



УДК 541.183.123.2

Модель неравновесной термодинамики конкурирующего диффузионного транспорта в ионообменниках при сверхэквивалентной сорбции

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» Воронеж

Поступила в редакцию 30.11.2015 г.

Методом термодинамики необратимых процессов обосновано, что в условиях частичной диссоциации ионообменника (ионита) и сверхэквивалентного поглощения противоионов вместе с коионами из внешнего раствора электролита, транспорт ионов внутри ионообменника, в отличие от эквивалентного обмена, осуществляется, как минимум, по трем параллельно действующим механизмам. Показано, что в брутто-ионном приближении, феноменологическое описание внутридиффузионных потоков противоионов может быть сведено к макродиффузионному закону Фика с индивидуальными коэффициентами «координируемой» с внедренными коионами взаимодиффузии. Найдены выражения их текущей локальной зависимости от подвижности противоионов по каждому из механизмов переноса, концентрации и подвижности поглощенных коионов, брутто-ионного состава и диссоциации функциональных групп ионита в элементарном (наноразмерном) объеме его фазы.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, феноменология, равновесие, частично диссоциирующий ионообменник, сверхэквивалентная сорбция, коэффициент взаимодиффузии, конкурирующий внутридиффузионный транспорт, индивидуальные константы устойчивости ионных пар.

Model of non-equilibrium thermodynamics of competitive diffusive transport in ion exchangers under conditions of excess-equivalent sorption

Kuzminykh V.A., Selemenev V.F.

Voronezh State University, Voronezh

Objects of research are partially dissociated ion exchangers as non equilibrium systems under conditions of relaxation and selective excess-equivalent exchange of counter-ions and their solutions of strong electrolytes with common co-ions. Subject is the description of relaxation of nonequilibrium partially dissociating medium at non-equivalent exchange and its management on individual interdiffusion coefficients as the main practical indicator of the efficiency of the competing transport of ions in ternary ion exchange systems. Objective: to identify the relationship of coefficients of interdiffusion counterions with the compositions of the phases and other factors of effect on the state of non-equilibrium system. Method of research is based on the application phenomenological method to the description of a competing diffusion transport of laws of thermodynamics of non equilibrium processes under conditions in a partial dissociation of ion exchange medium and excess equivalent exchange of electrolytes between interacting phases.

The proposed model is based on application of thermodynamics of nonequilibrium processes at partial dissociation of ion exchanger and excess absorption of ions and co-ions from the external electrolyte solution. It is shown, that in this case, the transport of ions inside ion exchanger, in contrast to the equivalent exchange, is carried out at least on the base of three parallel diffusion mechanisms. It is also proved that in

the first approximation, a phenomenological description of counterions flows can be reduced to Fick's law with the individual coefficients of interdiffusion coordinated with diffusion of co-ions (physical-chemical determinate and statistically conditioned). Expressions of their current local depending on the mobility counterion for each of the transport mechanisms, concentration and mobility of the absorbed co-ions, gross-ion composition and dissociation of the functional groups of the ion exchanger in the elementary (nanoscale) volume of its phase are found in analytical form.

Keywords: non equilibrium thermodynamics, phenomenology, balance, partially dissociated ion exchanger, excess-equivalent sorption, interdiffusion coefficient, competitive diffusive transport, individual stability constants of the ion pairs.

Введение

Проявляемое реальными ионообменными материалами свойство частичной диссоциации [1-6], в качестве системообразующего фактора и совместно со сверхэквивалентной сорбцией [7-8], рассматривается, явно недостаточно – как в условиях равновесия [1-2], так и при его отсутствии [2-6], а сам ионообменник (ионит) представляется односторонне и, в лучшем случае – как раствор частично диссоциирующего электролита. При этом внутридиффузионный транспорт традиционно сводится к неконкурирующей («свободной») диффузии противоионов в диссоциированном состоянии с химической реакцией ассоциации с фиксированными ионами [9-11].

В соответствии с физическими представлениями о ионите как «рыхлом квазикристалле» [3] и его физико-химической «двухзонной моделью» [5], традиционный подход не учитывает реальную двойственную природу ионита – его промежуточное положение между полностью разупорядоченными – сплошными электролитическими средами и твердыми телами – кристаллами, а также неоднозначность не только состояния, но и подвижности при перемещении каждого из противоионов внутри его фазы: в «свободном» – диссоциированном состоянии и «несвободном» – ассоциированном с фиксированной группой – в образуемой с определенной устойчивостью ионной паре [3].

