



УДК 541.18

Изменение физико-химических и технологических характеристик ионообменных материалов в установках кондиционирования природных вод

Славинская Г.В., Куренкова О.В.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университета, Воронеж

Поступила в редакцию 29.06.2012 г.

Аннотация

Исследованы физико-химические свойства катионитов и анионитов после их длительной эксплуатации в промышленных установках деионизации природных вод. Установлено, что при наличии в анионите гумусовых кислот уменьшается коэффициент внутренней диффузии минеральных ионов и возрастает вклад внутридиффузионной стадии массопереноса, что является причиной ухудшения кинетических свойств ионообменника, и как следствие - снижение его рабочей обменной емкости.

Ключевые слова: природные воды, деионизация, иониты, старение, гумусовые кислоты.

Physico-chemical properties of cation- and anion-exchange resins are studied after a long operation period in industrial natural water deionization systems. It is found that humic acids contact with the phase of the anion-exchange resin leads to a decrease of internal diffusion coefficients for mineral ions and to an increase of the internal diffusion stage impact to the total mass transfer velocity. Therefore one can observe the deterioration of the kinetic properties of ion-exchangers and the decrease of their working exchange capacity in the solutions containing humic acids.

Keywords: natural water, deionizaciã, ion exchangers, aging, acid humic coals

Введение

Широкое применение ионообменных материалов в технологии подготовки воды для промышленного и питьевого водоснабжения выявило снижение их эксплуатационных характеристик со временем. К ним относят продолжительность фильтроцикла, объем обработанной воды при заданной эффективности ее очистки. Кроме того, оценивают удельный расход реагентов на очистку 1 м³ воды, который возрастает с увеличением длительности эксплуатации фильтров. При этом число регенераций увеличивается, что приводит к большому объему кислотно-щелочных сточных вод.

Изменение физико-химических свойств ионитов в литературе называют старением или отравлением. Представлялось интересным исследование физико-химических свойств ионообменников в результате их взаимодействия с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) природных вод, присутствием которых многие авторы объясняют отравление ионитов в водоподготовке.

В конце 50-х годов прошлого века в Голландии технологи ионообменных обессоливающих установок впервые обнаружили, что сильноионизированные анионообменники после контакта с водой, содержащей гумусовые соединения, теряют основность и приобретают амфотерные свойства [1]. Позднее авторы [2] выделили 4 типа загрязнений ионообменных смол, которые могут быть ответственны за этот эффект: присутствие грубодисперсных примесей (ГДП), насыщение органическими веществами, необратимые загрязнения, смешение различных ионообменных смол (катионитов и анионитов).

Эксперимент и обсуждение результатов

Изменение физико-химических свойств катионитов. Долгое время априори считалось, что отравлению органическими веществами природных вод подвергаются только аниониты. Поэтому вопрос о старении катионитов встал после того, как была сформулирована эта проблема в отношении анионитов. Так, выяснилось [3], что при фильтрации по схеме: АУ → КУ-2-8 → АВ-17-8 на активном угле (АУ) задерживается ~ 40 % примесей от исходного количества, катионит КУ-2-8 поглощает 10 % и анионит АВ-17-8 - 30 %. Факт адсорбции органических веществ катионитами обнаружен по высокой окисляемости кислого регенерата [4]. Адсорбция катионитами окрашенных (гумусовых) веществ отмечена также в [1, 5].

Исследование образцов катионита КУ-2-8 из промышленных фильтров. Для оценки состояния катионита после нескольких лет промышленной эксплуатации исследованы образцы из фильтров первой ступени установки деионизации речной воды, содержащей 0,1 и 1,8 мг/дм³ ГК и ФК соответственно, а также из фильтров первой ступени ФСД-1 (фильтр смешанного действия, загрузка которого состояла из высокоионизированных ионообменников - катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8) в схеме обессоливания речной воды, содержащей в среднем 1,2 и 12,5 мг/дм³ ГК и ФК. Содержание ГК и ФК определяли спектрофотометрически при длине волны 220 нм. Градуировочные графики построены по растворам гуминовых и фульвокислот, выделенных нами из обрабатываемой воды.

При длительной работе в установках обессоливания цвет катионита от желтого изменяется до коричневого. Установлено, что независимо от места расположения фильтра в технологической цепочке и качества «сырой» воды, снижение рабочей обменной емкости невелико. Однако прослеживается изменение соотношения внутри- и внешнедиффузионного этапов кинетики, которое обнаруживается при сорбции ионов Са²⁺ катионитами (рис. 1).

Классическая выходная кривая при внешнедиффузионном механизме кинетики, когда имеет месторазмытие начальной ее части (рис. 1, кривая 1), превращается в кривую (рис. 1, кривая 2) с явно выраженными признаками значительного влияния внутридиффузионной стадии массопереноса на скорость обменного процесса: обострение начала кривой и ее размытие при увеличении степени заполнения ионита сорбтивом, то есть в конце фильтроцикла. Получены ИК спектры этого образца катионита КУ-2-8 на двухлучевом спектрофотометре (рис. 2).

В ИК спектрах образцов катионита имеются полосы поглощения, присущие сульфокатионитам: плоскостные валентные колебания связи С-Н (3050 см⁻¹) и С=С (1600, 1500, 1450 см⁻¹) бензольного кольца, а также полосы, обусловленные валентными колебаниями S=O в неионизированной (1240-1160 см⁻¹) и ионизированной (1045-1010 см⁻¹) сульфогруппе. Кроме того, на ИК спектре

товарного образца имеются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям C=O (1753 и 1708 см^{-1}) карбоксильной группы [6].

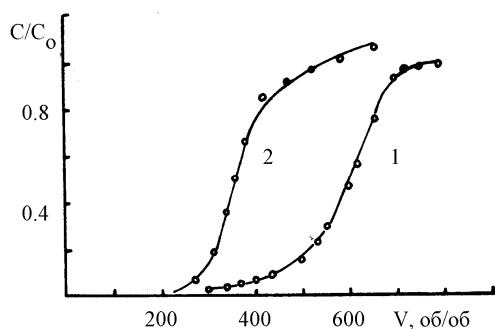


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Ca^{2+} катионитом КУ-2-8 товарным (1) и работавшим в ФСД (2)

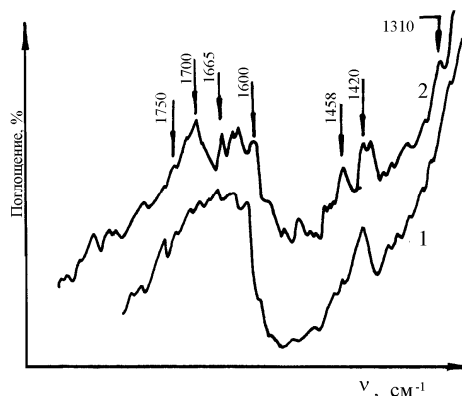


Рис. 2. ИК спектры катионита КУ-2-8 товарного (1) и работавшего в ФСД в течение двух лет (2)

В ИК спектре работавшего катионита возрастает интенсивность полос в области 1700 см^{-1} (COOH -группы), а также при 1665 , 1635 , 1600 , 1458 см^{-1} , что можно расценить как увеличение содержания ароматических соединений, то есть внедрением в матрицу ионообменника гумусовых кислот.

Полученные результаты дают основание полагать, что выявленные кинетические затруднения действительно обусловлены присутствием в зерне катионита ГК и ФК, оказывающих диффузионное торможение массопереносу минеральных ионов в ионите. Присутствием ГК и ФК объясняются также трудности послерегенерационной отмывки смол. Поглощенные гумусовые кислоты вносят в катионит некоторое количество NH_2 -групп. В процессе регенерации сильные минеральные кислоты образуют с аминогруппами соли, которые, как соли слабого основания и сильной кислоты, гидролизуются с отщеплением HCl , удлиняя процесс отмывки фильтра (рис. 3).

Для удаления поглощенных ГК и ФК две порции катионита обработали сощелочным раствором (2%-ный NaOH в 10 %-ном NaCl). Оказалось, что необработанный образец катионита отмыть от HCl полностью не удалось (рис. 3, кривая 3) даже при затратах 200 объемов воды на объем загрузки (об/об), в то время как для отмывки товарного образца израсходовано 10 об/об (рис. 3, кривая 1). Катионит, обработанный сощелочным раствором, отмыт 140 объемами воды (рис. 3, кривая 2). Эксперимент показал, что даже частичное удаление из катионита ФК и ГК сократило объем отмывочной воды на 30 %.

На рис. 4 показано, что с углублением очистки катионита от гумуса снижается интенсивность ряда полос поглощения или они полностью исчезают в ИК спектре.

В табл. 1 приведена относительная интенсивность полос поглощения ИК спектров катионита (по отношению к полосе 826 см^{-1}).

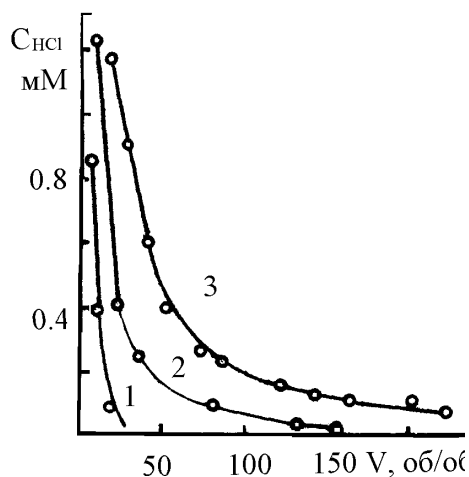


Рис. 3. Кривые отмывки от HCl образцов катионита КУ-2-8 товарного (1) и работавшего до (2) и после обработки сощелочным раствором (2)

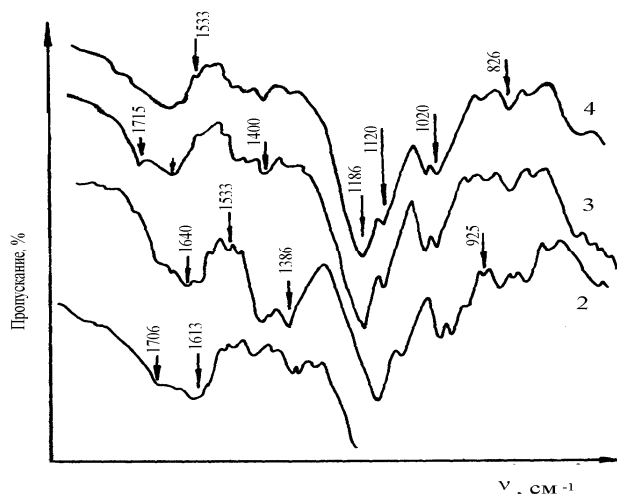


Рис. 4. ИК спектры поглощения катионита товарного (1), работавшего в фильтре (2-4) до (2) и после (3, 4) обработки в течение 15 (3) и 30 (4) суток сощелочным раствором

Таблица 1. Относительная интенсивность полос поглощения в ИК спектрах работавшего катионита КУ-2-8 до и после десорбции примесей сощелочным раствором

Частоты (см^{-1}) и параметры отнесения полос поглощения	Относительная интенсивность полос		
	Катионит исходный	Обработ-ка 15 суток	Обработ-ка 30 суток
1760, ν C=O в димерах COOH	4.0	3.0	Отсут.
1690, ν C=O в ароматических кислотах	15.0	14.0	10.0
1673, ν C=O в кислотах	16.0	Отсут.	Отсут.
1560, ν_{as} C=O в COO^-	5.0	4.0	Отсут.
1533, то же	3.5	Отсут.	Отсут.
1470, ρ_{as} в C-H в CH_2	15.0	8.0	5.0
1400, ν C=O в COO^-	18.5	7.0	5.0
1346, ν C-H	4.5	1.0	1.0
1300, ρ_s NH_3 в солях аминокислот	1.5	Отсут.	Отсут.

Оказалось, что в результате обработки катионита КУ-2-8 сощелочным раствором извлечены фрагменты гумусовых кислот, содержащие алифатические и ароматические аминокислоты, бензольные ядра с различным количеством заместителей, альдегидные группировки. При этом снизилось количество метильно-метиленовых групп, входящих в алифатические боковые цепочки в молекулах кислот (табл. 1). То есть сощелочной обработкой из катионита удалены длинноцепочечные фрагменты ФК, которые в силу стерических препятствий остались на поверхности зерна ионита.

Авторы [1] высказали предположение, что аниониты могут отравляться не только примесями, содержащимися в «сырой» воде, но и продуктами деструкции, вымываемыми из катионитового фильтра. Для выяснения этого факта в течение рабочего периода отбирали пробы воды объемом 1 дм^3 до и после промышленного фильтра с катионитом КУ-2-8, упаривали досуха на водяной бане. Отметили, что

сухой остаток «сырой» воды окрашен в желто-коричневый цвет в меньшей степени, чем сухой остаток воды Н-катионированной. Впоследствии оказалось, что интенсивность окраски остатка коррелирует с концентрацией ГК и ФК в Н-катионированной воде. Результаты определения ГК и ФК в речной воде до и после катионитового фильтра приведены в табл. 2.

Таблица 2. Изменение качества речной воды при ее Н-катионировании на катионите КУ-2-8

Пропущено воды, м ³	Содержание ФК, ± 50 мкг/дм ³		Увеличение С _{ФК} , мкг/дм ³	Содержание ГК, ± 10 мкг/дм ³		Увеличение С _{ГК} , мкг/дм ³
	До катионита	После катионита		До катионита	После него	
80	200	860	660	70	270	200
400	300	1300	1000	140	300	160
1000	850	1750	900	60	190	130
1600	880	1040	160	80	160	80
1800	910	1030	120	50	75	25

Из представленных в табл. 2 данных следует, что в процессе рабочего периода катионит «отмывается» от органических примесей, десорбированных при кислотной промывке. Это обстоятельство - еще одно свидетельство факта взаимодействия органических примесей воды не только с анионитами, но и с катионитами. То есть наличие ГК и ФК в катионите действительно явилось причиной увеличения вклада внутридиффузионной стадии массопереноса минеральных катионов к функциональным группам. Таким образом, обнаружен факт, подтверждающий выявленное в работе [1] наблюдение, но старение катионита происходит не в результате его деструкции, как полагали авторы [1], а вследствие сорбции ГК и ФК.

Изменение физико-химических свойств анионитов. В качестве факторов, вызывающих старение анионитов, называют планктон, синтетические детергенты; ионы железа, попадающие в анионитовый фильтр не только с Н-катионированной водой, но и с регенерирующим раствором щелочи; кремниевые кислоты; действие окислителей - свободного хлора и озона; разрушение ионогенных групп бактериями; необратимую сорбцию органических веществ - продуктов деструкции катионитов и т.д. [1, 7-9]. Однако большинство исследователей считает основной причиной старения анионитов их отравление гумусовыми кислотами.

На практике с целью улучшения эксплуатационных характеристик работавших ионитов применяют методы, направленные на извлечение из фазы ионита гуминовых и фульвокислот, железа, кремнекислоты и других примесей, которые, по мнению технологов, становятся причиной падения емкости ионообменников. Однако полностью восстановить емкость не удается.

Исследование анионита из фильтра смешанного действия. Важной задачей при обессоливании воды является удаление из нее HSiO_3^- -ионов. При длительной эксплуатации высокоосновных анионитов типа АВ-17-8 эффективность обескремнивания воды снижается [10]. И это несмотря на то, что вода, поступающая в ФСД, как правило, незначительно загрязнена примесями.

Исследованы: свежий анионит АВ-17-8 и образцы, работавшие в промышленном ФСД один и три года. Глубокая регенерация проведена из расчета

100 об/об раствора NaOH с концентрацией 1 моль/дм³, частичная - 5 об/об, что соответствует расходу 200 кг/м³ набухшего анионита.

Оказалось, что уже в течение первого года эксплуатации анионит АВ-17-8 утрачивает свои первоначальные кинетические характеристики. Их оценивали по времени установления равновесия в реакциях ОН-формы анионита с HCl и H₂SiO₃. В первой системе момент установления равновесия определяли по электропроводности раствора, во второй – аналитическим определением содержания HSiO₃⁻-ионов в растворе. Причем в большей степени ухудшение кинетических свойств проявляется при сорбции кремниевой кислоты - в очень важном процессе, который завершает глубокое обессоливание воды, прошедшей предварительную подготовку и деминерализацию по первой ступени.

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов анионита АВ-17-8 после эксплуатации

Расход раствора NaOH на регенерацию, об/об	Время эксплуатации	Удельн. объем набухшего ионита, см ³ /г	Абсолютная набуха-емость, см ³ /г	Влаго-емкость, г H ₂ O/г
100	Свежий	2.18	1.42	1.40
100	1 год	2.14	1.29	1.38
100	3 года	2.04	1.13	1.27
5	Свежий	1.95	1.17	1.12
5	1 год	1.86	0.98	1.09
5	3 года	1.76	0.86	0.95
0	Свежий	1.65	0.84	0.80
0	1 год	1.60	0.73	0.75
0	3 года	1.53	0.65	0.68

Из данных табл. 3 следует, что при большом расходе регенеранта (100 об/об) на 30 % возрастает удельный объем образца, почти в 2 раза увеличиваются набухаемость и обменная емкость. Причина в том, что удаление высокомолекулярных ГК и ФК из фазы анионита можно представить как снижение степени сшивания матрицы. Этим объясняется бо́льший объем поглощенной воды, вследствие чего в микропорах твердой фазы функциональные группы более доступны анионам, что улучшает кинетические и сорбционные характеристики анионита.

Необходимые для расчета кинетического коэффициента концентрационные константы обмена (табл. 4) найдены из изотерм сорбции хлорид- и силикат-ионов.

Таблица 4. Концентрационные константы обмена ионов на анионите АВ-17-8

Реакция	Длительность эксплуатации образца		
	Свежий	1 год	3 года
R-OH+HCl	8.4	5.7	3.8
R-OH+NaCl	3.7	3.5	2.8
R-OH+H ₂ SiO ₃	2.6	1.5	1.2

Как видно из данных табл. 4, важнейшая характеристика анионита - концентрационная константа обмена ОН⁻ ионов на Cl⁻ и HSiO₃⁻-ионы - уменьшается

с увеличением длительности его эксплуатации. Установлено снижение коэффициента β от $0,65 \text{ с}^{-1}$ до $0,35 \text{ с}^{-1}$ и $0,31 \text{ с}^{-1}$ соответственно за период использования в течение 1-го до 3-х лет. Этим объясняется изменение формы выходной кривой сорбции HSiO_3^- -ионов работавшим анионитом (рис. 5, кривая 2).

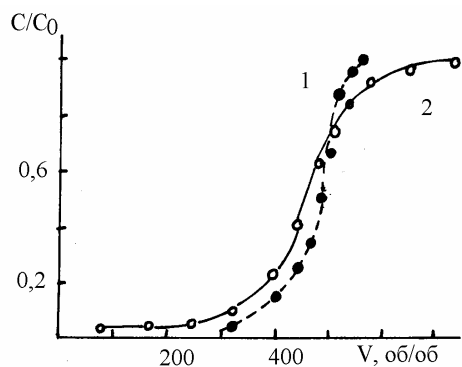


Рис. 5. Выходные кривые сорбции кремниевой кислоты анионитом АВ-17-8 товарным (1) и работавшим 3 года (2). C_0 - исходная концентрация, C - концентрация в фильтрате

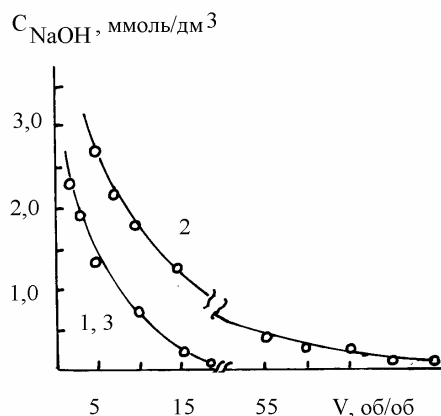


Рис. 6. Изменение концентрации NaOH в воде при отмывке от щелочи анионита АВ-17-8 товарного (1), насыщенного гуминовыми (3) и фульвокислотами (2)

Таким образом, при длительном использовании анионита АВ-17-8 для обессоливания даже малозагрязненной гумусовыми кислотами воды происходят значительные изменения его физико-химических и технологических свойств.

В вышеописанных экспериментах исследовалось влияние на анионит потока воды при незначительном присутствии окрашенных органических веществ. Представлялось необходимым проведение экспериментов с заведомо большим количеством органических примесей в воде.

Исследование влияния гумусовых кислот на физико-химические свойства анионита АВ-17-8. Для моделирования загрязнения анионита гумусовыми кислотами проведено 15 циклов сорбции-десорбции гумата натрия анионитом АВ-17-8 в динамических условиях при скорости потока 10 м/ч. Значения обменной емкости АВ-17-8 по HCl , NaCl и H_2SiO_3 представлены в табл. 5, из данных которой видно, что емкость анионита по минеральным ионам за время проведения эксперимента практически не изменилась. Однако емкость поглощения анионитом в следующих циклах сорбции заметно снизилась.

Таблица 5. Обменная емкость анионита АВ-17-8 по минеральным ионам после 15 циклов сорбции-десорбции гумата натрия

Образец анионита	Обменная емкость ($\pm 0,03$), мг-экв/см ³		
	по HCl	по NaCl	по H_2SiO_3
Исходный	1.14	0.79	0.54
После 5 циклов	1.18	0.84	0.54
После 10 циклов	1.18	0.80	0.54
После 15 циклов	1.16	0.74	0.56

На наш взгляд, снижения обменной емкости анионита не произошло потому, что большие молекулы гумата натрия в силу стерических причин заняли поверхностные слои зерна анионита, что не явилось препятствием для диффузии минеральных ионов меньшего размера в фазу анионита. Однако даже при незначительном загрязнении анионита фульвокислотами (сорбировано всего 11,7 мг ФК/см³) значительно ухудшился процесс его отмывки от щелочи (рис. 6).

Расход воды увеличился в 5 раз. Такого явления не наблюдается при насыщении загрузки колонки гуминовыми кислотами. Это объясняется рядом причин: ГК имеют в 2-3 раза меньшее, чем ФК, количество карбоксильных групп, которые в процессе регенерации раствором щелочи образуют соль гумат натрия; большие молекулы ГК адсорбируются в меньшей степени в связи со стерическими затруднениями. Содержание карбоксильных групп в ФК различно. Так, выделенные нами из воды разных источников фульвокислоты, которыми “отравляли” аниониты, имели емкость связывания КОН от 5,5 до 8,8 мг-экв/г [11]. Закрепившись на матрице ионита, молекулы ФК выступают в качестве носителей функциональных групп (СООН), которые превращают анионит в амфолит. При регенерации последнего растворами NaOH удерживаемые анионитом ФК замещают Н-ионы ионами натрия:



Соль сильного основания и слабой кислоты гидролизуетеся по аниону с образованием ОН-ионов:



Поэтому промывная вода имеет сильнощелочную реакцию. Очевидно, отмывка заканчивается тогда, когда медленно идущий процесс гидролиза фульватов и гуматов натрия завершится. Из данных рис. 6 следует, что в присутствии в анионите фульвокислот расход воды на отмывку возрастает с 20 до 100-120 об/об анионита.

Определение кинетических характеристик анионита АВ-17-8. Проведена оценка не только равновесных, но и кинетических свойств анионитов, на которые воздействовали различные внешние факторы в течение длительного времени. Необходимость объективной оценки вытекает из результатов визуального сопоставления формы выходных кривых сорбции HSiO_3^- -ионов работавшим и свежим образцами анионита (рис. 5). Как и в случае катионита, отравленного гумусовыми кислотами, налицо появление внутридиффузионного элемента кинетики сорбции хлорид-ионов, которое мы прослеживали при неполной регенерации анионообменника от Cl^- -ионов [12] или при сорбции большого органического иона, например, триптофана [13].

С помощью асимптотического уравнения динамики сорбции по методике [14-17] рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии Cl^- -ионов, определены диффузионные критерии $В_i$ и кинетические коэффициенты β для разных образцов анионита АВ-17-8: свежего (1) и бывших в эксплуатации: в фильтре смешанного действия в установке глубокого обессоливания воды после одного (2) и трех (3) лет эксплуатации; из фильтра второй ступени обессоливания воды (4); из фильтра смешанного действия в установке с электродиализным опреснением и предварительной подготовкой воды путем сорбции органических веществ пористым сорбентом (5), а также для использованного в лабораторных условиях при

очистке водных фульвокислот от минеральных примесей в течение двух (6), четырех (7) и шести (8) месяцев (табл. 6).

Таблица 6. Кинетические характеристики образцов анионита АВ-17-8

№ образца	U, м/ч	Vi	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\bar{D} \cdot 10^{-7}$ см ² /с	№ образца	U, м/ч	Vi	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\bar{D} \cdot 10^{-7}$ см ² /с
1	14.6	1	1.1	6.2	5	15.4	3	1.2	2.0
2	14.8	1	1.3	6.2	6	15.0	2	1.3	3.7
3	15.9	1	1.3	6.2	7	15.1	4	1.3	1.8
4	15.6	5	1.2	1.1	8	15.0	5	1.3	1.3

Очевидно, значительное насыщение анионита фульвокислотами приводит к увеличению вклада внутридиффузионного фактора в кинетику ионного обмена в реакциях поглощения СГ-ионов из растворов HCl, о чем свидетельствует не только возрастание критерия Vi от 1 до 5, но и уменьшение значения коэффициента диффузии хлорид-ионов с $6,2 \cdot 10^{-7}$ до $1,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с. При этом внешнедиффузионный коэффициент β не изменяется.

В связи с этим очевидна предпочтительность глубокого удаления из воды гумусовых кислот, а не поиск путей восстановления утерянных ионитами первоначальных физико-химических свойств.

Заключение

Факт ухудшения физико-химических характеристик катионитов и анионитов установлен не только при исследовании работавших смол, но и моделировался с использованием выделенных из природных вод гуминовых и фульвокислот. Установлено, что при незначительном присутствии ГК и ФК в ионитах их обменная емкость не изменяется, однако возрастает расход воды на послерегенерационную отмывку как катионита, так и анионита.

Установлено, что при наличии в анионите фульвокислот уменьшается коэффициент внутренней диффузии минеральных ионов и возрастает вклад внутридиффузионной стадии массопереноса, что является причиной ухудшения кинетических свойств ионообменника, и как следствие - снижение его рабочей обменной емкости, необходимости более частых регенераций ионообменных фильтров, что сопряжено со значительным увеличением объема сточных вод.

Список литературы

1. Ianssen C. Vollentsalzung und organische Substancen // Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer. - 1959. - Bd. 60. - S. 172 - 178.
2. Saint-Léon R. Pollution des échangeurs d'ions, restauration de leurs propriétés / Terres et eaux. - 1969. - Vol. 22, № 60. - P. 28-30
3. Применение активированных углей и ионитов для очистки природных вод от органических веществ в процессе обессоливания / Г.Л. Грановская, А.А. Мазо, А.Ф. Спирина и др. // Тр. лаборатории ионообменных процессов и сорбции. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. - 1966. - Вып. 1. - С. 147-154.

4. Wiktorowski S., Legedź E. Wykorzystanie przemysłowych instalacji jonitowej odsalania do Padama organicznych składników wody // Gosp. Wod. - 1980. - Vol. 40, № 8-9. - P. 267-270.
5. Kruithof J.C. Removal of organic contaminants from drinking water / Aqua. - 1985. - № 2. - P. 89-99.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.: ИИЛ, 1963. - 590 с.
7. Dickels Karl. Die Beseitigung von Huminsäure, Eisen und Öl aus Ionenaustauschern // Energie (BRD). - 1961. - Bd. 13, № 9. - S. 391.
8. О требованиях к чистоте реагентов для ионообменного обессоливания воды на предприятиях электронной техники / А.А. Мазо, Г.В. Славинская, Н.С. Кузнецова и др. // Электронная техника. Сер. 7. Технология и организация производства, оборудование. - М.: ЦНИИ "Электроника". - 1977. - № 6. - С. 47-50.
9. Прохоров Ф.Г. Опыт применения анионитов на обессоливающих установках электростанций // Теплоэнергетика. - 1963. - № 3. - С. 7-16.
10. Marchevska W. Moszynski Jan. Wyniki badań zdolności wymiennej anionitów metodą Martinoli // Przem. Chem. - 1970. - Vol. 49, № 2. - P. 98-102.
11. Slavinskaya G.V. Acid-base function of colloid fulvic acids of natural waters // International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A. Rehbinder. - M., 1998. - P. PB53.
12. Славинская Г.В. Применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета поглощения хлорид-ионов высокоосновным анионитом при неполной регенерации // Журн. физ. химии. - 1993. - Т. 67, № 10. - С. 2140 - 2143.
13. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Кондрина О.Ю. Прогнозирование выходной кривой сорбции триптофана при изменении концентрационно-гидродинамических условий процесса // Проблемы химии и химической технологии: Тез. докл. конф. - Воронеж, 1998. - С. 194 - 197.
14. Славинская Г.В. Расчет сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8 по асимптотическому уравнению динамики сорбции // Журн. физ. химии. - 1992. - Т. 66, № 3. - С. 838 - 842.
15. Славинская Г.В. Расчет технологических характеристик ОН-анионирования воды на анионите АВ-17-8 по асимптотическому уравнению динамики сорбции // Химия и технология воды. - 1993. - Т. 15, № 6. - С. 412-416.
16. Славинская Г.В. Методика расчета выходных кривых ионообмена по асимптотическому уравнению динамики сорбции // Химия и технология воды. - 1993. - Т. 15, № 4. - С. 243-247.
17. Кузьминых В.А., Чикин Г.А. Основы расчета процессов очистки растворенных минеральных веществ от многокомпонентных примесей сильнодиссоциирующими ионитами // Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. тр. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. - 1983. - Вып. 16. - С. 3-12.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (43)2369350.

Куренкова Ольга Валерьевна – к.х.н, ст. препод. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: slavgv@rambler.ru

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh