



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12576

Влияние температуры на обмен ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и возможности его использования в разделительных процессах

Ольга Тихоновна Гавлина, Екатерина Анатольевна Карпюк,

Владимир Александрович Иванов[✉], Сергей Игоревич Каргов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

minilana@mail.ru[✉]

Аннотация. Показана высокая селективность полиметакрилового катионита к иону цинка из концентрированных растворов хлорида и нитрата натрия, а также значительное увеличение селективности при повышении температуры. Селективность в хлоридной системе оказалась ниже, чем в нитратной системе, из-за образования хлоридных анионных комплексов цинка в растворе. При проведении очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей цинка на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах можно увеличить объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой. Однако этот положительный эффект проявляется в случае нитратной системы и очень малозначим в хлоридной системе из-за образования анионных хлоридных комплексов цинка в растворе. Оказалось, что применение техники двухтемпературного безреагентного разделения в случае систем с солями цинка не удается. Обнаружено, что после того как ионит в колонне приходит в равновесие с исходным раствором смеси солей натрия и цинка при повышенной температуре, при последующем понижении температуры и селективности ионита к цинку при пропускании того самого исходного раствора эффективного и полного вытеснения избыточно сорбированного цинка не наблюдается. Таким образом, в случае смешанного раствора солей натрия и цинка образуются два различающихся стационарных состояния полиметакрилового катионита. Причиной этого является очень высокая селективность ионита к иону цинка, в результате чего в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

Ключевые слова: полиметакриловый катионит, равновесие ионного обмена, обмен ионов цинка и натрия, ионообменное разделение.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Для цитирования: Гавлина О.Т., Карпюк Е.А., Иванов В.А., Каргов С.И. Влияние температуры на обмен ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и возможности его использования в разделительных процессах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 965-974. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12576>

Original article

Influence of temperature on the exchange of zinc and sodium ions on polymethacrylic cation exchange resin and the possibility of its use in separation processes

Olga T. Gavlina, Ekaterina A. Karpyuk, Vladimir A. Ivanov[✉], Sergey I. Kargov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru[✉]



Abstract. The high selectivity of polymethacrylic cation exchanger to zinc ion from concentrated solutions of sodium chloride and sodium nitrate, as well as a significant increase in selectivity with increasing temperature, has been shown. The selectivity in the chloride system turned out to be lower than in the nitrate system due to the formation of chloride anionic zinc complexes in solution. When purifying concentrated solutions of alkali metal salts from impurities of zinc salts using polymethacrylic cation exchangers in the form of the same alkali metal ion at high temperatures, it is possible to increase the volumes of purified solutions compared to traditional conditions at room temperature. However, this positive effect manifests itself in the case of a nitrate system and is very insignificant in a chloride system due to the formation of anionic zinc chloride complexes in solution. It turned out that the use of two-temperature reagent-free separation techniques in the case of systems with zinc salts is not possible. It was found that after the ion exchanger in the column comes into equilibrium with the initial solution of a mixture of sodium and zinc salts at an elevated temperature, with a subsequent decrease in temperature and the selectivity of the ion exchanger to zinc when passing that same initial solution, effective and complete displacement of excess sorbed zinc is not observed. Thus, in the case of a mixed solution of sodium and zinc salts, two different stationary states of polymethacrylic cation exchanger are formed. The reason for this is the very high selectivity of the ion exchanger to zinc ion, as a result of which in a solution containing zinc chloride, the polymethacrylic ion exchanger becomes an inelastic rigid material.

Keywords: polymethacrylic cation exchanger, ion exchange equilibrium, exchange of zinc and sodium ions, ion exchange separation.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task (topic No. 121031300090-2).

For citation: Gavlina O.T., Karpyuk E.A., Ivanov V.A., Kargov S.I. Influence of temperature on the exchange of zinc and sodium ions on polymethacrylic cationite and the possibility of its use in separation processes.

Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. 2024. 24(6): 965-974. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24.12576>

Введение

Авторы данной работы имеют ряд публикаций, посвященных влиянию температуры на свойства ионообменников и роли температуры в процессах разделения и очистки веществ на них, в том числе обзорные [1-4]. Хотя обычно ионообменные процессы проводят при «комнатных» температурах, сохраняется интерес специалистов в области ионного обмена к этому вопросу. В ряде случаев возникает необходимость эксплуатации ионита при высокой температуре. Так обстоит дело, например, в системах управления водно-химическим режимом первого контура АЭС. Также в теплоэнергетике ионообменные смолы применяют для глубокой доочистки конденсата водяных паров, температура которого зависит от используемой системы охлаждения (обычно не превышает 323 К, но может изменяться в пределах до 358 К) [5, 6]. Наконец, возникает вопрос, можно ли с помощью температурного фактора устранить или хотя бы ослабить недостатки традиционных ионообменных процессов разделения и очистки веществ, связанные

в основном с использованием вспомогательных реагентов и образованием трудно перерабатываемых отходов в виде смешанных растворов электролитов. Есть три аспекта влияния температуры: (1) на стабильность ионообменных смол, (2) на кинетику и динамику ионного обмена и (3) на равновесные свойства, которые в той или иной степени были рассмотрены в обзорной работе [4].

Влияние температуры на равновесие ионного обмена исследовалось еще с конца 1940-х годов, в основном на сильнокислотных и сильноосновных ионообменниках полистирольного типа [7-15]. Но наше внимание привлекают иониты полиметакрилового типа, для которых еще в конце 1980-х годов было обнаружено сильное влияние температуры на равновесие обмена ионов элементов второй группы на ионы щелочных металлов из растворов с высокими концентрациями [16-19]. Эти результаты интересны тем, что значительное повышение селективности к двухзарядным ионам с температурой оказалось при обмене простых ионов, таких как Ca^{2+} - Na^+ , содержащихся во всех природных гидроминеральных



объектах, в достаточно концентрированных растворах на широко используемых промышленных ионообменниках. Поскольку такие катиониты проявляют высокую селективность к двухзарядным ионам, то значительное изменение ионного состава ионита с температурой имеет место в случае смешанных растворов солей щелочных металлов и солей двухзарядных ионов, в которых последние являются микрокомпонентами.

Была проанализирована роль температуры в некоторых процессах ионообменного разделения и очистки веществ (здесь ограничимся упоминанием обзорной работы [4]).

1. Было показано, что проведение очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей двухвалентных металлов на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах позволяет на десятки процентов увеличивать объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой вследствие возрастания селективности к двухвалентным металлам с температурой. Большое значение в процессах такого рода играет обнаруженное линейное возрастание энталпии ионного обмена разнозарядных ионов с температурой [20].

2. Температурные зависимости ионообменной селективности ионообменных позволяют проводить процессы разделения и очистки веществ без вспомогательных реагентов. Наиболее простой вариант процесса состоит в непрерывном пропускании одного и того же исходного раствора разделяемой смеси двух солей через слой катионита в колонне, содержащего те же разделяемые ионы, что и исходный раствор. В определенные моменты времени пропускаемый раствор и ионит в колонне в начале нагревают, а затем охлаждают. В «горячей» стадии концентрация двухзарядных ионов в филь-

трате оказывается значительно сниженной, а в «холодной» стадии – наоборот повышенной.

Рассматривая возможности использования влияния температуры на равновесие ионного обмена в ионообменных процессах, в опубликованных ранее работах до сих пор не касались возможных ограничений и сложностей, так как в исследованных системах они не проявлялись или имели малое значение. В настоящей работе представлены данные по влиянию температуры на равновесие обмена ионов цинка и натрия на полиметакриловом катионите и рассмотрены возможности его использования в разделительных процессах, в которых и проявились подобные осложнения.

Экспериментальная часть

Исследовали гелевый карбоксильный полиметакриловый катионит КБ-4П2 с 2.5% дивинилбензола в качестве сшивющего агента. При изучении равновесия ионного обмена некоторую порцию катионита в Na⁺ форме при заданной температуре приводили в равновесие со смешанным раствором динамическим методом. Для этого через две колонки при заданной температуре (293 К или 363 К) пропускали большой избыток (по сравнению с обменной емкостью) смешанного ~2.5 н раствора солей натрия и цинка (NaNO_3 - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в одном случае и NaCl - ZnCl_2 во втором случае) с небольшой скоростью, пока не убеждались, что составы входящего и выходящего растворов не отличаются. После этого определяли состав равновесного ионита. Для этого с помощью водоструйного насоса удаляли межзеренный раствор, через колонки пропускали 0.5 н раствор HCl и в фильтрате определяли содержание ионов Zn^{2+} и Na^+ .

По результатам анализа рассчитывали эквивалентные доли ионов Zn^{2+} и Na^+ в ионите и далее коэффициент равновесия и коэффициент селективности, соответственно [21-23]

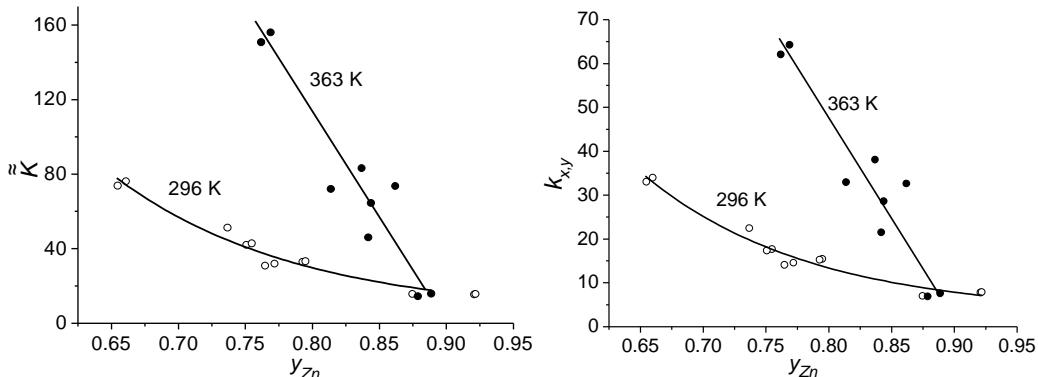


Рис. 1. Зависимости коэффициента равновесия и коэффициента селективности на катионите КБ-4П2 из раствора $\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ от эквивалентной доли цинка в ионите.
Fig. 1. Dependences of the equilibrium coefficient and the selectivity coefficient on KB-4P2 cation exchanger from a solution of $\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ of the equivalent proportion of zinc in ion-exchanger.

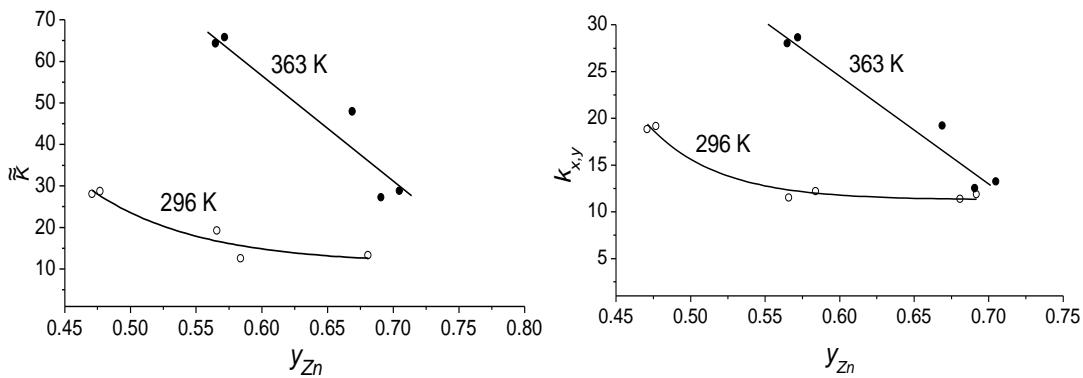


Рис. 2. Зависимости коэффициента равновесия и коэффициента селективности на катионите КБ-4П2 из раствора $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ от эквивалентной доли цинка в ионите.
Fig. 2. Dependences of the equilibrium coefficient and the selectivity coefficient on KB-4P2 cation exchanger from a $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ solution on the equivalent proportion of zinc in the ion-exchanger.

$$\tilde{K} = \frac{y_{Zn}^{1/2}}{y_{Na}} \cdot \frac{c_{Na}}{c_{Zn}^{1/2}}, \quad (1)$$

$$k_{x,y} = \frac{y_{Zn}^{1/2}}{y_{Na}} \cdot \frac{x_{Na}}{x_{Zn}^{1/2}}, \quad (2)$$

где c_i – молярные концентрации обменивающихся ионов в растворе, x_i и y_i – их эквивалентные доли в растворе и ионообменнике соответственно. На рис. 1 и 2 представлены зависимости этих величин от эквивалентной доли иона цинка в ионите.

Динамические двухтемпературные опыты проводили следующим образом. Ионит в Na^+ -форме приводили в равновесие со смешанным ~ 2.5 н раствором солей натрия и цинка ($\text{NaNO}_3 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в одном случае и $\text{NaCl} - \text{ZnCl}_2$ во втором случае), пропуская его избыток при температуре 293 К. Далее колонну

термостатировали при температуре 363 К и через слой ионита сверху вниз пропускали с определенной скоростью тот же исходный раствор. Фильтрат собирали фракциями и анализировали на содержание ионов Zn^{2+} . После того, как состав фильтрата становился равным составу исходного раствора, колонну термостатировали при 293 К и пропускали тот же исходный раствор. Экспериментальные выходные кривые показаны на рис. 3 и 4.

Поскольку для иона цинка хорошо известна возможность образования анионных комплексов, то специально анализировали их присутствие в исследуемых растворах с помощью сильноосновного анионообменника. Через колонку с анионитом AB-17x8 в Cl^- форме при комнат-

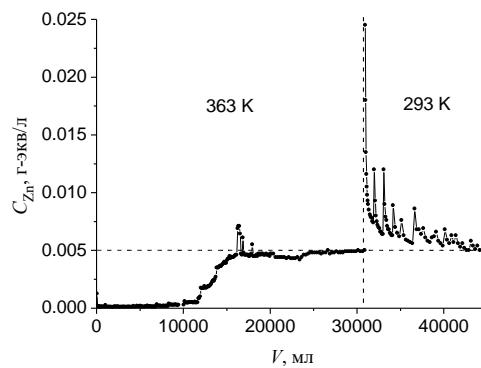


Рис. 3. Выходная кривая в двухтемпературном динамическом эксперименте с пропусканием раствора 2.5 н NaNO₃ – 0.005 н Zn(NO₃)₂ через колонну с катионитом КБ-4П2. Высота слоя ионита 85 см, диаметр 2 см. Обменная емкость 418 мг-экв. Скорость раствора 2 см³/мин.

Fig. 3. The output curve in a two-temperature dynamic experiment with passing a solution of 2.5 n NaNO₃ – 0.005 n Zn(NO₃)₂ through a column with KB-4P2 cation exchanger. The height of the ion-exchanger layer is 85 cm, the diameter is 2 cm. The exchange capacity is 418 mg-eq. The solution rate is 2 cm³/min.

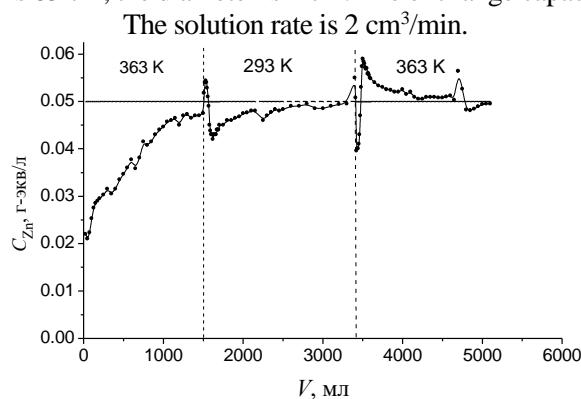


Рис. 4. Выходная кривая в двухтемпературном динамическом эксперименте с пропусканием раствора 2.5 н NaCl – 0.05 н ZnCl₂ через колонну с катионитом КБ-4П2. Высота слоя ионита 108 см, диаметр 2 см. Обменная емкость 418 мг-экв. Скорость раствора 2.7 см³/мин.

Fig. 4. The output curve in a two-temperature dynamic experiment with passing a solution of 2.5 n NaCl – 0.05 n ZnCl₂ through a column with KB-4P2 cationite. The height of the ionite layer is 108 cm, the diameter is 2 cm. The exchange capacity is 418 mg-eq. The solution rate is 2.7 cm³/min.

ной температуре пропускали исследуемый раствор, содержащий 2.5 н NaCl и 0.1 н ZnCl₂ в одном случае и 2.5 н NaNO₃ и 0.1 н Zn(NO₃)₂ в другом случае, до установления равновесия. После этого колонку промывали водой. В полученном элюате определяли содержания ионов натрия, цинка, хлора и сравнивали с обменной емкостью анионита. Эти данные позволили судить о том, в каких формах находится цинк в растворах.

Содержание ионов натрия определяли методом пламенной-фотометрии, цинка – комплексонометрическим титрованием и хлора – меркуриметрическим методом.

Обсуждение результатов

Представленные на рис. 1 и 2 зависимости демонстрируют значительное влияние температуры и соотношения солей в системе на изотермы равновесия. Как и в изучавшихся ранее системах, включающих соли однозарядных и двухзарядных катионов, при увеличении температуры селективность полиметакрилового катионита к ионам цинка увеличивается практически во всей области состава ионита. Однако при очень большом заполнении емкости ионита ионом цинка наблюдается не только уменьшение коэффициентов равновесия, но также значительно



снижается или совсем исчезает влияние температуры.

Обращает на себя внимание то, что характеристики ионного обмена из хлоридных и нитратных систем значительно различаются. В случае хлоридной системы значения коэффициента равновесия и коэффициента селективности в основном оказались ниже величин для нитратной системы. Очевидно, это связано с возможным образованием в хлоридной системе анионных комплексов цинка, таких как $[ZnCl_3]^-$ и $[ZnCl_4]^{2-}$. Обычно образование таких комплексов обнаруживают в солянокислых растворах [24] и используют для отделения цинка на анионообменнике от других металлов, не образующих анионные комплексы [25, 26]. Однако и в нейтральном растворе, содержащем хлорид натрия с высокой концентрацией, также допускается образование таких комплексов. Это было доказано экспериментально по методике, изложенной выше. Оказалось, что при промывании водой порции анионита АВ-17х8 с обменной емкостью 32 мг-экв, приведенной в равновесие с раствором состава 2.5 н $NaCl$ – 0.1 н $ZnCl_2$, в фильтрате оказалось 6 мг-экв Na^+ , 38 мг-экв Cl^- и 28.5 мг-экв Zn^{2+} . При этом еще 32 мг-экв Cl^- после промывания водой остались связанными с анионообменными группами. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. Присутствие ионов натрия в фильтрате обусловлено необменной сорбцией 6 мг-экв $NaCl$ на анионите. Столь большое содержание ионов цинка в фильтрате и отношение этого количества к суммарному количеству хлорид-ионов в фильтрате и оставшихся связанными с анионообменными группами может быть обусловлено только образованием анионных комплексов (преимущественно $ZnCl_4]^{2-}$) в смешанном растворе 2.5 н $NaCl$ – 0.1 н $ZnCl_2$, их сорбцией анионитом и последующем разрушением при промывании водой.

Проведение аналогичного опыта на анионите с раствором, содержащим 2.5 н

$NaNO_3$ и 0.1 н $Zn(NO_3)_2$, показало отсутствие сорбции цинка анионитом, а, следовательно, и отсутствие анионных комплексов цинка в растворе.

В целом, можно говорить об очень высокой селективности полиметакрилового кationита к иону цинка в нитратной системе и об очень значительном увеличении селективности с температурой в достаточно широкой области составов ионита. В то же время в хлоридной системе селективность сорбции цинка полиметакриловым кationитом ниже из-за конкуренции за его связывание между ионитом и хлорид-ионами в растворе.

На основании данных рис. 1 и 2 можно было бы допустить, что в данной системе можно использовать разные варианты техники безреагентной двухтемпературной очистки раствора хлорида натрия от примеси ионов цинка. Однако эксперименты, результаты которых представлены на рис. 3 и 4, показали, что в данной системе имеют место ограничения и сложности, препятствующие такому процессу.

Видно, что, когда через ионит, при температуре 293 К приведенный в начале в равновесие с раствором, содержащим 2.5 н $NaNO_3$ и 0.005 н $Zn(NO_3)_2$ в одном случае и 2.5 н $NaCl$ и 0.05 н $ZnCl_2$ во втором случае, пропускается тот же самый раствор, но уже при повышенной температуре 363 К, в некотором объеме фильтрата обнаруживается снижение концентрации ионов цинка. В нитратной системе в большом объеме концентрация цинка оказывается сниженной в 50 раз (в аналогичном эксперименте с $CaCl_2$ наблюдалось снижение концентрации лишь в 7 раз [27]). При этом ионит дополнительно сорбировал 69 мг-экв ионов цинка, т.е. повышение температуры позволило на 20% увеличить сорбцию цинка ионитом по сравнению с комнатной температурой.

Однако после того как ионит в нитратной системе пришел в равновесие с исходным раствором при температуре



363 К, при последующем понижении температуры и пропускании того самого исходного раствора количество вытесненного цинка (22 мг-экв) оказывается значительно меньше того количества, которое сорбировалось в «горячей» стадии.

Можно говорить, что в этом эксперименте (рис. 3) проявилось образование двух разных стационарных состояний ионита при контакте с одним и тем же смешанным раствором при температуре 293 К. Одно стационарное и равновесное состояние образовалось на предварительном этапе, когда при температуре 293 К через ионит в Na-форме пропускался исходный смешанный раствор. Второе стационарное состояние образовалось, когда через ионит с дополнительно сорбированным при высокой температуре цинком далее при температуре 293 К пропустили тот же исходный раствор. Эти два состояния различаются содержаниями цинка: во втором из них содержание цинка больше, чем в первом.

Возможность образования разных стационарных состояний в ионном обмене ранее не обсуждалась в литературе. Отметим только, что в нашей работе [28] было обнаружено, что разные стационарные степени набухания (размеры гранулы) устанавливаются при помещении в водный раствор NiCl_2 сферической гранулы полиметакрилового катионита в Na-форме в исходном сухом состоянии и затем той же гранулы в Na-форме, но уже предварительно набухшей в воде. Кроме того, еще раньше в работе [29] было обнаружено, что влагосодержание сколлапсированного термочувствительного слабошитого поли-N-изопропилакриламидного геля может зависеть от размера частицы, что объяснялось образованием поверхности жесткой «корки», которая не позволяла полностью сжиматься полимерной сетки внутри частицы. То, что воздействие поверхностного давления на частицы полимерного геля может изменять влагосодержание, было показано в прямом эксперименте [30].

Причину образования разных стационарных состояний при ионном обмене на полиметакриловом катионите объясняют результаты нашей работы [31]. В ней были изучены упруго-пластические свойства зерен ионитов. Было показано, что в растворе хлорида натрия зерно полиметакрилового катионита в Na-форме проявляет упругие свойства – зерно восстанавливает свой размер после вертикального нагружения и последующей разгрузке. То же самое имеет место и в случае Ca-формы ионита в разбавленном растворе хлорида кальция. Иное поведение в растворах хлорида никеля: ионит сжимается, становится неупругим жестким материалом, для которого даже при повышенных механических нагрузках величина упругих деформаций сжатия очень невелика и проявляется его пластичность, т.к. после снятия нагрузки зерно не восстанавливает свой размер. Таким образом, и причиной описанных выше результатов является то, что в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

Тот же вывод об образовании разных стационарных состояний можно сделать и на основании данных эксперимента со смешанным хлоридным раствором 2.5 н NaCl и 0.05 н ZnCl_2 (рис. 4). Когда через ионит, при температуре 293 К приведенный в начале в равновесие с раствором, содержащим 2.5 н NaCl и 0.05 н ZnCl_2 , был пропущен тот же самый раствор, но уже при повышенной температуре 363 К, в некотором объеме фильтрата обнаруживается снижение концентрации ионов цинка (дополнительно сорбировалось 16 мг-экв ионов цинка). Но последующее понижение температуры не привело к вытеснению в раствор «избыточно» сорбованного в «горячей» стадии цинка. В данном случае к уже отмеченному свойству полиметакрилового катионита, возможно, добавляется влияние температуры на устойчивость хлоридных комплексов.



Заключение

Таким образом, результаты данной работы показали высокую селективность полиметакрилового катионита к иону цинка из концентрированных растворов хлорида и нитрата натрия, а также увеличение селективности при повышении температуры. Оказалось также, что селективность в нитратной системе выше, чем в хлоридной системе из-за образования хлоридных анионных комплексов цинка в концентрированном растворе хлорида натрия.

Очевидно, что проведение очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей цинка на полиметакриловых катионитах в форме того же иона щелочного металла при высоких температурах позволяет увеличивать объемы очищаемых растворов по сравнению с традиционными условиями с комнатной температурой. Однако этот положительный эффект проявляется в случае нитратной системы и очень малозначим в хлоридной системе из-за образования анионных хлоридных комплексов цинка в растворе.

Список литературы/References

1. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996; 208(1): 23-45. <https://doi.org/10.1007/BF02039748>
2. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual temperature methods of separation and concentration of elements in ion exchange columns. In: Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances, Vol. 20, Ed.: A.K. SenGupta. Taylor & Francis Group, CRC Press. 2010: 171-232.
3. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. Dual-temperature ion exchange: A review. *React. Func. Polym.* 2010; 70(8): 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.002>
4. Ivanov V. A., Khamizov R. K. Role of temperature in ion-exchange processes of separation and purification. In: Ion-exchange chromatography and related techniquesю (Eds: P. Nesterenko, C. Poole, Y. Sun) Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2024: 591-614.
5. Van der Poll E.F., Sadie O. High AVT regime at Matimba power station impact on air cooled condensers and condensate polishing plant. Proc. ESCOM Power Plant Chemistry Symposium. Midrand, South Africa. 1994.
6. Ivanov V.A., Khamizov R.Kh. Ionnyi obmen. Kn.: Vysokochistye veshchestva (Red.: Churbanov M.F., Karlov Yu.A., Zlomanov V.P., Fyodorov V.A.). M., Nauchnyi mir. 2018: 105-139. (In Russ.).

В то же время применение техники двухтемпературного безреагентного разделения в случае систем с солями цинка не удается. После того как ионит в колонне приходит в равновесие с исходным раствором смеси солей натрия и цинка при повышенной температуре, при последующем понижении температуры и селективности ионита к цинку при пропускании того самого исходного раствора эффективного и полного вытеснения избыточно сорбированного цинка не наблюдается. Таким образом, в случае смешанного раствора солей натрия и цинка образуются два различающихся стационарных состояния полиметакрилового катионита. Причиной этого является очень высокая селективность ионита к иону цинка, в результате чего в растворе, содержащем хлорид цинка, полиметакриловый ионит становится неупругим жестким материалом.

Конфликт интересов

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



7. Gregor H.P., Bregman J.I. Studies on ion exchange resins. IV. Selectivity coefficients of various cation exchangers towards univalent cations. *J. Colloid Sci.* 1951; 6(4): 323-347. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90003-7)
8. Myers G.E., Boyd G.E. A thermodynamic calculation of cation exchange selectivities. *J. Phys. Chem.* 1956; 60(5): 521-529. <https://doi.org/10.1021/j150539a003>
9. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The sodium-hydrogen and cupric-hydrogen exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957; 61(12): 1614-1617. <https://doi.org/10.1021/j150558a009>
10. Matorina A.A., Popov A.N. Vliyanie temperatury na sostoyanie ionoobmennogo ravnovesiya. II Temperaturnye izmeneniya ionoobmennoi adsorbii na sulfosmolakh. // *Zhurn. Fiz. Khim.* 1958; 32(12): 2772-2779. (In Russ.).
11. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion exchange equilibria. II. The ammonium-hydrogen and thallous-hydrogen exchanges. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(9): 1417-1420. <https://doi.org/10.1021/j150579a019>
12. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. III. Exchanges involving some divalent ions. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(9): 1420-1423. <https://doi.org/10.1021/j150579a020>
13. Kraus K.A., Raridon R.J. Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200°. *J. Phys. Chem.* 1959.; 63(11): 1901-1907. <https://doi.org/10.1021/j150581a026>
14. Kraus K.A., Raridon R.J., Holcomb D.L. Anion exchange studies: a column method for measurement of ion exchange equilibria at high temperature. Temperature coefficient of the Br⁻-Cl⁻ exchange reaction. *Chromatogr.* 1960; 3(1): 178-179. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96974-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96974-2)
15. Bonner O.D., Dickel G., Brümmer H. The temperature and counter-ion dependency of cation exchange equilibria. *Z. Phys. Chem.* 1960; 259(1-2): 81-89. https://doi.org/10.1524/zpch.1960.25.1_2.081
16. Timofeevskaya V.D., Ivanov V.A., Gorshkov V.I. Influence of temperature on the equilibrium of Na⁺ - Me²⁺ (Me = Ca, Sr, Mg) exchange on KB-4 carboxyl cationite. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1988; 62(9): 2531-2534. (In Russ.).
17. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Eliseeva T.V. Vliyanie temperatury na ravnovesie obmena ionov Ca²⁺-Na⁺ na karboksilnykh ionitakh. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1991; 65(9): 2455-2460. (In Russ.)
18. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. Influence of temperature on ion-exchange equilibrium accompanied by complex formation in resins. *React. Func. Polymers.* 1998; 38(2-3): 205-218. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00162-4)
19. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V., Gorshkov V.I. Eksperimental`noe issledovanie vliyaniya temperatury na ravnovesie obmena raznozaryadnyx ionov na nerastvorimyj polie`lektrolitax. *Zhurn. fiz. ximii.* 2000; 74(4): 734-738. (In Russ.)
20. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I. Superheated solutions in dual-temperature ion exchange separations. *React. Func. Polym.* 2018; 122(1): 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.009>
21. Harjula R., Lehto J. The international workshop on uniform and reliable nomenclature, formulations and experimentation for ion exchange, Helsinki, Finland, May 30-June 1, 1994. *React. Func. Polym.* 1995; 27(2): 147-153. [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)00039-I](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)00039-I)
22. Harjula R., Lehto J. Memorandum mezhdunarodnogo simpoziuma po unifikacii nomenklatury, formulirovok i eksperimentalnykh metodov pri izuchenii



processov ionnogo obmena. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1996; 70(9): 1723-1725. (In Russ.)

23. Ivanov V.A., Karpyuk E.A. Nekotorye aspekty termodinamiki ionnogo obmena. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2015; 15(1): 19-34. (In Russ.)

24. Kraus K.A., Moore G.E. Anion Exchange Studies. VI. The Divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; 75(6): 1460-1462. <https://doi.org/10.1021/ja01102a054>

25. Rimann V., Uolton G. Ionoobmennaya khromatografiya v analiticheskoi khimii. M., Mir, 1973: 359-360. (In Russ.)

26. Skorokhodov V.I., Radionov B.K., Goryaeva Yu.O. Sorbsiya kompleksnykh ionov tsinka ionitami iz khloridnykh rastvorov. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2004; 77(9): 1456-1461. (In Russ.)

27. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. Ion-exchange separation of alkali and alkaline earth ions in concentrated solutions based on temperature changes. *React. Func. Polym.* 1992; 17(1): 101-107. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(92\)90575-M](https://doi.org/10.1016/0923-1137(92)90575-M)

28. Karpyuk E.A., Titova O.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kargov S.I., Ivanov V.A. Complex formation of divalent cations with carboxylic acid resins as a factor determining different stationary states of their swelling. *Solv. Ext. Ion Exch.* 2016; 34(4): 362-374. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1155898>

29. Park C.-H., Orozco-Avila I. Concentrating cellulases using a temperature-sensitive hydrogels: Effect of gel particle size and geometry. *Biotechnol. Prog.* 1993; 9(6): 640-646. <https://doi.org/10.1021/bp00024a011>

30. Vervoort S., Patlazhan S., Weyts J., Budtova T. Solvent release from highly swollen gels under compression. *Polymer.* 2005; 46(1): 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.046>

31. Karpyuk E.A., Pastukhov A.V., Gavlina O.T., Kargov S.I., Ivanov V.A. Uprugo-plasticheskie svoistva ionoobmennikov na osnove sshitykh polielektrolitov. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2024; 24(2): 170-179. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12123> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

О.Т. Гавлина – к.х.н., старший научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Е.А. Карпюк – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

С.И. Каргов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

О.Т. Гавлина – Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ogavlina@mail.ru

Е.А. Карпюк – Doctor of Chemistry, Docent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 89261204843, kat_il@mail.ru

В.А. Иванов – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ivanov@phys.chem.msu.ru

С.И. Каргов – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, skargov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17.06.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 26.08.2024; accepted for publication 04.09.2024.