В развитие существующих представлений о природе, механизме и закономерностях переноса ионов в ионообменнике (ионите) [1-4], в условиях его частичной диссоциации при эквивалентном обмене [5-6], предлагается феноменологическая модель ионита, согласно которой внутридиффузионный ионный транспорт, осуществляется по конкурирующим и параллельно действующим механизмам «свободной» диффузии противоионов в диссоциированном состоянии и миграции по неионизированным функциональным группам («несвободной» диффузии), а также – их диффузии, «координируемой» с внедренными коионами в поглощенном из внешнего раствора электролите [7-8].

Физико-химические предпосылки и представления

Применение концепции электродиффузионного потенциала к описанию конкурирующего диффузионного транспорта при эквивалентном обмене [5] и сравнение с результатами [6-7], полученными без явного учета этого существенно усложняющего теоретический анализ фактора показывают на практическую оправданность выбранного ранее [6-7] направления и целесообразность продолжения дальнейшей его разработки, как наиболее эффективного среди применяемых. На это также указывает и сам факт проведения упрощающих

разработок и практического использования усредненной (макромодели) полевой концепции в ряде работ [12-15].

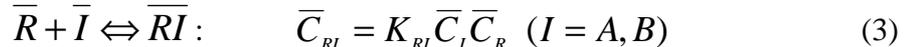
В качестве исходной системы, выбран сверхэквивалентный бинарный обмен равнозарядных А и В ионов, при их разделении между проточным (или неограниченного объема) раствором тернарного сильного электролита с одним общим коионом X и фазой частично диссоциирующего ионообменника с фиксированными ионами R, распределенными относительно равномерно:



– в условиях поглощения ионообменником противоионов А, В с их общим коионом X из внешнего раствора электролита:

$$\overline{C}_I \overline{C}_X = K_{IX} C_I C_X \quad (I = A, B) \quad (2)$$

и образования противоионами с фиксированными ионами R ионных пар



различной устойчивости ($K_{RA} \neq K_{RB}$), а также – электронейтральности в обеих фазах:

$$\sum_{I=A,B} C_I = C_X, \quad \sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X. \quad (4)$$

В отличие от эквивалентного обмена [6], суммарная брутто-ионная концентрация противоионов в ионообменнике:

$$\sum_{I=A,B} \overline{C}_{I+RI} = \sum_{I=A,B} (\overline{C}_I + \overline{C}_{RI}) = a + \overline{C}_X > a, \quad (5)$$

а их общая концентрация в диссоциированном состоянии зависит не только от концентрации ионизированных функциональных групп (\overline{C}_R) и поглощенных из внешнего раствора электролита коионов (\overline{C}_X):

$$\sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R + \overline{C}_X > \overline{C}_R, \quad (6)$$

но и, как функция состояния ионита, определяется его брутто-ионным составом

$$\overline{C}_{I+RI} = \overline{C}_I + \overline{C}_{RI} \quad (I = A, B) \quad (7)$$

и проявляемой противоионами индивидуальной активности

$$\alpha_I = \overline{C}_I / \overline{C}_{I+RI} \quad (I = A, B): \quad (8)$$

$$\overline{C}_R + \overline{C}_X = \sum_{I=A,B} \alpha_I \overline{C}_{I+RI} = \sum_{I=A,B} \overline{C}_{I+RI} / (1 + K_{RI} \overline{C}_R). \quad (9)$$

При этом, коэффициенты индивидуальной активности противоиона ($I = A, B$) определяются выражением для текущей степени локальной диссоциации:

$$\alpha_I = \overline{C}_I / \overline{C}_{I+RI} = 1 / (1 + K_{RI} \overline{C}_R) \quad (I = A, B), \quad (10)$$

соответствующей (I-ионной) формы ионита [7]:



– в рассматриваемых неравновесных условиях.

В развитие [6], феноменологическое описание внутридиффузионного транспорта осуществлялось методом неравновесной термодинамики. В качестве движущих сил диффузии, приняты градиенты концентрации ионов в диссоциированной и недиссоциированной составляющих фазы ионита так, что изменение ее локального состояния, как неравновесной системы в целом, описывается системой кинетических уравнений для транспортных потоков трех компонентов:

$$\bar{J}_I = -\bar{D}_I \text{grad} \bar{C}_I - \bar{D}_{RI} \text{grad} \bar{C}_{RI} \quad (I = A, B) \quad (12)$$

$$\text{и } \bar{J}_X = -\bar{D}_X \text{grad} \bar{C}_X \quad (13)$$

– при условиях, отражающих специфику рассматриваемой системы

$$\sum_{I=A,B} \bar{J}_I = \bar{J}_X \neq 0, \quad (14)$$

как нарушение эквивалентности обмена противоионами между ее фазами [6-7] и

$$\sum_{I=A,B} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} = \text{grad} \bar{C}_X \neq 0, \quad (15)$$

как дополнительных, являющихся следствием уравнения (5) – при постоянной величине a .

Обозначения: C_I, \bar{C}_I – концентрации I-го иона в диссоциированном состоянии во внешнем растворе электролита и ионите, соответственно ($I = A, B, X$); \bar{C}_{RI}, K_{RI} – текущие локальные концентрации I-го противоиона в ассоциированном состоянии в ионите и коэффициенты устойчивости образуемых с фиксированными ионами R ионных пар (3) ($I = A, B$) [7]; \bar{D}_I, \bar{D}_{RI} – индивидуальные коэффициенты переноса ионов в диссоциированной ($I = A, B, X$) и недиссоциированной ($I = A, B$) составляющих фазы ионита в ее элементарном (наноразмерном) объеме [6].

Обсуждение результатов

Показано, что, в соответствии с принятыми представлениями (1-15), транспортные потоки для противоионов ($I = A, B$) с локальной детализацией различия их состояний и индивидуальных движущих сил (12) также могут допускать представление градиентами их брутто-ионных концентраций (7) и концентрации ионизированных функциональных групп ионита как макрохарактеристик состояния элементарного (наноразмерного) объема его фазы как неравновесной – частично диссоциирующей среды (1-15):

$$\bar{J}_I = -\bar{D}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} + (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I^2 \text{grad} \bar{C}_R \quad (16)$$

или все равно, что

$$\bar{J}_I = -\bar{D}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} + (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I \text{grad} \bar{C}_R, \quad (17)$$

где

$$\bar{D}_{I+RI} = \alpha_I \bar{D}_I + (1 - \alpha_I) \bar{D}_{RI} \quad (18)$$

– эффективный индивидуальный коэффициент диффузионного транспорта противоиона I ($I = A, B$) в элементарном (наноразмерном) объеме фазы ионита с весовым коэффициентом

$$\alpha_I = (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{RI}) / (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) \quad (I = A, B), \quad (19)$$

определяющим вклад механизма «свободной» диффузии (\bar{D}_I) в среднестатистический перенос I-го компонента (\bar{D}_{I+RI}) и одновременно являющимся локальной термодинамической характеристикой индивидуальной активности I-го противоиона и текущей степени локальной диссоциации I-ионной формы ионита ($I = A, B$) в его элементарном (наноразмерном) объеме (10), а также – отклонение:

$$\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{RI} = \alpha_I (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) \quad (I = A, B). \quad (20)$$

С учетом условий, идентифицирующих системные особенности (13-15), найденные макровыражения транспортных потоков противоионов (16-18) и их статистически усредненных диффузионных характеристик (18-20), в свою очередь, позволяют найти зависимость общей для противоионов движущей силы через две другие:

$$\text{grad } \bar{C}_R = \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_X) \text{grad } \bar{C}_{I+RI} / \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I \bar{C}_{I+RI} \quad (21)$$

и, тем самым, исключить ее, как движущую силу, из уравнений для потоков каждого из противоионов (16-17), записав их в каноническом для неравновесной термодинамики виде:

$$\bar{J}_I = -\bar{D}_{I+RI,X} \text{grad } \bar{C}_{I+RI} + (\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X) \text{grad } \bar{C}_{J+RJ} \quad (I, J = A, B) \quad (22)$$

– с двумя движущими силами диффузионного транспорта противоионов, представляемыми градиентами их брутто-ионных концентраций и центральным коэффициентом «координируемой» с коионом диффузии

$$\bar{D}_{I+RI,X} = \rho_I \bar{D}_{I+RI} + (1 - \rho_I) \bar{D}_X \quad (I, J = A, B), \quad (23)$$

текущее локальное значение которого является физико-химически детерминированным и статистически усредненным выражением эффективных коэффициентов диффузии противоиона (18) и коионов (13) с весовыми коэффициентами

$$\rho_I = 1 - (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{RI}) \alpha_I K_{RI} \bar{C}_{I+RI} / \sum_{J=A,B} (\bar{D}_{J+RJ} - \bar{D}_{RJ}) \alpha_J K_{RJ} \bar{C}_{J+RJ} \quad (I = A, B), \quad (24)$$

определяющими индивидуальный вклад каждого из противоионов ($I=A, B$) в их «координируемый» с коионами диффузионный транспорт (23):

$$\sum_{I=A,B} \rho_I = 1. \quad (25)$$

При этом перекрестные коэффициенты

$$\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X = \rho_J (\bar{D}_{J+RJ} - \bar{D}_X) \quad (J = B, A) \quad (26)$$

отражают отклонение коэффициента «координируемой» диффузии конкурирующего противоиона ($J=B, A$) от коэффициента диффузии коиона X , а весовые коэффициенты

$$\rho_J = (\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X) / (\bar{D}_{J+RJ} - \bar{D}_X) \quad (J = A, B) \quad (27)$$

– степень этого отклонения.

И наконец, в соответствии с (5-10, 21), выполняются условия

$$\sum_{I=A,B} [\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_X + (\bar{D}_I - \bar{D}_X) \sum_{I=A,B} K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI}] \text{grad } \bar{C}_{I+RI} = 0, \quad (28)$$

из которых следует, что движущие силы макродиффузии в представлении (22) не являются независимыми.

Установленная взаимосвязь между градиентами брутто-концентраций обменивающихся компонентов (28) позволяет исключить из уравнений (22) для каждого противоиона $I=A, B$ градиент брутто-концентрации его конкурирующего противоиона $J=B, A$ и представить транспортные потоки противоионов в «координируемом» с коионом виде (13)

$$\bar{J}_I = -\bar{D}_{IJ,X} \text{grad } \bar{C}_{I+RI} \quad (I, J = A, B : J \neq I) \quad (29)$$

– макродиффузионного закона Фика с индивидуальным для каждого из противоионов I ($I = A, B$) коэффициентом взаимодиффузии с конкурирующим противоионом J ($J = A, B$) – «координируемой» коионом

$$\bar{D}_{IJ,X} = \bar{D}_{I+RI,X} + (d_I / d_J)(\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X) \quad (30)$$

или все равно, что

$$\bar{D}_{IJ,X} = \bar{D}_{IJ} + (d_I / d_J - 1)(\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X), \quad (31)$$

$$\text{где} \quad \bar{D}_{IJ} = \sum_{I=A,B} \rho_I \bar{D}_{I+RI} = \bar{D}_{JI} \quad (\sum_{I=A,B} \rho_I = 1) \quad (32)$$

– коэффициент взаимодиффузии противоионов A и B («некоординируемой» с коионом: $\bar{D}_{AB} = \bar{D}_{BA}$).

При этом

$$d_I = \bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_X + (\bar{D}_I - \bar{D}_X) \sum_{I=A,B} K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \quad (I = A, B) \quad (33)$$

– критериальные коэффициенты, определяющие

1) выявленную взаимосвязь (28) между градиентами брутто-концентраций противоионов:

$$\sum_{I=A,B} d_I \text{grad} \bar{C}_{I+RI} = 0; \quad (34)$$

2) зависимость градиента концентрации коиона от градиента каждого из них:

$$\text{grad} \bar{C}_X = \sum_{I=A,B} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} = (1 - d_I / d_J) \text{grad} \bar{C}_{I+RI} \quad (I, J = A, B : J \neq I), \quad (35)$$

а также – условия отсутствия градиентов концентрации коионов в фазе ионита:

$$\text{grad} \bar{C}_X = 0 \Leftrightarrow d_I \equiv d_J, \quad (36)$$

выполняемые тогда и только тогда, когда

$$(\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{J+RJ}) / (\bar{D}_I - \bar{D}_J) = - \sum_{I=A,B} K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \quad (I, J = A, B). \quad (37)$$

При выполнении условий (36-37) внутридиффузионный транспорт, как и при эквивалентном межфазном обмене ионами ($\bar{C}_X = 0$) [6], описывается законом Фика с одним общим для противоионов коэффициентом взаимодиффузии (30-31), текущее значение которого является статистическим усреднением эффективных коэффициентов диффузии противоионов (18) ($I = A, B$):

$$\bar{D}_{IJ,X} = \bar{D}_{JI,X} = \sum_{I=A,B} \rho_I \bar{D}_{I+RI} = \bar{D}_{AB} = \bar{D}_{BA}, \quad (\sum_{I=A,B} \rho_I = 1). \quad (38)$$

Из (35-36) также видно, что, в условиях сверхэквивалентного обмена ($\bar{C}_X \neq 0$), выполнение закона с одним общим для противоионов A и B коэффициентом взаимодиффузии (38), следует ожидать прежде всего, при отсутствии различия в их термодинамических и диффузионных характеристиках:

$$\bar{D}_I = \bar{D}_X \quad [3], \quad \bar{D}_{RI} = \bar{D}_R, \quad K_{RI} = K_R, \quad \alpha_I = \alpha_{R+X} \quad (I = A, B), \quad \text{согласно (7-10) [7].}$$

В этом случае, коэффициент взаимодиффузии $\bar{D}_{AB} \equiv \text{const}$ – по всему объему ионита и, в соответствии с (16, 31-32), может быть представлен как статистически среднее коэффициентов диффузионного ионного транспорта $\{\bar{D}_I, \bar{D}_{RI}, \bar{D}_X\}$:

$$\bar{D}_{AB} = \bar{D}_{BA} = \frac{\bar{C}_R}{a + \bar{C}_X} \bar{D}_I + \frac{a - \bar{C}_R}{a + \bar{C}_X} \bar{D}_{RI} + \frac{\bar{C}_X}{a + \bar{C}_X} \bar{D}_X \quad (I = A, B)$$

– по трем параллельно-действующим механизмам, где статистические весовые коэффициенты при диффузионных – $\bar{D}_I, \bar{D}_{RI}, \bar{D}_X$ выражают вклад во внутридиффузионный ионный транспорт механизмов «свободной», «несвободной» и «координируемой» с коионом диффузии, соответственно.

Заключение

Найденное выражение (30-32) для коэффициентов внутренней координируемой с коионом взаимодиффузии противоионов $\bar{D}_{AB,X}$ и $\bar{D}_{BA,X}$, в общем случае сверхэквивалентного обмена сорбции (1-15), выявляет их индивидуальную текущую зависимость от локальной степени диссоциации и ионного состава в каждом элементарном (наноразмерном) объеме фазы ионообменника, в соответствии с индивидуальными подвижностями противоионов по каждому из механизмов переноса и термодинамическими константами устойчивости образуемых ионных пар. Последние, как управляющие параметры системы, позволяют не только регулировать зависимость $\bar{D}_{AB,X}$ и $\bar{D}_{BA,X}$ от факторов влияния, но и оценивать индивидуальный вклад каждого из противоионов и конкурирующих механизмов переноса в корпоративный внутридиффузионный транспорт, а также – реальные возможности его интенсификации и регулирования эффективными коэффициентами диффузии и взаимодиффузии, координируемыми коионами. При этом, в соответствии с (18-20), (23-27) и (30-37), имеют место

$$\begin{aligned} \bar{D}_{IJ} - \bar{D}_X &= \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X), \bar{D}_{IJ} + \bar{D}_X = \sum_{I=A,B} \bar{D}_{I+RI,X} \Leftrightarrow \bar{D}_{IJ} = \sum_{I=A,B} \bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X \text{ и} \\ \bar{D}_{IJ,X} - \bar{D}_X &= \bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X + (d_I/d_J)(\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X) = \\ &= \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X) + (d_I/d_J - 1)(\bar{D}_{J+RJ,X} - \bar{D}_X) \quad (I = A, B). \end{aligned}$$

Откуда следует что разность между коэффициентами координируемой коионом взаимодиффузии противоионов

$$\bar{D}_{IJ,X} - \bar{D}_{JI,X} = (d_I - d_J) \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X) / d_I \quad (I = A, B)$$

и в том числе –

$$\bar{D}_{AB,X} - \bar{D}_{BA,X} = (d_A - d_B) \sum_{I=A,B} (\bar{D}_{I+RI,X} - \bar{D}_X) / d_I.$$

Представленные результаты можно рассматривать как исходный информационный продукт для создания физико-химических основ ИТ эффективного управления диффузионным транспортом – с оперативной локальной идентификацией его текущих равновесных и неравновесных характеристик в реальных частично диссоциирующих ионообменных средах с межфазным (неэквивалентным) обменом электролитами [7-8], по аналогии с [16].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. проект №951.

Список литературы

1. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М. Химия. 1980. 232 с.
4. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М. Наука, 1996. 392 с.
5. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск. 2000. 204 с.

6. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 779-783.
7. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 94-99.
8. Винокуров М.В., Дробачев А.А., Липунов И.Н. // *Теория и практика сорбционных процессов*. 1997. Вып. 22. С. 53-57.
9. Калиничев А.И., Колотинская Е.В., Семеновская Т.Д. // *Теория и практика сорбционных процессов*. 1989. Вып. 20. С. 4-16.
10. Чмутов К.В., Калиничев А.И., Семеновская Т.Д. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 239. № 3. С. 650-653.
11. Ильницкий Ю.С. // *Жур. Физ. хим.* 1976. Т. 50. № 9. С. 2389-2391.
12. Тихонов Н.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 735-743.
13. Тихонов Н.А., Поезд А.Д., Хамизов Р.Х. // *ДАН*. 1995. Т. 342. № 4. С. 464-467.
14. Долгоносов А.М. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 724-734.
15. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G., // *React. Funct. Polym.* 1995. Vol. 28. pp.13-20.
16. Кузьминых В.А., Чикин Г.А. // *Теория и практика сорбционных процессов*. 1989. Вып. 20. С. 23-30.

References

1. Kokotov Ju.A., Zolotarev P.P., El'kin G.JE. *Teoreticheskie osnovy ionnogo obmena: Slozhnye sistemy*, L., Himija, 1986, 280 p.
2. Kokotov Ju.A., Pasechnik V.A. *Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena*, L.: Himija, 1970, 336 p.
3. Nikolaev N.I. *Diffuzija v membranah*, M., Himija, 1980, 232 p.
4. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. *Perenos ionov v membranah*, M., Nauka, 1996, 392 p.
5. Znamenskij Ju.P., Bychkov N.V. *Kinetika ionoobmennyyh processov*, Obninsk, 2000, 204 p.
6. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 779-783.
7. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 94-99.
8. Vinokurov M.V., Drobachev A.A., Lipunov I.N., *Teoriya i praktika sorbcionnyh processov*, 1997, No 22, pp. 53-57.
9. Kalinichev A.I., Kolotinskaja E.V., Semenovskaja T.D., *Teoriya i praktika sorbcionnyh processov*, 1989, No 20, pp. 4-16.
10. Chmutov K.V., Kalinichev A.I., Semenovskaja T.D., *Dokl. AN SSSR*, 1978, Vol. 239, No 3, pp. 650-653.
11. Il'nickij Ju.S., *Zhurn. Fizich. Himii*, 1976, Vol. 50, No 9, pp. 2389-2391.
12. Tihonov N.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 735-743.
13. Tihonov N.A., Poezd A.D. Hamizov R.H., *Dokl. AN SSSR*, 1995, Vol. 342, No 4, pp. 464-467.
14. Dolgonosov A.M. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 724-734.
15. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G., *React. Funct. Polym*, 1995, Vol. 28, pp.13-20.
16. Kuz'minyh V.A., Chikin G.A., *Teoriya i praktika sorbcionnyh processov*, 1989, No 20, pp. 23-30.

Кузьминых Виталий Аркадьевич – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронеж

Kuzminykh Vitaly A. – Ph.D, leading engineer, Department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: vitalyku2011@yandex.ru

Selemenev Vladimir V. – doctor of science, professor, head of Department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh