

На правах рукописи



Иканина Елена Васильевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА,
МИКРОСТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА
КАТИОНИТ КУ-2×8 – ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА(III)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты Никифоров Александр Федорович,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», профессор кафедры радиохимии и прикладной экологии

Денисова Татьяна Александровна,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ученый секретарь института

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»,
г. Барнаул

Защита состоится 20 декабря 2013 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 19 ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В России около 60 % всей потребляемой воды приходится на промышленность, при этом очистка сточных вод проходит недостаточно полно, и часть токсических соединений, включая тяжелые металлы, в том числе медь, относящиеся к числу наиболее опасных загрязнителей, попадает в окружающую среду. Перед сбросом стоки, как правило, проходят реагентную обработку, основанную на химическом осаждении металлов, чаще всего в виде гидроксидов, но их растворимость под влиянием лигандного фона значительно превышает установленные природоохранными органами нормативы. Основная доля металлосодержащих стоков в суммарном объеме водоотведения различных отраслей экономики принадлежит предприятиям цветной металлургии и приборостроительного комплекса.

Наиболее перспективными являются замкнутые системы водоснабжения, базирующиеся на методах глубокой очистки. Среди них по интегрированному критерию цена – качество лидируют сорбционные методы с использованием высокоселективных ионитов, таких как гидроксиды поливалентных металлов, в частности железа (III). Но в производственном секторе их применение ограничено из-за ряда недостатков: неудовлетворительные гидродинамические, механические и кинетические свойства, сложность гранулирования. Один из вариантов устранения их основных недостатков – разработка композиционных сорбентов, в частности, органо-минерального типа, в которых активная гидроксидная составляющая с высокоразвитой поверхностью распределена в относительно механически прочной матрице органической ионообменной смолы. Исследования композиционных сорбентов научно и практически значимы, так как позволяют ответить на вопросы, связанные с их структурой, функциональными свойствами и практическим использованием. Однако, в настоящее время этим исследованиям не уделяется должного внимания.

Работа выполнена в рамках гранта для молодых ученых № 2010-Н-140 «Разработка ионообменного метода синтеза композиционных наноструктурированных сорбентов» госпрограммы «У.М.Н.И.К.-10-6» (2010), госбюджетной НИР № 1279 «Разработка физико-химических основ получения из водных сред материалов на основе халькогенидов, оксидов и галидов металлов с широким спектром заранее заданных электрофизических и химических свойств» (2011); гранта РФФИ № 13-03-96093 p_урал_a «Композиционные сорбенты с активной сульфидной составляющей для селективного извлечения тяжелых цветных металлов» (2013) и при финансовой поддержке молодых ученых в рамках реализации программы развития УрФУ (2012, 2013).

Цель работы: выявление физико-химических закономерностей и оптимизация условий синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ на основе универсального катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III), изучение его микроструктуры, кинетических и функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- оптимизация условий пооперационного способа синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ с выбором и определением диапазона концентраций и pH растворов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 путем анализа доминирующих ионных форм железа (III);
- выбор вида и оптимизация концентрации осадителя при синтезе композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ по величине емкости по меди (II);
- исследование микроструктуры, состава и сорбционных свойств композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ по отношению к меди и другим тяжелым цветным металлам, аттестация композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ;
- кинетические исследования сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ в статических и динамических условиях путем математического моделирования процесса и проверка прогностической точности модели;
- исследование селективности композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ к тяжелым цветным металлам, выявление механизма сорбции и исследование процесса десорбции;
- апробация применения композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ для очистки стоков промышленных предприятий сложного солевого состава.

Научная новизна.

1. На основе термодинамического анализа распределения железа (III) по ионным формам в водных растворах показано, что его нитратный, сульфатные и хлоридные комплексы доминируют над гидроксидными, несмотря на относительно малую устойчивость.
2. Впервые исследована роль природы аниона соли железа (III), катиона осадителя и концентрации их растворов на дисперсность и сорбционные свойства композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ.
3. Оптимизированы условия синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, установлено, что его емкость по тяжелым цветным металлам может превышать 10 мг-экв/г, что в 2.0-2.5 раза больше аналогичного показателя для индивидуального катионита КУ-2×8.
4. Установлена морфология и характер распределения частиц гидроксида железа (III) в матрице катионита КУ-2×8, размер которых, по данным растровой электронной

микроскопии, составляет от 20-25 до 100-150 нм в зависимости от используемой при синтезе соли железа (III). Определено изменение элементного состава гранул сорбента КУ-2×8–ГЖ по глубине.

5. Впервые проведено математическое моделирование кинетики сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ. Установлено, что процесс лимитирует внешняя диффузия, определены его равновесные и кинетические характеристики: константа Генри равна $2.0 \cdot 10^4$ мл/г, коэффициент внутренней диффузии составляет $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ и $(2.5 \pm 0.15) \cdot 10^{-7}$ см²/с при 298 и 333 К, соответственно.

6. Показано, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ отличается более высокой селективностью, по сравнению с катионитом КУ-2×8, при сорбции тяжелых цветных металлов из водных растворов сложного состава. Составлен ряд селективности металлов.

7. Для описания сорбции тяжелых цветных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ предложен механизм координационной сополимеризации, в соответствии с которым величина сорбируемости коррелирует со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов металлов.

Практическая значимость.

1. Разработан метод расчета ионных равновесий с учетом концентраций малоустойчивых частиц и способа задания pH раствора, позволяющий с более высокой точностью прогнозировать процессы комплексообразования.

2. Определены технологически предпочтительные условия синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, обеспечивающие его наибольшую сорбционную способность.

3. Предложена методика использования внешнедиффузионной кинетической модели для расчета оптимальных условий проведения сорбции на композиционном сорбенте при заданных параметрах процесса.

4. Показана высокая эффективность применения композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ при извлечении меди (II) из промывных сточных вод процесса аммиачного травления печатных плат промышленных предприятий.

Положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты термодинамического анализа распределения железа (III) по ионным формам с учетом способа задания pH и без общепринятых допущений о пренебрежимо малых концентрациях частиц, константы устойчивости которых относительно малы.

2. Особенности влияния природы анионов солей железа (III) и катионов осадителей на фазу гидроксида железа (III) в композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ.

3. Результаты исследования микроструктуры, элементного состава и функциональные характеристики композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ.

4. Кинетические закономерности сорбции тяжелых цветных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ.

5. Результаты применения композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ для извлечения тяжелых цветных металлов из растворов сложного солевого состава и сточных вод.

Апробация работы. Результаты исследований доложены и обсуждены на *международных конференциях*: X Международном симпозиуме «Чистая вода России – 2008» (Екатеринбург, 2008); Научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона» в рамках Международной промышленной выставки «Industry Expo» (Екатеринбург, 2008); XV Международной научной конференции молодых ученых (Екатеринбург, 2009); VI Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 2009); VII Международном молодежном научном симпозиуме «Безопасность биосферы – 2009» (Екатеринбург, 2009); XVI и XVIII Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (Екатеринбург, 2009, 2010); 6-ой Международной internet-конференции «Проблемы экологии в современном мире» (Тамбов, 2009); X Международной научно-практической конференции «Дальневосточная весна – 2010» (Комсомольск-на-Амуре, 2010); международной конференции «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского» (Тамбов, 2010); Международной научно-практической конференции «Экология. Риск. Безопасность» (Курган, 2010); Международной молодежной конференции «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Казань, 2011, 2012);

российских конференциях: Всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); II Всероссийской научно-технической конференции и XII школе молодых ученых «Безопасность критических инфраструктур и территорий» (Екатеринбург, 2008); XIX, XX и XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2009, 2010, 2011); V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН-2010» (Воронеж, 2010); XI Молодежной научной конференции (Санкт-Петербург, 2010); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань, 2010); VIII Российской ежегод-

ной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011).

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных лично автором, которые включают в себя расчеты ионных равновесий в растворах солей железа (III), синтез в оптимальных условиях и параметры аттестации композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ; исследование его микроструктуры, моделирование кинетических свойств, изучение механизма сорбции; апробацию композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ для очистки от тяжелых цветных металлов стоков сложного состава; анализ, систематизацию и интерпретацию полученных результатов.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 32 работы: 23 статьи, из которых 6 – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 9 тезисов докладов в сборниках международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Материал изложен на 176 страницах текста, выполненного печатным способом с использованием компьютера, содержит 46 рисунков, 28 таблиц. Библиографический список включает 252 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыта его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены результаты апробации работы.

В первой главе представлен анализ литературы по методам очистки стоков от меди и других тяжелых цветных металлов. Показано, что традиционная реагентная обработка не обеспечивает должного качества очистки стоков из-за их сложного лигандного состава. Выявлены и другие ее недостатки: крупногабаритное оборудование, проблема утилизации шламов и потеря вместе с ними цветных металлов, значительный расход самих реагентов, рост общего солесодержания воды. Электрохимические и термические методы очистки энергозатратные, а биохимическая очистка и фиторемедиация имеют территориальные и сезонные ограничения. Наибольший практический интерес представляют сорбционные методы очистки, но доступные ионообменные смолы крайне не избирательны, в то время как высокоселективные к тяжелым цветным металлам неорганические сорбенты на основе гидроксидов железа, алюминия, циркония не нашли широкого применения из-за сложности гранулирования и неудовлетворительных механических и кинетических свойств. В

этой связи создание органо-минеральных композиций, в которых ионообменная смола выступает матрицей для сорбционно-активного гидроксида металла является перспективным направлением решения проблемы. Для обеспечения доступности композиции оптимальным вариантом является использование отечественного катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) – одного из наиболее изученных гидроксидов многовалентных металлов. Сведения о таких сорбентах в литературе практически отсутствуют.

Во второй главе описаны исходные реактивы и материалы, методика синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ и экспериментальные методы его исследований.

Композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ получали в специально изготовленных стеклянных колонках сечением 0.785 см² и высотой не менее 30 см. Синтез проводился в динамических условиях при комнатной температуре и включал в себя следующие этапы:

- 1) подготовку катионита КУ-2×8 (набухание при контакте с водой, отмучивание мелких пылевидных частиц);
- 2) насыщение катионита КУ-2×8 путем фильтрации через него водного раствора соли железа (III);
- 3) промывку катионита КУ-2×8 водой от остатков соли;
- 4) формирование в порах катионита КУ-2×8 наноразмерной фазы гидроксида железа (III) путем фильтрации через него водного раствора щелочного агента – осадителя;
- 5) промывку синтезированного сорбента водой до pH 7-8.

Аттестация композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ включала в себя:

- определение массовой доли гидроксида железа (III) методом гравиметрии и с использованием рентгеноспектрального микроанализа;
- определение удельной поверхности методом газовой хроматографии (метод тепловой десорбции БЭТ);
- потенциметрическое титрование, проводимое методом отдельных навесок;
- определение влагоемкости, гидратируемости и истинной плотности в гидратированном состоянии методом гравиметрии;
- определение рабочего диапазона pH.

Изотермы сорбции получали в статических условиях при 303 ± 0.1 К, массовое соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:250. Процесс проходил в определенном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен, в круглодонной колбе, помещенной в циркуляционный термостат LOIP LT-116а.

Кинетические исследования проводили в температурном диапазоне от 298 до 333 К

методом потока, применение которого позволяет считать концентрацию ионов металла в ядре потока постоянной. Для экспериментов были использованы стеклянные колонки с рубашками, которые соединялись с циркуляционным термостатом LOIP LT-116a, заполненным водой. Высота колонок составляла 30 см, сечение внутренней и наружной трубки – 0.785 и 1.650 см², соответственно. Рабочие растворы металлов фильтровали непрерывно с объемной скоростью 1-2 мл/(см²·мин) через слой композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ массой 1 г (в пересчете на вес сухого образца) и высотой 2.7 см до выравнивания концентраций раствора и фильтрата, который отбирали в мерные колбы фракциями по 50 мл и анализировали объемным или фотоколориметрическим методом. В ходе опытов следили за изменением во времени концентрации металла в растворе, прошедшем через колонку.

Исследование структуры поверхности композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе SUPRA 50 VP – G34-SUPRA 50 VP en 01 с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy + Oxford. Предварительная подготовка образцов не требовалась. Наличие в составе сорбента КУ-2×8–ГЖ фазы стирола и дивинилбензола обуславливает его малую электропроводность и, как следствие, способность поверхности заряжаться. Во избежание этого сканирование велось в режиме детектирования вторичных электронов при низком ускоряющем напряжении (до 5 кВ) и высоком вакууме (остаточное давление в камере 10⁻⁷ мм рт. ст.).

Учитывая, что свойства композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ определяются условиями его получения, **в третьей главе** выполнен значительный объем исследований по оптимизации условий синтеза: выбору вида и концентрации соли железа и щелочного агента. В качестве оптимизирующего параметра выбрано значение динамической обменной емкости (ДОЕ) композиционного сорбента по меди (II) до проскока, являющееся наиболее важным показателем для очистки стоков.

Благодаря электронной конфигурации 3d⁶ железо является активным комплексообразователем с координационным числом от 1 до 6. В растворах Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ и FeCl₃ известно 4 гидроксидных, 4 хлоридных, 2 сульфатных и 1 нитратный комплекс металла [1]. Учитывая катионообменный механизм сорбции железа (III) катионитом КУ-2×8, в работе выполнен термодинамический анализ распределения ионных форм железа (III) в водных растворах Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ и FeCl₃ в зависимости от pH. Расчеты проведены:

- с учетом концентраций всех известных комплексных форм, в том числе двухъядерного комплекса железа (III);
- с учетом изменения ионных форм железа (III) за счет коррекции pH раствора;

– путем составления и решения систем уравнений с участием всех ионных форм.

Установлено, что нитратный, сульфатные и хлоридные комплексы железа (III) доминируют над гидроксидными, несмотря на относительно малую их устойчивость (рис. 1).

Определены рабочие диапазоны pH растворов, пригодные для синтеза (заштрихованная область диаграмм). Первые пунктир на диаграммах – значение pH раствора соли железа (III) в воде, второй пунктир – граница насыщения раствора.

В растворах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ одна из доминирующих форм – отрицательно заряженный комплекс $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$, который не будет сорбироваться катионитом КУ-2×8, в результате при синтезе наблюдалось продолжительное по времени насыщение катионита КУ-2×8 и пропуск значительного количества металла в фильтрат. ДОЕ композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ по меди (II) возрастает в ряду $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$ в соотношении 1 : 2 : 4. Низкое значение ДОЕ и совокупность других недостатков позволили отказаться от использования соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При переходе в процессе синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ от $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ к FeCl_3 возрастает радиус анионов в гидратированном состоянии с 2.9 (NO_3^-) до 3.3 Å (Cl^-), из-за чего усиливается их диспергирующее действие и уменьшается степень обводнения гидроксидной фазы, что и вызывает двукратное увеличение ДОЕ композиционного сорбента в последнем случае. Таким образом, для синтеза сорбента предпочтительным является применение соли FeCl_3 .

Сорбционная активность и интенсивность старения гидроксида железа (III) зависит от природы и концентрации используемой для его осаждения щелочи. При переходе от NH_4OH к NaOH в процессе синтеза ДОЕ композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ возрастает в соотношении в два раза. При изучении влияния концентрации щелочного агента установлено, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ, полученный с использованием 1.30 М раствора NaOH , имеет максимальное значение ДОЕ по меди (II).

По результатам проведенных исследований были выбраны реагенты и их содержание в растворах, оптимальные с точки зрения сорбционных свойств, для синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ: 0.30 М раствор FeCl_3 и 1.30 М раствор NaOH . Температура синтеза составляла 298 К, скорости пропускания реагентов принимались – 1 мл/см²·мин. Для проведения дальнейших исследований композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ синтезировали в приведенных выше условиях.

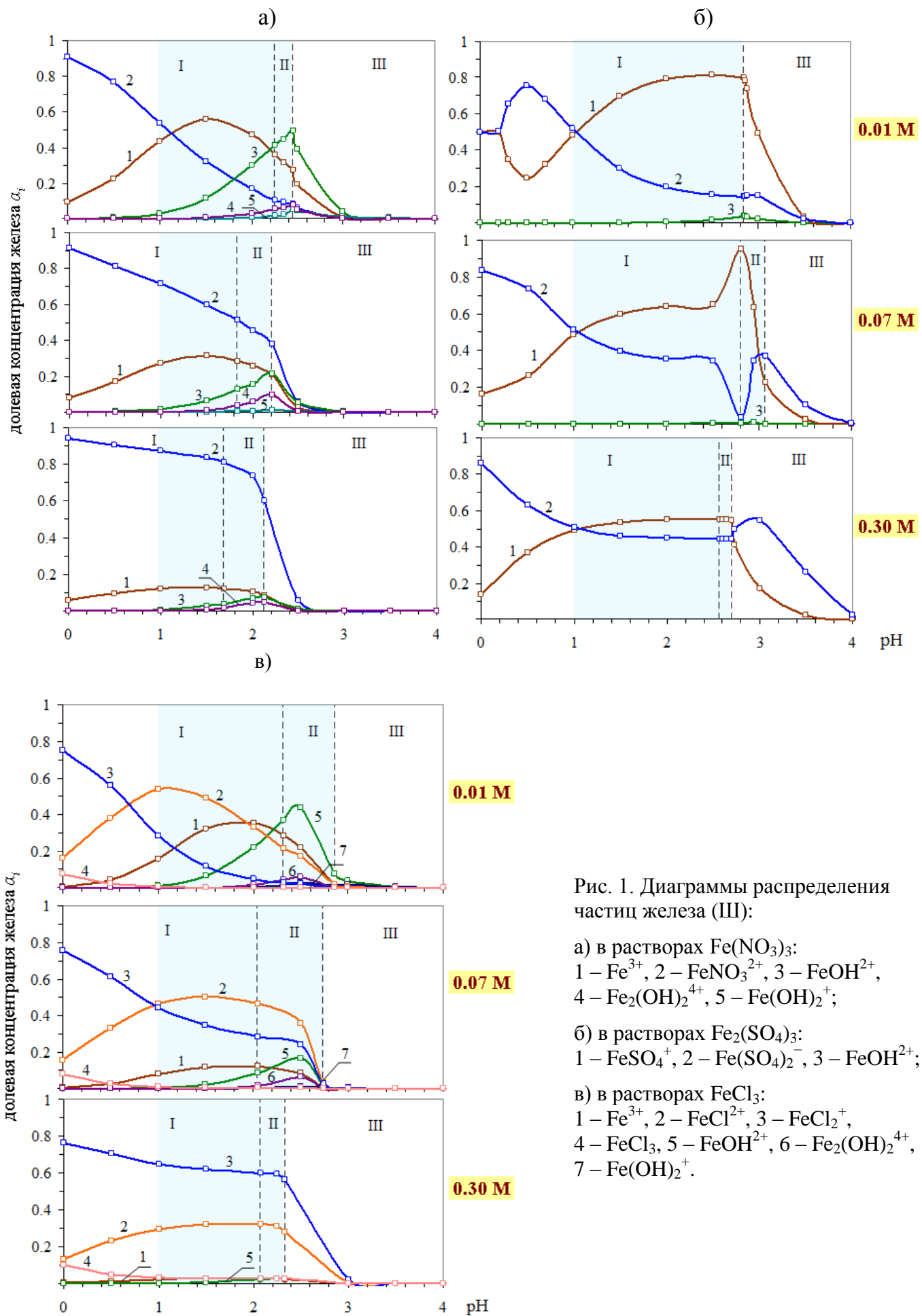


Рис. 1. Диаграммы распределения частиц железа (III):

а) в растворах $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

1 – Fe^{3+} , 2 – FeNO_3^{2+} , 3 – FeOH^{2+} ,
 4 – $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$;

б) в растворах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

1 – FeSO_4^+ , 2 – $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, 3 – FeOH^{2+} ;

в) в растворах FeCl_3 :

1 – Fe^{3+} , 2 – FeCl^{2+} , 3 – FeCl_2^+ ,
 4 – FeCl_3 , 5 – FeOH^{2+} , 6 – $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$,
 7 – $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Электронно-микроскопические изображения поверхности композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ приведены на рис. 2. При использовании FeCl_3 частицы гидроксидной фазы композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ выстраиваются в цепочки, принимающие форму игл диаметром 20-25 нм, хаотично распределенных в объеме гранулы (рис. 2 а, б, в). При использовании для синтеза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ наблюдаются отдельные агрегаты гидроксида железа (III) размером 100-150 нм, по форме близкие к призматической, наиболее крупные из них достигают 1 мкм (рис. 2 г, д, е).

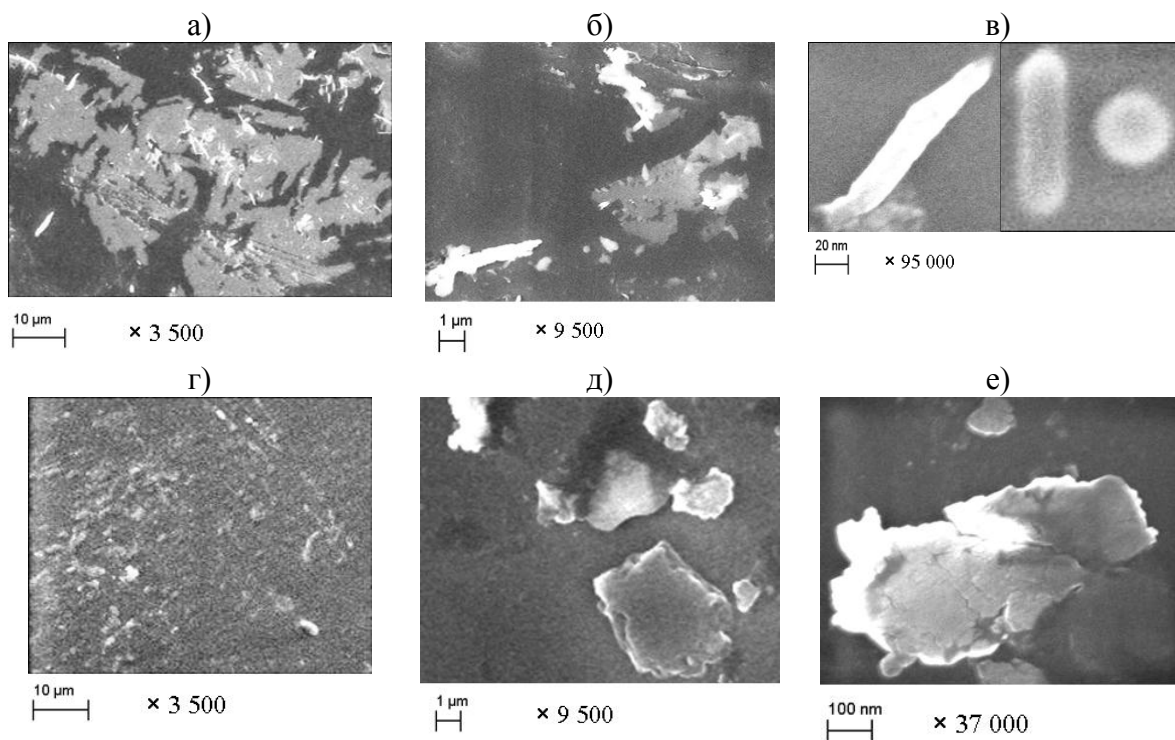


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности гранул композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, синтезированного из растворов FeCl_3 (а, б, в) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (г, д, е)

Доказано, что фаза гидроксида железа (III) в составе композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ является наноразмерной. На рис. 3а приведены результаты определения железа в ат. % на срезе гранулы сорбента. Видно, что его содержание в различных точках матрицы колеблется в пределах от 32 до 19 ат. %. Относительная неравномерность распределения объясняется неупорядоченностью строения фазы катионита КУ-2×8, представляющей собой гелевый сополимер стирола и дивинилбензола с вариабельным распределением пор по размерам, которые играют для частиц гидроксида железа (III) роль нанореакторов. На рис. 3б приведены данные рентгеноспектрального анализа скола гранулы композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ по основным элементам на глубину 14 мкм от ее поверхности.

Наибольшие колебания в содержании железа приходятся на приповерхностные области. С глубины 7 мкм элементный состав сорбента относительно стабилизируется.

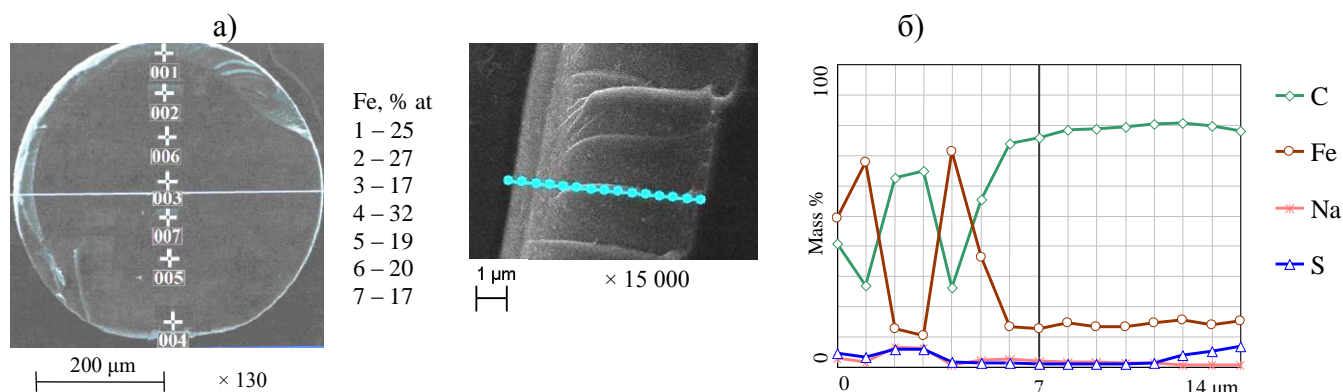


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения гранулы и скола гранулы композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ данные рентгеноспектрального микроанализа по объему (а) и сколу (б)

Наиболее полную характеристику ионогенных групп, присутствующих в композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ, дает метод потенциметрического титрования. На рис. 4 представлены кривые потенциметрического титрования композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ (1) и рабочего раствора КСl (2), а также зависимость количества сорбированных ионов K^+ от рН равновесного раствора (3). Анализ кривых показывает, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ является бифункциональным катионитом. Полная обменная емкость по ионам K^+ составила 0.70 мг-экв/г и складывается из двух величин 0.12 и 0.58 мг-экв/г, характеризующих наличие у сорбента КУ-2×8–ГЖ двух, различных по силе и емкости, ионогенных групп.

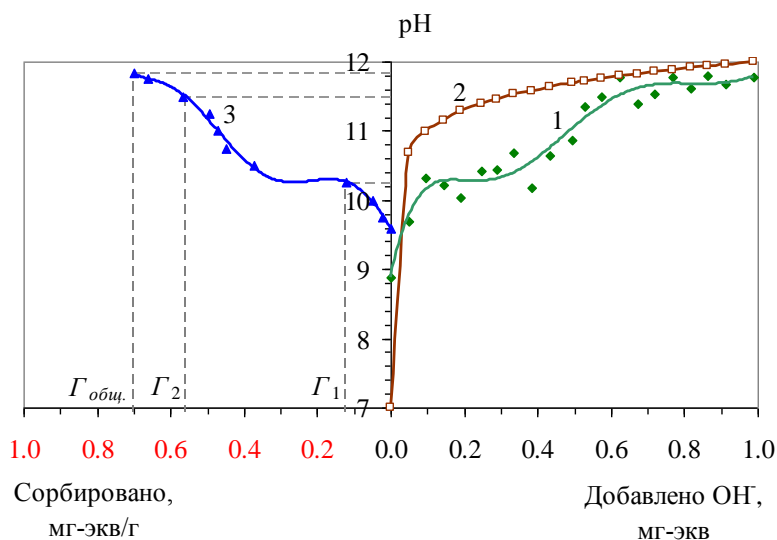


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования: 1 – композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ, 2 – раствор КСl, 3 – зависимость количества сорбированных ионов K^+ от рН равновесного раствора. Раствор 0.5 н КСl + 0.5 н КОН

Значения констант диссоциации ионогенных групп были определены путем графического решения уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a - n \cdot \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (1)$$

где pH – значение pH равновесного раствора; α – степень диссоциации ионогенной группы; n – постоянная, характеризующая сшитость полимера, $n_1 = \operatorname{tg} \beta_1 = -0.52$ и $n_2 = \operatorname{tg} \beta_2 = -1.37$.

Вычисленные значения констант диссоциации pK_a для композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ по первой и второй ступени равны 9.67 и 11.35, соответственно. Полученные данные демонстрируют сорбционную индивидуальность композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, они достаточно близки к значениям pK_a для индивидуального гидроксида железа (III), которые составляют 7.65 и 10.65, соответственно.

Была проведена аттестация композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ (табл. 1), установлено, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ имеет следующие физико-химические характеристики, позволяющие решать поставленные в работе задачи.

Таблица 1

Физико-химические характеристики композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ

| | | |
|---|--|-----------------------|
| Внешний вид | сферические зерна темно-коричневого цвета | |
| Структура | гелевый сополимер стирола и ДВБ, содержащий наноразмерную фазу гидроксида железа (III) | |
| Массовая доля гидроксида железа (III), % | 15-17 | |
| Диаметр зерен, мм | 0.7-0.8 | |
| Влагоемкость, мл H ₂ O / г сорбента | 0.50-0.57 | |
| Плотность в гидратированном состоянии, г/см ³ | истинная 1.75-1.83 | насыпная 0.80-0.85 |
| Удельный объем, см ³ /г | не более 2.8 | |
| Рабочий диапазон pH | 3-14 | |
| Рабочая температура, °C | до 100 | |
| Сорбционная емкость, мг-экв/г, по 0.01 н раствору CuSO ₄ (25 °C) | | |
| статическая | до 6.7 | |
| динамическая | до 11.3 | |
| Ионообменная емкость, мг-экв/г, по ионам K ⁺ | до 0.7 | |

В четвертой главе впервые предпринята попытка математического моделирования процесса сорбции композиционным сорбентом на примере поглощения ионов меди (II). Равновесное состояние сорбционной системы при моделировании описывалось с помощью известных изотерм сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина) и коэффициента распределения на участке Генри. Кинетика процесса характеризовалась внешнедиффузионным коэффициентом и коэффициентом внутризеренной диффузии.

Равновесное состояние системы сорбент – сорбат наиболее точно описывает модель Ленгмюра, величина достоверности аппроксимации 0.999 (рис. 5). Определены константы модели: емкость монослоя A_∞ равная 1.80 ммоль/г, константа равновесия k_L составляющая 25.35 л/моль. На линейном участке изотермы константа Генри Γ равна $2.0 \cdot 10^4$ мл/г или $1.6 \cdot 10^4$ мл/мл. Значение удельной поверхности $S_{уд}$ набухшего композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, рассчитанное по емкости монослоя A_∞ , составило 583 м²/г.

Методом мгновенного проскока определен внешнедиффузионный кинетический коэффициент β (рис. 6, табл. 2).

Коэффициент внутренней диффузии \bar{D} был вычислен с помощью уравнения Бойда:

$$F = \frac{Q_\tau}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-B\tau \cdot n^2 \cdot \pi^2), \quad (2)$$

где F – степень заполнения композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, Q_τ и Q_∞ – динамическая емкость сорбента КУ-2×8–ГЖ в момент времени τ и полная обменная емкость (мг/г), n – натуральные числа от 1 до бесконечности, $B\tau$ – критерий гомохронности Фурье.

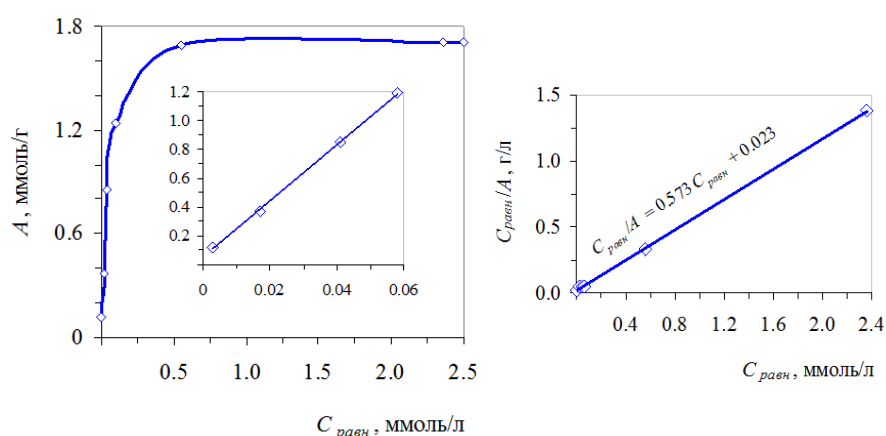


Рис. 5. Изотерма сорбции меди (II) ($T = 303$ К) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ и ее описание моделью Ленгмюра

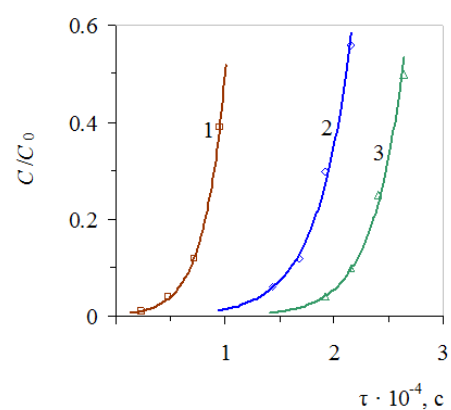


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ из раствора CuSO_4 с исходной концентрацией 10.0 (1), 5.0 (2), 2.5 (3) моль/м³

Внешнедиффузионный кинетический коэффициент сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ в зависимости от исходной концентрации раствора CuSO_4

| $[\text{CuSO}_4]$, моль/м ³ | Экстраполяционное уравнение | Величина достоверности аппроксимации R^2 | Внешнедиффузионный кинетический коэффициент β , с ⁻¹ |
|---|--|--|---|
| 2.5 | $C/C_0 = 4.7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(3.5 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$ | 0.999 | 0.09 ± 0.01 |
| 5.0 | $C/C_0 = 6.0 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(3.0 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$ | 0.995 | 0.07 ± 0.01 |
| 10.0 | $C/C_0 = 3.2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(5.0 \cdot 10^{-4} \cdot \tau)$ | 0.998 | 0.05 ± 0.01 |

Используя зависимость $F = f(B\tau)$, табулированную в работах [2, 3], найдены значения критерия Фурье для степеней заполнения композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, соответствующих экспериментальным точкам кинетической кривой $F = f(\tau)$. По результатам расчетов построен график функции $B\tau = f(\tau)$, представляющий собой прямую линию (величина достоверности аппроксимации 0.975) с тангенсом угла наклона \bar{D}/r^2 (рис. 7). Коэффициент \bar{D} , вычисленный по графику, составляет $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Зависимость коэффициента внутренней диффузии \bar{D} от температуры опыта отклоняется от уравнения Аррениуса (рис. 8). Коэффициент \bar{D} изменяется от $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ до $(2.5 \pm 0.15) \cdot 10^{-7}$ см²/с и энергия активации диффузии E_a в композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ – от 38.7 ± 0.15 до 2.6 ± 0.2 кДж/моль при 298 и 333 К, соответственно (табл. 3). Полученное значение \bar{D} находится в диапазоне, характерном для ионообменных смол: $10^{-6} - 10^{-8}$ см²/с. Следовательно, композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ обладает кинетическими свойствами, характерными синтетическим органическим ионообменникам.

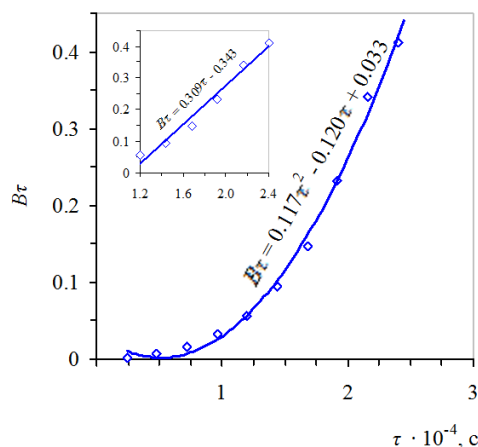


Рис. 7. Зависимость критерия гомохронности Фурье от времени сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ ($T = 303$ К)

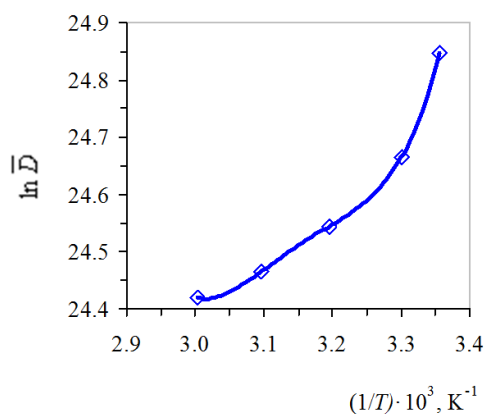


Рис. 8. Зависимость $\ln \bar{D}$ от $1/T$ для диффузии меди (II) в композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ

Таблица 3

Зависимость коэффициента внутренней диффузии и энергии активации диффузии меди (II) в композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ от температуры

| | | | | | |
|---|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| Температура опыта, К | 298 | 303 | 313 | 323 | 333 |
| Коэффициент внутренней диффузии $\bar{D} \cdot 10^7$, см ² /с | 1.7 ± 0.10 | 1.9 ± 0.10 | 2.2 ± 0.10 | 2.4 ± 0.15 | 2.5 ± 0.15 |
| Энергия активации диффузии E_a , кДж/моль | 38.7 ± 0.15 | 17.7 ± 0.15 | 6.0 ± 0.15 | 7.2 ± 0.20 | 2.6 ± 0.20 |

В работе доказано, что для приближенного расчета результатов сорбционного процесса можно использовать внешнедиффузионную кинетическую модель. Результаты вычислений сведены в табл. 4, из которой следует, что использование композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ для динамического концентрирования меди (II) эффективнее по сравнению с используемыми на практике для этой цели ионообменниками. Так при сорбции меди на композиционном сорбенте КУ-2×8–ГЖ со скоростью фильтрации растворов 5.25 объема на объем сорбента в минуту коэффициента распределения меди (II) K_d , равного 1 000, можно достичь за 114 минут, тогда как на целлюлозе ЦАГ – только за 24 дня при гораздо меньшей скорости фильтрации (0.03 мин⁻¹), а на промышленном сорбенте АНКФ-1 примерно за 4 суток.

Таблица 4

Расход раствора меди (II) и продолжительность сорбции при pH 5 для ряда сорбционных материалов ($K_d = 1\ 000$; $S = 0.95$)

| Модель, описывающая сорбционный процесс | Кинетический параметр модели* | $K_d \cdot 10^4$, мл/г | Сорбент | Расход раствора, мин ⁻¹ | τ , мин |
|---|-------------------------------|-------------------------|--|------------------------------------|--------------|
| внешне-диффузионная | 0.07 | 2.0 | Композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ | 5.25 | 114 |
| | 0.03 | 2.0 | ЦАГ (целлюлоза с гидроксамовыми группировками) | 0.03 | 35 000 |
| внутри-диффузионная | 160.00 | 0.2 | Клиноптилолит (природный цеолит) | 0.10 | 23 000 |
| | 1.80 | 2.8 | АНКБ-50 | 3.40 | 314 |
| | 5.50 | 0.7 | АНКБ-2 | 0.60 | 1 960 |
| | 0.30 | 1.9 | АНКФ-1 | 0.20 | 5 800 |

*Кинетический параметр для внешнедиффузионной модели – β (с⁻¹), для внутридиффузионной – $\bar{D} \cdot 10^{-10}$ (см²/с).

В пятой главе установлено, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ обладает выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам. Полная динамическая обмен-

ная емкость (ПДОЕ) сорбента КУ-2×8–ГЖ по меди (II) при пятикратном превышении содержания солей жесткости составляет 1.8 мг-экв/г, при десятикратном – 1.1 мг-экв/г. ПДОЕ катионита КУ-2×8 в аналогичных условиях – в два раза ниже (рис. 9).

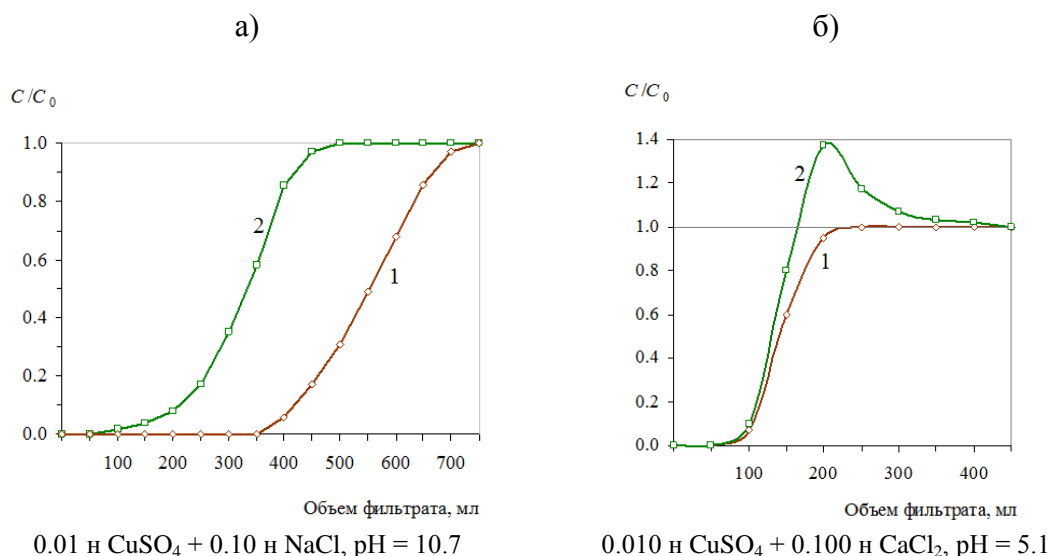


Рис. 9. Выходные кривые сорбции меди (II) композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ (1) и универсальным катионитом КУ-2×8 (2)

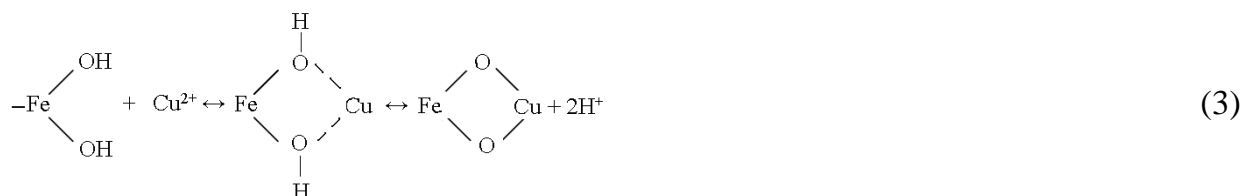
При этом, как видно из рис. 9 б, по форме выходной кривой, уже сорбированная индивидуальным катионитом КУ-2×8 медь может вымываться. Оптимальным для сорбции является интервал pH 10-11, на котором емкость сорбента КУ-2×8–ГЖ по меди (II) достигает 10-11 мг-экв/г. Емкость сорбента КУ-2×8–ГЖ по другим тяжелым металлам также в ряде случаев значительно превышает емкость катионита КУ-2×8 (табл. 5).

Таблица 5

Сравнительные данные по сорбционной емкости композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ и катионита КУ-2×8 при сорбции из 0.01 н растворов MeSO₄

| Металл | pH раствора | ДОЕ, мг-экв/г | | ПДОЕ, мг-экв/г | |
|--------|-------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|
| | | Композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ | Катионит КУ-2×8 | Композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ | Катионит КУ-2×8 |
| медь | 5.20 | 2.10 | 0.18 | 4.27 | 3.87 |
| | 11.20 | 4.55 | 1.59 | 6.73 | 3.14 |
| цинк | 5.53 | 2.01 | 1.55 | 4.24 | 3.82 |
| | 11.50 | 4.15 | 2.09 | 6.10 | 3.31 |
| никель | 5.66 | 3.02 | 1.74 | 4.67 | 3.08 |
| | 11.50 | 3.72 | 2.58 | 5.72 | 3.82 |
| кадмий | 5.47 | 1.50 | 1.00 | 4.05 | 2.10 |
| | 11.80 | 2.80 | 1.72 | 5.18 | 2.40 |

Для объяснения относительно высокой сорбции тяжелых цветных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ предложен механизм координационной сополимеризации. Ион металла включается в состав гидроксидной фазы путем образования на первом этапе поверхностного комплекса с ОН-группами гидроксида железа. Возникающие координационные связи на втором этапе становятся валентными за счет процесса оксоляции по схеме (на примере меди):



Косвенным подтверждением предложенного механизма сорбции является значительное повышение емкости композиционного сорбента в щелочной области, то есть в области образования устойчивых гидроксокомплексов металлов, а также результаты сравнительной сорбируемости цинка, никеля, кадмия и меди. Так при рН 10.7-11.8 указанные металлы образуют ряд селективности $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, который полностью коррелирует со значениями констант устойчивости их гидроксокомплексов.

В работе показана возможность концентрирования сорбированных металлов до 10-15 г/л при десорбции раствором серной кислоты. Использование в качестве десорбентов комплексообразующих агентов позволяет разделить кадмий и цинк, кадмий и никель.

Композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ показал высокую эффективность при извлечении меди из производственных сточных вод ПО «Октябрь» (г. Каменск-Уральский) и ООО «Юниборд» (г. Екатеринбург). В опытах на реальных растворах емкость его по меди в 2.5 раза превысила емкость индивидуального катионита КУ-2×8.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано влияние природы аниона солей железа (III) и природы катиона щелочей, используемых для синтеза, на структуру и сорбционные свойства композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ, оптимизированы условия пооперационного способа синтеза композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ. Выбраны реагенты и концентрации, оптимальные для синтеза: 0.30 М раствор FeCl_3 и 1.30 М раствор NaOH .

2. Определены структурно-сорбционные характеристики композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ: емкость по тяжелым металлам до 10-11 мг-экв/г, рабочий диапазон рН 3-14, удельная поверхность 583 м²/г. Методом растровой электронной микроскопии и рент-

геноспектральным микроанализом установлено, что содержание фазы гидроксида железа (III) в составе композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ составляет 15-17 масс.% и она имеет наноразмерный характер.

3. Впервые выполнено математическое моделирование процесса сорбции меди (II) органо-минеральным композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ. Установлено, что равновесие в системе «сорбент – сорбат» описывает модель Ленгмюра. Показано, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ обладает кинетическими свойствами, присущими синтетическим органическим ионитам, коэффициент внутризеренной диффузии меди (II) составил $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Доказано, что для расчета результатов сорбции можно использовать внешнедиффузионную кинетическую модель. Показаны преимущества композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ для динамического концентрирования меди (II), по сравнению с применяемыми на практике сорбционными материалами.

4. Установлено, что композиционный сорбент КУ-2×8–ГЖ обладает выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам, его емкость в присутствии ионов натрия, калия и кальция в 2.0-2.5 раза превышает емкость индивидуального катионита КУ-2×8.

5. Для объяснения сорбции тяжелых цветных металлов композиционным сорбентом КУ-2×8–ГЖ предложен механизм координационной сополимеризации. Составлен ряд средств для тяжелых металлов к композиционному сорбенту КУ-2×8–ГЖ: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, коррелирующий с величинами устойчивости гидроксокомплексов металлов.

6. Показана возможность концентрирования сорбированных металлов до 10-15 г/л десорбцией раствором серной кислоты. Использование в качестве десорбентов комплексообразующих агентов позволяет разделить кадмий и цинк, кадмий и никель.

7. Установлена высокая эффективность композиционного сорбента КУ-2×8–ГЖ при извлечении меди из производственных сточных вод ПО «Октябрь» (г. Каменск-Уральский) и ООО «Юниборд» (г. Екатеринбург): емкость его по меди в 2.5 раза превысила емкость индивидуального катионита КУ-2×8.

Список цитированной литературы:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
2. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 589-597.
3. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Марков В.Ф., Пазникова С.Н., Маскаева Л.Н., Иканина Е.В., Васин А.А. Извлечение никеля, цинка и кадмия из водных растворов полимернеорганическим композиционным сорбентом. // Цветные металлы. – 2008. – № 9. – С. 39-42.
2. Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II). // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. Вып. 6. – С. 830-839.
3. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Определение оптимальных условий динамического концентрирования меди (II) композиционным сорбентом методом математического моделирования. // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т.22. № 11. – С. 16-24.
4. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Реагентные методы очистки стоков от меди (II). // Вода: химия и экология. – 2011. – № 9. – С. 39-45.
5. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Методы оптимизации осаждения из стоков дисперсных примесей меди (II). // Вода: химия и экология. – 2012. – № 1. – С. 45-50.
6. Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2×8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентой. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. № 3. – С. 238-246.

Статьи, опубликованные в научных сборниках:

7. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иканина Е.В., Васин А.А. Извлечения тяжелых цветных металлов из производственных стоков композиционным наноструктурированным сорбентом. // Сб. материалов X междунар. симпозиума и выставки «Чистая вода России – 2008». Екатеринбург. 2008. С. 611-612.
8. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Исследование селективности наноструктурированного композиционного сорбента. // Науч. тр. XV междунар. науч. конф. молодых ученых: сб. ст. в 3 ч. Ч 2. Екатеринбург. 2009. С. 227-229.
9. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Метод извлечения тяжелых металлов из сточных вод новым композиционным сорбентом. // Сб. материалов VI Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов». Харьков. 2009. С. 213-215.

10. Иканина Е.В., Марков В.Ф. Изучение влияния состава стоков на емкость композиционного сорбента. // Науч. тр. XVI Уральской междунар. конф. молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники: сб. ст. в 3 ч. Ч 1. Екатеринбург. 2009. С. 130-132.
11. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Извлечение Cu (II) из сточных вод с высоким содержанием солей жесткости. // Вода и экология: проблемы и решения. – 2009. – № 3. – С. 24-29.
12. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Изучение зависимости ионообменных свойств композиционного сорбента от условий синтеза. // Материалы X междунар. научно-практ. конф. в области экологии и безопасности жизнедеятельности «Дальневосточная весна – 2010». Комсомольск-на-Амуре. 2010. С. 101-103.
13. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Изотермы сорбции меди (II) композиционным ионитом. // Материалы II Всерос. с междунар. участием науч. конф. "Научное творчество XXI века". // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10). Ч. 15. – С. 16-17.
14. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Зависимость сорбционной способности композиционного ионита от величины рН медьсодержащего раствора сорбата. // Материалы междунар. конф. «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В.И. Вернадского». В 2 т. Т. 1. Тамбов. 2010. С. 175-179.
15. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Оценка эффективности очистки стоков осаждением и композиционным сорбентом. // Экологический вестник России. – 2010. – № 6. – С. 30-34.
16. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Кинетика сорбции меди (II) композиционным ионитом. // Науч. тр. XVIII междунар. конф. молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники: сб. ст. в 3 ч. Ч. 2. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2010. – С. 325-328.
17. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Сорбционная технология извлечения меди из гальваностоков. // Экология производства. – 2010. – № 10 (75). – С. 52-55.
18. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Определение коэффициентов диффузии тяжелых металлов в композиционном ионите. // Материалы Всерос. конф. с элементами науч. шк. для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы». Казань. 2010. С. 16.
19. Иканина Е.В., Бобылев А.Е., Пазникова С.Н., Марков В.Ф. Избирательная сорбция меди (II) композиционным ионитом с активной гидроксидной фазой. // Материалы V

Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН-2010». Воронеж. 2010. С. 718-721.

20. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Композиционный наносорбент, селективный к тяжелым металлам, для экологизации водоотведения на предприятиях. // Материалы Междунар. научно-практ. конф. «Экология. Риск. Безопасность». В 2 т. Т. 1. Курган. 2010. С. 93.

21. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Прогнозирование результатов сорбции меди (II) на композиционном ионите. // Материалы Междунар. молодеж. конф. «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах». Казань. 2011. С. 22-25.

22. Иканина Е.В. Метод переработки стоков как сырьевого ресурса тяжелых металлов. // Материалы VIII Рос. ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М. 2011. С. 520-521.

23. Иканина Е.В., Марков В.Ф. Роль ионных равновесий при синтезе композиционного ионита. // Материалы Междунар. молодеж. конф. «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах». Казань. 2012. С. 55-57.

Тезисы докладов и научные труды конференций:

24. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иканина Е.В., Васин А.А. Композиционный наноструктурированный сорбент для извлечения тяжелых цветных металлов. // Тез. докл. Всерос. с междунар. участием конф. «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». Т. 1. Томск. 2008. С. 207-209.

25. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иканина Е.В. Композиционный сорбент для извлечения из стоков тяжелых металлов и влияние природы щелочи на его сорбционные свойства. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона» в рамках Междунар. промышленной выставки «Industry Expo». М. 2008. С. 48-49.

26. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Беззапонная О.В. Композиционный наноструктурированный сорбент для извлечения тяжелых металлов из стоков сложного состава. // Тез. докл. II Всерос. научно-технич. конф. и XII шк. молодых ученых «Безопасность критических инфраструктур и территорий». Екатеринбург. 2008. С. 127-128.

27. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Обменная емкость композиционного сорбента как суммарный эффект активной поверхности, ионообменного механизма и ко-

ординационной сополимеризации. // Тез. докл. 6-ой междунар. internet-конф. «Проблемы экологии в современном мире». Тамбов. 2009. С. 71-73.

28. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Очистка стоков сложного состава от тяжелых металлов композиционным сорбентом КУ-2×8 – Fe(OH)₃ до уровня ниже ПДК. // Тез. докл. VII Междунар. молодеж. науч. симпозиума «Безопасность биосферы – 2009». Екатеринбург. 2009. С. 102.

29. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Влияние природы аниона на обменную емкость полимернеорганического сорбента. // Тез. докл. XIX Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2009. С. 90-91.

30. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Закономерности извлечения растворимых форм меди (II) композиционным сорбентом. // Тез. докл. XX Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2010. С. 61-62.

31. Иканина Е.В. Расчет ионных равновесий для оптимизации синтеза композиционных сорбентов на основе титана (IV) и железа (III). // Тез. докл. XI молодеж. науч. конф. СПб. 2010. С. 58-60.

32. Иканина Е.В., Бобылев А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Математическое моделирование сорбции меди (II) композиционным ионитом. // Тез. докл. XXI Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2011. С. 139-140.