

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Еннан¹, Р. М. Длубовський¹, Р. Є. Хома^{1,2*}¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082;²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

РОЛЬ ВОДИ У ПРОЦЕСАХ ХЕМОСОРБЦІЇ ГАЗІВ СОРБЦІЙНО-АКТИВНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

В роботі узагальнено літературні дані щодо гідратації і хемосорбції токсичних газів полімерними сорбційно-активними матеріалами. Проаналізовано механізми поглинання гранульованими і волокнистими іонообмінними і імпрегнованими матеріалами та стан адсорбованої води із застосуванням різних методів досліджень (гравіметричного, сорбційно-термохімічного, дериватографічного, ІЧ-спектроскопічного). Показано, що за природою зв'язку з активними центрами вода поділяється на «зв'язану» і звичайну – «вільну». Перша – моношар і найближчі міцно зв'язані з іонітом шари, друга – осмотична вода набухання. Показано, що для ефективного поглинання більшості токсичних газів і парів (SO_2 , HCl , Cl_2 , SiF_4 , HF , NO_x , NH_3 , аміни, COCl_2 , O_3) необхідна наявність саме «вільної» води, яка є не лише дифузійним середовищем, в якому перебігають масообмінні процеси, а й безпосереднім учасником хемосорбції.

Ключові слова: адсорбція, гідратація, пари води, катіоніти, аніоніти, ізотерма, хемосорбент.

Відомо, що гідратація хемосорбційних матеріалів, таких як волокнисті і гранульовані іоніти, а також імпрегновані волокнисті матеріали, є однією з визначальних стадій процесу уловлювання шкідливих газів [1-5]. Вода є не лише реакційним середовищем, в якій здійснюються масообмінні та хемосорбційні процеси, але часто і неодмінним учасником останніх [3]. Цим пояснюється велика увага до вивчення різних аспектів взаємодії цих сорбційно-активних матеріалів з водою.

Гідратація сорбційно-активних матеріалів

На початку хотілося б зупинитися на стані і характері зв'язку води з сорбційно-активними центрами полімерних матеріалів. Питанням вищевказаної взаємодії присвячена досить велика кількість робіт. Для оцінки гідрофільності матеріалів в основному використовують комплексний сорбційно-термохімічний метод, який дозволяє не лише визначити загальну кількість поглинутої води, але і оцінити її стан і характер зв'язку з активними центрами [6, 7].

Найбільш теоретично обґрунтованим методом кількісної та якісної оцінки гідрофільності є метод теплот змочування [6]. За величинами теплот змочування визначають кількість зв'язаної води, число вільних гідрофільних центрів, числа гідратації функціональних груп і протиіонів. Сорбційні вимірювання дозволяють визначити як загальний вологовміст матеріалів, так само і такі важливі характеристики як ємність моношару, величину питомої поверхні і енергетичні константи взаємодії молекул води з активними центрами у першому шарі адсорбованих молекул [8].

Так, у роботах [9-11] досліджена гідратація сильнокислотного сульфокатіоніту марки КУ-2 гелевої структури та його макропористого аналога марки КУ-23, що містять сульфогрупи ($-\text{SO}^3$) у різних іонних формах. Показано, що для усіх іонних форм перші молекули води зв'язуються зі значною енергією, відповідною енергії утворення водневого зв'язку. Ця величина не залежить як від природи протиіона, так само і від щільності просторової структури катіоніту. Енергія приєднання наступних молекул значно менша і залежно від природи катіона убиває з різною швидкістю. Після досягнення певної межі, різної для різних форм, енергія зв'язку стає незначною за величиною і знову майже однаковою для усіх зразків. Таким чином, можна припустити, що перші молекули води зв'язуються з сульфогрупами катіоніту, тоді як наступні – вже з обмінними катіонами, а надалі має місце осмотичне набухання стиролдивінілбензолової матриці.

Ізотерми сорбції пари води для усіх зразків мають характерну для сильногідрофільних матеріалів S-подібну форму з високим підйомом на початковій ділянці і добре описується відомим сорбційним рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [8]. Рівняння полішарової адсорбції газу (пари) згідно з БЕТ має такий вигляд:

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]}, \quad (1)$$

де a – величина адсорбції (ммоль/г), що відповідає певному значенню P/P_s ; a_m – величина адсорбції (ммоль/г), що припадає на мономолекулярний шар, тобто ємність моношару; C – константа, яка характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом у першому шарі та визначається за формулою

$$C = \exp[(Q_I - Q_L)/(RT)], \quad (2)$$

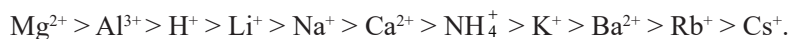
де Q_I – теплота адсорбції молекул адсорбату у першому шарі; Q_L – теплота конденсації адсорбату.

За величиною гідратації, в інтервалі парціальних тисків водяної пари P/P_s від 0 до 1,0, іонні форми сульфокатіоніту розташовані у такій послідовності:



що досить добре корелює з величинами іонних радіусів [9], при цьому чим менше радіус іона, тим більше він гідратований. Кількість адсорбованої води при $P/P_s = 1,0$ змінюються від 468 мг/г у барієвої форми до 1370 мг/г у водневої форми.

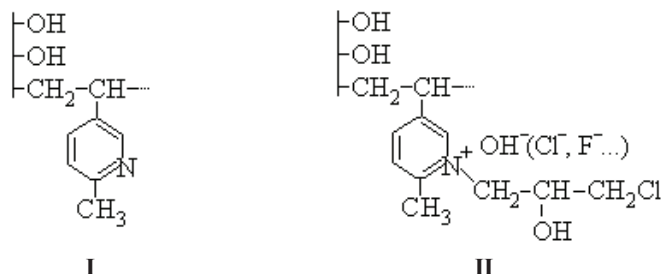
Обчислені за рівнянням БЕТ значення ємності моношару адсорбованої води змінюються в межах від 62 мг/г у цезієвої форми до 238 мг/г для магнієвої форми у такому ряді [9]:



Ізотерми набухання катіонітів КУ-2 гелевої структури та його макропористого аналога марки КУ-23 якісно однотипні і характеризуються рівномірним збільшенням при наростаючій активності пари води. Ступінь набухання добре коре-

лює з величинами гідратації у наведеному вище ряді катіонних форм. Необхідно відзначити, що в області P/P_s 0,01 ÷ 0,25 величина набухання мало залежить від природи обмінного катіону, що свідчить про те, що при сорбції пари води сульфокатіонами початок утворення моношару адсорбованих молекул води відбувається за рахунок гідратації сульфогруп, а при подальшому поглинанні вологи стає помітним вплив природи протиіона, в першу чергу його радіуса.

У роботах [7, 12] наведені результати досліджень гідратації волокнистих целюлозоаніонітів СМ-А1 і СМ-А2, виробництво першого – слабоосновного аніоніту (структура I) здійснюється шляхом сополімеризації гідрофільного віскозного волокна (ВВ) з поліметилвінілпіридином; другого – шляхом алкілювання аніоніту СМ-А1 епіхлоргідрином – кватернізація азоту піридинових груп (структура II):



На практиці однак проалкілювати усі піридинієві групи не вдається, тому аніоніт СМ-А2 містить як четвертинний, так і третинний азот та є середньоосновним. Модельний ряд волокон ВВ – СМ-А1 – СМ-А2, кожен представник якого, починаючи з вихідного ВВ, відрізняється від іншого числом активних центрів, основністю і гідрофільністю, відкрив можливість для дослідження взаємозв'язку гідрофільності та природи активних груп, гідрофільності і ефективності сорбції кислих газоподібних сполук.

За даними сорбційних вимірювань [7], гідрофільність зразків зростає у ряді ВВ < СМ-А1 < СМ-А2. Ймовірно, при модифікації ВВ відкривається доступ до нових гідроксильних груп за рахунок розсування полімерних ланцюгів, третинно-го азоту піридинових кілець, і, нарешті, іоногенних центрів.

За даними калориметричних вимірів [13], при модифікації целюлози (ВВ < СМ-А1 < II) відбувається збільшення числа активних центрів і основності аніонітів. Сумарний енергетичний ефект гідратації зі збільшенням основності досліджуваних зразків збільшується: ВВ пов'язує перші 6 ммоль H_2O з енергією ~ 3,0 ккал/моль; СМ-А1-7 ммоль H_2O з енергією 3,7-3,4 ккал/моль; СМ-А2 в ОН-формі – 8 ммоль H_2O з енергією 4,8-4,0 ккал/моль. Теплоти змочування усіх зразків змінюються у звичайній для високогідрофільних речовин послідовності: різко зменшуються при збільшенні відносних тисків водяної пари після завершення формування моношару і найближчих до нього шарів молекул води. Останнє означає, що ця найбільш впорядкована частина води за своїми термодинамічними властивостями відрізняється від наступних шарів молекул «вільної» – звичайної води, що формуються у процесі сорбції. При цьому енергія гідратації

стає близькою до теплоти конденсації вологи при осмотичному поглинанні і набуханні іоніту.

Таким чином, сорбована при різних відносних тисках водяної пари (P/P_s) волокнами СМ-А2 вода підрозділяється за природою зв'язку з іонітом на «зв'язану» і звичайну – «вільну». Перша – моношар і найближчі, міцно пов'язані з іонітом шари молекул води, величина енергії зв'язку яких залежить від його основності. Так, у разі волокон СМ-А2 вона становить 4,8-3,0 ккал/моль H_2O , друга – полішари, енергія зв'язку яких зменшується від 3,0 ккал/моль H_2O аж до нуля.

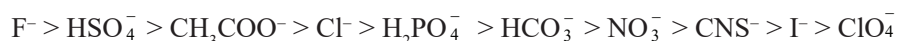
У роботах [14, 15] дериватографічним [16] та ізопієстичним методами досліджено стан води у мідній, цинковій, кобальтовій, нікелевій та кадмієвій формах іонообмінного волокнистого сульфокатіоніту марки (VION KS-3). Виявлено наявність води різного ступеня зв'язаності, визначені числа гідратації волокна, відповідні кожному ступеню видалення води. Показано вплив іонної форми на кількість води у волокні. Гідратаційна здатність сольових форм (VION KS-3) при різній активності води залежить від кількості полярних центрів та їх доступності. За термогравіметричними даними розрахована ступінь перетворення α (відношення зміни маси на даний момент часу до загальної зміни маси у кінці процесу) залежно від температури. На кривих $\lg \alpha = f(1/T)$ виявлено три лінійних ділянки, що відповідають трьом формам зв'язування води і різній швидкості дегідратації. На першій ділянці кривих видаляються молекули води з диполь-дипольною взаємодією (далека гідратація), на другій ділянці – молекули води, що знаходяться поблизу протиіонів і функціональних груп волокна, а також з асоціатів. Третя ділянка кривих відповідає видаленню молекул води, зв'язаних з сульфогрупами волокна (VION KS-3) та іонами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} та Cd^{2+} за іон-дипольним типом (ближня гідратація). За даними ізопієстичного методу, іонні форми волокна у порядку зростання вільної енергії гідратації $\Delta G_{гидр.}$ можна розташувати у такий ряд:



У роботі [17] ізопієстичним та ІЧ-спектроскопічним методами досліджені гідратаційні характеристики хелатоутворюючого іоніту ANKB-35 у різних іонних формах. Показано наявність в іонообміннику енергетично нерівноцінних молекул води. Обчислені значення енергії Гіббса гідратації іоніту в Na^+ , Cu^{2+} та Ni^{2+} формах, а також насиченого амінокислотними комплексами міді (II) і нікелю (II). Як ліганди використовувались гліцин і глютамінова кислота, що відрізняються кількістю карбоксильних груп і довжиною вуглеводневого радикалу. В ІЧ спектрах ANKB-35 спостерігаються смуги, що відповідають коливанням молекул води, зв'язаних з функціональними групами іоніту та амінокислот. Експериментальні дані свідчать про те, що в області низької активності води іонообмінник, насичений досліджуваними іонами, поглинає молекули води менш інтенсивно порівняно з натрієвої формою. Збільшення кількості сорбованих амінокислотних комплексних іонів і катіонів металів спричинює підвищення ступеня дегідратації сорбенту, що рівносильне ефекту, викликаному збільшенням сітчасті полімерної матриці. S-подібна форма кривих, характерна для ізотерм, що описують полімолекулярну сорбцію, передбачає різний характер поглинання пари води на кожній ділянці. У першу чергу відбувається гідратація найактивніших груп з утворенням моношару адсорбованих молекул води. Потім за рахунок зв'язування води менш

активними центрами утворюються кілька наступних шарів. Після закінчення процесу сорбції водяної пари іонообмінником осмотичне поглинання води спричинює його набухання.

У роботі [18] наведені результати дослідження гідратації сильноосновного аніоніту марки AV-17, що містить як активні центри четвертинні триметиламонієві функціональні групи $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ у різних іонних формах. За величиною гідратації при $P/P_s = 1,0$ досліджені іонні форми аніоніту AV-17 розташовуються у такому порядку залежно від природи однозарядних:



і багатозарядних аніонів:



Для усіх вивчених іонних форм вищевказаного аніоніту ізотерми адсорбції мають ступінчастий вигляд, характерний для однієї з різновидів ізотерм другого типу за класифікацією BET і дають уявлення про механізм полімолекулярної сорбції, оскільки в них чітко відділяється один шар від іншого [18]. Заповнення моношару відбувається в основному при активності води від 0,15 до 0,3, а подальша ділянка ізотерм відповідає утворенню полімолекулярного шару. Якісно за характером ізотерм можна судити про співвідношення гідратної і вільної води, яке в області P/P_s до 0,6 зміщено у бік гідратної, а в області більше 0,75 – у бік вільної, проникаючої в іоніт за рахунок розсування макромолекул матриці.

У роботах [19, 20] наведені результати дослідження рівноважної сорбції пари води слабкокислотним карбоксилвмісним катіонітом на основі поліакрилонітрильного волокна (ПАН) марки VION KN-1 у різних іонних формах. Показано, що отримані сорбційні ізотерми досить добре описуються за допомогою відомого трипараметричного рівняння полімолекулярної сорбції, запропонованого Піккеттом [8]. При $P/P_s = 0,95$ у ряді однозарядних катіонів величина сорбції зменшується:



У ряді двох- та тризарядних:



Для всіх іонних форм на ізотермах спостерігається яскраво виражений сорбційно-десорбційний гістерезис, який через відсутність розвиненої системи справжніх пор не можна пояснити в рамках класичної теорії капілярної конденсації. Швидше за все, на стадії десорбції волокно має іншу просторову структуру і для видалення води що супроводжується руйнуванням аквакластерів, потрібна додаткова енергія.

Авторами [21] проведено дослідження гідратації слабкоосновних стіролдивінілбензолних вінілпіридинових аніонітів: гелевого марки AN-25, його хімічного макропористого аналогу AN-251 і волокнистого аніоніту марки VION AN-1 на основі ПАН волокон. Неподілена пара електронів у атома азоту піридинового

кільця обумовлює наявність локально зосереджених мінусових зарядів на поверхні вінілпіридинових аніонітів, що пояснює їх помітну поглинальну здатність при адсорбції полярних речовин. Ізотерми адсорбції пари води усіма зразками мають S-подібну форму і добре спрямляються у координатах рівняння БЕТ, що дозволяє розрахувати ємність «умовного моношару» і значення питомої поверхні S_{H_2O} . Звертає на себе увагу те, що величина питомої поверхні отримана для порівняння за методом низькотемпературної адсорбції азоту S_{N_2} [8], істотно менша (до 40%) S_{H_2O} , що, швидш за все, пов'язано зі зміною просторової структури волокна вже на стадії формування моношару.

У роботі [5] у статичних умовах досліджена гідрофільність штучних і синтетичних волокон, використовуваних як носії при виготовленні імпрегнованих волокнистих хемосорбційних матеріалів (ІВХМ) [22] шляхом подальшої обробки водним розчином поліетиленполіаміну (РЕРА). В рамках теорії полімолекулярної сорбції БЕТ проаналізовані ізотерми сорбції пари води, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води у першому шарі.

Ізотерми сорбції пари води волокнистими носіями ПП (поліпропілен), Л (лавсан), Н (нітрон) і КЛ (капрон-лавсан) мають форму, характерну для слабкогідрофільних і гідрофобних полімерних матеріалів [23]: у цьому випадку енергія взаємодії молекул води з сорбційноактивними центрами зазначених полімерів недостатня для забезпечення дифузії сорбату в об'єм волокна і набухання його не відбувається, у процесі сорбції беруть участь лише доступні, розташовані на поверхні активні групи, що утворюють дискретні асоціати – кластери з молекул води. Свідчення цьому – слабо виражена петля гістерезису або поєднання ізотерм сорбції-десорбції, невеликі значення енергетичної константи C та відповідних теплот сорбції Q (рівняння 1, 2).

На ізотермах сорбції пари води волокнами, що містять гідрофільні групи (В – гідроксильні; КН – карбоксильні; АН – карбоксильні, первинні і вторинні аміногрупи), простежується чітко виражений сорбційний гістерезис, обумовлений, як і при сорбції полярних сорбатів сильнополярними набухаючими сорбентами [24-26], конформаційними перебудовами макромолекул полімерної матриці.

Судячи з величин теплоти сорбції H_2O [23], гідрофільність ВН змінюється у такій послідовності: $V > AN > KH > KL > H > L > PP$. Отримані результати добре узгоджуються з даними про середні гідратні числа функціональних груп названих полімерів, отриманими Ван Кревеленом [24].

Модифікація поверхні волокнистих носіїв РЕРА призводить до різкого збільшення гідрофільності волокон (Н, Л, ПП) внаслідок переважного внеску у процес гідратації аміногруп модифікатора та нівелювання впливу фізико-хімічних властивостей матеріалу носія [23]. У разі КН, АН, В, КЛ волокон у процесі гідратації беруть участь як нанесений РЕРА, так і полярні групи носія. Свідчення цьому – гістерезис на ізотермах сорбції.

Утворення «вільної води» після завершення формування моношару і прилеглих упорядкованих шарів молекул води при $P/P_s > 0,4$, ймовірно, сприятиме подальшій ефективній хемосорбції кислих газів, зокрема оксиду сірки (IV).

Необхідно відзначити, що при виконанні гравіметричних вимірювань за допомогою кварцових пружинних або електромагнітних ваг за нульовий вважався

іонітів зазвичай приймається величина, виміряна при температурі до 50 °С і залишковому тиску сорбату 0,133 Па. Однак у роботі [27], використовуючи метод титрування реактивом Фішера, показано, що результати визначення вологи в іонітах гравіметричним методом є, як правило, заниженими, оскільки не враховують вміст преадсорбованої і не видаляємої в цих умовах води. Так, іоніти на основі сополімеру стиролу з дивінілбензолом за цих умов можуть містити до 1,3 ммоль/г води.

Використання реактиву Фішера для визначення вологи має, звичайно, істотні переваги за чутливістю порівняно з гравіметричним методом, однак більш широке його використання лімітується обов'язковою умовою хімічної інертності реактиву щодо матеріалу досліджуваних об'єктів і досить великою трудомісткістю [28].

Наявність міцно утримуваної води знаходить своє підтвердження у роботі [29], в якій автор наводить результати досліджень вмісту вологи у зразках сульфокатіоніту марки KU-23 в Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} та H^+ формах і зразках волокнистих іонообмінних сорбційно-фільтруючих матеріалів марок VION KN-1, VION AN-3, CM-A2 дериватографічним методом. Показано, що повне видалення вологи в разі сульфокатіоніту відбувається при температурі близько 200 °С, а в разі волокнистих матеріалів – близько 150 °С.

У роботі [30] дериватографічним та ізопієстичним методами здійснено оцінку стану води у нікелевій і цинковій формах іонообмінного волокна VION KN-1. Виявлено наявність води різного ступеня зв'язаності, визначені числа гідратації волокна, відповідні кожному ступеню видалення води. Розраховані значення енергії Гіббса гідратації волокна в Ni^{2+} і Zn^{2+} формах.

Авторами [31] для обробки ізотерм сорбції пари води запропоновано спільне застосування методів термодинаміки і квантової хімії. Удосконалення варіанту «моделі переважаючих гідратів» враховує конкурентний процес утворення у смоли кількох гідратів, що утворюють ідеальну суміш з вільною водою. Параметрами моделі є число гідратів, число молекул води у кожному гідраті і енергії Гіббса утворення гідратів. Перші два параметри отримані з квантовохімічного розрахунку структури молекулярної моделі набряклого іонообмінника і енергетичного стану молекул води. Новий підхід був проілюстрований його застосуванням до експериментальних даних сорбції водяної пари Li^+ і Na^+ формами сульфостирольної смоли. Розрахована молярна частка води у різних гідратах і вільній воді. Виявилося, що більше половини молекул води в обох випадках вільні і входять до фази смоли за рахунок збільшення ентропії при розподілі вільної води між розчином і смолою.

У роботі [32] досліджена гідратація макропористого сульфокатіоніту марки KU-23 у різних іонних формах в плані визначення можливості його використання як селективного осушувача газових сумішей, що містять H_2S , SO_2 , CO , NO . Ці речовини є пріоритетними атмосферними політантами, визначенню яких за допомогою газоаналізаторів часто заважає пара води. Показано перевагу водневої форми катіоніту над кобальтовою, мідною та натрієвою при селективному осушуванні вищевказаних газових сумішей в динамічних умовах.

Хемосорбція газо- та пароподібних токсичних сполук сорбційно-активними матеріалами

Перейдемо тепер до реакцій, що перебігають за участю води при хемосорбції газо- та пароподібних забруднювачів сорбційно-активними матеріалами. У роботі [4] наведені результати дослідження сорбції SiF_4 середньосновним аніоном CM-A2 (наприклад, рис. 1).

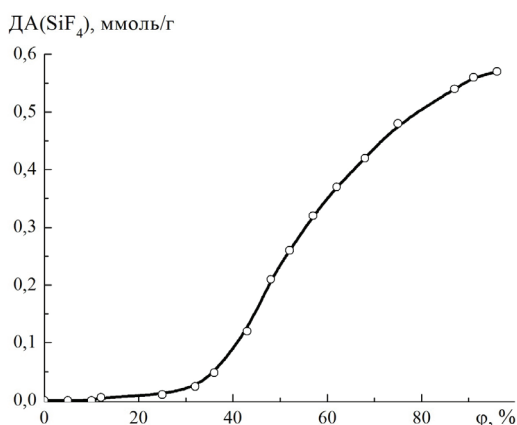
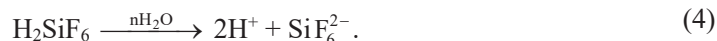
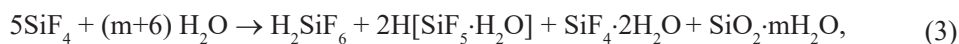


Рис. 1. Залежність динамічної активності CM-A2 щодо SiF_4 від вологості (ϕ) ГПС.

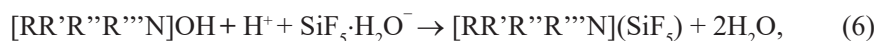
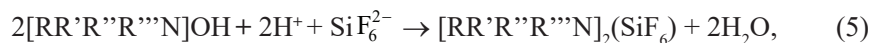
Fig. 1. Dynamic activity of CM-A2 towards SiF_4 on the gas-air mixture humidity (ϕ).

Як видно з рис. 1, сухий аніоніт із зневодненої газоповітряної суміші SiF_4 практично не сорбує. При збільшенні вологості ГПС до $\sim 30\%$, коли формуються моношар і найближчі до нього шари молекул води, міцно пов'язані з гідроксилами целюлозної матриці, іонногенними центрами іоніту і протиіонами, сорбція SiF_4 малопомітна, тобто «зв'язана» вода з її впорядкованим розташуванням молекул в процесах хемосорбції участі не бере. Різке ж збільшення ДА іоніту відбувається при $\phi > 50\%$, коли, відповідно до уявлень теорії БЕТ, відбувається капілярна конденсація, осмотичне поглинання води і інтенсивне набухання іоніту у «вільній воді». При цьому полегшується дифузія іонів до іонногенних центрів іоніту. Таким чином, існує т.зв. «критичний вологовміст», що визначається як стан системи іоніт – вода, якому відповідають умови формування полішарів молекул води, міцно пов'язаних з функціональними групами іоніту і протиіонами, а інтенсивне поглинання газу іонітом можливо лише за умови наявності «вільної» води, що утворюється при подальшому зволоженні. З огляду на вищевикладене, авторами [4, 39] запропонований такий механізм поглинання SiF_4 целюлозоаніонітом CM-A2, який включає такі основні стадії за участю води:

1) розчинення SiF_4 , гідроліз і комплексоутворення у волозі аніоніту за рівняннями:



2) обмінна сорбція SiF_6^{2-} і $\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ іонітом у гідроксильній формі



де R – матриця аніоніту; R' R'' та R''' – вуглеводневий або інший радикали.

Аналогічна картина впливу відносної вологості ГПС на динамічну активність (рис. 2) спостерігається при хемосорбції оксиду сірки (IV) імпрегнованим РЕРА нетканим голкопробивним волокнистим матеріалом на основі лавсанового волокна (IBXC-РЕРА) [33].

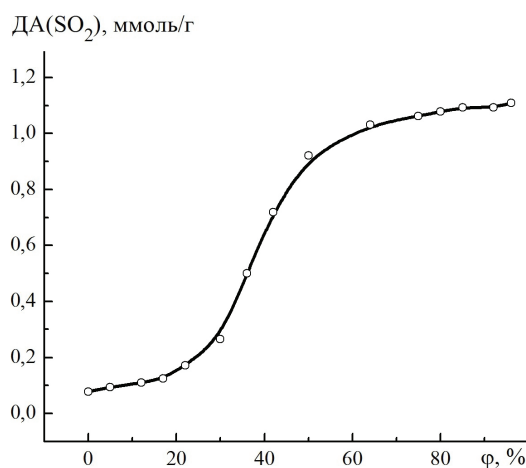
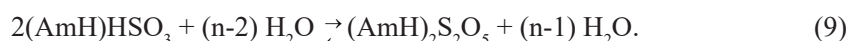
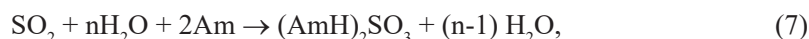


Рис. 2. Залежність динамічної активності IBXC-РЕРА щодо SO₂ від вологості (φ) ГПС.

Fig. 2. Dynamic activity of IFCS-PEPA towards SO₂ on the gas-air mixture humidity (φ).

Встановлено [33], що ефективний процес хемосорбції SO₂ відбувається лише при наявності «вільної» води, що утворюється при φ > 30-40%. При цьому в результаті кислотно-основної взаємодії утворюються «амонієві» сульфати, гідросульфати і піросульфати:



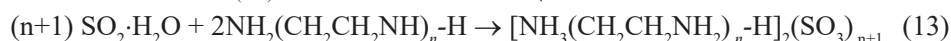
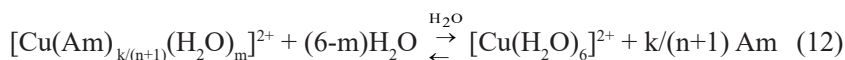
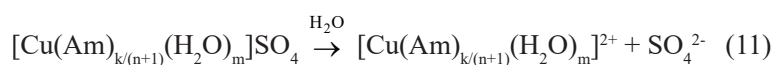
Подібне було виявлено при дослідженні уловлення SO₂ іншими IBXC у статичних і динамічних умовах [34, 35].

Раніше [36-38] було досліджено сорбцію пари води та хемосорбцію оксиду сірки (IV) зразками IBXC-Ni-MEA, IBXC-Cu-PEPA та IBXC-Ni-EDA, отриманими шляхом імпрегнування волокнистого матеріалу на основі лавсанового волокна водними розчинами комплексних сполук NiCl₂ з моноетаноламіном (MEA), CuSO₄ з PEPA та NiCl₂ із етилендіаміном (EDA), відповідно. В результаті обробки

даних [37] щодо хемосорбції SO_2 у статичних умовах зразками IBXC-Cu-PEPA ($P/P_s = 0,91$) виявлено такий взаємозв'язок:

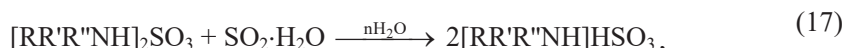
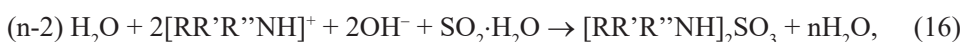
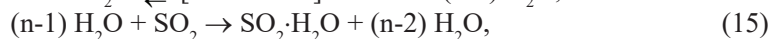
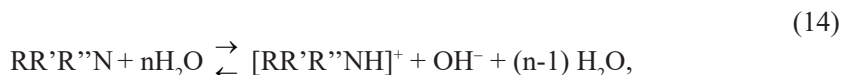
$$\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,20 \cdot \alpha(\text{H}_2\text{O}) - 0,38; R^2 = 0,9969. \quad (10)$$

Від'ємне значення вільного члену у рівнянні (10) явно вказує на необхідність наявності «вільної» води. При цьому відбувається руйнування донорно-акцепторного зв'язку у катіонних комплексах між іонами Cu^{2+} і внутрішньосферним PEPA з подальшим утворенням стійкіших амонієвих сульфідів, подібно [36, 38]:



У випадку зразків IBXC-Ni-MEA та IBXC-Ni-EDA [36, 38] зв'язок між $\alpha(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ та $\alpha(\text{H}_2\text{O})$ складніший, ніж описаний вище [37]. Це зумовлено певними відмінностями у будові комплексних сполук NiCl_2 із MEA та NiCl_2 із EDA при різному стехіометричному співвідношенні Ni: N.

При використанні слабо- і середньоосновних IBM при поглинанні оксиду сірки (IV) також реалізуються реакції з утворенням «амонієвих» сульфідів, гідросульфідів і піросульфідів [3, 34, 39]:



Як випливає з рівнянь (7-14), вода є не лише реакційним середовищем, в якому здійснюються масообміни і хемосорбційні процеси, але й неодмінним учасником останніх, що підтверджується даними [40].

У роботі [41] досліджена залежність поглинальної здатності волокнистих аніонітів з аміногрупами різної основності при хемосорбції оксиду сірки (VI) з ГПС з різною відносною вологістю. Як об'єкти досліджень використовувалися сильно-основні аніоніти марок FIBAN A-6 і FIBAN A-12, що містять четвертинні аміногрупи, а також слабоосновні аніоніти марок FIBAN A-5, FIBAN A-11 і FIBAN AK-22, що містять первинні, вторинні і третинні аміногрупи. Всі аніоніти отрима-

ні шляхом амінування ПАН волокна Нітрон С (сополімер 92,5% акрилонітрилу, 6% метилакрилату і 1,5% ітаконової кислоти) різними амінуючими агентами. Як алкілюючий агент при отриманні сильноосновних аніонітів використовували епіхлоргідрин. Показано, що чим вище основність аніоніту, тим більше його вологоємність. Найменшу величину гідратації має аніоніт FIBAN АК-22, що містить як сорбційноактивні центри первинні і вторинні аміногрупи. Для аніонітів, в яких є третинні (FIBAN А-5 і А-11) або третинні і до 68% четвертинних аміногруп (FIBAN А-6 і А-12), абсолютні величини поглинання води істотно вищі і близькі між собою в усьому діапазоні значень відносної вологості повітря.

Основними факторами, що впливають на величину сорбції оксиду сірки (VI), є вологоємність аніонітів в умовах заданої вологості ГПС та їх основність [42]. Зі збільшенням вмісту третинних і четвертинних аміногруп, тобто з ростом основності функціональних груп, аніоніти здатні працювати у нижчому діапазоні відносної вологості газового потоку, що добре корелює з їх вологоємністю при рівній величині ϕ ГПС. Так нетканий матеріал, отриманий на основі слабоосновного аніоніту FIBAN АК-22, починає ефективно очищувати повітря від оксиду сірки (VI), лише починаючи з $\phi = 55\%$ коли поблизу кожної функціональної групи іоніту знаходяться дві і більше молекул води.

Матеріали FIBAN А-5 і А-11 з третинними аміногрупами «працездатні» при $\phi = 36\%$ і вище, аніоніти FIBAN А-6 і А-12, що містять у своєму складі разом з третинними і четвертинні аміногрупи, здатні поглинати оксид сірки (VI) в умовах ще нижчої вологості повітря (близько 30%) [42]. Особливо виражена ця здатність для сильноосновного аніоніту FIBAN А-6, у якого дві третини складають четвертинні аміногрупи, тоді як для аніоніту FIBAN А-12 вміст третинних і четвертинних груп приблизно однаковий.

Таким чином, для кожного іоніту існує оптимальний інтервал відносної вологості повітря, всередині якого максимально реалізується його динамічна активність за оксидом сірки (VI).

У роботі [43] наведені результати досліджень впливу відносної вологості ГПС на величину сорбції оксиду сірки (VI) в динамічних умовах зразком слабоосновного аніоніту на основі ПАН волокон, що містять первинні і вторинні аміногрупи і зразком аніоніту з первинними і третинними аміногрупами. У першому випадку амінування проводилося етилендіаміном ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) у другому – диметиламінопропіламіном ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_3)_2$). Встановлено, що в першому випадку критичною відотною вологістю (значення відносної вологості ГПС, нижче якої аніоніт практично не поглинає сорбат) є 30-35%, а в другому – 45-50%. При подальшому збільшенні відносної вологості величина сорбції зростає, сягаючи максимального значення при $\phi = 70\text{-}80\%$.

Волокнисті аніоніти поглинають тумани галогеноводневих кислот за рахунок їх нейтралізації гідроксильними або карбонатними формами сильноосновних аніонітів (реакції 19 і 20, відповідно) або первинними, вторинними або третинним аміногрупами слабоосновних аніонітів за участю води (реакція 21) [44-47]. Процес поглинання значною мірою залежить від наявності вологи у системі. При поглинанні хлористого водню перебігають такі реакції [39]:





Вода є безпосереднім учасником взаємодії HCl з основною групою аніонів, хоча це в явному вигляді не відображено у рівняннях реакцій (19)-(21). У цьому випадку вона спричиняє дисоціацію HCl і протонізацію функціональної групи іоніту і в цій ролі є агентом, що призводить до збільшення і прискорення процесу сорбції. Вода є також дифузійним середовищем, в якому здійснюється транспорт HCl вглиб полімеру.

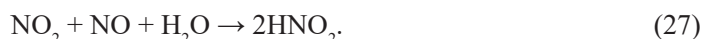
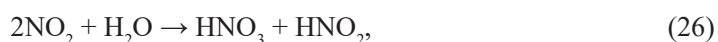
Поглинання молекулярного хлору сильноосновними аніонами перебігає через стадії його розчинення і диспропорціонування у воді набухання [3, 39, 45, 47-50]:



Потім відбувається сорбція хлористоводневої і хлорноватистої кислот функціональними групами іонітів. Наприклад, при використанні карбонатної форми сильноосновного аніоніту реалізуються такі реакції:



Оксиди азоту також повністю поглинаються гідроксильною формою сильноосновних аніонітів з вологих газоповітряних сумішей через стадію розчинення у воді набухання [3, 39, 48, 51-53]:



Утворені азотна і азотиста кислоти поглинаються сильноосновним аніонітом за реакціями нейтралізації:



Крім сильноосновних і слабоосновних аніонітів для поглинання кислих газів можуть використовуватися слабокислотні катіоніти у сольовій формі [39]. Оксиди вуглецю (IV) і сірки (IV) у присутності води можуть поглинатися натрієвою або амонійною формою карбоксильного катіоніту за схемами [3, 39, 53, 54]:



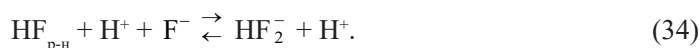


Механізм сорбції фтористого водню сильноосновними аніонітами з азотом четвертинної амонійної групи з участю води може бути описаний за такими стадіями [4, 39, 55, 56].

1. Розчинення HF у воді у фазі аніоніту:



2. Дисоціація HF та утворення фторидокомплексу у розчині:



3. Обмінна сорбція дифторид-іону аніонітом у ОН-формі:



4. Сорбція додаткової кількості HF за рахунок комплексоутворення з азотом четвертинної амонійної основи або утворення сольватних оболонок навколо обмінно сорбованого HF_2^- :



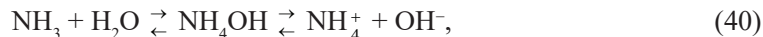
Можливість використання карбоксильних волокнистих катіонітів для сорбції фториду водню ґрунтується на реакціях розщеплення сольових форм цих катіонітів як солей слабких кислот ($\text{p}K_a \sim 6$) більш сильними кислотами, що утворюються при розчиненні газів у воді «набухання»:



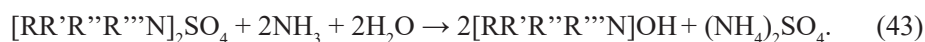
Для поглинання аміаку і амінів можна використовувати водневу форму і деякі метал-форми сильнокислотних і слабкокислотних катіонітів, а також сольові форми слабоосновних аніонітів [3, 39, 51, 57, 58]. Ефективність поглинання залежить від наявності води в іоніті або у газі. У сухому катіоніті пряме приєднання аміаку водневими формами сильнокислотних і слабкокислотних катіонітів за реакціями:



надзвичайно ускладнене. Вода необхідна не лише для поліпшення кінетичних характеристик процесу, а є одним з компонентів, що беруть участь у реакції, яка перебігає за іонним механізмом [39]:



Можливо також поглинання аміаку сольовими формами аніонітів, наприклад, взаємодія аміаку з сульфатною формою сильноосновного аніоніту за участю води перебігає за рівнянням [39]:



Для здійснення реакції також необхідна вода в іоніті або газовому потоці.

Попереднє зволоження зразків IBXC-Ni-MEA не призводить до істотного збільшення поглинання аміаку в статичних умовах; хемосорбція NH_3 відбувається навіть при $P/P_s = 0$, на відміну від SO_2 [36]. У цьому випадку відбувається витіснення внутрисферної води зі складу акваамінокомплексу і заміна її на еквівалентну кількість молекул аміаку з утворенням змішанолігандних комплексів за такою схемою:



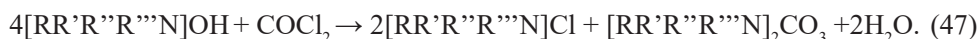
де 6 – координаційне число Ni(II) в аміно- та аква комплексах.

Процеси взаємодії аліфатичних і ароматичних амінів з катіонітами [59-61] завдяки їх хімічній подібності з аміаком аналогічні описаним вище. Так, наприклад, на сильноокислотних катіонітах хемосорбція аліфатичних і ароматичних амінів здійснюється шляхом їх фіксації на обмінних центрах за реакцією [39]:



де R' – вуглеводневий радикал; R'' та R''' – H або вуглеводневий радикал. Сорбція $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ та $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ із ГВС карбоксильним волокнистим катіонітом залежить від вологості, що зумовлено кінетичними та дифузійними перешкодами взаємодії неповно набряклого катіоніту з амінами.

При взаємодії з гідроксильною формою сильноосновного аніоніту, фосген поглинається як ангідрид хлористоводневої і вугільної кислот [39, 53]:



Процес перебігає у кілька стадій: гідроліз сорбату (48); поглинання утворених кислот ОН-аніонітом (49, 50), і розкладання його карбонатної форми (51, 52):





Озон може розкладатися на сильноосновних аніонітах у формі іонів-відновників. Аніоніти в йодидній формі в присутності води розкладають O_3 з виділенням еквімолярної кількості вільного йоду, міцно утримуваного фазою іоніту [39, 48, 53]:



Реакція відбувається лише у присутності води, що ускладнює деозонування сухих або слабо вологих газових потоків.

Таким чином, із розглянутих літературних даних випливає, що для ефективного здійснення процесу адсорбції в системі хемосорбент – газоподібний токсикант необхідна присутність третього компонента – пари води. При цьому зазначено, що в процесі хемосорбції бере участь лише так звана «вільна вода», яка утворюється після формування моношару. Відповідно для кожної пари хемосорбент-сорбат існує оптимальний інтервал відносної вологості очищуваного повітря, нижче якого процес газоочищення є малоефективним.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куриленко О.Д., Эннан А.А., Некряч Є.Ф., Блиндер В.І. Ионобимінні волокнисті матеріали на основі целюлози в газоочистці // Вісник АН УРСР. – 1975. – Т. 39, № 7. – С. 37-45.
2. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 24-38.
3. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
4. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. техн. – 2005. – № 6. – С. 64-68.
5. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18-26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
6. Думанский А.В. и Некряч Е.Ф. Теплота смачивания и связанная вода // Коллоидн. журн. – 1955. – Т. 17, № 2. – С. 168-171.
7. Некряч Є.Ф., Атаманенко И.Д., Байденко В.И., Эннан А.А. Изучение гидрофильности ионообменных материалов, полученных на основе целлюлозы // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1975. – № 7. – С. 625-629.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
9. Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В., Вулих А.И. Изотермы адсорбции воды смолой КУ-2 в различных ионных формах // Сб. Иониты и ионный обмен. Наука, 1966. – С. 34-39.
10. Некряч Є.Ф., Куриленко О.Д., Думанский А.В. Термодинамика гидратации ионитов // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 165, № 3. – С. 611-614.
11. Некряч Є.Ф., Гороховатська Н.В., Самченко З.А., Куриленко О.Д. Сорбційно-термохімічне дослідження макропористого сульфокатіоніту КУ-23 // Укр. хім. журн. – 1972. – Т. 38, № 6. – С. 577-582.
12. Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д., Эннан А.А., Самченко З.А., Атаманенко И.Д., Блиндер В.И. Гидрофильность ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 7. – С. 702-708.
13. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Байденко В.И., Эннан А.А. Теплота гидратации ионообменных материалов, полученных на основе целлюлозы // Докл. АН УССР, Сер. Б. – 1975. – № 7. – С. 626-629.

14. Астапов А.В., Перегудов Ю. С., Копылова В.Д. Состояние воды в различных ионных формах сульфосодержащего ионообменного волокна // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1359-1362.
15. Астапов А.В., Перегудов Ю. С., Лыгина Л.В. Гидратация и дегидратация кадмиевой и никелевой форм сульфосодержащего ионообменного волокна // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 4. – С. 157-161.
16. Котова Д.Л., Селеменев В. Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. – 157 с.
17. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г. Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 6. – С. 994-1001.
18. Юркова Л.С., Колосова Ф. Ф., Олышанова К.М. Сорбция водяного пара аннионитом АВ-17 в различных ионных формах // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 6. – С. 1496-1499.
19. Кац Б.М., Кутюева Л.М., Кутаров В.В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 4. – С. 846-849.
20. Кац Б.М., Кутюева Л.М., Кутаров В.В. Сорбция паров воды карбоксилсодержащим хемосорбционным волокном в формах двухзарядных катионов // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 6. – С. 1303-1307.
21. Кац Б.М., Малиновский Е. К., Галицкая Н.Б. Равновесие и кинетика адсорбции паров воды винилпиридиновыми анионитами // Коллоидный журн. – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 39-45.
22. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю. С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерго-технологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50-56.
23. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
24. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
25. Вода в полимерах. Под ред. С.М. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 555 с.
26. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
27. Шерман Ф.Б., Евенко Г.Н., Кац Б.М. Микроопределение влажности ионитов при изменяющейся равновесной активности паров воды // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 4. – С. 757-759.
28. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
29. Трубицина М.Е. Разработка газопылезащитных респираторов облегченного типа для защиты органов дыхания: дисс. канд. хим. наук, 05.26.02. Санкт-Петербург, 2000. – 116 с.
30. Астапов, Ю.С. Перегудов, В.Д. Копылова, К.А. Попова. Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах. // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 566-569.
31. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model. // React. Funct. Polym. – 2016. – Vol. 102. – P. 147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
32. Кац Б.М., Длубовский Р.М. Селективная сорбция паров воды из газовых смесей содержащих H₂S, SO₂, NO₂, NO и CO, на сульфостирольном катионите КУ-23 в различных ионных формах // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 6. – С. 938-942.
33. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO₂ волокнистыми материалами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
34. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е. Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
35. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
36. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
37. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
38. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент-амфолит на основе комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)

39. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн. – 2021. – Т. 87, № 7. – С. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
40. Хома Р. С. Кислотно-основна взаємодія та сульфокиснення при хе-мосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. Автореф. дис. ... док. хіміч. наук: 02.00.01. – Київ, 2019. – 53 с.
41. Косандрович Е. Г., Дорошкевич О. Н. Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 91-95.
42. Медяк Г. В., Шункевич А. А., Поликарпов А. П., Пансевич В. В., Акулич З. И. Оценка факторов, влияющих на сорбцию диоксида серы волокнистыми анионитами ФИБАН. // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 101-108. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108>
43. Косандрович Е. Г., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов В. С. Особенности сорбции диоксида серы из воздуха слабоосновными анионитами. // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 263-270. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270>
44. Эннан А. А. Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей. // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве». (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10-37.
45. Эннан А. А., Асаулова Т. А. Разработка, производство и внедрение ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы и поликапроамида // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. Производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 286-295.
46. Zverev M. P. Fibre Chemisorbents – Material for Environmental Protection. A Review. // Fibre Chem. – 2002. – Vol. 34, №6. – P. 456-465. <https://doi.org/10.1023/A:1022972511231>
47. Коришанова Т. А., Косандрович Е. Г., Солдатов В. С. Поглощение хлороводорода из воздуха волокнистыми ионитами ФИБАН. // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1057-1067.
48. Soldatov V. S., Kosandrovich E. H. Ion Exchangers for Air Purification. in book Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. CRC Press. – 2011. – P. 45-115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>.
49. Поликарпов А. П., Шункевич А. А., Грачек В. И., Медяк Г. В. Волокнистые иониты ФИБАН – получение, модификация и применение. Росс. хим. журн. 2015. Т. 59, № 3. С. 102-111.
50. Garipov I., Khaydarov R., Gapurova O., Khaydarov R., Evgrafova S. The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures. // J. Energ. Env. Chem. Eng. – 2020. – Vol. 5, N1. – P. 10-13. <https://doi.org/10.11648/j.jeece.20200501.12>
51. Kim Y.-S., Hwang T.-S., Lee H.-K., Park J.-W., Kim S.-M. Removal of Toxic Gases on Strong/and Weak-Base Anion Exchange Fibers. // J. Ind. Eng. Chem. – 2004. – Vol. 10, N4. – P. 504-510.
52. Abdulkhakova Z. Z., Sochilin V. E., Zverev M. P. Capture of nitrogen oxides with a fibre chemisorbent. // Fibre Chem. – 2000. – Vol. 32, N5. – P. 374-376. <https://doi.org/10.1007/bf02360646>.
53. Чикин Г. А., Мягкой О. Н. Ионообменные методы очистки веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.
54. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous Ion Exchangers. // Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer. 2012. – Vol. 22. – P. 299-371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
55. Song R., Zhang A. Study on dynamic adsorption of HF gas by ion-exchange fiber. // J. Hyg. Res. – 2002. – Vol. 31, N5. – P. 382-384.
56. Байденко В. И., Эннан А. А. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 2: Состав продуктов взаимодействия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 11. – С. 50-53.
57. Wasag H., Pawłowski L., Soldatov V., Kosandrovich E. Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers. // Chem. Eng. Trans. – 2009. – Vol. 35, N3. – P. 387-394.
58. Косандрович Е. Г. Сорбция аммиака и диоксида серы волокнистыми ионитами. Автореф. канд. дис.: 02.00.04 – Минск, 2005. – 20 с.
59. Косандрович Е. Г. Сорбция этиламина из воздуха волокнистыми ионитами. 1. Сильнокислотный сульфокатионит Фибан К-1 // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 11-15.
60. Дорошкевич О. Н., Косандрович Е. Г., Каишинский А. В., Шаченкова Л. Н., Зеленковский В. М. Сорбция этиламина из воздуха волокнистыми ионитами. 2. Слабокислотный карбоксильный катионит Фибан К-4 // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 16-20.
61. Косандрович Е. Г., Шаченкова Л. Н., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов В. С. Математическое описание сорбции этиламина из воздуха волокнистыми катионитами в условиях ограниченной пропускной способности сорбата. // Изв. НАН Беларуси. Серия химических наук. – 2020. Т. 56, № 1. С. 7-14.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2021

А. А.-А. Эннан¹, Р. М. Длубовский¹, Р. Е. Хома^{1,2}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССАХ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В работе обобщены литературные данные по гидратации и хемосорбции токсичных газов полимерными сорбционно-активными материалами. Проанализированы механизмы поглощения гранулированными и волокнистыми ионообменными и импрегнированными материалами и состояние адсорбированной воды с применением различных методов исследований (гравиметрического, сорбционно-термохимического, дериватографического, ИК-спектроскопического). Рассмотрены закономерности процессов гидратации гранулированных сильноокислотных сульфокатионитов марок KU-2 и KU-23 (макропористый аналог), волокнистого сильноокислотного сульфокатионита марки VION KS-3, волокнистого слабоокислотного карбоксильного катионита марки VION KN-1 в различных ионных формах. В ряду анионитов рассмотрена гидратация гранулированного сильноосновного анионита марки AV-17, гранулированных слабоосновных анионитов марок AN-25 (AN-251 макропористый аналог) и ANKB-35, волокнистых сильноосновных анионитов марок FIBAN A-6 и FIBAN A-12 волокнистого среднеосновного анионита CM-A2, волокнистых слабоосновных анионитов марок CM-A1, VION AN-1, VION AN-3, FIBAN A-5, FIBAN A-11 и FIBAN AK-22. Установлено, что по природе связи с активными центрами вода подразделяется на «связанную» и обычную – «свободную». Первая – монослой и ближайшие прочно связанные с ионитом слои, вторая – осмотическая вода набухания. Показано, что для эффективного поглощения большинства токсичных газов и паров (SO₂, HCl, Cl₂, SiF₄, HF, NO₂, NH₃, амины, COCl₂, O₃) необходимо наличие именно «свободной» воды, которая является не только диффузионной средой, в которой протекают массообменные процессы, но и непосредственным участником хемосорбции.

Ключевые слова: адсорбция, гидратация, пары воды, катиониты, аниониты, изотерма, хемосорбенты.

A. A.-A. Ennan¹, R. M. Dlubovskiy¹, R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

WATER ROLE IN THE GASES CHEMOSORPTION PROCESSES BY SORPTION-ACTIVE MATERIALS

The work summarizes the literature data on the hydration and chemisorption of toxic gases by polymeric sorption-active materials.

The mechanisms of absorption by granular and fibrous ion-exchange and impregnated materials and the state of adsorbed water have been studied using various research methods (gravimetric, sorption-thermochemical, derivatographic, IR spectroscopic).

The regularities of the hydration processes of granular strongly acidic sulfonic cation-exchangers of the brands KU-2 and KU-23 (macroporous analogue), fibrous strongly acidic

sulfonic cation- exchanger VION KS-3, fibrous weakly acid carboxylic cation exchanger VION KN-1 in various ionic forms are considered. Among the anion exchangers, the hydration of granular strongly basic anion- exchangers of the brand AV-17, granular weakly basic anion-exchangers of the brands AN-25 (AN-251 macroporous analogue) and ANKB-35, fibrous strongly basic anion- exchangers of the brands FIBAN A-6 and FIBAN A-12, fibrous medium basic anion- exchangers of the brands CM-2, fibrous weakly basic anion- exchangers of the brands CM-A1, VION AN-1, VION AN-3, FIBAN A-5, FIBAN A-11 and FIBAN AK-22 are considered.

It has been established that, by nature, the bond with the active centers of water is derided into a «bound» and a ordiner – «free». The first one is a monolayer and the nearest bonded with the ion of the ball; the other is the osmotic swelling water. It has been shown that for the effective absorption of most toxic gases and vapors (SO₂, HCl, Cl₂, SiF₄, HF, NO₂, NH₃, amines, COCl₂, O₃), it is necessary to have «free» water, which is not only a diffusion medium in which mass transfer proceeds, but also is a direct participant in chemisorption.

Key words: adsorption, hydration, water vapor, cation-exchangers, anion- exchangers, isotherm, chemisorbents.

REFERENCES

1. Kurylenko O.D., Ennan A.A., Nekrjach Je.F., Blinder V.I. *Ionoobminni voloknysti materialy na osnovi celjulozy v gazoochystci*. Visnyk AN URSR, 1975, vol. 39, no 7, pp. 37-45. (in Ukrainian)
2. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zakharenko Yu. S. *Razrabotka i primeneniye voloknistykh hemosorbentov v praktike individual'noj protivogazovoy zashchity*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24-39. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'truyushhie voloknistye ionity dlya individual'noj protivogazovoy zashchity (Obzor)*. Ekotekhnologii i resursosberezhenie., 2004, vol. 5, pp. 43-54. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. I. Role of water*. Issues Chem. Chem. Technol., 2005, no 6, pp. 64-68. (in Russian)
5. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18-26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
6. Dumanskij A.V., Nekrjach E.F. *Teplota smachivaniya i svyazannaya voda*. Kolloidn. zhurn., 1955, vol.17, no 2, pp. 168-171. (in Russian)
7. Nekrjach E.F., Atamanenko I. D., Bajdenko V.I., Ennan A. A. *Izuchenie gidrofil'nosti ionoobmennyykh materialov, poluchennykh na osnove celljulozy*. Dokladi AN USSR. Ser. B., 1975, no 7, pp. 625-629. (in Russian)
8. Greg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, New York, 1982, 304 p.
9. Kirgincev A.N., Luk'janov A.V., Vulih A.I. *Izotermiy adsorbicii vody smoloy KU-2 v razlichnykh ionnykh formah*. Sb. Ionity i ionnyj obmen. Nauka, 1966, pp. 34-39. (in Russian)
10. Nekrjach E.F., Kurilenko O. D., Dumanskij A. V. *Termodinamika gidratatsii ionitov*. Dokl. AN SSSR, 1965, vol. 165, no 3, pp. 611-614. (in Russian)
11. Nekrjach E.F., Gorohovats'ka N.V., Samchenko Z. A., Kurilenko O. D. *Sorbciynno- termohimichne doslidzhennja makroporistogo sul'fokationitu KU-23*. Ukrainian Chem. J., 1972, vol. 38, no 6, pp. 577-582. (in Ukraine)
12. Nekrjach E.F., Kurilenko O. D., Ennan A.A., Samchenko Z.A., Atamanenko I. D., Blinder V.I. *Gidrofil'nost' ionoobmennyykh voloknistykh materialov na osnove celljulozy*. Ukrainian Chem. J., 1976, vol. 42, no 7, pp. 702-708. (in Russian)
13. Nekrjach E.F., Samchenko Z.A., Bajdenko V.I., Ennan A.A. *Teplota gidratatsii ionoobmennyykh materialov, poluchennykh na osnove celljulozy*. Dokl. AN USSR, Ser. B, 1975, no 7, pp. 626-629. (in Russian)
14. Astapov A.V., Peregudov Y. S., Kopylova V. D. *The state of water in different forms of sulfo ion-exchange fiber*. Russ. J. Phys. Chem. A., 2011, vol. 85, no 7, pp. 1253-1256. <https://doi.org/10.1134/s0036024411070028>
15. Astapov A.V., Peregudov Yu.S., Lygina L. V. *Hydration and dehydration of cadmic and nickel forms of sulfur-containing ion-exchange fiber*. Proc. Voronezh State Univ. Eng. Technol., 2014, no 4, pp. 157-161. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2014-4-157-161> (in Russian)
16. Kotova D.L., Selemenev V.F. *Thermal analysis of Ion-exchange matherials*. Moscow, Nauka, 2002, 157 p. (in Russian)

17. Astapov A.V., Peregudov Yu.S., Davydova E. G. *Ocenka gidratacionnoj sposobnosti ionoobmennika ANKB-35, nasyshhennogo aminokislotnymi kompleksami medi (II) i nikelja (II)*. Sorption and chromatography processes, 2008, vol. 8, no 6, pp. 994-1001. (in Russian)
18. Yurkova L.S., Kolosovaya F.F., Ol'shanova K.M. *Sorbciya vodjanogo para anionitom AV-17 v razlichnyh ionnyh formah*. Zhurnal fizicheskoi khimii, 1974, vol. 48, no 6, pp. 1496-1499. (in Russian)
19. Kats B.M., Kutovaya L.M., Kutarov V.V. *Sorbciya parov vody karboksilsoderzhashhim hemosorbcionnym voloknom*. Zhurnal prikladnoi khimii, 1991, vol. 64, no 4, pp. 846-849. (in Russian)
20. Kats B.M., Kutovaya L.M., Kutarov V.V. *Sorption of water vapour by carboxyl-group-containing chemisorption fibres in the form of double-charge cations*. Zhurnal prikladnoi khimii, 1992, vol. 65, no 6, pp. 1303-1307. (in Russian)
21. Kats B.M., Malinovskij E.K., Galickaja N.B. *Ravnovesie i kinetika adsorbicii parov vody vinilpiridinovymi anionitami*. Kolloidnyj zhurnal., 1986, vol. 48, no 1, pp. 39-45. (in Russian)
22. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotekhnologii i resursosberezhenie, 2011, no 1, pp. 50-56. (in Russian)
23. Jaycock M.J., Parfitt G.D. *Chemistry of Interfaces*. New York, Wiley, 1981, 279 p.
24. Van Krevelen D.W. *Properties of polymers correlations with chemical structure*. Amsterdam, New York, Elsevier Pub. Co., 1972, 427 p.
25. *Water in Polymers*. Ed. S.P. Rowland. Washington, American Chemical Society, 1980, 597 p. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1980-0127>
26. Chalyh A.E. *Diffuziya v polimernykh sistemah*. Moscow, Khimija, 1987, 312 p. (in Russian)
27. Sherman F.B., Evenko G.N., Kats B.M. *Mikroopredelenie vlazhnosti ionitov pri izmenjajushhejsja ravnovesnoj aktivnosti parov vody*. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1982, vol. 37, no 4, pp. 757-759. (in Russian)
28. Mitchell Jr., Smith D.M. *Aquametry. A treatise on methods for the determination of water*. New York, Wiley, 1980, 602 p.
29. Trubitsina M.E. *Development of lightweight gas-dust respirators for respiratory protection*. Cand. chem. sci. Diss, 05.26.02, St. Petersburg, 2000, 116 p. (in Russian)
30. Astapov A.V., Peregudov Y.S., Popova K.A., Kopylova V.D. *The hydration characteristics of chemisorption fiber Vion KN-1: in the nickel and zinc forms*. Russ. J. Phys. Chem. A, 2010, vol. 84, no 3, pp. 491-494. <https://doi.org/10.1134/S0036024410030258>
31. Soldatov V., Zelenkovskii V., Kosandrovich E. *Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. II an improved variant of the predominant hydrates model*. React. Funct. Polym., 2016, vol. 102, pp. 147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.014>
32. Kats B.M., Dlubovskii R.M. *Selective sorption of water vapor from gas mixtures containing H₂S, SO₂, NO₂, NO, and CO on KU-2 sulfonic styrene cation exchanger in different ion forms*. Russ. J. Appl. Chem., 2007, vol. 80, no 6, pp. 915-919. <https://doi.org/10.1134/S1070427207060122>
33. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
34. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated Fibrous Chemosorbents of Acid Gases for Respiratory Purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
35. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
36. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbents-ampholyte based on the complex compound of nickel(II) chloride and monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92-101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
37. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyaev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous chemisorbent of sulfur dioxide based on the complex compounds of cooper (II) sulphate and polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian)
38. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolute based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739) (in Russian)

39. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11-32. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
40. Khoma R. E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 50 p. (in Ukrainian).
41. Kosandrovich E. G., Doroshkevich O. N. *Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2014, vol. 50, no 1, pp. 91-95. (in Russian)
42. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Pansevich V. V., Akulich Z. I. *Evaluation of factors affecting the sorption of sulfur dioxide by FIBAN fibrous anion exchangers*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2021, vol. 57, no 1, pp. 101-108. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108> (in Russian)
43. Kosandrovich E. G., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. *Peculiarities of sulfur dioxide sorption from air by weak base anion exchangers*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser., 2020, vol. 56, no 3, pp. 263-270. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-263-270> (in Russian)
44. Ennan A. A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizatsii i utilizatsii svarochnykh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding», Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10-37. (in Russian)
45. Ennan A. A., Asaulova T. A. *Razrabotka, proizvodstvo i vnedrenie ionoobmennyykh voloknistykh materialov na osnove cellljulozy i polikaproamida*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding», Odessa, Astroprint, 2002. P. 286-295. (in Russian)
46. Zverev M. P. *Fibre Chemisorbents – Material for Environmental Protection. A Review*. Fibre Chem., 2002, vol. 34, no 6, pp. 456-465. <https://doi.org/10.1023/A:1022972511231>
47. Korshunova T. A., Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. *Hydrogen Chloride Absorption FROM THE Air with the Fibrous Ion Exchangers FIBAN*. Russ. J. Appl. Chem. 2010, vol. 83, no 7, pp. 1159-1169. <https://doi.org/10.1134/s1070427210070013>
48. Soldatov V. S., Kosandrovich E. H. *Ion Exchangers for Air Purification*. in book *Ion Exchange and Solvent Extraction*. A Series of Advances. CRC Press., 2011, pp. 45-115. <https://doi.org/10.1201/b10813-3>.
49. Polikarpov A. P., Shunkevich A. A., Grachek V. I., Medyak G. V. *FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 6, pp. 1418-1427. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060457>
50. Garipov I., Khaydarov R., Gapurova O., Khaydarov R., Evgrafova S. *The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures*. J. Energ. Env. Chem. Eng., 2020, vol. 5, no 1, pp. 10-13. <https://doi.org/10.11648/j.jeece.20200501.12>
51. Kim Y.-S., Hwang T.-S., Lee H.-K., Park J.-W., Kim S.-M. *Removal of Toxic Gases on Strong/and Weak-Base Anion Exchange Fibers*. J. Ind. Eng. Chem., 2004, vol. 10, no 4, pp. 504-510.
52. Abdulkhakova Z. Z., Sochilin V. E., Zverev M. P. *Capture of nitrogen oxides with a fibre chemisorbent*. Fibre Chem., 2000, vol. 32, no 5, pp. 374-376. <https://doi.org/10.1007/bf02360646>.
53. Chikin G. A., Mjagkoj O. N. *Ionoobmennyye metody ochistki veshhestv*. Voronezh: Izd-vo VGU, 1984, 372 p. (in Russian)
54. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. *Fibrous Ion Exchangers*. Ion Exchange Technology I. Theory and Materials. Springer. 2012, vol. 22, pp. 299-371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
55. Song R., Zhang A. *Study on dynamic adsorption of HF gas by ion-exchange fiber*. J. Hyg. Res., 2002, vol. 31, no 5, pp. 382-384.
56. Baidenko V. I., Ennan A. A. *On mechanism of silicon tetrafluoride sorption by anionites. 2. Composition of the interaction products*. Issues Chem. Chem. Technol., 2005, no 11, pp. 50-53. (in Russian)
57. Wasąg H., Pawłowski L., Soldatov V., Kosandrovich E. *Removal of ammonia from air by fibrous ion exchangers*. Chem. Eng. Trans., 2009, vol. 35, no 3, pp. 387-394.
58. Kosandrovich E. G. *Sorption of ammonia and sulfur dioxide by fibrous ion exchangers*. Abstract of Ph.D dissertation, 02.00.04. Minsk, 2005, 20 p. (in Russian)
59. Kosandrovich E. G. *Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 1. Fiban K-1, a strong acid cation exchanger*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2014, vol. 50, no 4, pp. 11-15. (in Russian)
60. Doroshkevich O. N., Kosandrovich E. G., Kashinskii A. V., Shachenkova L. N., Zelenkovskii V. M. *Sorption of ethylamines from air by fibrous ion exchangers. 2. FIBAN K-4, a weak acid cation exchanger*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser., 2014, vol. 50, no 4, pp. 16-20. (in Russian)
61. Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Pushkarchuk A. L., Bez'yazychnaya T. V., Soldatov V. S. *Mathematical description of ethylamine sorption from air by fibrous cation exchangers under conditions of limited sorbate permeability*. Proc. National Acad. Sci. Belarus. Chem. Ser. 2020, vol. 56, no 1, pp. 7-14. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-7-14> (in Russian)