



УДК 544

## Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation).

### II. Влияние концентрации кислот и солей на их сорбцию из индивидуальных растворов

Крачак А.Н.<sup>1</sup>, Хамизов Р.Х.<sup>1</sup>, Долгоносков А.М.<sup>1</sup>, Малькова Л.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 19.08.2014 г.

Исследованы некоторые закономерности необменной сорбции компонентов индивидуальных растворов электролитов в системах азотная, соляная, серная или фосфорная кислота – АВ-17 в соответствующей форме, а также нитрат аммония или магния - АВ-17 в нитратной форме. Получены зависимости емкости необменной сорбции от концентрации раствора электролита. Показано, что эти зависимости практически идентичны для сорбции кислот на соответствующих анионных формах анионита, но существенно различаются для различных нитратных солей.

**Ключевые слова:** электролиты, сорбция.

## Basic regularities of electrolyte separation in the method of Acid Retardation.

### II. Influence of acid and salt concentration on their sorption from individual solutions.

Krachak A.N.<sup>1</sup>, Khamizov R.Kh.<sup>1</sup>, Dolgonosov A.M.<sup>1</sup>, Malkova L.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKhI RAS), Moscow,

<sup>2</sup>D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Study of regularities and development of the Acid and Ion Retardation processes determine the subject and purpose of the work.

The retardation and non-exchange sorption of the components of individual electrolyte solution was studied in the systems: nitric, hydrochloric, sulfuric or phosphoric acid – anionic resin AB-17 in the same ionic form, as well as ammonium or magnesium nitrate - AB-17 in the nitrate form.

The dependencies of sorption capacities on the concentration of electrolytes solutions are exposed. It is shown that these relationships are almost identical for both acids for the sorption on suitable anionic forms of the anion exchanger, but differ significantly for different nitrate salts.

The regularities found can be applied for choosing the conditions for the separation of electrolytes from their mixed concentrated solutions.

**Keywords:** electrolytes, sorption

## Введение

Метод разделения и концентрирования веществ на основе явления «удерживания кислоты» представляется достаточно перспективным, и в ряде публикаций описаны результаты исследований, направленных на решение конкретных практических задач, таких, как очистка кислых сточных вод химической промышленности от нитрата кальция с возвратом азотной кислоты в производственный цикл [1], очистка промышленной фосфорной кислоты от примесей металлов [2], разделение аминокислот [3]. Это делает актуальными исследования по теоретическому обоснованию методов количественного описания таких процессов. Краткий обзор работ, в которых обсуждаются предполагаемые механизмы процессов «удерживания кислоты» - ионной эксклюзии, молекулярной сорбции, конкурентной сольватации, представлен нами в предыдущем сообщении [4]. В [5-6], с использованием метода математического моделирования и экспериментальных результатов, сделан анализ вклада факторов, определяющих емкость необменной сорбции по кислоте, а также возникновение добавочной емкости. Построена математическая модель, описывающая существующие экспериментальные результаты по разделению азотной кислоты и нитратов различных металлов из индивидуальных и смешанных растворов на нитратной форме сильноосновного анионита. В [7] развит подход и выведены уравнения, описывающие необменную сорбцию электролитов как эксклюзию коионов, протекающую в соответствии с закономерностями теории Доннана и теории кинетики многокомпонентного ионного обмена. Тем не менее, имеющиеся в литературе данные к настоящему моменту не могут быть сведены в общую систему для их теоретического обобщения. В частности, это связано с отсутствием систематических экспериментальных данных по зависимостям равновесного необменного распределения компонентов различной природы и их смесей между фазами раствора и анионита. Получение таких зависимостей в достаточно широких концентрационных интервалах для ряда электролитов различной природы является целью настоящей работы.

