62.
7. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем // *Докл. акад. наук.* 1995. Т. 342, №1. С.53-57.
8. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G. Macroscopic model for multispecies ion-exchange kinetics // *React. Funct. Polym.* 1995. Vol. 28. P.13-20.
9. Долгоносов А.М. Электрические эффекты многокомпонентной ионообменной кинетики // *Докл. акад. наук.* 1996. Т. 346, №1. С.56-59.
10. Долгоносов А.М., Авгуль Т.В. Изучение электрических полей, возникающих в процессе многокомпонентного ионного обмена / Сб.: Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж. 1997. Вып. 22. С.4-11.
11. Dolgonosov A.M. Electric effects in multicomponent ion-exchange kinetics // *React. Funct. Polym.* 1997. Vol. 34. P. 47-51.

12. Kalinitchev A.I. New kinetic model of multicomponent mass transfer and concentration waves in bifunctional matrix of nanocomposites // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, Вып.6. С. 760-774.
13. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г и др. Макроскопическая модель кинетики многокомпонентного ионного обмена: принципы и применение / Сб.: Теория и практика сорбционных процессов, Воронеж. 1997. Вып. 22. С. 26-35.
14. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика / Пер. с англ. под ред. Д.Н.Зубарева, Ю.Л. Климонтвича. М., Мир. 1978. Т.2. С.42-46.
15. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / Пер. с англ. под ред. О.М. Петрухина. М., Мир. 1985. 280 с.
16. Glueckauf E. Theory of chromatography. IX. Theoretical plate concept in column separations // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 34-44.
17. Glueckauf E. Theory of chromatography. X. Formulas for diffusion into spheres and their application to chromatography // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P.1540-1551.
18. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М., Наука.1993. 222 с.
19. Патент РФ, RU №2150107/ Долгоносов А.М. Способ твердофазного разделения и определения ионов и электрохимическая ячейка для его осуществления / Заяв. № 99105100/28 от 16.03.1999, Оpubл. 27.05.2000, Бюл.№15.
20. Долгоносов А.М. Принцип твердофазного разделения и определения ионов. Новые экспериментальные исследования // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2, Вып. 4. С. 411-421.
21. Долгоносов А.М. Метод анализа растворов, основанный на принципе твердофазного разделения и определения ионов // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С.886-893.

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

Хамизов Руслан Хажсетович – д.х.н., зав.лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Крачак Анна Наумовна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Прудковский Андрей Гаральдович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Колотилина Надежда Константиновна, научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, amdolgo@mail.ru

Khamizov Ruslan Kh. – Dr.Sci.(Chem.), Chief of the Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

Krachak Anna N. – Ph.D.(Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

Prudkovskiy Andrei G. – Ph.D. (Phys.-Math.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

Kolotilina Nadezhda K. – Scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow