*Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 307-316.*
*Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 307-316.*

*ISSN 1680-0613*

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.723
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14178

# Влияние кислотной активации на сорбционные свойства бентонитовой глины

**Даниил Александрович Труфанов[1]✉, Александр Иванович Везенцев[2], Ольга Дмитриевна Чернобровенко[1]**

[1]ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия, trufanovda@gmail.com✉

[2]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

**Аннотация.** Кислотная активация бентонитовой глины в пасте заключается в тепловой обработке пастообразной смеси глины с кислотой. Способ позволяет уменьшить расход кислоты для активации глины по сравнению с традиционной суспензионной технологией. Глину смешивали с кислотой и гранулировали при помощи бытовой мясорубки. Гранулы выдерживали при t=200-350°C в муфельной печи и промывали от избытка кислоты водой. Для продуктов активации спектрофотометрически определяли величину адсорбции β-каротина в н-гексане и катионообменную ёмкость по адсорбции триэтилентетраминного комплекса меди. Зависимость величины адсорбции от количества используемой для активации серной кислоты характеризуется экстремумом, соответствующим 30 г кислоты $\rho$=1.83 г/см$^3$ на 100 г сухой глины. При увеличении концентрации кислоты катионообменная ёмкость продуктов активации уменьшается от 57.9 мг-экв/100г для природной глины до 17.1 мг-экв/100г для глины, активированной кислотой в количестве 50 г/100г сухой глины. Скорость реакции растворения монтмориллонита в серной кислоте ограничена диффузией растворённых катионов октаэдрических и тетраэдрических сеток от непрореагировавшей поверхности. Растворение монтмориллонита сопровождается образованием новых пор и увеличением существующих. В процессе увеличения пор происходит локальное накопление октаэдрических катионов вблизи растворяемой поверхности и скорость реакции замедляется. Поэтому зависимость величины адсорбции от продолжительности обработки характеризуется плато, вызванным остановкой роста размера пор на внешней поверхности кристаллов. В интервале температур активации 200-350°C величина адсорбции β-каротина в н-гексане достигает 86.1-96.5 мг/г. Растворение гетеровалентно замещенных катионов октаэдрической сетки монтмориллонита вызывает уменьшение катионообменной ёмкости. При увеличении температуры активации с 250 до 350 °C происходит последовательное уменьшение катионообменной ёмкости при равных продолжительностях активации. В отличие от адсорбции β-каротина, катионообменная ёмкость не зависит от среднего размера пор адсорбента, а определяется величиной отрицательного заряда поверхности слоёв глинистых частиц. Диффузия продуктов реакции не ограничивает возникновение новых пор, поэтому порообразование происходит на протяжении всей продолжительности активации и катионообменная ёмкость непрерывно уменьшается. Для интенсификации диффузии растворённых катионов от внешней поверхности кристаллов монтмориллонита, к смеси глины с кислотой добавили дистиллированную воду в количестве 10 г/100г сухой глины. Увеличение объёма свободной жидкости способствовало возрастанию величины адсорбции β-каротина на 9.2%.

**Ключевые слова:** бентонит, монтмориллонит, кислотная активация, активация в пасте, активация в пастообразном состоянии, адсорбция β-каротина, ёмкость катионного обмена.

**Благодарности:** экспериментальные исследования проведены в соответствии с координационным тематическим планом Научного совета по физической химии РАН, регистрационный номер темы 23-03-460-12.

**Для цитирования:** Труфанов Д.А., Везенцев А.И., Чернобровенко О.Д. Влияние кислотной активации на сорбционные свойства бентонитовой глины // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 307-316. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14178

© Труфанов Д. А., Везенцев А. И., Чернобровенко О. Д., 2026

*Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 307-316.*
*Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 307-316.*

*ISSN 1680-0613*

Original article

# Effect of acid activation on the sorption properties of bentonite clay

**Daniil A. Trufanov[1]✉, Alexandr I. Vezentsev[2], Olga D. Chernobrovenko[1]**

[1]Issledovatel KMA LLC, Stary Oskol, Russian Federation, trufanovda@gmail.com✉
[2]Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation

**Abstract.** Acid activation of bentonite clay in paste form consists of heat treatment of a paste-like mixture of clay with acid. This method reduces acid consumption for clay activation compared to the conventional wet activation process. The clay was mixed with acid and granulated using a household meat grinder. The granules were kept at t=200-350°C in a muffle furnace and washed with water to remove excess acid. For the activation products, the adsorption value of β-carotene in n-hexane and the cation exchange capacity (CEC) based on the adsorption of the Cu-triethylenetetramine complex were determined spectrophotometrically. The dependence of the adsorption value on the amount of sulfuric acid used for activation exhibits an extremum corresponding to 30 g of acid (ρ=1.83 g/cm³) per 100 g of dry clay. With increasing acid concentration, the cation exchange capacity of the activation products decreases from 57.9 mg-eq/100g for natural clay to 17.1 mg-eq/100g for clay activated with 50 g of acid per 100 g of dry clay. The dissolution rate of montmorillonite in sulfuric acid is limited by the diffusion of dissolved octahedral and tetrahedral cations from the unreacted surface. The dissolution of montmorillonite is accompanied by the formation of new pores and the enlargement of existing ones. During pore enlargement, local accumulation of octahedral cations occurs near the dissolving surface, and the reaction rate slows down. Therefore, the dependence of the adsorption value on treatment duration exhibits a plateau caused by the cessation of pore growth on the external surface of the crystals. In the activation temperature range of 200-350°C, the adsorption value of β-carotene in n-hexane reaches 86.1-96.5 mg/g. The dissolution of heterovalently substituted cations of the octahedral sheet of montmorillonite causes a decrease in cation exchange capacity. With an increase in activation temperature from 250 to 350°C, a consistent decrease in cation exchange capacity occurs at equal activation durations. Unlike β-carotene adsorption, cation exchange capacity does not depend on the average pore size of the adsorbent but is determined by the magnitude of the negative surface charge of the clay particle layers. Diffusion of reaction products does not limit the formation of new pores; therefore, pore formation occurs throughout the entire activation duration, and cation exchange capacity continuously decreases. To intensify the diffusion of dissolved cations from the external surface of montmorillonite crystals, distilled water was added to the clay–acid mixture in an amount of 10 g per 100 g of dry clay. An increase in the volume of free liquid contributed to an increase in the adsorption value of β-carotene by 9.2%.

**Keywords:** bentonite, montmorillonite, acid activation, dry activation process, slurred activation, β-carotene adsorption, cation exchange capacity

**Acknowledgments:** The experimental studies were carried out in accordance with the coordination thematic plan of the Scientific Council on Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, topic registration number 23-03-460-12.

**For citation:** Trufanov D.A., Vezentsev A.I., Chernobrovenko O.D. Effect of acid activation on the sorption properties of bentonite clay. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 307-316. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14178

## Введение

Промышленная активация бентонитовых глин осуществляется с начала XX века и способ активации до настоящего времени принципиально не изменился [1]. Технологическая схема получения кислотноактивированного материала включает несколько последовательных этапов: измельчение глины и приготовление глинистой суспензии; смешивание глинистой суспензии с кислотой; термохимическая активация глины в коррозионностойком реакторе; отделение адсорбента от маточного раствора и промывка активированного материала водой от избытка кислоты; сушка; фракционирование и упаковка готового продукта [2,3]. Для активации чаще всего используют серную или соляную кислоты, реже азотную [4]. Температура активации составляет 70-120°C, расход безводной серной кислоты 67.2–87.4 г на 100 г сухой глины

[4-6]. Продолжительность активации от 2 до 8 часов.

В 1959 году И. Паддингтон и Дж. Фарнанд предложили способ кислотной активации суть которого заключается в использовании ограниченного отношения раствора кислоты к глине, достаточного для формирования пастообразной массы, но не взывающего суспензирования глины [7]. Способ получил называние «сухого» в противоположность «мокрому» и описан в работе [8]. В качестве русскоязычной адаптации названий способов авторы данной статьи предлагают использовать термины «активация в пасте» или «активация в пастообразном состоянии» и «активация в суспензии» или «суспензионный способ активации» для обозначения «сухого» и «мокрого» способов активации соответственно.

Преимущества и недостатки вышеназванных способов активации глин можно выяснить, установив их способность к адсорбции и катионообменную ёмкость. Поэтому целью работы является установление зависимостей кислотной активации бентонитовой глины в пастообразном состоянии и определение влияния режимов активации на величину адсорбции β-каротина из его гексанового раствора и катионообменную ёмкость активированных адсорбентов.

## Экспериментальная часть

Объект исследования. Комовая глина Никольского месторождения (уч. Подгоное-3, Калачеевский р-н, Воронежская область).

Кислотная активация глины. Дробленую глину с содержанием влаги 40±2 масс.% и размером куска менее 5 см смешивали с отмеренным количеством серной кислоты, смесь перемешивали и пропускали через бытовую мясорубку с диаметром отверстия решетки 8 мм. Количество добавляемой кислоты рассчитывали в граммах серной кислоты плотностью $\rho$=1.83 г/см$^3$ на 100 г безводной глины, то есть высушенной при 105°С до постоянной массы. Взвешивали 400 г гранулированной глины, загружали в нагретую до 200-350°С муфельную печь и выдерживали от 30 до 120 мин. По истечении заданного времени активированную глину извлекали из печи и высыпали в полипропиленовую ёмкость с 4 дм$^3$ воды комнатной температуры. Затем содержимое ёмкости перемещали для измельчение в барабан шаровой мельницы с фарфоровыми шарами, герметично закрывали крышкой и устанавливали барабан на ролики шаровой мельницы (МШД 12, Украина). Продолжительность измельчения составляла 20 мин. Суспензию плунжерным насосом закачивали в кассетный пресс-фильтр (EFS KOPM 250-10-10, Россия) и через намытый на фильтроткань кассеты материал пропускали дистиллированную воду до тех пор, пока pH воды, прошедшей через кейк, не превысил 5.5. Промытый продукт продували сжатым воздухом, выгружали из пресс-фильтра, сушили в сушильном шкафу в течение 8 часов при 80°С и измельчали до 100 мкм. Рассев модифицированного продукта производили на ситах с латунным полотном (ООО «Крафт», Россия).

Определение катионообменной ёмкости (КОЕ). КОЕ адсорбентов определяли по количеству адсорбированного триэтилентетраминного комплекса меди (Cu-trien) [9,10]. Оптическую плотность Cu-trien в растворе после установления адсорбционного равновесия определяли спектрофотометрически при длине волны 578 нм и рассчитывали его остаточное содержание методом градуировочного графика.

Определение величины адсорбции β-каротина из гексанового раствора. Величину адсорбции ($Q_e$) β-каротина рассчитывали по формуле:

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m},$$

где $C_0$ – начальная концентрация пигмента; $C_e$ – равновесная концентрация β-каротина; V – объём раствора; m – масса

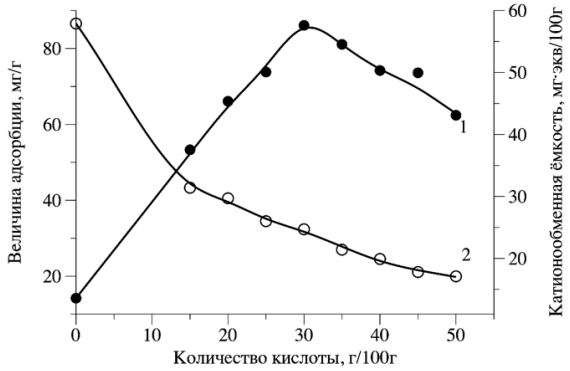


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции (1) и КОЕ (2) от количества серной кислоты, использованной для активации

Fig. 1. Dependence of adsorption value (1) and CEC (2) on the amount of sulfuric acid used for activation

адсорбента. Адсорбцию проводили при помощи ротационного испарителя с глицериновой ванной. Начальная концентрация β-каротина составляла 250 мкг/см$^3$; время достижения адсорбционного равновесия – 90 мин; температура эксперимента – 30°С; время достижения температурного равновесия – 15 мин; массу навески изменяли от 0.05 до 0.15 г в зависимости от активности адсорбента; объём раствора – 25 см$^3$. Равновесную концентрацию β-каротина определяли спектрофотометрически при длине волны 446 нм по заранее построенному градировочному графику. Для предотвращения фотодеструкции β-каротина использовали посуду, обёрнутую алюминиевой фольгой.

## Обсуждение результатов

Влияние количества кислоты на величину адсорбции β-каротина из его гексанового раствора и КОЕ продуктов кислотной активации. Графическая зависимость величины адсорбции от количества серной кислоты типична для кислотноактивированных бентонитов и характеризуется экстремумом при 30 г/100г (рис.1). Поверхностная кислотность кислотноактивированных монтмориллонитов обусловлена в основном Брёнстедовыми кислотными центрами, представленными катионами гидроксония и молекулами воды, поляризованными обменными катионами. При увеличении количества кислоты интенсивность воздействия на поверхность монтмориллонита возрастает, происходит последовательное растворение структурных катионов, выражающееся в уменьшении величины КОЕ (рис.1). Пропорционально КОЕ сокращается количество кислотных центров [11]. Адсорбция молекул β-каротина происходит преимущественно за счёт образования химических связей с сильными кислотными центрами монтмориллонита [12], но изменение величины адсорбции β-каротина не однонаправленно с изменением содержания кислотных центров, а имеет строгую зависимость от распределения пор адсорбента по размерам [13,14]. Поэтому максимум величины адсорбции соответствует конфигурации текстуры, при которой средний размер пор достигает размера, достаточного для доступа крупных органических молекул к центрам адсорбции. Описанный механизм возникновения экстремума на кривой зависимости величины адсорбции от концентрации кислоты или продолжительности обработки соответствует суспензионному способу активации. Для активации в пастообразном состоянии авторами сформулировано другое обоснование.

Активация в пасте предполагает кислотную обработку глины при отношении массы раствора кислоты к массе глины обычно не превышающем 1:1. Полное кристаллическое набухание $H^+$-формы

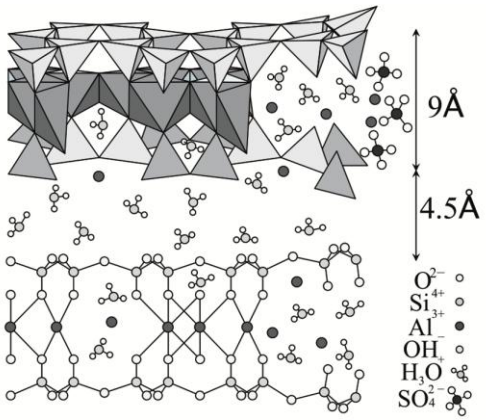


Рис. 2. Механизм формирования пористой структуры в поверхностном слое кристалла монтмориллонита при воздействии серной кислоты
Fig. 2. Mechanism of porous structure formation in the surface layer of a montmorillonite crystal upon exposure to sulfuric acid

монтмориллонита достигается при массовой доле влаги около 65% [15]. Дальнейшее повышение влажности приводит к увеличению толщины двойного электрического слоя вокруг частиц монтмориллонита и накоплению свободной воды [16]. Таким образом, кинетические процессы при кислотной активации в пасте осуществляются в основном в межслоевом пространстве монтмориллонита и их скорость ограничена диффузией продуктов реакции от непрореагировавшей поверхности. Формирование адсорбционных центров, доступных для молекул β-каротина происходит на внешних гранях кристаллов. Появление и увеличение поры предполагает последовательное локальное удаление катионов октаэдрической сетки в месте образования поры. При суспензионном способе активации катионы октаэдрической структуры выносятся в объём внешнего раствора и размер поры непрерывно увеличивается в течение всей продолжительности кислотной обработки. Активация в пастообразном состоянии отличается от суспензионного способа отсутствием перемешивания, если не предусмотрено пластифицирование пастообразной массы, и небольшим содержанием жидкости в свободном состоянии. Поэтому при активации в пасте катионы октаэдрической структуры концентрируются в межслоевом пространстве вблизи образующейся поры и замедляют её рост, накладывая диффузионные ограничения (рис. 2). Локальное пресыщение раствора и последующая кристаллизация солей вблизи реакционной поверхности создают барьер, препятствующий дальнейшему взаимодействию кислоты с монтмориллонитом. При увеличении начальной концентрации кислоты активному растворению подвергается не только октаэдрические, но и тетраэдрические слои монтмориллонита. Тетраэдрические слои растворяются и переосаждаются в виде гидратированного аморфного диоксида кремния, пассивирующего поверхность монтмориллонита. Таким образом, экстремум величины адсорбции β-каротина (рис. 1) вызван не достижением оптимальной пористости, а сколько пассивированием поверхности сульфатами алюминия, железа, магния и аморфным диоксидом кремния выделяющиеся из пересыщенного раствора.

Влияние температуры и продолжительности тепловой обработки на величину адсорбции β-каротина из его гексанового раствора и КОЕ продуктов кислотной активации. Для исследования влияния на величину адсорбции β-каротина и КОЕ, глину активировали серной кислотой в количестве 30 г/100 г су

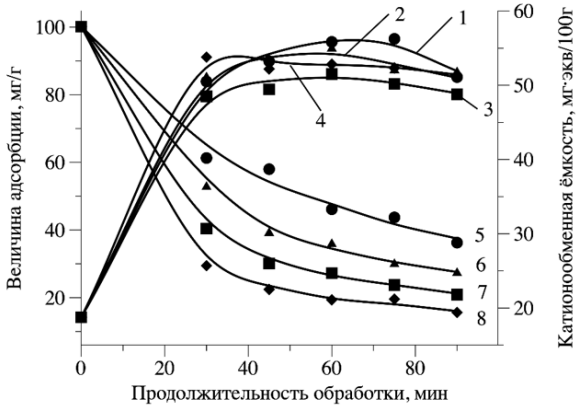


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции β-каротина (1-4) и КОЕ (5-8) от продолжительности и температуры кислотной активации: 1, 5 – 200°С; 2, 6 – 250°С; 3, 7 – 300°С; 4, 8 – 350°С

Fig. 3. Dependence of β-carotene adsorption value (1-4) and CEC (5-8) on the duration and temperature of acid activation: 1, 5 – 200°C; 2, 6 – 250°C; 3, 7 – 300°C; 4, 8 – 350°C

хой глины. Экспериментально установлено, что температура активации не сильно сказывается на величине адсорбции β-каротина (рис. 3). Величина адсорбции изменяется в пределах 86.1-96.5 мг/г. Согласно предложенному механизму, развитие пористости на внешних гранях кристаллов монтмориллонита существенно замедляется в течение первых 30 минут обработки и размер пор остаётся относительно неизменным, поэтому величина адсорбции изменяется незначительно. Хейдинг Р.Д. с соавторами установили [8], что площадь поверхности, определённая по методу БЭТ, активированных в пасте образцов, с увеличением концентрации кислоты сначала линейно возрастает, а затем выходит на плато. Эти результаты подтверждают сохранение текстуры адсорбента после достижения определённой конфигурации. В [8] выявлено также уменьшение площади поверхности адсорбентов (определённой по адсорбции паров воды) с увеличением концентрации кислоты, используемой для активации. Адсорбция паров воды происходит преимущественно на обменных катионах монтмориллонита и протонах гидроксильных групп, и характеризует полную площадь поверхности кристаллов, складывающуюся из внешней и внутренней, т.е. межслоевой поверхностей. Аналогично адсорбции паров воды КОЕ представляет сумму обменных катионов и во время кислотной обработки величина КОЕ уменьшается в результате растворения гетеровалентно замещенных катионов структуры монтмориллонита (рис. 3). Скорость растворения монтмориллонита в серной кислоте ограничена диффузией катионов гидроксония через слой продуктов реакции (растворённых катионов октаэдрической и тетраэдрической структуры). Параллельно с увеличением размера существующих пор образуются новые. Следовательно, в данном случае растворение монтмориллонита (приводящее к уменьшению активных центров) превалирует над процессом порообразования. Воздействие кислоты на поверхность глинистых частиц с ростом температуры интенсифицируется, поэтому при увеличении температуры активации с 200 до 350°С наблюдается последовательное уменьшение КОЕ при равных продолжительностях активации.

Влияние воды на величину адсорбции β-каротина из его гексанового раствора. Реакция растворения монтмориллонита в кислоте ограничена диффузионными процессами. Чтобы ослабить их влияние, к смеси глины и концентрата кислоты в

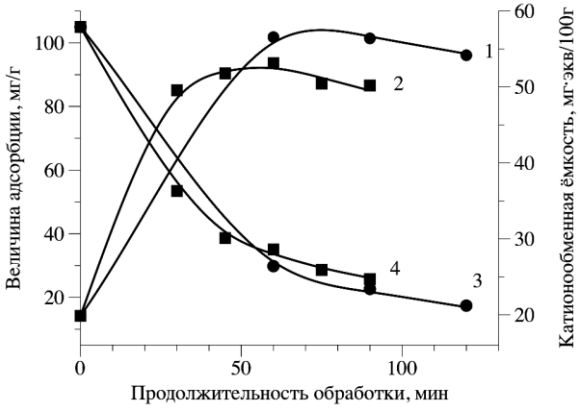


Рис. 4. Влияние воды на величину адсорбции β-каротина в н-гексане (1, 2) и КОЕ (3, 4): 1, 3 – 0 г $H_2O$/100 г сухой глины; 2, 4 – 10 г $H_2O$/100 г сухой глины
Fig. 4. Effect of water on the adsorption value of β-carotene in n-hexane (1,2) and CEC (3,4): 1,3 – 0 g $H_2O$/100 g dry clay; 2,4 – 10 g $H_2O$/100 g dry clay

количестве 30 г/100 г сухой глины добавляли 10 г/100 г дистиллированной воды. Глину активировали при 250°С. Зависимость величины адсорбции и КОЕ представлена на рисунке 4. Добавление воды к смеси гранул несущественно повлияло на изменение КОЕ, но способствовало увеличению величины адсорбции β-каротина на 9.2% с 93.2 мг/г до 101.8 мг/г. Добавление воды к пастообразной глинистой массе с массовой долей влаги более 60% обеспечивает увеличение содержания свободной воды, но не влияет на гидратированность межслоевых промежутков. Поэтому добавленная вода влияет на диффузию растворённых катионов на внешних гранях кристаллов монтмориллонита и способствует образованию пористой текстуры с большим средним размером пор по сравнению с композитом, к которому вода не добавлялась. При этом скорость растворения монтмориллонита со стороны межслоевых промежутков не изменяется, а изменения пористости со стороны внешних граней недостаточно, чтобы оказать существенное влияние на КОЕ, так как внешняя поверхность монтмориллонита намного меньше его полной поверхности.

## Заключение

Способ кислотной активации бентонита в пастообразном состоянии открывает большие преимущества его в промышленном применении. Одной из основных проблем, решаемых производителями бентонитовых отбеливающих земель, является нейтрализация и очистка от растворённых солей кислых сточных вод. Способ активации в пасте позволяет сократить расход требуемой для активации кислоты и уменьшить кислотность промывочной воды. Возможность непрерывной активации пастообразной массы и использование для активации неподготовленной комовой глины, ведёт сокращению издержек производства отбеливающей земли.

Механизм кислотной активации в пасте можно рассматривать как два параллельных процесса – воздействие кислоты на внешние и межслоевые плоскости кристалла монтмориллонита. Модифицирование текстуры внешних плоскостей сказывается на изменении величины адсорбции β-каротина, а порообразование со стороны межслоевых промежутков является непродуктивным так как эти поры не

участвуют в адсорбции крупных молекул. Оптимальным режимом активации Никольской глины (природной влажности 40±2 масс.%) является пастообразование в смеси с концентратом серной кислоты ($\rho$=1.83 г/см$^3$) в количестве 30 г/100г сухой глины при температуре теплообработки 250°С и продолжительности не более 30 минут. Скорость растворения монтмориллонита в серной кислоте ограничена диффузией продуктов реакции от непрореагировавшей поверхности. Ослабить влияние диффузионных ограничений на внешние грани кристаллов возможно увеличив объём гидратных оболочек вокруг гранул монтмориллонита. Добавление дистиллированной воды в количестве 10 г/100г сухой глины способствует увеличению величины адсорбции β-каротина в н-гексане на 9.2% при сохранении транспортабельности гранул.

## 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.

## Список литературы/References

1. 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. Extr. Ion Exch*. 2016; 34(4): 362-374. https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1155898

2. Karpyuk E.A., Pastukhov A.V., Gavlina O.T., Kargov S.I., Ivanov V.A. Elastoplastic properties of ion exchangers based on cross-linked polyelectrolytes. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(2): 170-179. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12123 (In Russ.)

3. Boisvert J.-P., Malgat A., Pochard I., Daneault C. Influence of the counter-ion on the effective charge polyacrylic acid in dilute condition. *Polymer*. 2002; 43(1): 141-148. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00603-6

4. Ludwig H., Loebel K.-H. Interaction of polyelectrolytes with mono- and divalent cations. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. 1996; 100(6): 863-868. https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000629

5. Pochard I., Couchot P., Foissy A. Potentiometric and conductometric analysis of the binding of barium ions with alkali polyacrylate. *Colloid Polym. Sci.* 1998; 276: 1088-1097. https://doi.org/10.1007/s003960050350

6. Molnar F., Rieger J. "Like-charge attraction" between anionic polyelectrolytes: molecular dynamics simulations. *Langmuir.* 2005.; 21(2): 786-789. https://doi.org/10.1021/la048057c

7. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *Eur. Phys. J. E*. 2000; 1: 75-86. https://doi.org/10.1007/s101890050009

8. Schweins R., Huber K. Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *Eur. Phys. J. E.* 2001; 5: 117-126. https://doi.org/10.1007/s101890170093

9. Schweins R., Goerigk G., Huber K. Shrinking of anionic polyacrylate coils induced by $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ and $Ba^{2+}$: A combined light scattering and ASAXS study. *Eur. Phys. J. E.* 2006; 21: 99-110. https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10047-7

10. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A. Strukturno-gruppovoi analiz karboksilnogo kationoobmennika. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2009; 9(2): 208-214. (In Russ.)

11. Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S., Shaposhnik V.A., Selemenev V.F. Bezetalonnyi strukturno-gruppovoi analiz supramolekulyarnykh sistem. *Zhurn. analit. khimii*. 2009; 64(10): 1028-1034.

12. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations. *Solv. Extr. Ion*

*Exch*. 2011; 29(3): 458-487. https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573450

13. Granovsky A.A., Firefly version 8, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html

14. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988; 37(2): 785-789. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

15. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993; 98(7): 5648-5652. https://doi.org/10.1063/1.464913

16. Boys S.F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics.* 1970; 19(4): 553-566. https://doi.org/10.1080/00268977000101561

17. Van Duijneveldt F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G. C. M., van Lenthe J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. *Chem. Rev.* 1994; 94(7): 1873-1885. https://doi.org/10.1021/cr00031a007

18. Remko M., Fitz D., Broer R., Rode B. M.. Effect of metal Ions ($Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Zn^{2+}$) and water coordination on the structure of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan and their zwitterionic forms. *J. Mol. Model*. 2011; 17(12): 3117-3128. https://doi.org/10.1007/s00894-011-1000-0

19. Van Niekerk J.N., Schoening F.R.L. The crystal structures of nickel acetate, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, and cobalt acetate, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$. *Acta Crystallographica.* 1953; 6: 609-612. https://doi.org/10.1107/S0365110X530017 1X

20. Downie T. C., Harrison W., Raper E. S., Hepworth M. A. A three-dimensional study of the crystal structure of nickel acetate tetrahydrate. *Acta Cryst. B.* 1971: 27(3): 706-712. https://doi.org/10.1107/S0567740871002802

21. Treushnikov E.N., Kuskov V.I., Aslanov L.A., Soboleva L.V. Izuchenie raspredeleniya elektronnoi plotnosti v tetragidrate acetata nikelya $Ni(CH-COO)_2 \cdot 4H_2O$ po rentgenovskim dannym. *Kristallografiya*. 1980; 25(2): 287-293.

22. Trofimova N. N., Titova O. I., Karpyuk E. A., Ivanov V. A., Slovokhotov Yu. L., Zubavichus Ya. V., Pomogailo A. D. Local coordination of $Co^{2+}$ and $Ni^{2+}$ cations in polyacrilate matrices. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2013; 77(9): 1127-1130.

23. Dudev M., Wang J, Dudev T., Lim C. Factors governing the metal coordination number in metal complexes from Cambridge structural database analyses. *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110(4): 1889-1895. https://doi.org/10.1021/jp054975n

24. Pavlov M., Siegbahn P. E. M., Sandström M. Hydration of beryllium, magnesium, calcium, and zinc ions using density functional theory. J. Phys. Chem. A. 1998; 102(1): 219-228. https://doi.org/10.1021/jp972072r

25. Peschke M., Blades A.T., Kebarle P. Binding energies for doubly-charged ions $M^{2+} = Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ and $Zn^{2+}$ with the ligands $L = H_2O$, acetone and *N*-methylacetamide in complexes $ML_n^{2+}$ for $n$=1 to 7 from gas phase equilibria determinations and theoretical calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 2000; 122(42):10440-10449. https://doi.org/10.1021/ja002021z

26. Megyes T., Grosz T., Radnai T, Bako I., Palinkas G. Solvation of calcium ion in polar solvents: an X–ray diffraction and ab initio study. *J. Phys. Chem. A.* 2004; 108(35): 7261-7271. https://doi.org/10.1021/jp048838m

27. Carl D. R., Moision R.M., Armentrout P.B. Binding energies for the inner hydration shells of $Ca^{2+}$: An experimental and theoretical investigation of $Ca^{2+}(H_2O)_x$ complexes ($x$ = 5–9*). Int. J. Mass Spectrom.* 2007; 265(2-3): 308-325. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.008

28. Lei X. L., Pan B. C. Structures, stability, vibration entropy and IR spectra of hydrated calcium ion clusters $[Ca(H_2O)_n]^{2+}$ ($n$ = 1–20, 27): A systematic investigation by density functional theory. *J. Phys. Chem.*

*A.* 2010; 114(28): 7595-7603. https://doi.org/10.1021/jp102588m

29. 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

## Информация об авторах / Information about the authors

**Д.А. Труфанов** – технолог, ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия

**А.И. Везенцев** – д.т.н. профессор кафедры общей химии, НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

**О.Д. Чернобровенко** – главный технолог ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия

**D.A. Trufanov**– process engineer, OOO “Issledovatel KMA”, Stary Oskol, Russian Federation, e-mail: trufanovda@gmail.com

**A. I. Vezentsev –** prof., grand Ph.D. (engineering), department of general chemistry, NRU “BelSU”, Belgorod, Russian Federation, e-mail: vesentsev@bsuedu.ru

**O.D. Chernobrovenko** – chief process engineer, OOO “Issledovatel KMA”, Stary Oskol, , Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 30.10.2025; одобрена после рецензирования 03.02.2026; принята к публикации 18.02.2026.*
*The article was submitted 23.03.2026 approved after reviewing 03.02.2026; accepted for publication 18.02.2026.*