

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ГИДРАТАЦИИ КАРБОКСИЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА
ПРИ ОБМЕНЕ КАТИОНОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ**

Ю.С. Перегудов, Л.П. Бондарева, А.В. Астапов, С.И. Нифталиев, А.В. Тимкова

Юрий Семенович Перегудов*, Сабухи Ильич Нифталиев, Анна Васильевна Тимкова

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: inorganic_033@mail.ru*, sabukhi@gmail.com, timkova.anna@mail.ru

Лариса Петровна Бондарева

Кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036

E-mail: larbon@mail.ru

Алексей Владимирович Астапов

Кафедра физики и химии, Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, ул. Старых Большевиков, 54 «А». Воронеж, Российская Федерация, 394064

E-mail: solar_al@mail.ru

В работе установлена взаимосвязь между характеристиками гидратации и селективностью волокнистого карбоксильного сорбента. С использованием изопиестического метода и термического анализа изучена гидратация карбоксильного волокнистого ионообменника ВИОН КН-1 в натриевой, кальциевой и магниевой формах. Определено количество поглощенной воды, в том числе соотношение кинетически неравновесной воды в фазе сорбента. Количество поглощенной воды магниевой формой ионообменника больше, чем кальциевой, при этом распределение мольных долей воды различной степени гидратации в магниевой и кальциевой формах волокна практически одинаково. Рассчитаны изменения энергии Гиббса гидратации и энтальпии дегидратации ионообменного волокна. Увеличение энергии Гиббса обусловлено поглощением воды ближней гидратации, а вода дальней гидратации сорбируется при постоянном значении энергии. Наиболее высокие ее значения определены для магниевой формы сорбента, наименьшие – для кальциевой, что соответствует соотношению поглощенного растворителя обеими формами на первой ступени гидратации. Получены изотермы обмена ионов кальция и магния на натриевой форме волокна ВИОН КН-1. Рассчитана энергия Гиббса межфазного переноса растворителя, которая представляет собой разницу между энергиями Гиббса ионообменной сорбции и непосредственно обмена катионов, и описывает вклад изменения гидратации сорбента при переходе от одной ионной формы к другой. Установлено, что селективность волокнистого ионообменника к извлекаемым катионам металлов зависит от изменения гидратации сорбента при ионном обмене, которая является энергетически выгодным процессом и способствует ионообменной сорбции. Карбоксильный катионообменник более селективен к ионам магния, чем к ионам кальция, что подтверждается высокими значениями энергии межфазного переноса растворителя и меньшим количеством выделяющейся воды при переходе из натриевой формы в магниевую, чем при переходе в кальциевую.

Ключевые слова: гидратация, селективность, энергия гидратации, энтальпия дегидратации, ионообменные волокна, катионы кальция и магния

Для цитирования:

Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Нифталиев С.И., Тимкова А.В. Изменение термодинамических характеристик гидратации карбоксильного волокнистого сорбента при обмене катионов магния и кальция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 42–48

For citation:

Peregudov Yu.S., Bondareva L.P., Astapov A.V., Niftaliev S.I., Timkova A.V. Change in thermodynamic characteristics of hydration of carboxyl fiber sorbent in exchange of magnesium and calcium cation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 42–48

CHANGE IN THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF HYDRATION OF CARBOXYL FIBER SORBENT IN EXCHANGE OF MAGNESIUM AND CALCIUM CATION

Yu.S. Peregudov, L.P. Bondareva, A.V. Astapov, S.I. Niftaliev, A.V. Timkova

Yuriy S. Peregudov*, Sabukhi I. Niftaliev, Anna V. Timkova

Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: inorganic_033@mail.ru*, sabukhi@gmail.com, timkova.anna@mail.ru

Larisa P. Bondareva

Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: larbon@mail.ru

Aleksey V. Astapov

Department of Physics and Chemistry, Air force Academy named after Professor N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin, Starykh Bolshevikov st., 54 «А», Voronezh, 394064, Russia

E-mail: solar_al@mail.ru

The relationship between the characteristics of hydration and the selectivity of the fibrous carboxyl sorbent is established. Using the isopiestic method and thermal analysis, the hydration of the carboxyl fiber ion exchanger VION KN-1 in sodium, calcium and magnesium forms was studied. The quantity of absorbed water was determined, including the ratio of kinetically unequal water in the sorbent phase. The amount of water absorbed form of magnesium ion exchanger is greater than calcium, the molar proportion of water distribution varying in the degree of hydration of the magnesium and calcium forms fibers substantially equally. The changes in Gibbs energy of hydration and enthalpy of dehydration of ion-exchange fiber are calculated. The increase in Gibbs energy is due to the absorption of near- hydration water, and water farthest hydration is adsorbed at a constant value of the energy. Its highest values are determined for the magnesium form of the sorbent, and the least-for calcium, which corresponds to the ratio of the absorbed solvent of both forms in the first step of hydration. The exchange isotherms of calcium and magnesium ions on the sodium form of VION KN-1 fiber were obtained. The Gibbs energy of solvent interface transfer was calculated, which represents the difference between the Gibbs energies of ion exchange sorption and the direct exchange of cations, and describes the contribution of the change in sorbent hydration during the transition from one ionic form to another. It is found that the selectivity of extractable fiber ion exchanger to metal cations depending on the change in the sorbent during the hydration of ion exchange, which is energetically favorable process and promotes ion-exchange sorption. Carboxyl cation exchanger is more selective for magnesium ions than calcium ions, as confirmed by phase transfer energy high values solvent and less water released during the transition from the sodium form to the magnesium than during the transition to the calcium.

Key words: hydration, selectivity, hydration energy, enthalpy dehydration, ion exchange fibers, calcium and magnesium cations

ВВЕДЕНИЕ

Для моделирования процессов выделения целевых компонентов из водных растворов необходимо знать не только их сорбционные характеристики, но и количество и форму поглощенной

сорбентом воды, поскольку растворитель непосредственно участвует в сорбционном процессе. В многочисленных работах, посвященных исследованию гидратации ионообменных материалов, приводится описание межмолекулярных взаимодействий в ионите, энергетические и кинетические

характеристики гидратации или набухания полимера в конкретных ионных формах [1-5]. При изменении ионной формы сорбента происходит перераспределение воды и изменение характеристик гидратации ионообменника. Энергия гидратации связана с селективностью ионного обмена [6, 7], поэтому представляет значительный интерес не только информация о физико-химическом состоянии воды в ионообменных материалах, содержащих катионы металлов, но изменение гидратации, происходящие при переходе из рабочей ионной формы в форму сорбированного иона. Выявление зависимости между селективностью сорбентов, применяемых в водных средах, и характеристиками их гидратации, а также учет изменения характеристик гидратации при переходе от одной ионной формы к другой позволит эффективнее использовать различные природные и синтетические полярные сорбенты.

Применение наиболее изученных карбоксильных ионообменников не потеряло своей актуальности и в настоящее время [8-10]. Их несомненным достоинством является возможность полифункционального взаимодействия с ионами сорбата. В максимально набухом состоянии карбоксильные ионообменники могут проявлять координационную активность к катионам металлов, приводящую к увеличению селективности.

Целью исследования стало установление взаимосвязи между характеристиками гидратации и селективностью волокнистого карбоксильного сорбента, что потребовало определения термодинамических и количественных характеристик гидратации ионообменника в кальциевой и магниевой формах, в том числе энергии Гиббса межфазного переноса растворителя при обмене ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования выбран волокнистый сорбент ВИОН КН-1, имеющий карбоксильные функциональные группы и описанный в работах [11-13]. В отличие от зернистых полимерных ионообменников волокнистые сорбенты обладают улучшенной проницаемостью и повышенной скоростью протекания процессов [14]. Кондиционирование и получение исходной натриевой формы волокнистого ионообменника проводили по стандартной методике [15]. Сорбционная обменная емкость по слабокислотным карбоксильным группам достигает 3,5 ммоль/г. Согласно паспортным данным массовая доля воды в ионообменнике в рабочей форме составляет 30-40%. Кальци-

евую и магниевую моноформы готовили динамическим методом, пропусканием раствора нитрата соответствующего металла с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Изотермы сорбции паров воды получали изопиестическим методом, выдерживанием при 298 К исследуемых образцов в изолированных сосудах над насыщенными растворами солей в диапазоне активности воды (a_w) от 0,111 до 0,980. Изопиестическое равновесие для разных ионных форм волокна ВИОН КН-1 устанавливалось в течение 10-12 дней. Критерием достижения равновесия служило постоянство массы образца, количество поглощенной воды определяли гравиметрическим методом [1, 15].

Изотермы сорбции катионов кальция и магния на ионообменнике получали методом переменных концентраций, для этого образцы воздушно-сухого ионообменника в натриевой форме массой $0,1 \pm 0,00020$ г помещали в колбы и заливали растворами нитратов металлов с повышающимися концентрациями. Ионный обмен проводили при 298 К в течение 24 ч до установления равновесия. Содержание ионов кальция и магния в исходном и равновесном растворах определяли ионоселективными электродами на иономере И-130.

Дегидратацию набухшего до равновесия ионообменника в натриевой, магниевой и кальциевой формах проводили методом термического анализа [1] на приборе STA 449 F3 Jupiter в атмосфере азота. Прибор позволяет одновременно получать кривые потери массы (ТГ), зависимости изменения массы образца от температуры, дифференциальные тепловые эффекты (ДСК) дегидратации и кривые скорости потери массы (ДТГ). Кривые скорости изменения ДСК позволяют определить температуры начала и конца процесса дегидратации. Нагревание со скоростью 5 °С/мин проводили в интервале температур от 20 до 430 °С в окислительных алюминиевых тиглях с расходом продувочного газа 60 см³/мин и точностью измерения температуры 0,1 °С. Для обработки полученных кривых ДСК и ТГ и построения дифференциальных кривых использовали стандартное программное обеспечение NETZSCH Proteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Набухание волокнистого сорбента ВИОН КН-1 обусловлено как полиакрилонитрильной матрицей, так и наличием карбоксильных функциональных групп и подвижных ионов Na⁺, Mg²⁺ или Ca²⁺. Способность поглощать воду зависит от при-

роды противоиона. Натриевая форма ионообменника сильнее ионизирована, чем магниевая или кальциевая, и имеет большую способность к гидратации. Однако двухзарядные ионы могут быть дополнительными центрами поглощения воды. Совокупность данных факторов обуславливает как общее количество поглощенной при набухании воды, так и количество кинетически неравновесной воды вблизи функциональных групп, ионов металлов и полимерной матрицы волокна.

Изотермы сорбции паров воды волокном в натриевой, магниевой и кальциевой формах приведены на рис. 1. S-образная форма кривых указывает на изменение характера взаимодействия воды и ионообменника с ростом активности воды (a_w). При низких значениях a_w (до 0,3) наблюдается резкое увеличение количества сорбированной воды (n , моль H_2O /моль функциональных групп), что объясняется гидратацией наиболее активных центров поглощения воды – карбоксильных групп ионообменника и противоионов Na^+ , Ca^{2+} или Mg^{2+} . В области активности воды от 0,3 до 0,8 увеличение гидратации с ростом активности воды снижается, а при $a_w > 0,8$ – снова резко возрастает.

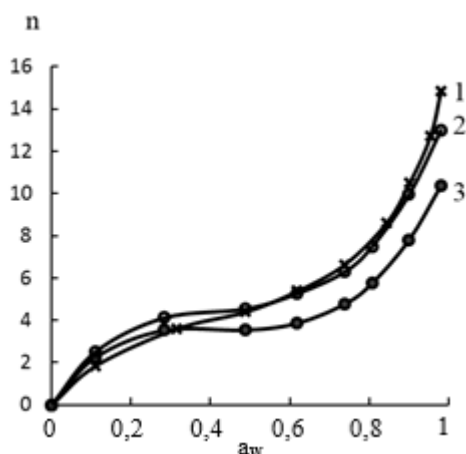


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды волокнистым сорбентом ВИОН КН-1 при 298 К в натриевой (1), магниевой (2) и кальциевой (3) формах (n , моль H_2O /моль функциональных групп)

Fig. 1. Isotherms of water vapor sorption by fibrous sorbent VION KN-1 at 298 K in sodium (1), magnesium (2) and calcium (3) forms (n , mol H_2O /mol functional groups)

В области низких активностей воды максимальное количество поглощенной воды обнаружено для магниевой формы волокнистого сорбента. Поскольку Mg^{2+} имеет меньший радиус, чем Ca^{2+} , то он гидратируется лучше. Кроме того, его свободные атомные орбитали внешнего уровня, включая 3d-орбитали, способны взаимодействовать с неподеленными парами электронов молекул

воды, образуя достаточно устойчивые аквакомплексы. В области же высоких активностей воды максимальное количество поглощенной воды обнаружено для натриевой формы ВИОН КН-1, что обусловлено образованием двойного электрического слоя на полимерном сорбенте и дополнительными возможностями электростатического притяжения диполей растворителя.

Результаты настоящего исследования и данные, приведенные в работах [12, 13], позволили установить, что общее количество сорбированной волокном ВИОН КН-1 воды уменьшается в ряду солевых форм: $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$. Данная последовательность аналогична ряду гидратации ионных форм зернистых карбоксильных ионообменников КБ-4П-2 и СГ-1 [16, 17].

По изопиестическим данным методом графического интегрирования рассчитаны изменения энергии Гиббса гидратации волокна ($\Delta_h G$) по формуле [13, 18]:

$$\Delta_h G = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n d \ln a_w.$$

Из рис. 2 следует, что для кальциевой формы ионообменного волокна наибольшее изменение $\Delta_h G$ наблюдается при значениях $n < 3,5$, магниевой – при $n < 4$, а натриевой – при $n < 5$. Дальнейшее изменение $\Delta_h G$ с ростом количества поглощенной воды для всех ионных форм ионообменника незначительно.

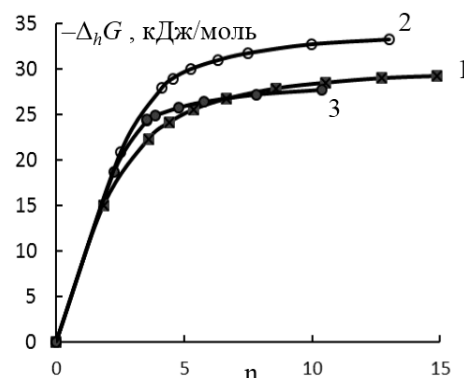


Рис. 2. Энергия Гиббса гидратации волокнистого сорбента ВИОН КН-1 в натриевой (1), магниевой (2) и кальциевой (3) формах при 298 К

Fig. 2. Gibbs hydration energy of fiber sorbent VION KN-1 in sodium (1), magnesium (2) and calcium (3) forms at 298 K

Набухание полимеров протекает в две стадии, первая – сольватация полимера или связывание молекул растворителя определенными группами макромолекулы – является экзотермическим процессом, а вторая – диффузионная стадия – протекает без теплового эффекта, но с увеличением эн-

тропии системы. Энергия набухания на первой стадии определяется энтальпийной составляющей, а на второй стадии – энтропийной. Увеличение $-\Delta_h G$ обусловлено поглощением воды ближней гидратации, а вода дальней гидратации сорбируется при постоянном значении энергии. На первой стадии максимальное количество растворителя поглощается магниевой формой сорбента, поэтому для нее наблюдаются наиболее высокие значения энергии гидратации.

При предельной степени набухания, соответствующей максимальному количеству поглощенной воды сорбентом ВИОН КН-1 (n_∞ , моль H_2O /моль функциональных групп), интегральная энергия Гиббса ($-\Delta_h G^\circ$, кДж/моль) принимает стандартное значение (табл. 1). Наибольшие значения $-\Delta_h G^\circ$ установлены для магниевой формы, наименьшие – для кальциевой, такое соотношение соответствует количеству поглощенного растворителя на первой стадии гидратации.

Таблица 1

Термодинамические характеристики предельной гидратации волокнистого сорбента ВИОН КН-1 в натриевой, магниевой и кальциевой формах при 298 К
Table 1. Thermodynamic characteristics of the hydration limit of fiber sorbent VION KN-1 in sodium, magnesium and calcium forms at 298 K

Ионная форма	$\Delta_{deh}H$, Дж/г	$-\Delta_h G^\circ$, кДж/г	n_∞ , моль H_2O /моль ФГ
Na^+	1234	103,2	14,9
Mg^{2+}	1637	116,9	13,0
Ca^{2+}	452	97,3	10,4

По методике, предложенной в работе [7], определена энергия Гиббса межфазного переноса растворителя ($\Delta_w G$) при обмене ионов натрия на катионы магния и кальция, которая представляет собой разницу между энергиями Гиббса ионообменной сорбции и непосредственно обмена катионов, и описывает вклад изменения гидратации сорбента при переходе от одной ионной формы к другой. Энергии межфазного переноса растворителя при обмене ионов кальция равны $-390,4$ кДж/моль и значительно ниже, чем при обмене ионов магния $-550,0$ кДж/моль. При этом общее количество воды в волокне уменьшается при переходе в магниевую форму на 2,0 моль, в кальциевую – на 4,5 моль. В обоих случаях изменение гидратации волокна, являясь энергетически выгодным процессом, способствует ионообменной сорбции, причем снижение энергии Гиббса и уменьшение гидратации более значимы при обмене катионов магния.

Карбоксильные катиониты проявляют большую селективность по отношению к ионам с малым радиусом негидратированного иона. Интенсивное силовое поле карбоксильных групп в ионитах приводит к повышенному электростатическому взаимодействию с противоионами, компенсирующему затраты энергии на их дегидратацию. В работе получены изотермы ионного обмена Ca^{2+} и Mg^{2+} на волокнистом карбоксильном сорбенте ВИОН КН-1 в натриевой форме (рис. 3). Изотермы имеют типичный вид, соответствующий изотермам Ленгмюра. Сорбционная обменная емкость по ионам магния равная 3,3 ммоль/г выше, чем по ионам кальция – 2,9 ммоль/г. Соответственно волокнистый карбоксильный ионообменник проявляет большую селективность к катионам магния.

Сравнение полученных характеристик гидратации ионообменника в магниевой и кальциевой формах позволило подтвердить, что селективность волокнистого сорбента ВИОН КН-1 к катионам магния выше, чем к катионам кальция.

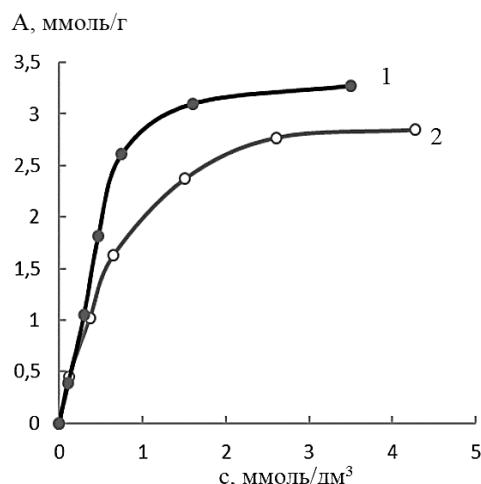


Рис. 3. Изотермы сорбции катионов магния (1) и кальция (2) на волокнистом сорбенте ВИОН КН-1 в натриевой форме при 298 К
Fig 3. Isotherms of sorption of magnesium (1) and calcium (2) cations on the fibrous sorbent VION KN-1 in sodium form at 298 K

По кривым дифференциальных тепловых эффектов рассчитаны энтальпии дегидратации ($\Delta_{deh}H$, Дж/г) карбоксильного волокна (табл. 1). Различия в энтальпиях дегидратации изученных ионных форм сорбента более существенны, чем в энергиях Гиббса. Так, энтальпия дегидратации кальциевой формы в 3,6 раза ниже, чем магниевой, различие в $\Delta_h G$ составляет лишь в 1,2 раз. На второй, диффузионной, стадии гидратации, протекающей без теплового эффекта, свой вклад вносит энтропийная составляющая энергии.

Обратимость процесса гидратации ионообменных материалов [19, 20] позволила использовать данные по дегидратации волокнистого карбоксильного сорбента ВИОН КН-1, полученные методом термического анализа, для оценки распределения кинетически неоднородной воды в натриевой, магниевой и кальциевой формах. По кривым потери массы рассчитана степень превращения α (отношение массы образца в определенный момент времени к общему изменению массы в конце процесса) при различных температурах и построены функции $\lg \alpha = f(1/T)$. Полученные зависимости традиционно состоят из трех линейных участков и позволяют рассчитать количество кинетически неоднородной воды в волокнистом сорбенте (x , моль H_2O /моль ФГ), приведенное в табл. 2.

На первой ступени дегидратации происходит удаление растворителя дальней гидратации, на второй ступени выделяются среднесвязанные молекулы воды, на третьей ступени – молекулы воды, связанные с карбоксильными группами и ионами Mg^{2+} или Ca^{2+} по ион-дипольному типу. Суммарное количество выделившегося растворителя на уровне погрешности совпадает с количеством поглощенной воды, установленной изопиестическим методом для всех изученных ионных форм сорбента (табл. 1 и 2).

Распределение мольных долей воды (w , %) различной степени гидратации в магниевой и кальциевой формах волокна практически одинаково. Для Mg^{2+} -формы доли воды в области дальней и средней гидратации незначительно превышают аналогичные величины для Ca^{2+} -формы, и составляют 68% и 64% соответственно (табл. 2).

Сравнение результатов, представленных в табл. 2, и количественных характеристик кинетически неравноценной воды в волокнистом сорбенте ВИОН КН-1 в натриевой форме, приведенных в статье [12], показало, что при переходе ВИОН КН-1 из натриевой в магниевую или кальциевую форму количество воды ближней гидратации практически не изменяется. Существенные перестройки в гидратной оболочке волокна происходят в области и дальней, и среднесвязанной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука. 2002. 157 с.
2. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II, III. *React. Funct. Polym.* 2016. V. 102. P. 147-155, 156-164.
3. Крылов Е.А., Машин Н.И., Сироткин Н.И., Туманов А.А., Чернышева Е.А. Влияние вида и концентрации обменных ионов на состояние систем сшитый органический полиэлектролит-вода. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2015. Т. 57. № 4. С. 287-294.

Так при переходе натриевой формы ВИОН КН-1 в магниевую выделяется 2,5 моль воды, в кальциевую 4,5 моль, что соответствует изменению общей гидратации ионообменного волокна, определенному изопиестическим методом.

Таблица 2

Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в волокнистом сорбенте ВИОН КН-1 в магниевой и кальциевой формах
Table 2. Quantitative characteristics of kinetically unequal water in the fibrous sorbent VION KN-1 in magnesium and calcium forms

Степень дегидратации	ΔT , К	x , моль H_2O /моль ФГ	w , %
Mg^{2+} -форма			
I	303-323	4,3	33
II	323-367	4,5	35
III	367-453	4,2	32
Ca^{2+} -форма			
I	303-330	3,3	31
II	330-374	3,5	33
III	374-453	3,8	36

Примечание: ΔT – интервал температуры дегидратации по каждой ступени; x – количество выделившейся воды; w – мольная доля выделившейся воды

ΔT – dehydration temperature range for each stage; x – the number of water; w – molar fraction of released water

ВЫВОДЫ

Таким образом, уменьшение гидратации при переходе в магниевую и кальциевую формы из рабочей натриевой формы волокнистого карбоксильного сорбента ВИОН КН-1, являясь энергетически выгодным процессом, способствует протеканию ионообменной сорбции. Согласно сорбционным исследованиям волокнистый карбоксильный катионообменник имеет большую селективность к ионам магния, чем к ионам кальция, что подтверждается более высокими значениями энергии межфазного переноса растворителя, а также меньшим количеством выделяющейся воды при переходе из натриевой формы в магниевую форму, чем при переходе в кальциевую.

REFERENCES

1. Kotova D.L., Selemenov V.F. Thermal analysis of ion-exchange materials. M.: Nauka. 2002. 157 p. (in Russian).
2. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II, III. *React. Funct. Polym.* 2016. V. 102. P. 147-155, 156-164.
3. Krylov E.A., Mashin N.I., Sirotkin N.I., Tumanov A.A., Chernyaeva E.A. Influence of the types and concentrations of exchangeable ions on the state of crosslinked organic polyelectrolyte-water systems. *Polym. Sci. Ser. A*. 2015. V. 57. N 4. P. 375-382.

4. **Токмачев М.Г., Ферাপонтов Н.Б., Агапов И.О., Трбов Х.Т.** Влияние свойств полимера и состава раствора на распределение, свойства и количество воды в набухших ионитах. *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 1. С. 96-101.
5. **Майгурова Н.И., Рёсснер Ф., Елисева Т.В., Селеменев В.Ф.** Сорбция аминокислоты и изменение гидратации гетерогенных катионообменных и анионообменных мембран FUMASEP. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 4. С. 73-77.
6. **Soldatov V., Pristavko S., Zelenkovskii V., Kosandrovich E.** Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. *React. Funct. Polym.* 2013. V. 73. N 5. P. 737-744.
7. **Бондарева Л.П., Астапов А.В., Селеменев В.Ф., Ильина А.Ю.** Селективность ионного обмена на иминокарбоксильной смоле и энергия гидратации ее ионных форм. *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1323-1328.
8. **An B., Lee H., Lee S., Lee S-H., Choi J-W.** Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption. *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 298. N 15. P. 11-18.
9. **Anirudhan T.S. Deepa J.R.** Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 273. P. 390-400.
10. **Zharkova V.V., Bobkova L.A., Bektimirova C.A., Kozik V.** Sorption of cobalt (II) and copper (II) ions by highly cross-linked carboxyl cation exchangers from natural waters with high salt background. *Adv. Mater. Res.* 2015. V. 1085. P. 68-73.
11. **Зверев О.М., Абдулхакова З.З.** Система "ВИОН" для очистки сточных вод. *Экология и пром-сть России.* 2008. № 6. С. 12.
12. **Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Кузнецова И.В.** Гидратация натриевой и медной форм карбоксилсодержащего ионообменного волокна. *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 5. С. 960-963.
13. **Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Попова К.А.** Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах. *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 3. С. 566-569.
14. **Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.** Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Springer. 2012. P. 299-371.
15. **Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю.** Практикум по ионному обмену. Воронеж: ВГУ. 2004. 160 с.
16. **Новицкая Л.В., Солдатов В.С., Сосинович З.И.** Термодинамика сорбции воды солевыми формами карбоксильного катионита КБ-4П-2. *Коллоид. журн.* 1973. Т. 35. № 3. С. 583-586.
17. **Крылов Е.А., Рабинович И.Б., Карякин Н.В., Макаров А.В., Фаминская Л.А.** Диаграммы состояний систем сшитый органический ионогенный полимер-вода. *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 1. С. 79-86.
18. **Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Бузин М.И., Корниенко Т.С.** Гидратация ионообменника Purolite S950 в депротонированных формах. *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 5. С. 863-867.
19. **Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Корниенко Т.С.** Гидратация и сорбция аминокислот иминофосфоновым ионообменником. *Физикохим. пов-ти и защита матер.* 2016. Т. 52. № 4. С. 436-441.
20. **Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Мэржи Р., Саранов И.А.** Исследование состояние воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа. *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2018. Т. 18. Вып. 4. С. 598-605.
4. **Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Agapov I.O., Trobov Kh.T.** The Effects of polymer properties and solution composition on the distribution, properties, and amount of water in swollen ion exchangers. *Colloid J.* 2018. V. 80. N 1. P. 91-95.
5. **Maiygurova N.I., Ressner F., Eliseeva T.V., Selemenev V.F.** Amino acid sorption and hydration change of heterogeneous CATION-exchange and anion-exchange Fumasep membranes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 4. P. 73-77 (in Russian).
6. **Soldatov V., Pristavko S., Zelenkovskii V., Kosandrovich E.** Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. *React. Funct. Polym.* 2013. V. 73. N 5. P. 737-744.
7. **Bondareva L.P., Astapov A.V., Selemenev V.F., П'ina A.Yu.** Selectivity of ion exchange on iminocarboxyl resin and the hydration energy of its ionic forms. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. N 8. P. 1597-1601.
8. **An B., Lee H., Lee S., Lee S-H., Choi J-W.** Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption. *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 298. N 15. P. 11-18.
9. **Anirudhan T.S. Deepa J.R.** Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 273. P. 390-400.
10. **Zharkova V.V., Bobkova L.A., Bektimirova C.A., Kozik V.** Sorption of cobalt (II) and copper (II) ions by highly cross-linked carboxyl cation exchangers from natural waters with high salt background. *Adv. Mater. Res.* 2015. V. 1085. P. 68-73.
11. **Zverev O.M., Abdulkhokova Z.Z.** System "VION" for wastewater treatment. *Ecologiya i prom-t' Rossii.* 2008. N 6. P. 12 (in Russian).
12. **Astapov A.V., Peregudov Yu.S., Kopylova V.D., Kuznetsova I.V.** Hydration of sodium and copper forms of carboxyl-containing ion exchange fibers. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2008. V. 82. N 5. P. 960-963 (in Russian).
13. **Astapov A.V., Peregudov Y.S., Kopylova V.D., Popova K.A.** The hydration characteristics of chemisorptions fiber VION KN-1 in the nickel and zinc forms. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2010. V. 84. N 3. P. 566-569 (in Russian).
14. **Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.** Fibrous Ion Exchangers. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Springer. 2012. P. 299-371.
15. **Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu.** Workshop on ion exchange. Voronezh: VGU. 2004. 160 p. (in Russian).
16. **Novitskaya L.V., Soldatov V.S., Sosinovich Z.I.** Thermodynamics of water sorption by salt forms of carboxyl cation exchanger KB-4P-2. *Kolloid. Zhurn.* 1973. V. 35. N 3. P. 583-586 (in Russian).
17. **Krylov E.A., Rabinovich I.B., Karyakin N.V., Makarov A.V., Famin'skaya L.A.** State diagrams of the water-crosslinked organic ionogenic polymer system. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 78. N 1. P. 70-76.
18. **Gapeev A.A., Bondareva L.P., Kornienko T.S., Buzin M.I.** Hydration of purolite S950 ion exchanger in deprotonated forms. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 5. P. 846-850.
19. **Gapeev A.A., Bondareva L.P., Astapov A.V., Kornienko T.S.** Hydration and sorption of amino acids by an iminophosphonic ion exchanger. *Protect. Metal. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 2. P. 689-694.
20. **Niftaliyev S.I., Peregudov Y.S., Mejri R., Saranov I.A.** Study of the water state in chemically treated glauconite samples by thermal analysis. *Sorbts.Khromat. Prots.* 2018. V. 18. N 4. P. 598-605 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 12.09.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 13.02.2020