## Эксперимент

Использовали анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, производитель ОАО "Азот" Украина). Нитратную, хлоридную, сульфатную и фосфатную формы анионита получали из промышленного образца путем перевода его в ОН-форму и последующей обработки 1М растворами  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Отмытые дистиллированной водой от остатков кислот образцы высушивали до воздушно-сухого состояния или хранили в дистиллированной воде. Исходные растворы готовили из деионизованной воды и реактивов марки хч или чда.

Методики анализов. Концентрации  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в исходных и равновесных растворах определяли ацидиметрическим методом. Концентрацию ионов  $\text{Mg}^{2+}$  определяли методом комплексометрического титрования, используя индикатор эриохром черный Т. Концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$  определяли ацидиметрическим титрованием с добавлением формалина.

Методики экспериментов. Отдельные опыты в настоящей работе проведены в динамических условиях, и емкость необменной сорбции определена из данных динамических выходных кривых. Однако большую часть данных получали в условиях ограниченного объема. В мерный цилиндр помещали заданное количество

$V_0$  (мл) исследуемого раствора, переносили в цилиндр навеску  $m$  (г) воздушно-сухого анионита в исследуемой форме и контактировали до установления равновесия при периодическом встряхивании и перемешивании. После этого добивались, чтобы анионит в цилиндре образовал компактный плотный слой. По шкале цилиндра измеряли результирующий суммарный объем раствора и анионита в цилиндре,  $V_{\Sigma}$  (мл) и объем слоя анионита,  $\bar{V}$  (мл), а затем рассчитывали объем равновесного раствора в цилиндре

$$V_i = V_{\Sigma} - \bar{V} + \varepsilon \cdot \bar{V} \text{ (мл)}$$

где  $\varepsilon$  - порозность слоя анионита. При расчетах принимали  $\varepsilon = 0,33$  [8].

Для описанной методики проблемой являлось то, что величина порозности слоя  $\varepsilon$  могла не оставаться постоянной в растворах различного состава и, соответственно, плотности. В связи с этим, использовали модификацию описанной методики, при которой измеренное количество исходного исследуемого раствора  $V_0$  (мл), помещали в мерный цилиндр, а навеску  $m$  (г), воздушно-сухого анионита переносили в сухую ионообменную колонку с фильтрующим дном из пористого стекла. С помощью перистальтического насоса раствор из цилиндра подавали в нижнюю часть колонки с анионитом, а из верхней части колонки раствор, прошедший слой анионита, через шланг возвращали в цилиндр. Циркуляцию раствора продолжали до наступления равновесия, после чего обратным вращением перекачивающей головки насоса возвращали весь циркулировавший в системе равновесный раствор в мерный цилиндр. По шкале цилиндра измеряли объем равновесного раствора,  $V_i$ . По результатам измерений и химических анализов исходных и равновесных растворов рассчитывали

- количество раствора, поглощенного в процессе набухания (мл/г),:

$$\bar{C}_{H_2O} = \frac{V_0 - V_i}{m};$$

- емкость необменной сорбции исследуемого вещества,  $\bar{C}_i$  (ммоль/г):

$$\bar{C}_i = \frac{C_0 V_0 - C_i V_i}{m};$$

- доля емкости необменной сорбции, соответствующая количеству поглощенного равновесного раствора, которая составляла бы величину емкости необменной сорбции, в случае, если бы она сводилась к простому заполнению пор ионита внешним раствором в процессе набухания, причем в этом случае имело бы место равенство  $C_i = C_0$ :

$$\bar{C}_{i,H_2O} = \bar{C}_{H_2O} \cdot C_i;$$

- доля емкости, которую мы условно назвали «избыточная»  $\bar{C}_{изб}$ , рассчитываемая как разность между реальной, экспериментально полученной величиной емкости необменной сорбции,  $\bar{C}_i$  и величиной  $\bar{C}_{i,H_2O}$ :

$$\bar{C}_{изб} = \bar{C}_i - \bar{C}_{i,H_2O}.$$

Эта величина возникает в случае, если, помимо простого распределения раствора между двумя фазами системы, необменная сорбция обусловлена и другими механизмами. Наличие других механизмов общеизвестно и очевидно из всей совокупности имеющихся в литературе данных о необменном распределении компонентов смесей электролитов («удерживание кислоты»). Однако в случае растворов индивидуальных веществ этот вопрос требует рассмотрения.

Была рассчитана величина теоретической максимальной погрешности определения для величины  $\bar{C}_i$ . Установлено, что при правильном выборе условий экспериментов и анализов, она может не превышать 0.1.

На рис. 1 сопоставлены результаты определения емкости необменной сорбции в зависимости от концентрации равновесного раствора, полученные разными методами. На кривой 1 приведены данные для азотной кислоты, полученные в статических условиях и из динамических выходных кривых. На кривой 2 приведены данные по сорбции нитрата аммония, полученные в статических условиях с неподвижными фазами и в статических условиях с циркуляцией ограниченного объема раствора через навеску анионита в колонке. Из Рисунка видно, что в обоих случаях результаты, полученные при использовании различных методик, хорошо воспроизводятся.

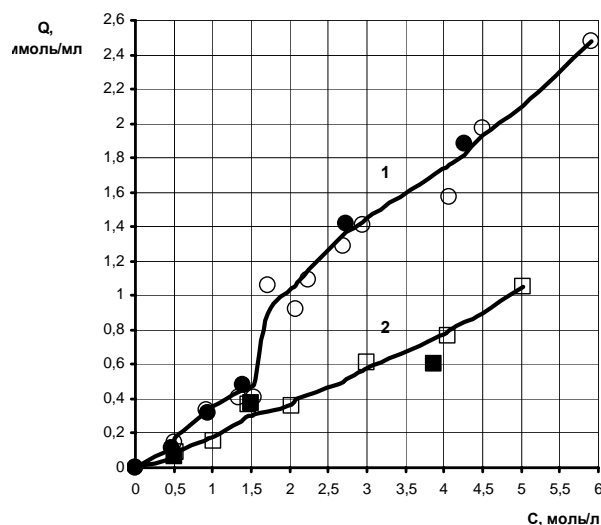


Рис. 1. Зависимости емкости необменной сорбции азотной кислоты (1) и нитрата аммония (2) от их концентраций в равновесных растворах, полученные с использованием различных методик: 1 – в статических условиях (○) и из данных динамических выходных кривых (●); 2 – в статических условиях с неподвижными фазами (□) и при циклическом пропускании ограниченного объема раствора через навеску анионита в колонке (■).

## Обсуждение результатов

На рис. 2-5 приведены результаты исследований равновесного распределения азотной, соляной, серной и фосфорной кислот между их индивидуальными растворами и соответствующими (нитратной, хлоридной, сульфатной и фосфатной) формами анионита АВ-17, а на рис. 6-7 - результаты экспериментов по необменной сорбции солей (нитратов аммония и магния). На этих графиках представлены значения  $\bar{C}_i$  (кривые 1)  $\bar{C}_{i,H_2O}$  (кривые 2),  $\bar{C}_{изб}$  (кривые 3) и  $\bar{C}_{H_2O}$  (кривые 4). Из полученных данных, прежде всего, очевидно, что в большинстве исследованных составов растворов количество воды, переходящей из исходного раствора в фазу ионита в процессе его набухания, мало зависит от концентрации электролита и от его природы, что согласуется с литературными данными для исследованной области [9]. Содержание воды (точнее – равновесного раствора) в фазе ионита колеблется около 0.5 мл/г. Наблюдаемые отклонения соизмеримы с ошибкой определения этой величины. Исключение составляет поведение ионита в растворе азотной кислоты,

где при концентрациях выше 3 моль/л содержание воды в анионите заметно снижается.

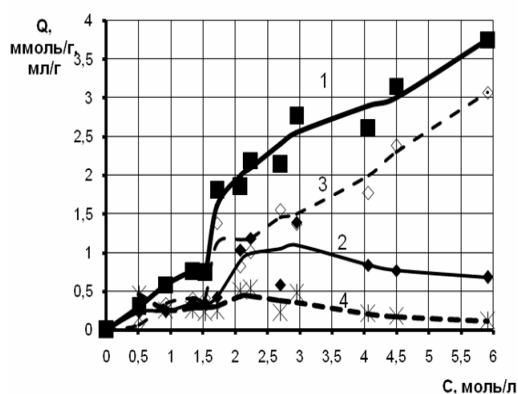


Рис. 2. Зависимость емкости необменной сорбции азотной кислоты от ее концентрации в равновесном растворе в системе  $AB-17-NO_3 - HNO_3$ .

1 - экспериментально определенные величины необменной сорбции; 2 - величины необменной сорбции, рассчитанные как произведение равновесной концентрации (моль/мл) на количество равновесного раствора в фазе анионита (мл/г); 3 - «избыточные» количество поглощенных компонентов, рассчитанные как разность между величинами 1 и 2; 4 - количество раствора в фазе анионита, мл/г.

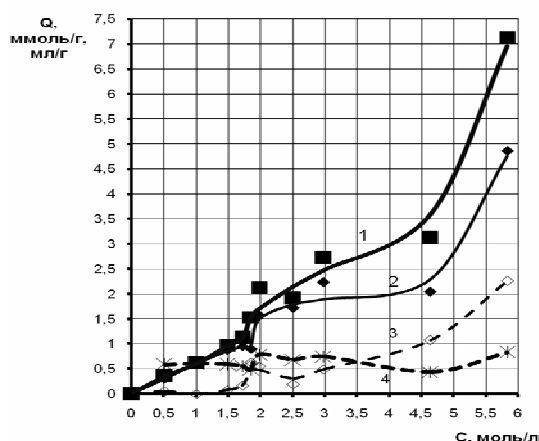


Рис. 3. Зависимость емкости необменной сорбции соляной кислоты от ее концентрации в равновесном растворе в системе  $AB-17-Cl - HCl$ .

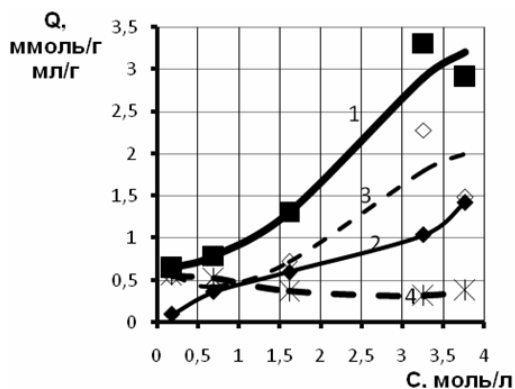


Рис. 4. Зависимость емкости необменной сорбции серной кислоты от ее концентрации в равновесном растворе в системе  $AB-17-SO_4 - H_2SO_4$

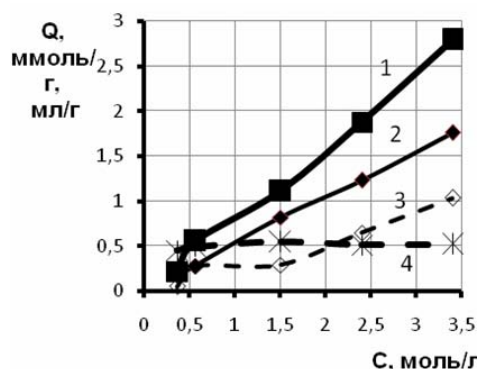


Рис. 5. Зависимость емкости необменной сорбции фосфорной кислоты от ее концентрации в равновесном растворе в системе  $AB-17-PO_4 - H_3PO_4$

Суммарная необменная сорбция растворенного вещества ионитом  $\bar{C}_i$  во всех исследованных примерах для кислоты была выше, чем для солей с одноименным анионом. Для кислот величина  $\bar{C}_i$  уменьшается в ряду  $HNO_3 \sim HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ . Так для концентрации равновесного раствора 2 моль/л получены следующие значения необменной емкости кислот:  $HNO_3 - 2.0$ ;  $HCl - 2.0$ ;  $H_2SO_4 - 1.7$ ;  $H_3PO_4 - 1.5$  ммоль/г. Однако в области наиболее высоких из исследованного интервала концентраций наблюдается резкий рост величины необменной сорбции соляной кислоты (рис. 3). Это отчасти согласуется с данными [10], где получена зависимость емкости необменной сорбции соляной кислоты на сильноосновном анионите от ее

концентрации в растворе, характеризующаяся скачкообразным ростом в той же области концентраций. Но расхождение представленных в настоящей работе результатов с данными [10] заключается в том, что в указанной работе сорбция соляной кислоты при более низких концентрациях практически отсутствует. Возможно, это связано с различным способом расчета этой величины из экспериментально измеренных. Если пренебречь изменением объема раствора при его контакте с изначально воздушно сухим анионитом, что, как можно понять из текста, было сделано в [10], то есть использовать соотношение

$$\bar{C}_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V_0}{m},$$

то будет получена зависимость, близкая к кривой 3 на рис. 3.

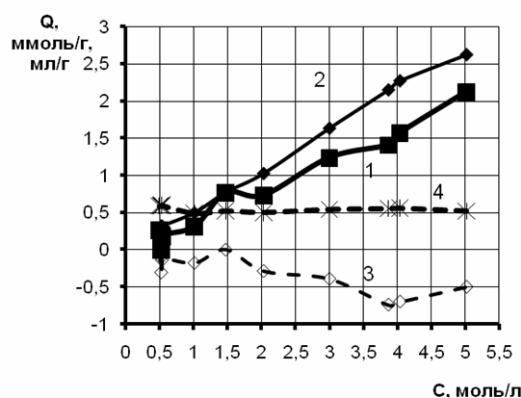


Рис. 6. Зависимость емкости необменной сорбции нитрата аммония от его концентрации в равновесном растворе в системе АВ-17-  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

1 - экспериментально определенные величины необменной сорбции; 2 - величины необменной сорбции, рассчитанные как произведение равновесной концентрации (моль/мл) на количество равновесного раствора в фазе анионита (мл/г); 3 - «избыточные» количество поглощенных компонентов, рассчитанные как разность между величинами 1 и 2; 4 - количество раствора в фазе анионита, мл/г.

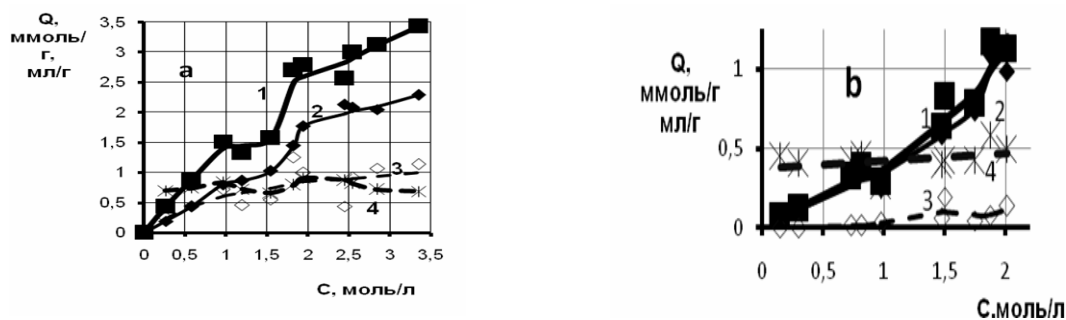


Рис. 7. Зависимость емкости необменной сорбции нитрата магния от его концентрации в нейтральном равновесном растворе (а) и в равновесном растворе, содержащем добавку 0.001 – 0.01 моль/л  $\text{HNO}_3$  (б).

1 - экспериментально определенная величина необменной сорбции; 2 - величина необменной сорбции, рассчитанная как произведение равновесной концентрации (моль/мл) на количество равновесного раствора в фазе анионита (мл/г); 3 - «избыточное» количество поглощенного  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , рассчитанное как разность между величинами 1 и 2; 4 - количество равновесного раствора в фазе анионита, мл/г.

Поясним смысл экспериментальных данных, представленных кривыми 2 и 3 на рисунках. При контакте ненабухшего ионита с раствором объем раствора, естественно, будет уменьшаться – расходоваться на набухание ионита. Концентрация содержащегося в исходном растворе вещества будет определенным образом распределяться между двумя находящимися в равновесии растворами – внешним и внутренним. Обе эти величины изменяются в ходе процесса относительно мало – величина  $\Delta V/V$  в исследованных условиях ни в одном случае не превысила 0.19 и, как правило, оставалась заметно ниже. Величина  $\Delta C/C$  во всех случаях оставалась меньше  $\Delta V/V$ . Для примера, в табл. 1 приведены данные по максимальным изменениям экспериментально измеряемых величин для ряда исследованных зависимостей.

Таблица 1. Экспериментально измеряемые величины при  $V:m \sim 5:1$  мл/г

Сорбируемый компонент	Объем раствора		Концентрация раствора		$\frac{\Delta V}{V}$	$\frac{\Delta C}{C}$
	Исходный	Равновесный	Исходная	Равновесная		
$HNO_3$	198	171.5	2.50	2.24	0.13	0.10
$HCl$	49	41.5	3.08	2.98	0.15	0.03
$NH_4NO_3$	35	29	0.49	0.53	0.17	-0.08
$Mg(NO_3)_2$	99	89	3.0	2.85	0.10	0.05

Если бы необменная сорбция была обусловлена просто заполнением пустых пор воздушно-сухого анионита раствором, то состав равновесного раствора не отличался бы от исходного, и тогда величина необменной сорбции составляла бы  $\bar{C}_i = \bar{C}_{i,H_2O} = C_i \bar{C}_{H_2O} = C_0 \bar{C}_{H_2O}$ . Такая картина наблюдается на начальных участках изотерм необменной сорбции соляной кислоты и нитрата аммония (рис. 3 и 6).

Если распределение обусловлено факторами, препятствующими проникновению растворенного вещества в фазу ионита (ионная эксклюзия, потенциал Доннана), то концентрация внутреннего раствора должна быть меньше концентрации внешнего равновесного раствора, т.е. мы должны наблюдать повышение концентрации равновесного раствора по отношению к исходному. Что и имеет место в случае нитрата аммония (рис. 6). Поэтому для нитрата аммония величина сорбции, рассчитанная как  $\bar{C}_{i,H_2O} = C_i \bar{C}_{H_2O}$  превышает реально наблюдаемую емкость необменной сорбции, а рассчитанная для него условная величина «избыточной» сорбции оказывается отрицательной.

Если на распределение влияют факторы, способствующие концентрированию вещества в фазе ионита, то концентрация внутреннего раствора будет выше концентрации внешнего,  $\bar{C}_{i,H_2O} = C_i \bar{C}_{H_2O}$  будет меньше экспериментально определенной величины необменной сорбции, концентрация внешнего раствора будет меньше концентрации исходного, что и имеет место для исследованных индивидуальных растворов кислот (для  $HCl$  при  $C > 1.5$  моль/л) и нитрата магния.

Отдельного пояснения требуют зависимости, полученные для нитрата магния. При исследовании его необменной сорбции из нейтральных растворов он проявлял высокие значения необменной сорбции (рис. 7а), что противоречит его поведению в экспериментах, описанных в [4] для смеси  $HNO_3$ - $Mg(NO_3)_2$ . Эксперименты по необменной сорбции нитрата магния из слабо подкисленных растворов (рН 3.5-3, рис. 7б) показали, что в присутствии малых количеств кислоты, которые не могут конкурировать с ионом  $Mg$  в процессе необменной сорбции и

лишь стабилизируют его состояние в растворе, сорбция магния резко снижается, а «избыточная» сорбция в исследованном интервале равновесных концентраций уменьшается почти до 0. Можно предположить, что этот эффект обусловлен образованием в нейтральных растворах в результате гидролиза очень малых количеств комплексных форм, которые взаимодействуют с АВ-17 –  $NO_3$  уже по ионообменному механизму, например,  $Mg(NO_3)_4^{2-}$ , по аналогии с известными галогенидными комплексами  $MgX_4^{2-}$ .

### Заключение

Полученные данные позволяют утверждать, что кислоты могут необменно сорбироваться из индивидуальных растворов на анионитах в соответствующей ионной форме в количествах, существенно превышающих их содержание в равновесном растворе, заполняющем поры ионита при набухании. Нитраты одно- ( $NH_4^+$ ) и двухзарядных ( $Mg^{2+}$ ) катионов сорбируются анионитом в количествах, либо практически не превышающих их содержание в поглощенном ионитом равновесном растворе, либо даже вытесняются из фазы ионита, концентрируясь во внешнем растворе.

Важно отметить, что применяя понятие внутреннего раствора, мы имеем в виду просто формальное отношение количества поглощенного вещества к количеству поглощенной водной фазы. Используемые нами методики экспериментов не позволяют оценить количество фаз (различных состояний воды) внутри анионита и распределение растворенного (сорбированного) вещества между ними. В действительности поглощенное вещество может находиться во внутреннем растворе, концентрация которого совпадает с концентрацией внешнего равновесного раствора или отличается от нее. Возможно, что все поглощенное вещество распределено между разными жидкими фазами, как это предполагается в [9, 11]. Допустимо также предполагать, что часть поглощенного вещества может быть связана с полимерной матрицей сорбента или с гидратными оболочками ионогенных групп и противоионов.

### Список литературы

1. Евтушенко А.В., Павлухина Л.Д., Якушева А.М. Влияние концентрации кислоты и ее соли на процессы сорбции-десорбции кислот и их солей в растворах в методе «удерживания кислоты» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 313-321
2. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А. и др. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 1. С. 29-39
3. Хохлова О.Н. Безреагентное разделение тирозина и фенилаланина на анионите АН-221 в условиях необменного поглощения // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 3. С. 340.
4. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. и др. Основные закономерности разделения электролитов в методе «Удерживания кислоты» (Acid retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. №1. С. 77-88.
5. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Математическое моделирование сорбционного процесса "удерживания кислоты" из раствора // Вестник Московского Университета. Серия 3: Физика. Астрономия: 2013. №1. С.64-68.
6. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и



солей в растворе // Математическое моделирование. 2013. Т. 25, № 4. С. 3-16.

7. Долгонос А.М. Механизм разделения сильных электролитов ионитами, базирующийся на электрокинетической эксклюзии коионов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 568-577.

8. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова И.В. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. М.: «Наука». 1975. 326 с.

9. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т. и др. Безреагентное разделение

электролитов на ионитах // Ж. физической химии. 1996. Т. 70. №5. С. 904-907

10. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Эксклюзионная хроматография минеральных электролитов на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле: механизм «задерживания» кислот, солей и оснований // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, №5. С. 541-552

11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte // React. Funct. Polymers. 1999. Т. 41. № 1-3. С. 213-225.

## References

1. Evtushenko A.V., Pavlukhina L.D., Yakusheva A.M. Vliyanie kontsentratsii kisloty i ee soli na protsessy sorbtzii-desorbtzii kislot i ikh solei v rastvorakh v metode «uderzhivaniya kisloty» [Influence of acid and its salt concentrations on the process sorption-desorption of acids and their salts in solutions in the Acid Retardation method], Sorbtzionnye i khromatograficheskie protsessy, 2013, V. 13, No 3, pp. 313-321.

2. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. et al. Sorbtzionnoe kontsentrirovanie i vydelenie RZE iz ekstraktsionnoi fosfornoj kisloty [Concentration and insulation of REE from industrial extractive phosphorous acid by sorption method], Sorbtzionnye i khromatograficheskie protsessy, 2012, V. 12. No 1, pp. 29-39.

3. Khokhlova O.N. Bezreagentnoe razdelenie tirozina i fenilalanina na anionite an-221 v usloviyakh neobmennogo pogloshcheniya [Reagentless separation of tyrosin and phenylalanine on the anionite AN- 221 in the conditions of nonexchange absorption], Sorbtzionnye i khromatograficheskie protsessy, 2005, V. 5, No 3, pp. 340-346.

4. Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Poznukhova V.A. et al. Osnovnye zakonomernosti razdeleniya elektrolitov v metode «Uderzhivaniya kisloty» (Acid retardation). I. Vliyanie prirody kationa na sorbtsiyu kislot i ikh solei iz binarnykh rastvorov [Basic regularities of electrolyte separation in the method of Acid Retardation. I. Influence of cation type on the sorption of acids and their salts from binary solutions],

Sorbtzionnye i khromatograficheskie protsessy, 2011, V.11, No 1, pp. 77-88

5. Glotova E. A., Tikhonov N.A., Khamizov R. Kh. et al. Matematicheskoe modelirovanie sorbtzionnogo protsessa "uderzhivaniya kisloty" iz rastvora [Mathematical modeling of sorption process «Acid Retardation» from solution], Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 3, Fizika. Astronomiya, 2013, No 1, pp.64-68.

6. Sidel'nikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh. et al. Modelirovanie i issledovanie sorbtzionnogo protsessa razdeleniya kislot i solei v rastvore [Modeling and research of acids and salts sorption separation process in the solution], Matematicheskoe modelirovanie, 2013, V. 25, No 4, pp. 3-16

7. Dolgonosov A.M. Mekhanizm razdeleniya sil'nykh elektrolitov ionitami, baziruyushchiysya na elektrokineticheskoi eksklyuzii koionov [Mechanism of separation of strong electrolytes by ion-exchangers, based on electrokinetic exclusion of co-ions], Sorbtzionnye i khromatograficheskie protsessy, 2013, V. 13, No 5, pp. 568-577.

8. Senyavin M.M., Rubinshtein R.N., Komarova I.V. et al. Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod [Theoretical bases of demineralization of fresh waters], «Nauka», 1975, 326 p.

9. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov Kh.T. et al. Bezreagentnoe razdelenie elektrolitov na ionitakh [Reagentless separation of electrolytes on ion-exchangers], Zhurnal fizicheskoi khimii, 1996, V.70, No 5. pp. 904-907.

10. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Davankov V.A. Eksklyuzionnaya khromatografiya mineral'nykh elektrolitov na neutral'nom nanoporistom sverkhsshitom polistirole: mekhanizm «zaderzhivaniya» kislot, solei i osnovanii [Size exclusion chromatography of mineral electrolytes on neutral nanoporous hypercrosslinked polystyrene: mechanism of acid retardation, salt

retardation, base retardation], Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, 2013, V. 13, No 5, pp. 541-552

11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte. // React. Funct. Polymers, 1999, V. 41, No 1-3, pp. 213-225.

**Крачак Анна Наумовна** - к.х.н., старший научный сотрудник, ГЕОХИ РАН, Москва

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

**Долгонос Анатолій Михайлович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник, ГЕОХИ РАН, Москва

**Малькова Любовь Михайловна** – студент РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

**Krachak Anna N.** - senior research GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: [annakrachak@mail.ru](mailto:annakrachak@mail.ru)

**Khamizov Ruslan Kh.** - doctor of chemistry, chef of the Laboratory of Sorption Method, GEOKhI RAS, Moscow

**Dolgonosov Anatoliy M.** - doctor of chemistry, lieder researcher, GEOKhI RAS, Moscow

**Malkova Lyubov' M.** - student, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow