

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Козлова Марина Михайловна

**КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

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

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск), заведующий кафедрой экологии и химической технологии

Линников Олег Дмитриевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), заведующий лабораторией неорганического синтеза

Кириллов Сергей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), доцент кафедры редких металлов и наноматериалов

Защита состоится 21 ноября 2024 года в 13:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3750>

Автореферат разослан «__» октября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Разработка технологии утилизации малоактивных отработанных ионообменных смол является одной из важнейших нерешенных задач в атомной энергетике. Ежегодно на атомных электростанциях накапливается до 30 тыс. м³ отработанных ионообменных смол. Такой ежегодный прирост неизбежно приведет к созданию в будущем серьезных экологических проблем. Наиболее широко в различных технологических процессах на отечественных АЭС применяют универсальный катионит КУ-2×8 и анионит АВ-17×8. После достижения смолами определенного (сравнительно низкого) уровня активности их направляют на хранение, которое требует тщательного контроля, высоких затрат и наличия сложной технологической инфраструктуры, так как вследствие радиолиза воды в смоле может происходить образование ряда пожаро- и взрывоопасных продуктов.

В настоящее время для утилизации отработанных ионообменных смол применяют такие традиционные способы, как цементирование, остекловывание, сжигание, пиролиз, термовакуумную сушку, окисление в сверхкритических условиях. Однако перечисленные способы являются высокочрезвычайно затратными и имеют ряд серьезных недостатков, главным из которых для большинства из них является, сохранение возможности радиолиза оставшейся в порах смолы воды. Помимо этого, наряду со сложностью технологического процесса существуют затруднения с транспортировкой и хранением отходов.

Перспективным решением указанной проблемы может быть использование способов переработки на основе химического окисления. В качестве эффективного метода уменьшения объема ионообменных смол представляет интерес процесс Фентона, который позволяет перевести их в жидкую фазу с получением достаточно простых конечных продуктов и в последующем незначительного количества твердой фазы. Процесс Фентона основан на окислении органических соединений при действии на них пероксида водорода в присутствии каталитических добавок. В качестве последних используют соли переходных металлов: железа(II и III), меди(II). Характерной особенностью процесса Фентона является генерирование в системе свободных гидроксильных радикалов •ОН, которые имеют высокий окислительный потенциал (2.80 В) и обладают минимальной селективностью к различным органическим веществам.

Ранее с использованием процесса Фентона был выполнен ряд предварительных исследований разложения ионитов некоторых зарубежных марок: Amberjet, Amberlite, Hydrolite, Purolite. Однако комплексных кинетических исследований по окислительному

разложению ионообменных смол с применением процесса Фентона, в том числе смол отечественного производства до настоящего времени не проводилось.

Цели и задачи. Настоящая работа направлена на выявление кинетических и физико-химических закономерностей окислительного разложения ионообменных смол на примере сульфокислотного катионита КУ-2×8 и сильноосновного анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода, исследование морфологии, состава и конечных продуктов деструкции.

Поставленная цель достигалась решением следующих взаимосвязанных задач:

- установить основные условия окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода при использовании различных каталитических добавок: солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
- провести сравнительный анализ и выбор кинетического уравнения гетерогенной реакции окислительного разложения матриц ионообменных смол раствором пероксида водорода с определением основных кинетических параметров процесса;
- сформулировать основные кинетические закономерности деструкции исследуемых ионообменных смол с использованием процесса Фентона;
- исследовать морфологию, состав ионообменных смол при их окислении и идентифицировать продукты деструкции;
- предложить механизм окислительного разложения исследуемых ионообменных смол с использованием процесса Фентона;

Объекты исследования: образцы катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8, окисленные пероксидом водорода в присутствии различных каталитических добавок солей железа(II и III) и меди(II), а также продукты их разложения.

Предмет исследования: совокупность кинетических параметров процесса, микроструктура, результаты ИК-спектроскопии и состав продуктов окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8.

Научная новизна

1. Впервые проведены комплексные кинетические исследования бескаталитического и каталитического окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода с определением параметров процесса. Установлено, что природа процесса окислительной деструкции смол является гетерогенно-каталитической и удовлетворительно описывается кинетической моделью на основе уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона.

2. Установлено повышение эффективной константы скорости процесса бескаталитического разложения катионита с увеличением температуры от 348 до 368 К на

порядок (до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). Наиболее эффективно протекание процесса бескаталитической деструкции катионита наблюдается при концентрации пероксида водорода 20 об.% и температуре 368 К при полном разложении смолы в течение 240 мин. Эффективная константа скорости каталитического разложения катионита возрастает с 0.90×10^{-4} до $5.08 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ с увеличением температуры в диапазоне 323 – 353 К. Значения кажущейся энергии активации процесса бескаталитического (114.0 – 83.3 кДж/моль) и каталитического (96.7 – 51.8 кДж/моль) разложения катионита в присутствии 0.001 – 0.005 М добавок CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 соответствуют кинетической области реагирования. Каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

3. Полученные результаты окислительного разложения катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода с использованием предварительной сорбции железа(II), продемонстрировали возможность проведения процесса в диапазоне более низких температур: 313 – 323 К. Установлено, что при 323 К эффективная константа скорости процесса при предварительной сорбции железа(II) возрастает в 11 раз (с 4.10×10^{-3} до $4.42 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) при снижении значений кажущейся энергии активации процесса разложения катионита с увеличением сорбируемости железа(II) с 87.4 до 40.3 кДж/моль.

4. Установлено, что бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 пероксидом водорода не происходит даже при температуре 368 К. Значения эффективной константы скорости процесса при введении добавок FeSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 в количестве 0.001 – 0.005 моль/л возрастают в 193 раза (с 1.4×10^{-4} до $2.71 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) по мере повышения температуры от 323 до 348 К. Значения кажущейся энергии активации разложения анионита составляют при этом 283.4 – 97.9 кДж/моль. Использованные каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

5. Установлено влияние природы и концентрации каталитических добавок солей железа(II и III) и меди(II) на процесс окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8. Так процесс каталитической деструкции катионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата железа(II), обеспечивая полное растворение смолы при 348 К в течение 30 мин. Предварительная сорбция железа(II) ускоряет этот процесс при снижении его температуры. В свою очередь окислительная деструкция анионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата меди(II) при 348 К, обеспечивая его полное растворение в течение 20 мин.

6. С использованием методов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и БЭТ выявлено изменение формы и размера гранул КУ-2×8 и АВ-17×8 в процессе окисления, определена удельная поверхность и места разрывов характерных связей в полимерной

матрице. Методом газовой хроматографии масс-спектрометрии выявлен базовый состав продуктов деструкции исследованных ионообменных смол, среди которых выделяются соединения класса алканов: генэйкозан, гексатриаконтан и тетратетраконтан.

7. В работе предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 с использованием процесса Фентона.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлены основные физико-химические закономерности процесса окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 с определением температурных и концентрационных условий его проведения при варьировании содержания пероксида водорода и добавок солей железа(II), (III) и меди(II) с выбором наиболее эффективной из них.

2. Определены условия полного разложения сульфокислотного катионита КУ-2×8 и высокоосновного анионита АВ-17×8 в растворах пероксида водорода в зависимости от задаваемых температурных и концентрационных условий.

3. Установлена роль и эффективность каталитических добавок солей железа(II), (III) и меди(II) в диапазоне 0.001 – 0.005 моль/л, обеспечивающих сокращение времени полного разложения КУ-2×8 до 45 – 20 мин, а анионита АВ-17×8 до 25 мин.

4. Результаты исследования представляют собой теоретическую базу для разработки экономически эффективной химической технологии утилизации отработанных ионообменных смол в атомной энергетике, а также могут служить основой для утилизации других сложных органических соединений.

Методология и методы научного исследования. Для достижения поставленных задач в работе использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Разложение катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 проведено путем химического окисления с использованием процесса Фентона. Морфология окисленных гранул ионообменных смол исследована методом электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA. ИК-спектры были записаны на Фурье-спектрометре Bruker Alpha в диапазоне 500 – 4000 см⁻¹. Масс-хроматограммы получены методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 Ultra.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ результатов кинетических исследований окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 с использованием водного раствора пероксида водорода.

2. Результаты выбора кинетической модели гетерогенного процесса разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода.

3. Результаты исследований морфологии гранул ионообменных смол и водно-органического раствора, полученного в процессе деструкции катионита и анионита.

4. Основные положения механизма окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 с использованием процесса Фентона.

Степень достоверности. Достоверность результатов работы обеспечена методическим уровнем проведения экспериментов, согласованности, воспроизводимости результатов, полученных с применением современных методов исследования, а также апробации работы на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы

Материалы диссертации обсуждались на научно-практической конференции «Ядерные технологии: от исследований к внедрению» (Нижний Новгород, 2019), всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020, 2022), всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2020), международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021, 2022), международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2021, 2023), всероссийской научно-технической конференции молодых исследователей «Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности» (Волгоград, 2023), всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), международной научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика» (Екатеринбург, 2020, 2023), международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021–2023), российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019, 2022, 2023, 2024), международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2019–2023).

Личный вклад автора. Соискателем собраны, систематизированы и проанализированы литературные данные по теме диссертации. Основной объем работ по кинетическим исследованиям, обработке и интерпретации результатов выполнен при непосредственном участии автора. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций осуществлялась совместно с научным руководителем д.х.н., профессором

Марковым В.Ф. и соавторами работ. Исследования сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании УЦКП «"Современные нанотехнологии" УрФУ», ИК спектроскопия и газовая хроматография-масс-спектрометрия Ельцовым О.С. (к.х.н., лаборатория комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 статьи размещены в базе данных Scopus, из которых 2 статьи – в базе данных Web of Science, а также 11 тезисов докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций. Получен патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 166 наименований. Работа изложена на 143 страницах, содержит 46 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна полученных результатов, показана теоретическая и практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором рассмотрены источники жидких радиоактивных отходов на атомных электростанциях, изучены варианты использования ионообменных смол в процессах очистки технологических сред и традиционные способы утилизации отработанных смол, отмечен перспективный окислительный метод переработки смол на основе химического окисления.

Во второй главе приведены характеристики исходных реактивов и оборудования. Изложены методики окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8. Описаны методы исследования окисленных ионообменных смол и водно-органического раствора.

Проведено бескаталитическое разложение катионита с добавлением 5 – 25 об.% пероксида водорода при температурах 348 – 368 К. В диапазоне температур 323 – 353 К исследовали каталитическое окислительное разложение катионита 20 об.% пероксидом водорода в присутствии добавок сульфата меди(II) 0.001 – 0.009 моль/л CuSO_4 или солей железа(II, III): $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 концентрации 0.001 – 0.005 моль/л. Изучена предварительная сорбция катионита ионами Fe^{2+} из раствора сульфата железа(II) при более низких температурах 313 – 323 К. После перемешивания в течение 15 мин в реакторы добавляли 20 об.% пероксид водорода.

Для исследования окислительной деструкции анионита 20 об.% пероксидом водорода использовали каталитические добавки сульфата железа(II) FeSO_4 и солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 концентрации 0.001 – 0.005 моль/л. Эксперименты проводили в интервале температур 323 – 353 К.

Во всех экспериментах серию стеклянных реакторов заполняли навеской ионообменной смолы КУ-2×8 или АВ-17×8 и добавляли водный раствор пероксида водорода. Затем реакторы помещали в термостат и извлекали через определенный промежуток времени. Через определенный промежуток времени отфильтровывали непрореагировавшую часть смолы, тщательно промывали, высушивали на воздухе при комнатных условиях, а затем нагревали в электропечи при 377 °К в течение 2.5 часов. После этого проводили взвешивание полученного остатка на аналитических весах. Вычисляли относительную потерю массы ионообменной смолы.

Исследование микроструктуры и морфологии поверхности окисленных гранул катионита и анионита проводили с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение регистрировали в режиме отраженных (BSE) и вторичных электронов (SE).

Исследование структуры ионообменных смол до и после окисления проводили методом ИК-Фурье спектроскопии поглощения на Фурье-спектрометре Bruker Alpha. Спектры регистрировали в режиме пропускания в интервале волновых чисел 4000–500 cm^{-1} , спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} .

Для установления состава продуктов окислительного разложения катионита и анионита использовали газовую хроматографию с применением хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra.

Третья глава посвящена изучению влияния температурных условий, концентрации окислителя и природы катализаторов на скорость окислительной деструкции катионита КУ-2×8. Проведено сравнение кинетических моделей твердофазных реакций среди уравнений Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Журавлева-Лесохина-Темпельмана, Картера-Валенси, Ерофеева-Колмогорова-Авраами, Грея-Веддингтона. Для расчета кинетических параметров выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, наилучшим образом описывающее процесс гетерогенного разложения катионообменной смолы КУ-2×8. Приведены результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии окисленных гранул катионита КУ-2×8.

В процессе бескаталитического окислительного разложения катионита 5 – 25 об.% раствором пероксида водорода установлено, что наиболее ускоренно процесс окисления катионита протекает при концентрациях окислителя 20 и 25 об.%. В общем

случае увеличение содержания пероксида водорода не оказывает существенного влияния на изменение скорости деструкции катионита.

Повышение температуры от 348 до 368 К значительно сокращает время бескаталитического разложения катионита водным раствором пероксида водорода (рис. 1). Показано, что при температуре 348 К наблюдается длительный индукционный период и в течение 450–420 мин растворяется 30–50 % смолы. Повышение температуры до 353 К способствует значительному ускорению реакции, при этом за 240 мин окисляется 60–80 % катионита. При 358 К и концентрации окислителя 5 об.% H_2O_2 за аналогичный интервал времени растворяется около 80 % смолы, тогда как с добавлением 20 об.% H_2O_2 за 245 мин достигнуто полное разложение катионита. С повышением температуры до 363 и 368 К катионообменная смола растворяется в течение 300 – 180 мин. Таким образом, скорость окислительной деструкции значительно возрастает с ростом температуры процесса особенно при температуре выше 363 К.

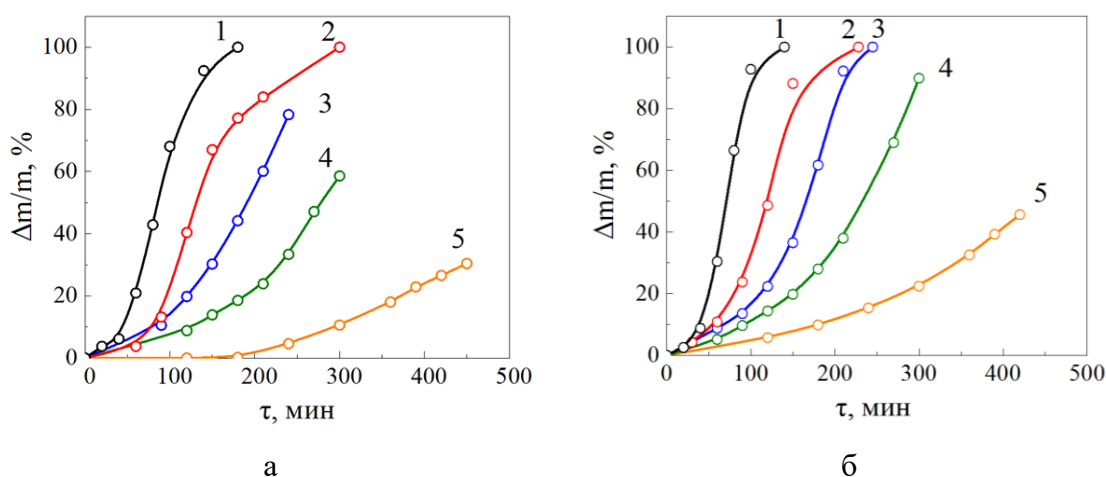


Рисунок 1 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 5 %-ном (а), 20 %-ном (б) водном растворе H_2O_2 при температуре, К: 368 (1), 363 (2), 358 (3), 353 (4), 348 (5)

По результатам *каталитического окислительного разложения катионита КУ-2×8* пероксидом водорода концентрации 20 об.% в присутствии 0.001 – 0.009 моль/л добавок CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 установлено, что варьирование содержания катализаторов не приводит к заметному повышению скорости процесса.

Выявлено, что природа каталитической добавки существенно влияет на процесс окислительного разложения катионита (рис. 2). Результаты экспериментов показали, что наиболее эффективной добавкой для разложения катионита служат соли железа(II, III) по сравнению с сульфатом меди(II), так как электроотрицательность и энергия ионизации

железа ниже, чем у меди, следовательно, железо обладает более сильными металлическими свойствами и легче отдает электроны. При этом наиболее активным является железо(II), чем железо (III), так как исходя из электронной конфигурации железо(III) является наиболее устойчивым.

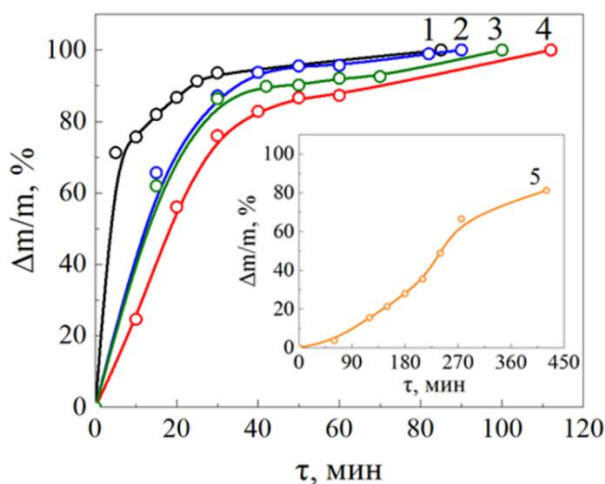


Рисунок 2 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 при 333 К в 20 об.% H_2O_2 при добавлении 0.005 моль/л солей FeSO_4 (1), FeCl_3 (2), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (4), CuSO_4 (5)

Оценив влияние анионной составляющей каталитических добавок на основе солей железа(II) и железа(III), установлено, что активность солей уменьшается в ряду $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{CuSO}_4$. Отмечено, что сульфат железа(III) и хлорид железа(III) активны по сравнению с нитратом железа(III). В процессе разложения параллельно протекает процесс сорбции. Анионы солей железа(III) образуют комплексы, что влияет на изменение доли незакомплексованных ионов, способных к сорбции. Активность железа(III) будет зависеть от устойчивости образованных в растворе комплексных соединений. Чем прочнее будут эти соединения, тем меньше будет сорбироваться железа, что замедляет разложение катионита.

Исследовано влияние температуры процесса на скорость окислительного разложения катионита КУ-2×8 в присутствии 0.001 – 0.009 моль/л добавок CuSO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Относительно медленное растворение отмечено в присутствии сульфата меди(II) CuSO_4 . При 323 и 333 К наблюдается длительный индукционный период, в течение 420 мин растворяется 20 и 80 % смолы соответственно. Повышение температуры до 343 и 353 К обеспечивает полное растворение катионита за 375 и 220 мин соответственно (рис. 3а).

В присутствии солей железа(II и III) FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с первых минут скорость процесса постепенно повышается. Добавление наиболее активной добавки сульфата железа(II) FeSO_4 при 333 К приводит к существенному повышению скорости процесса (рис. 3б), полное разложение катионита происходит в течение 110 мин. При 343 К время разложения сокращается до 60 мин, тогда как повышение температуры до 348 К сокращает время деструкции до 30 мин.

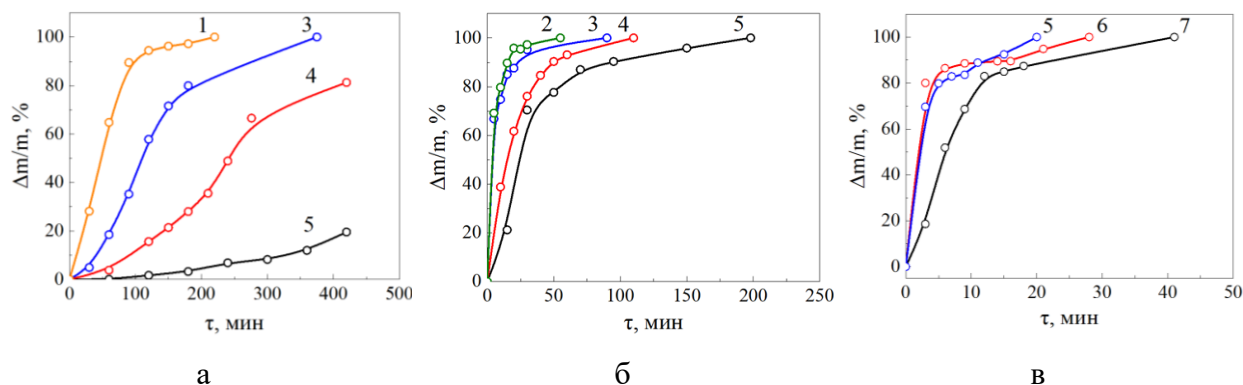


Рисунок 3 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 в присутствии 0.005 моль/л CuSO_4 (а), 0.003 моль/л FeSO_4 (б) и с использованием предварительной сорбции железа(II) из 0.003 М раствора FeSO_4 (в) при температурах, К: 353 (1), 348 (2), 343 (3), 333 (4), 323 (5), 318 (6), 313 (7)

Процесс окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией ионов Fe^{2+} из раствора 0.001 – 0.005 моль/л FeSO_4 с последующим добавлением 20 об.% H_2O_2 протекает при более низких рабочих температурах (рис. 3в). При самой низкой температуре 313 К полное растворение катионита заканчивается уже в течение 45 мин. Увеличение температуры до 318 К повышает скорость процесса, на разложение смолы понадобится всего 30 мин. При температуре 323 К время растворения сокращается на 10 мин.

Для снижения расхода каталитической добавки проведены исследования с уменьшением концентрации катализатора сульфата железа(II) с 10 до 0.1 ммоль/л (с 5.6 мг до 0.056 мг Fe^{2+} на 1 мл смолы). Процесс деструкции смолы осуществляли при 313 – 333 К. Для эффективного разложения ионообменной смолы была проведена корректировка значения pH путем дополнительного введения щелочи (NaOH или KOH) до установления pH 7.9 – 8.1, что дало возможность скорректировать окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода и увеличить концентрацию гидроксильного радикала.

Для определения скорости гетерогенного процесса в системе "ионообменная смола – раствор" необходимо учитывать площадь поверхности раздела фаз, изменяющуюся в процессе окисления, а также геометрию гранул смолы, которые имеют шарообразную форму. Тогда скорость реакции окисления смолы определяется согласно уравнению:

$$-\frac{dm}{d\tau} = kFC \quad (3.1)$$

где m – масса гранулы ионообменной смолы в момент времени τ , F – площадь поверхности гранулы, C – концентрация пероксида водорода, k – константа скорости реакции окисления.

Учитывая площадь поверхности шара, радиус r и плотность массы ρ гранул, массу гранул смолы можно найти согласно уравнению $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$. Тогда, выразив радиус, $r = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m}{\rho}\right)^{1/3}$ можно получить уравнение для площади поверхности шара $F = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}$. Подставив эти выражения в (3.1), получим [141]:

$$-\frac{dm}{d\tau} = 4k\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3} C \quad (3.2)$$

$$-\frac{dm}{d\tau} = k' m^{2/3} \quad (3.3)$$

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3}} = k' \int_0^\tau d\tau \quad (3.4)$$

$$3(m_0^{1/3} - m^{1/3}) = k' \tau \quad (3.5)$$

По уравнению (3.5) видно, что график зависимости $m^{1/3}$ от времени τ должен быть прямой линией.

Согласно уравнениям (3.1) и (3.3) реакция имеет первый порядок по площади поверхности гранул и дробный порядок по массе ионообменной смолы. Проведена обработка экспериментальных данных в координатах " $m^{1/3} - \tau$ " и вычислены кинетические параметры. Установлено, что рассчитанные значения кажущейся энергии активации характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

Для описания кинетики окислительного разложения ионообменных смол изучены модели кинетики твердофазных реакций. Уравнения Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Журавлева-Лесохина-Темпельмана, Картера-Валенси моделируют диффузию через слой продукта реакции. Расчеты кинетических параметров процесса с использованием уравнений диффузионной модели показали, что данные модели не подходят для описания кинетики окислительного разложения ионообменных смол, так как ранее вычисленная энергия активации по выведенному уравнению, учитывающему площадь поверхности и

геометрию гранул, характерна для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.

Уравнение Ерофеева-Колмогорова-Авраами описывает образование и рост зародышей, соответственно указанная модель не подходит для описания процесса окислительного разложения ионообменных смол.

Расчеты кинетических характеристик процесса окислительного разложения смол с использованием уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона показали, что по значениям коэффициентов корреляции экспериментальные данные описываются наилучшим образом ($R^2 > 0.96$).

Таким образом, в качестве кинетической модели, описывающей процесс гетерогенного окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода, выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона:

$$1 - (1 - m)^{\frac{1}{3}} = kt$$

Проведена обработка экспериментальных данных окисления катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 по уравнению Грея-Веддингтона. Эффективную константу скорости k процесса окислительной деструкции ионообменных смол определяли графически в координатах " $(1 - (1 - m)^{1/3}) - t$ " по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс (рис. 4).

В процессе бескаталитического окислительного разложения катионита КУ-2×8 в 5 – 25 об.% пероксиде водорода по мере повышения температуры от 348 до 368 К эффективная константа скорости процесса возрастает в 11 раз (с 0.26×10^{-3} до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) (рис. 4а).

При исследовании каталитического окислительного разложения катионита с добавлением катализатора соли меди(II) CuSO_4 эффективная константа скорости возрастает в 38 раз (рис. 4б). В присутствии солей железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и FeCl_3 наблюдается рост константы в 38 раз (с 1.32×10^{-3} до $50.75 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) и в 19 раз (с 1.09×10^{-3} до $20.84 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) соответственно (рис. 4 в, г). Каталитические добавки $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 обеспечивают возрастание эффективной константы скорости в 14 раз (с 1.17×10^{-3} до $16.92 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) и в 10 раз (с 3.34×10^{-3} до $32.60 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) соответственно (рис. 4 д, е). Предварительная сорбция из 0.004 М раствора FeSO_4 обеспечивает повышение константы скорости при 323 К по сравнению с аналогичным исходным содержанием FeSO_4 в реакторе до 11 раз (с 4.10×10^{-3} до 44.2×10^{-3}) (рис. 4ж).

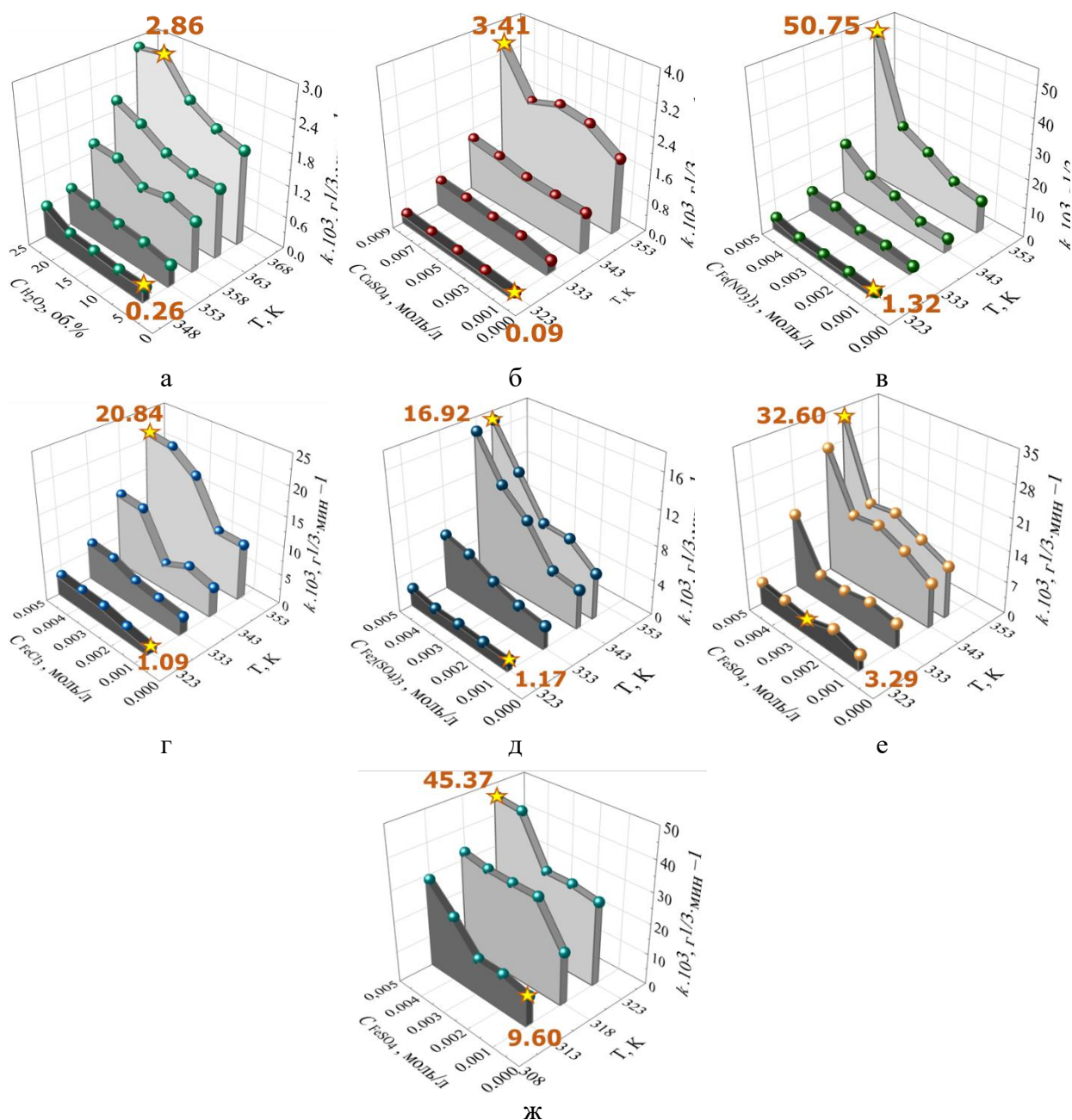


Рисунок 4 – Эффективная константа скорости k процесса бескаталитического окислительного разложения катионита КУ-2×8 (а) и процесса каталитической деструкции 20 об.% H_2O_2 в присутствии CuSO_4 (б), $\text{Fe(NO}_3)_3$ (в), FeCl_3 (г), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (д), FeSO_4 (е), предварительно сорбированного ионами Fe^{2+} из раствора FeSO_4 (ж)

Вычисленные значения кажущейся энергии активации бескаталитического разложения катионита составляют 114.0 – 83.3 кДж/моль и характерны для процесса, протекающего в кинетической области. В присутствии каталитических добавок CuSO_4 , $\text{Fe(NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 значения кажущейся энергии активации несколько ниже и составляют 96.7 – 84.9, 86.3 – 65.1, 68.2 – 53.1, 82.6 – 56.3, 71.7 – 51.8 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании процесса в кинетическом режиме.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в процессе бескаталитического окисления катионита в течение 4 часов, при разложении в присутствии добавки FeSO_4 в течение 5 мин, а также в процессе предварительной сорбции с последующим окислением в течение 5 мин наблюдается изменение формы и размеров гранул смолы, а также образование сколов и трещин на поверхности, что приводит к нарушению механической прочности матрицы катионообменной смолы (рис. 5).

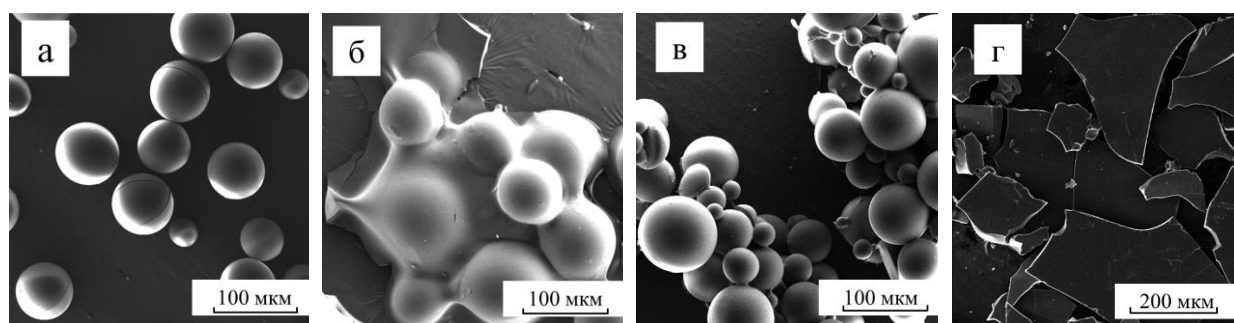


Рисунок 5 – Микроскопические изображения гранул катионита КУ-2×8 до окисления (а), после разложения 20 % H_2O_2 при 353 К (б), в присутствии добавки FeSO_4 (в), после предварительной сорбции железа(II) из раствора FeSO_4 с последующим разложением 20 об.% H_2O_2 при 323 К (г)

По результатам ИК-спектроскопии установлено, что процесс деструкции катионита КУ-2×8 включает разложение на молекулы с длинной цепью с последующей окислительной фрагментацией углеродного скелета. Наблюдается разрыв углеродного скелета и его окисление гидроксильными радикалами $\bullet\text{OH}$ с образованием карбоновых кислот и других низкомолекулярных соединений. Так атом S в катионите способен отдать электрон гидроксильному радикалу $\bullet\text{OH}$ для инициирования реакции. В результате группа $-\text{SO}_3\text{H}$ легко отделяется от бензольного кольца, что приводит к его окислению.

В четвертой главе приведены результаты влияния температурных условий, концентрации окислителя и природы катализаторов на скорость окислительной деструкции анионита АВ-17×8. Для расчета кинетических параметров выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, наилучшим образом описывающее процесс гетерогенного разложения анионообменной смолы АВ-17×8. Приведены результаты исследований методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии окисленных гранул анионита АВ-17×8.

По результатам экспериментов выявлено, что *бескаталитического разложения анионита АВ-17×8* не происходит даже при повышении температуры до 368 К, что может быть связано с особенностями в строении анионита.

В процессе каталитического окислительного разложения анионита АВ-17×8 водным 20 об.% раствором пероксида водорода показано, что изменение содержания добавок сульфата железа(II) FeSO_4 и солей меди(II) CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в пределах 0.001 – 0.005 моль/л не оказывает существенного влияния на изменение скорости деструкции.

Установлено обратное действие каталитических добавок в процессе окисления анионита АВ-17×8, где наиболее активными выступают соли меди(II) по сравнению с сульфатом железа(II) (рис. 6). Интенсивное действие добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 может быть связано с тем что, анионит имеет в составе четвертичных триметиламмониевых групп ион N^+ , который легко принимает электрон меди с внешнего уровня.

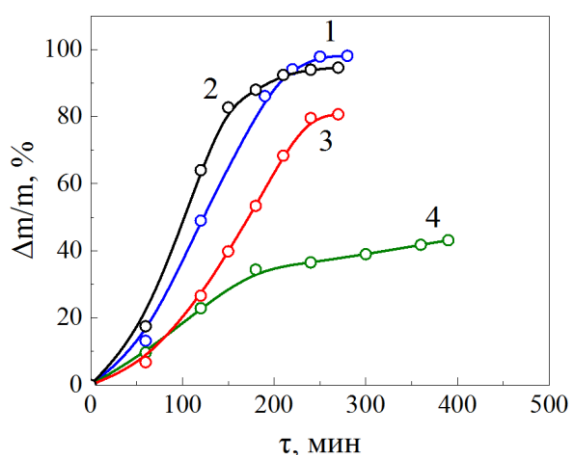


Рисунок 6 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 при 323 К с добавлением 0.005 моль/л каталитических добавок: CuSO_4 (1), CuCl_2 (2), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (3), FeSO_4 (4)

Рассматривая влияние анионной составляющей на основе солей меди(II), можно отметить наиболее высокую активность хлорида меди(II) и сульфата меди(II) по сравнению с нитратом меди(II) вследствие различной избирательности анионита к анионной компоненте раствора, что сказывается на разложении смолы.

Показано заметное увеличение скорости процесса каталитического разложения анионита по мере повышения температуры от 323 до 348 К (рис. 7). В присутствии сульфата железа(II) FeSO_4 на начальной стадии процесса наблюдается продолжительный индукционный период. При 343 К смола процесс протекает наиболее ускоренно и в течение 360 мин растворяется около 40 % смолы. Добавление солей меди(II) способствует существенному ускорению процесса окислительной деструкции анионита. Повышение температуры до 333 К заметно увеличивает скорость процесса, полное разложение смолы

происходит течение 110 мин. При 343 и 348 К на полное окислительное разложение анионита требуется всего от 45 до 25 мин.

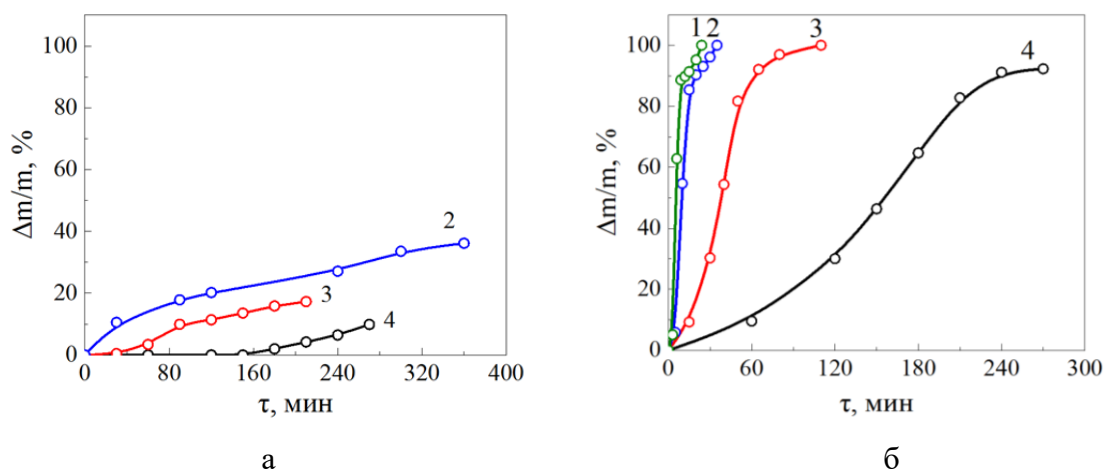


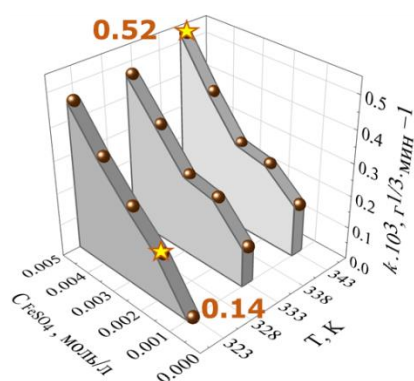
Рисунок 7 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением $0.002 \text{ моль/л FeSO}_4$ (а) и $0.003 \text{ моль/л CuSO}_4$ (б) при температурах, К: 348 (1), 343 (2), 333 (3), 323 (4)

Кинетические параметры процесса окислительного разложения анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода рассчитаны по уравнению сжимающейся сферы Грея-Веддингтона.

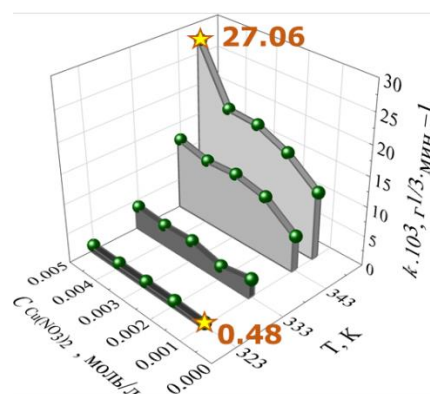
По результатам каталитической окислительной деструкция анионита АВ-17×8 с добавлением соли FeSO_4 показана низкая эффективность разложения смолы (рис. 8а). По мере повышения температуры с 323 до 348 К константа скорости возрастает всего в 1.7 раза (с 0.14×10^{-3} до $0.52 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), а энергия активации равна 283.4 кДж/моль .

При каталитическом разложении анионита АВ-17×8 с добавлением солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 наблюдается рост эффективной константы скорости в 56 раз (с 0.48×10^{-3} до $27.06 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), в 22 раза (с 0.93×10^{-3} до $20.39 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) и в 32 раза (с 0.66×10^{-3} до $21.46 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) соответственно (рис. 8 б-г).

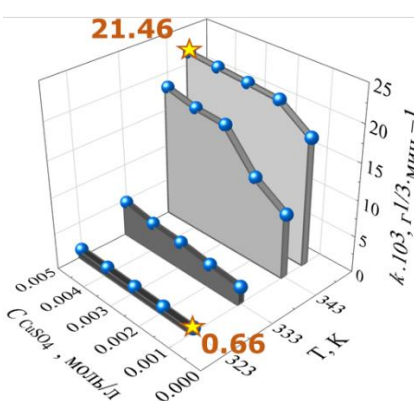
Рассчитанные значения кажущейся энергии активации окислительной деструкции анионита с добавлением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 составляют $121.4 - 114.8$, $106.3 - 97.9$ и $124.2 - 113.9 \text{ кДж/моль}$ соответственно, что характерно для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.



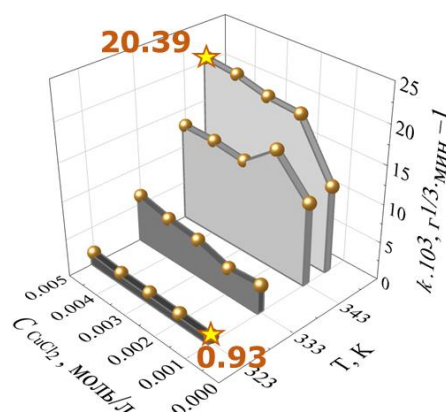
а



б



в



г

Рисунок 8 – Эффективная константа скорости k процесса окислительной деструкции анионита АВ-17×8 при использовании 20 об.% H_2O_2 в зависимости от температуры и содержания катализаторов FeSO_4 (а), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (б), CuCl_2 (в), CuSO_4 (г)

На микроизображениях анионита АВ-17×8 после окисления в присутствии добавки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в течение 6 мин, CuCl_2 в течение 6 мин и CuSO_4 в течение 10 мин видно, как гранулы деформировались и склеились между собой, что является следствием разрыва поперечных связей в матрице смолы (рис. 9).

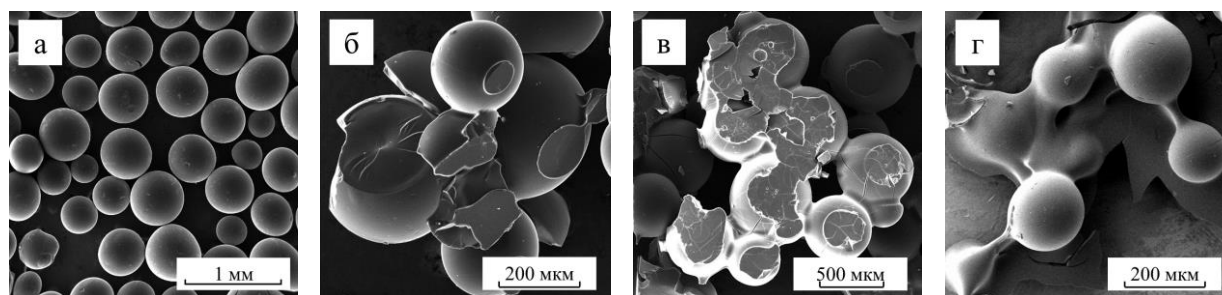


Рисунок 9 – Микроскопические изображения гранул анионита до окислительной деструкции (а), после окисления 20 % H_2O_2 в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (б), CuCl_2 (в), CuSO_4 (г)

По результатам ИК-спектроскопии после деструкции анионита АВ-17×8 образуются продукты окисления, в том числе низкомолекулярные кислоты, разложение которых затруднено. Так же среди конечных соединений присутствует бензольный ряд, что связано со строением анионита. Так ион N^+ в смоле принимает электроны, которые не доступны для реакции с гидроксильным радикалом $\bullet OH$. При этом в процессе разложения ионообменных смол образуется четвертичное аммониевое соединение, которое является сильным комплексообразователем с ионом металла. Продукты четвертичного аммониевого соединения труднее подвергаются разложению.

Пятая глава посвящена анализу результатов кинетических исследований окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8. Состав продуктов водно-органического раствора, полученного в процессе окислительного разложения ионообменных смол идентифицирован методом газовой хроматографии масс-спектрометрии. Предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8.

Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии среди конечных продуктов реакции окислительного разложения исследуемых ионообменных смол обнаружен ряд сложных по составу органических соединений, среди которых выделяются генэйкозан (296 г/моль), гексатриаконтан (506 г/моль) и тетратетраконтан (619 г/моль).

Установлено, что процент твердого остатка ионообменных смол уменьшается по мере снижения содержания каталитической добавки. После упаривания водно-органического раствора и последующей сушке в сухом остатке остается от 34 до 43 % катионита КУ-2×8 от его исходной массы при увеличении концентрации сульфата железа(II) от 0.001 до 0.005 моль/л $FeSO_4$. Для анионита АВ-17×8 получено более значительное снижение массы сухого остатка – от 10 до 23 % от его исходного количества по мере повышения содержания добавки от 0.001 до 0.009 моль/л $CuSO_4$.

Установлен вероятный механизм деструкции ионообменных смол. В общем случае механизм окислительного разложения катионообменной смолы с использованием процесса Фентона состоит из следующих стадий (рис. 10). На первой стадии происходит обмен основным количеством ионов двухвалентного железа Fe^{2+} и ионов катионообменной смолы, в результате чего инициируется гетерогенная реакция, протекающая на поверхности смолы. Когда реакция запущена, часть пероксида водорода H_2O_2 поглощается ионами Fe^{2+} в растворе, а другая часть H_2O_2 диффундирует в ионообменную смолу и реагирует с катализатором. Образующиеся на поверхности смолы гидроксильные радикалы $\bullet OH$ вначале вызывают окислительную фрагментацию основной цепи полимера: разрыв связи

содержание и вид каталитических добавок, установить ряд физико-химических закономерностей их окислительного разложения водным раствором пероксида водорода:

– определена кинетическая модель, удовлетворительно описывающая процесс гетерогенного каталитического окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода – уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, которая учитывает шарообразную геометрию гранул ионообменника и изменение площади поверхности; установлено, что процесс имеет первый порядок по площади поверхности гранул и дробный порядок "2/3" по массе ионообменной смолы;

– установлено, что в отличие от анионита для катионита возможен процесс бескаталитической деструкции с увеличением эффективной константы скорости с 0.26×10^{-3} до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 353 – 368 К и снижением кажущейся энергии активации с 114.0 до 83.3 кДж/моль; процесс полной окислительной деструкции катионита протекает в 20% H_2O_2 при 368 К в течение 240 мин;

– проведена оценка эффективности использования на процесс деструкции исследуемых ионообменных смол каталитических добавок: солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в концентрационных пределах 0.001-0.005 моль/л;

– выявлено, что для катионита КУ-2×8 каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$; в присутствии 0.005 моль/л сульфата железа(II) эффективная константа скорости при 348 К достигает величины $32.60 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ при уменьшении кажущейся энергии активации до 51.8 кДж/моль; при этом полное разложение катионита в 20 об.% H_2O_2 происходит в течение 30 мин;

– показано, что путем предварительной сорбции железа(II) окислительное разложение катионита протекает при более низких температурах: 313 – 323 К; эффективная константа скорости при этом возрастает в 11 раз при снижении кажущейся энергии активации до 40.3 кДж/мол и уменьшении времени полного разложения смолы при 313 К около 30 мин;

– установлено, что для анионита АВ-17×8 каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$; эффективная скорость процесса окислительного разложения анионита в присутствии 0.005 моль/л сульфата меди(II) возрастает в 32 раза (до $21.46 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), уменьшая время полного разложения анионита при 348 К до 20 мин;

– выявлено, что процесс окислительного разложения ионообменных смол инициируется гидроксильными радикалами путем переноса электронов и протекает в три стадии: обмен ионов железа или меди с ионами смолы, гетерогенный процесс деструкции

смолы пероксидом водорода, гомогенная реакция минерализации растворенных органических углеродов;

– методами сканирующей электронной микроскопии, БЭТ, ИК-спектроскопии проведена оценка изменения формы и размеров гранул в процессе разложения, характера разрушения матрицы смолы;

– методом газовой хроматографии масс-спектрометрии проведена идентификация продуктов разложения смол с установлением преобладания соединений класса алканов – генэйкозан, гексатриаконтан и тетратетраконтан;

– установлено, что после выпаривания водно-органического раствора сухой остаток составил 40 и 11 % от исходной массы для катионита и анионита соответственно; количество сухого остатка уменьшается по мере содержания каталитической добавки.

Перспективы и рекомендации дальнейшей разработки темы:

Дальнейшее развитие диссертационной работы может быть связано с решением проблем экологического характера за счет утилизации различных полимерных органических соединений путем их окислительного разложения, а также ионообменных смол других марок. Для решения этой задачи может быть использован апробированный в настоящей работе подход, включающий подбор и оценку влияния концентрации окислителя, содержания катализатора и температурных условий на процесс окислительной деструкции.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях: Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Кинетика окислительного разложения сульфокислотного катионита КУ-2×8 водным раствором H₂O₂ / **М.М. Козлова**, А.Е. Бобылев, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.И. Смольников // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 56. – № 12. – С. 102-110. (The kinetics of the sulfonic acid cation exchanger KU-2×8 oxidative decomposition with an aqueous solution of H₂O₂ / М.М. Kozlova, А.Е. Bobylev, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, M.I. Smolnikov // Butlerov Communications. – 2018. – V. 56. – No.12. – P.102-110); 0.56 п.л./0.14 п.л.

2. Каталитическое окисление катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода / **М.М. Козлова**, А.Е. Бобылев, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.И. Смольников // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 58. – № 5. С. 54-61. (Catalytic oxidation of cation exchanger KU-2×8 with an aqueous solution of hydrogen peroxide / М.М. Kozlova, А.Е. Bobylev, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, M.I. Smolnikov // Butlerov Communications. – 2019. – V. 58. – No.12. – P. 54-61); 0.5 п.л./0.17 п.л.

3. Кинетика окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием пероксида водорода / **М.М. Козлова**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.И. Смольников, С.Д. Савиных // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 12. – С. 1805-1813. (Kinetics of the oxidative degradation of KU-2×8 cation-exchange resin using hydrogen peroxide / М.М. Kozlova, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, S.D. Savinykh, M.I. Smol'nikov // Russian Journal

of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 94. – No.12. – P. 2450-2458); 0.56 п.л./0.14 п.л.; (Scopus, WoS).

4. Kinetics of the KU-2×8 cation exchanger's oxidative destruction with Fenton reaction / **M.M. Kozlova**, V.F. Markov, A.E. Bobylev, L.N. Maskaeva // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2280. – 0018352; 0.31 п.л./0.08 п.л.; (Scopus, WoS).

5. Oxidative destruction of anionite AV-17×8 using the Fenton reaction / **M.M. Kozlova**, V.F. Markov, L.N. Maskaeva // Chimica Techno Acta. – 2021. – V. 8. № 4. – 20218406; 0.31 п.л./0.15 п.л.; (Scopus).

6. Study of the kinetics of oxidation of KU-2×8 cation exchange resin with an aqueous hydrogen peroxide solution / **M.M. Kozlova**, M.I. Smolnikov, S.N. Uymin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – 050020; 0.31 п.л./0.06 п.л.; (Scopus).

Патент РФ

7. Пат. 2810633 Российская Федерация, МПК G21F 9/04. Способ утилизации отработанных сульфокислотных ионообменных смол / **Козлова М.М.**, Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. – № 2023106945; заявл. 23.03.2023; опубл. 28.12.2023, Бюл. № 1. – 7 с; 0.44 п.л./0.15 п.л.

Другие публикации

8. Утилизация отработанных ионообменных смол атомных электростанций / **M.M. Kozlova**, A.E. Bobylev, V.F. Markov, L.N. Maskaeva // Ядерные технологии: от исследований к внедрению; материалы научно-практической конференции. – Нижний Новгород: НГТУ. – 2019. – С. 113-114; 0.12 п.л./0.03 п.л.

9. Кинетика окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием реакции Фентона / **M.M. Kozlova**, Марков В.Ф., Бобылев А.Е., Маскаева Л.Н. // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM2019): тезисы докладов III Международной конференции. – Екатеринбург: УрФУ. – 2019. – С. 131; 0.06 п.л./0.02 п.л.

10. Процесс Фентона как перспективный метод утилизации отработанных ионообменных смол / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов VIII Всероссийской конференции. – Чебоксары: ЧГУ. – 2020. – С. 95-96; 0.12 п.л./0.06 п.л.

11. Каталитическое окисление анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции. – Томск: ТПУ. – 2021. – С. 148-149; 0.12 п.л./0.06 п.л.

12. Окисление катионита КУ-2×8 раствором пероксида водорода / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения: сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ. – 2021. – С. 462-464; 0.19 п.л./0.09 п.л.

13. Окислительное разложение ионообменных смол с использованием процесса Фентона / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Инновационные материалы и технологии: сборник докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ. – 2023. – С. 117-121; 0.31 п.л./0.15 п.л.

14. Разложение ионообменных смол с полистирол-дивинилбензольной матрицей пероксидом водорода / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM2023): тезисы докладов VII Международной конференции. – Екатеринбург: УрФУ. – 2023. – С. 270; 0.06 п.л./0.03 п.л.

15. Окислительная деструкция ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 с использованием процесса Фентона / **M.M. Kozlova**, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Поверхностные явления в дисперсных системах: сборник тезисов докладов всероссийской конференции. – Москва: Институт физической химии и электрохимии. – 2023. – С. 192; 0.06 п.л./0.02 п.л.