

СОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНОВ ОКСИГИДРАТОМ ЖЕЛЕЗА, ЗАКРЕПЛЕННЫМ НА НОСИТЕЛЯХ

Часть 1. Органические носители

© 2018 г. В.В. Егоров, О.Ю. Маковская, С.В. Мамяченков, П.А. Козлов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
ПАО «Челябинский цинковый завод»

Статья поступила в редакцию 29.05.17 г., доработана 21.09.17 г., подписана в печать 09.10.17 г.

Рассмотрена возможность использования неорганического сорбента – оксигидрата железа (ОГЖ) – для удаления ионов F^- из технологических растворов цинкового производства. Выбран способ синтеза ОГЖ. Приведены результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Рассмотрена принципиальная возможность использования ионообменных смол в качестве носителей, модифицированных ОГЖ. Изучено формирование активного вещества на анионо- и катионообменных смолах. Показано, что наиболее прочные композитные сорбенты получаются при использовании сильноокислотных катионообменных смол с сульфогруппами. Описан способ внедрения ОГЖ в структуру материалов-носителей и получения композитных сорбентов. В качестве основы композита рекомендован сильноокислотный катионит КУ-2×8. Для формирования кристаллов ОГЖ β -модификации, распределенных по объему зерна ионита, насыщенные железом катиониты выдерживались в растворе хлорида натрия концентрацией 2,5 г/дм³ в течение 24 ч при температуре 85 °С. Аниониты выдерживались в растворе сульфата железа (III) с добавкой хлорида натрия в течение 24 ч при $t = 85$ °С. При этом наблюдалось образование пленок оксигидрата железа на поверхности зерен сорбента. Сорбция фтора осуществлялась в статическом режиме из модельного раствора с концентрацией $F^- = 100$ мг/дм³ при $t = 60$ °С. Сорбция на анионите АВ-17×8 проводилась при $t = 20$ °С. Поглощенный фтор десорбировался 0,1 М раствором NaOH при $t = 60$ °С в течение 2 ч. Синтезированный композитный сорбент КУ-2×8–ОГЖ имеет емкость по фтору 0,7–1,1 мг/г и может быть регенерирован с получением легкоутилизируемого фторсодержащего элюата.

Ключевые слова: оксигидрат железа, ионит, сорбция, фторид-ион, очистка, КУ-2×8, АВ-17×8.

Егоров В.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: yegorov_87@mail.ru.

Маковская О.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: makovskaya@inbox.ru.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Козлов П.А. – докт. техн. наук, начальник инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод» (454008, г. Челябинск, Свердловский тракт, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Для цитирования: Егоров В.В., Маковская О.Ю., Мамяченков С.В., Козлов П.А. Сорбция фторид-ионов оксигидратом железа, закрепленным на носителях. Часть 1. Органические носители // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 15–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-15-23.

Egorov V.V., Makovskaya O.Yu., Mamyachenkov S.V., Kozlov P.A.

Sorption of fluoride ions by iron oxyhydrate fixed on the carriers. Part 1. Organic carriers

The article considers possibility of using inorganic sorbent – iron oxyhydrate (IOH) – to remove F^- ions from process solutions of zinc production. The method of IOH synthesis is chosen. The results of scanning electron microscopy and X-ray phase analysis are presented. The principal possibility of using ion-exchange resins as IOH-modified carriers is considered. The paper studies active substance formation on anion and cation exchange resins. It is shown that the most durable composite sorbents are obtained using strongly acidic cation exchange resins with SO_3^- groups. A method for introducing IOH into the structure of carrier materials and obtaining composite sorbents is described. The KU-2×8 strongly acidic cation exchanger is recommended as a composite base. Cation exchangers saturated with iron were held in a sodium chloride solution with a concentration of 2,5 g/dm³ for 24 hours at 85 °С to ensure formation of β -modification IOH crystals distributed over the ion exchanger grain volume. Anion exchangers were held in an iron(III) sulfate solution with added sodium chloride for 24 hours at 85 °С. At the same time, iron oxyhydrate films formed on the surface of sorbent grains were observed. Fluorine sorption was carried out in a static mode from a standardized test solution with a concentration

of $F^- = 100 \text{ mg/dm}^3$ at 60°C . Sorption on the AB-17×8 anionite was carried out at 20°C . Absorbed fluorine was desorbed by the NaOH (0,1 M) solution at 60°C for 2 hours. The synthesized KU-2×8-IOH composite sorbent has a fluorine capacity of 0,7–1,1 mg/g, and can be regenerated with resulting easily utilizable fluorine-containing eluate.

Keywords: iron oxyhydrate, ion exchanger, sorption, fluoride ion, purification, KU-2×8, AV-17×8.

Yegorov V.V. – Postgraduate, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFМ), Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: yegorov_87@mail.ru.

Makovskaya O.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: makovskaya@inbox.ru.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Kozlov P.A. – Dr. Sci. (Tech.), Head of the Engineering center of the JSC «Chelyabinsk Zink Plant» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovskiy trakt, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Citation: *Egorov V.V., Makovskaya O.Yu., Mamyachenkov S.V., Kozlov P.A.* Sorbtsiya ftorid-ionov oksigidratom zheleza, zakreplennym na nositelyakh. Chast' 1. Organicheskie nositeli. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 15–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-15-23.

Введение

В последнее время наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства, что связано, в первую очередь, с вовлечением в переработку техногенного Zn-содержащего сырья, например пылей электродуговых сталеплавильных печей [1]. При подготовке подобных Zn-содержащих продуктов широко применяется вельц-процесс [2], при этом в обогащенном цинком продукте в значительной степени концентрируются легковозгоняемые галогениды.

В результате присутствия сверхлимитных количеств ионов F^- и Cl^- в электролите происходит коррозия свинцовых анодов и алюминиевых матриц катодов [3]. Таким образом, повышенное содержание фтора оказывает крайне негативное влияние на действующую технологию электроэкстракции цинка, проявляющееся в эффекте «трудной сдирки» [4]. При этом становится невозможным использование автоматизированных катодосдирочных линий, а ручная сдирка связана со значительными издержками и неэффективна. Кроме нарушения режима работы электролизного цеха часть катодного цинка, не поддающегося отделению от алюминиевой основы, подвергается растворению и повторной электроэкстракции.

Сорбционные методы широко применяются в гидрометаллургии для очистки технологических растворов от вредных примесей. С помощью сорбционных процессов проводится очистка от разнообразных анионов и катионов. Преимущества сорбционной очистки заключаются в возможности обработки больших объемов растворов, дости-

жении минимальных остаточных концентраций примесей, а также их удалении на фоне преобладающих количеств других элементов.

Сорбционная очистка от фтора возможна с применением анионообменных смол [5, 6], например АВ-17×8, АВ-27 и ЭДЭ-10П. Однако их использование в масштабах действующего крупнотоннажного производства не только экономически нерентабельно, но и сопряжено с образованием большого количества промывных вод, требующих утилизации.

Особый интерес представляют неорганические вещества, обладающие способностью активно поглощать ионы фтора [7–9]. В ряде работ были изучены активированный оксид алюминия [10, 11], оксигидраты железа (ОГЖ) [12, 13], а также композиты на их основе [14–16]. ОГЖ является недорогим в получении активным веществом, позволяющим достаточно полно удалять ионы фтора из растворов, имеющих сложный химический состав [18].

Известен ряд способов синтеза ОГЖ гидролизом растворов солей железа [19, 20]. Субмикронный размер частиц, с одной стороны, обеспечивает высокую удельную поверхность и сорбционную активность вещества, но в то же время создает ряд трудностей при проведении технологических операций. Так, было установлено, что образующиеся суспензии ОГЖ в сульфатных растворах практически не поддаются фильтрации, поэтому их применение в исходном виде невозможно.

Известно использование композитного сорбента на основе катионообменной смолы и сое-

динений железа для удаления цветных металлов в широком диапазоне pH [21]. Согласно литературным данным для очистки сульфатных растворов от F^- -ионов наиболее перспективен композитный сорбент на основе ионообменной смолы с внедренным ОГЖ.

В данной работе рассмотрены способы и материалы для создания композитного сорбента на основе ОГЖ. Выбор материала-носителя обусловлен следующими критериями: доступностью, прочностью получаемого композитного сорбента, эффективностью сорбции целевого компонента и требованиями к составу очищенных растворов. Полученные сорбенты также должны обладать хорошей смачиваемостью и легко отделяться от раствора. Были изучены возможности применения композитных сорбентов для очистки цинкового электролита от фтора и хлора.

Методика проведения экспериментов

Для синтеза ОГЖ проводили выдержку растворов сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ либо хлорида железа $FeCl_3$ в присутствии ионов Cl^- при $t = 85^\circ C$ в течение 24 ч. В случае использования $Fe_2(SO_4)_3$ в качестве источника Cl^- дополнительно вводили хлорид натрия до концентрации $2,5 \text{ г/дм}^3$. В роли носителей для закрепления активного вещества выбраны ионообменные смолы АВ-17×8, ЭДЭ-10П, КУ-2×8, КУ-23 и КБ-4П (табл. 1).

Модификацию анионитов проводили в термостатированном стакане при $t = 85^\circ C$, $\tau = 24 \text{ ч}$. Навеску носителя загружали в $0,1 \text{ М}$ раствор $Fe_2(SO_4)_3$ и $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Раствор постоянно перемешивали

до установления стабильного значения pH, после чего перемешивание отключали и герметизировали стакан. До окончания времени синтеза поддерживали температуру раствора на уровне $85^\circ C$. Полученный композитный сорбент отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и железа.

Модификацию катионитов проводили в 2 этапа. Сначала насыщали катионит в $0,1 \text{ М}$ растворе $FeCl_3$ в течение 24 ч. Насыщенный железом ионит отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой, загружали в раствор $NaCl$ с концентрацией $2,5 \text{ г/дм}^3$ и выдерживали 24 ч при $t = 85^\circ C$ для формирования ОГЖ β -модификации.

Сорбцию фтора осуществляли в статическом режиме из модельного раствора, приготовленного растворением реактива NaF марки ЧДА до концентрации $F^- 100 \text{ мг/дм}^3$. Известно, что сорбционная способность ОГЖ увеличивается с повышением температуры [22]. Продолжительность сорбции на модифицированных сорбентах составляла 2 ч при $t = 60^\circ C$. Сорбцию на анионите АВ-17×8 проводили в течение 24 ч при $t = 20^\circ C$. Десорбцию поглощенного фтора осуществляли раствором $NaOH$ ($0,1 \text{ М}$) при $t = 60^\circ C$ в течение 2 ч.

Концентрацию ионов фтора в растворах определяли потенциометрическим методом [23] при помощи ионселективного электрода ЭЛИС 131F.

Результаты и их обсуждение

При синтезе ОГЖ отмечено преимущественное формирование стержневидных кристаллов

Таблица 1

Физико-химические свойства использованных в экспериментах ионитов

Марка ионита	Функциональная группа	Матрица	Структура матрицы	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$	Производитель
АВ-17	$-N^+(CH_3)_3$	Стирол, дивинилбензол, триметиламин	Гелевая	2,5–3,3	ПО «Токем», Россия
ЭДЭ-10П	$-N^+R_3, =NH, \equiv N$	ПЭПА, эпихлоргидрин	Гелевая	3,2–4,0	ПАО «Уралхимпласт», Россия
КУ-2×8	$-SO_3H$	Стирол, дивинилбензол	Гелевая	2,8–3,0	ПО «Токем», Россия
КУ-23	$-SO_3H$	Стирол, дивинилбензол	Макропористая	2,3–2,8	ПАО «Азот», Украина
КБ-4П	$-COOH$	Метилакрилат, дивинилбензол	Макропористая	2,5–4,0	ГП «Смолы», Украина

длиной 300—400 нм и диаметром около 100 нм (рис. 1). Снимок получен при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6460LV («Jeol», Япония).

Также проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2) на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия), в результате которого было подтверждено образование оксигидратов железа — акаганеита ($\text{FeOON}[\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}]_{0,25}$) и ферроксигита (FeOON).

Анионообменные смолы использованы в качестве носителей на основании предположения, что ионы фтора будут поглощаться как кристаллами ОГЖ, так и функциональными группами ионита. Однако обнаружено, что слой ОГЖ полностью изолирует поверхность зерен сорбента от раствора (см. рис. 3 и 4).

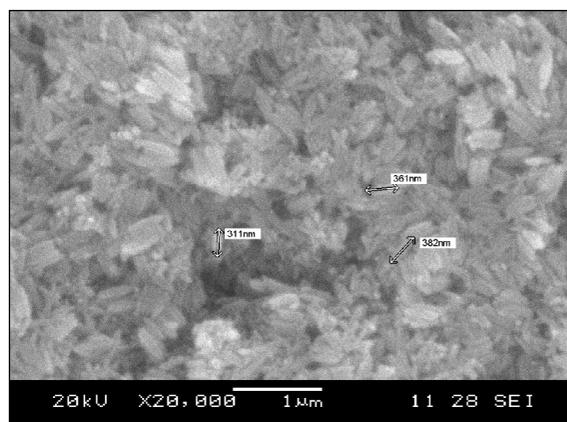


Рис. 1. Микрофотография синтезированного образца ОГЖ, полученная методом растровой электронной микроскопии

Увеличение – 20 000^х

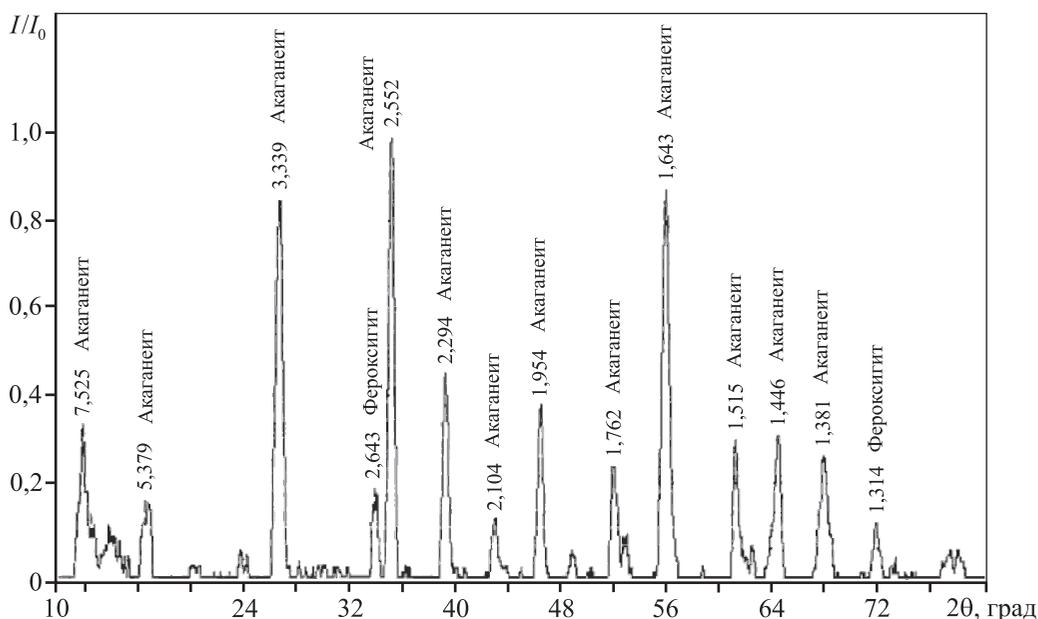


Рис. 2. Рентгенограмма образца ОГЖ

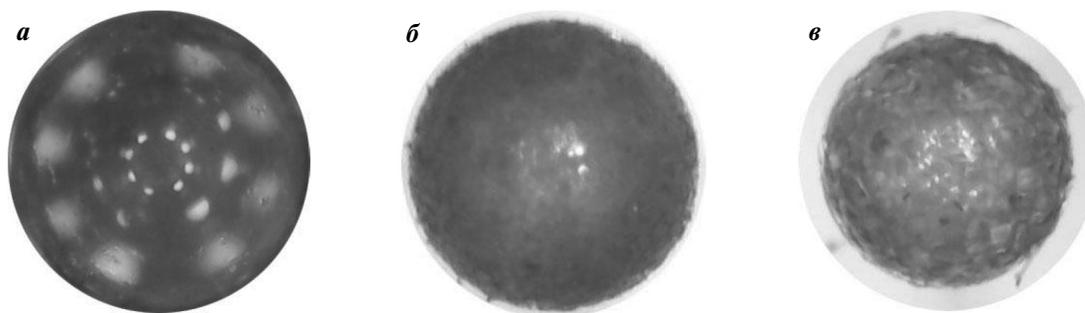


Рис. 3. Зерна ионита АВ-17×8 (×50)

а – исходный ионит, *б* – модифицированный в OH^- - форме, *в* – модифицированный в Cl^- - форме

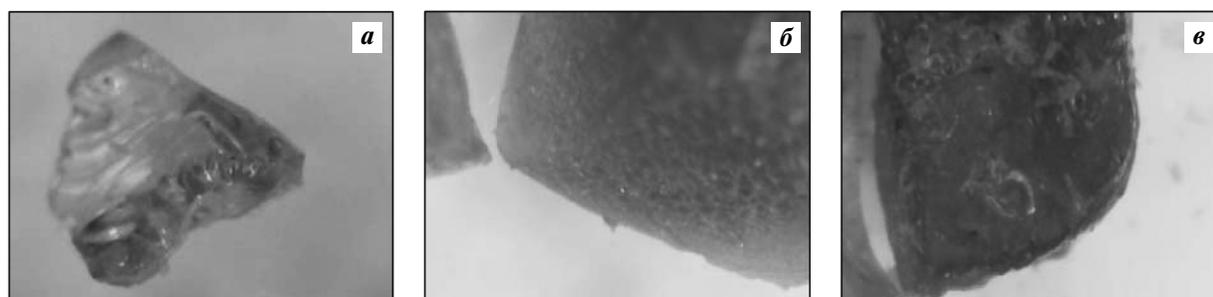


Рис. 4. Зерна ионита ЭДЭ-10П (×50)

a – исходный ионит, *б* – модифицированный в OH^- -форме; *в* – модифицированный в Cl^- -форме

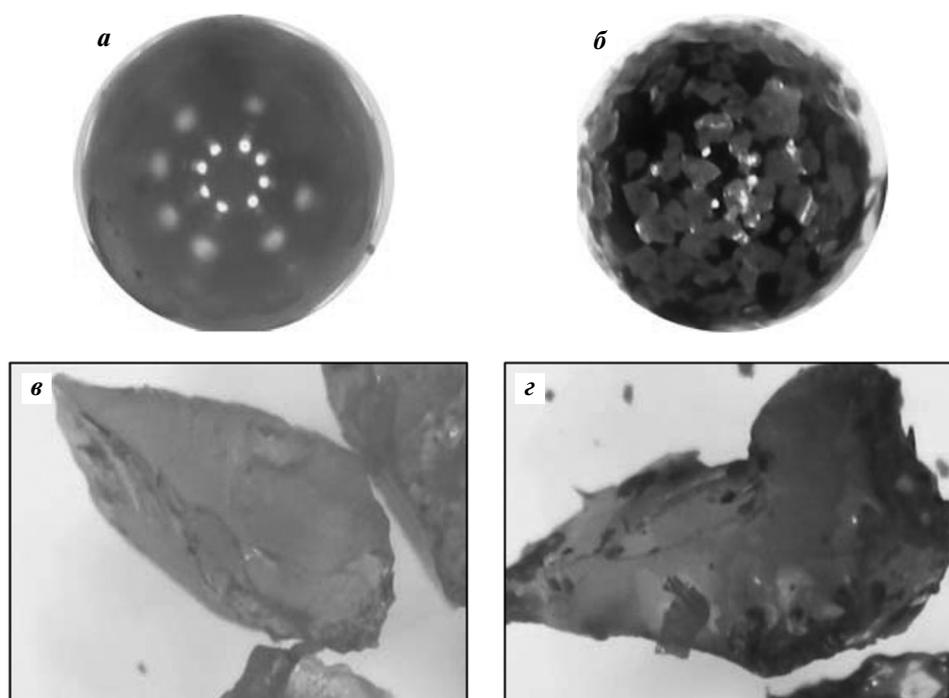


Рис. 5. Сорбенты после 3 циклов сорбции–десорбции (×25)

a – АВ-17×8 в OH^- -форме, *б* – АВ-17×8 в Cl^- -форме, *в* – ЭДЭ-10П в OH^- -форме, *г* – ЭДЭ-10П в Cl^- -форме

Было установлено, что после модификации композит на основе АВ-17×8 содержал 0,26 мас.% Fe, а на основе ЭДЭ-10П — в среднем 1,0–1,5 мас.% Fe. Для оценки качества покрытия сделаны снимки образцов модифицированных смол с увеличением в 100–250 раз. Как для АВ-17×8, так и для ЭДЭ-10П отмечается формирование более плотного слоя ОГЖ в случае использования сорбентов в OH^- -форме.

Как видно из рис. 5, после 3 циклов применения модифицированных смол в режиме сорбция–десорбция носитель практически полностью лишается покрытия. Сопоставимые значения статической обменной емкости (СОЕ) на 4-м цикле

сорбции для модифицированных и немодифицированных сорбентов также косвенно подтверждают, что сорбция фтора протекает за счет функциональных групп (табл. 2). Так же, как и в случае применения сорбентов, модифицированных импрегнированием, раствор после сорбции содержал частицы ОГЖ. Однако сформированные на смолах частицы обладали существенно большими размерами и относительно легко могли быть отделены фильтрацией.

В результате проведенных опытов доказана неэффективность описанного способа модификации анионитов. Совместное действие внедренно-

Таблица 2
Значения СОЕ по фтору для анионитов

Сорбент	СОЕ, мг/г				Снижение емкости, %
	1-й цикл	2-й цикл	3-й цикл	4-й цикл	
АВ-17×8	2,095	2,042	1,822	1,99	5,1
АВ-17×8 Сl	1,405	1,104	1,145	1,283	8,7
АВ-17×8 ОН	1,010	1,030	0,979	0,98	3,0
ЭДЭ-10П	2,105	1,988	1,991	2,016	4,2
ЭДЭ-10П Сl	2,280	2,130	1,850	2,017	11,5
ЭДЭ-10П ОН	1,850	1,814	1,725	1,79	3,3

Таблица 3
СОЕ композита КУ-2×8-ОГЖ по галогенидам

№ опыта	F ⁻			Cl ⁻		
	C _{нач} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	СОЕ, мг/г	C _{нач} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	СОЕ, мг/г
1	37	14	1,513	—	—	—
2	—	—	—	350	89	16,6
3	41	28,8	0,66	255	205	5,7
4	41	32,3	0,47	255	211	5,5

го активного вещества и функциональных групп анионита не подтверждено.

При модификации катионитов получены однородные композиты с равномерным распределением ОГЖ по объему зерна. На основании данных [24] предполагается, что емкость композитных сорбентов возрастает с увеличением содержания железа. С этой целью был использован сильнокислотный катионит КУ-23 — макропористый аналог гелевого катионита КУ-2×8. Кроме того, были проведены эксперименты по насыщению катионита КБ-4П железом при оптимальном рН [25].

Было установлено, что увеличение содержания железа в модифицированных катионитах свыше 5 мас.% не приводит к значительному росту емкости сорбента по фторид-иону (рис. 6). Вместе с тем наличие свободных функциональных групп ионита обеспечивает возможность дополнительной очистки растворов от ионов металлов.

Была проведена серия экспериментов (табл. 3) по сорбции ионов галогенидов из индивидуальных растворов солей NaF и NaCl (опыты 1 и 2) и сульфатного модельного раствора, аналогичного

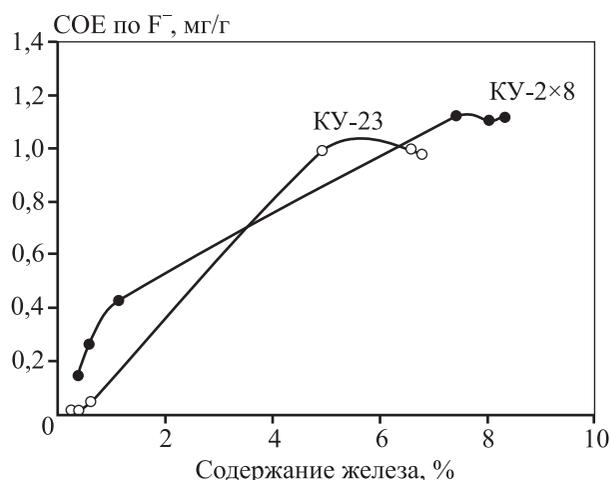


Рис. 6. Зависимость емкости сорбента по F⁻ от содержания железа в фазе ионита

по составу цинковому электролиту (опыты 3 и 4). Сорбцию проводили при температуре 60 °С в течение 2 ч. Разница в емкости для сульфатных растворов и растворов солей, вероятно, связана с конкурентной сорбцией анионов, а также высоким солевым фоном.

Заключение

Изучена возможность применения оксигидрата железа для удаления фторид-ионов из цинксодержащих растворов. Предложен способ получения композитного сорбента на его основе. В качестве носителей использованы синтетические ионообменные смолы.

В случае применения анионитов ОГЖ формирует пленку на поверхности зерен и блокирует функциональные группы смолы, что не позволяет реализовать ионообменный механизм поглощения. Показано, что соединения железа не образуют устойчивой связи с зернами анионитов и в процессе эксплуатации отслаиваются.

Катиониты сорбируют ионы железа, и в результате последующей обработки ОГЖ формируется непосредственно в фазе сорбента. Было установлено, что увеличение содержания железа в модифицированных катионитах свыше 5 мас.% не приводит к значительному росту емкости сорбента по фторид-иону.

В качестве носителя предлагается использовать сильнокислотный катионит КУ-2×8. Емкость полученного сорбента по фтору составляет 1,1 мг/г, а ее снижение после 3 циклов сорбции — 10÷15 %. Десорбцию рекомендовано проводить 0,1 М раствором NaOH, при этом степень десорбции достигает 80—95 %.

Литература

1. Селиванов Е.Н., Брюквин В.А. Оценка масштабов образования цинксодержащих отходов в цветной металлургии России // Тр. Междунар. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (г. Екатеринбург, 13—15 июня 2012 г.). Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 56—61.
2. Паньшин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» // Экология и пром-сть России. 2012. No. 11. С. 4—6.
3. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка. М.: Руда и металлы, 2006.
4. Xue T., Cooper W.C., Pascual R., Saimoto S. Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte // J. Appl. Electrochem. 1991. Vol. 21. No. 3. P. 238—246.
5. Аряшев В.П., Новосельцев В.С., Крутовская Л.А. Способ извлечения фтора из растворов: А.с. 715476 (СССР). 1980.
6. Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A. Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studies // J. Environmental Eng. Management. 2014. Vol. 13. No. 1. P. 205—214.
7. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. No. 3. С. 380—429.
8. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides: Review // Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010. Vol. 2. No. 8. P. 127—146.
9. Hiroshi Hata, Kenji Haiki, Kazuko Nishina, Masatami Sakata. Fluorine adsorbent/desorbent applicable in electrolytic solution for zinc electro-refining and method for removing fluorine using the fluorine adsorbent/desorbent: Pat. 8597519 (US). 2013.
10. Дидик М.В., Кроначева Т.Н., Ермакова М.Е. Адсорбция фторид-ионов на оксиде алюминия // Вестн. Удмуртского ун-та. 2013. No. 1. С. 29—34.
11. Khichar M., Kumbhat S. Defluoridation. A review of water from aluminium and alumina based compound // Int. J. Chem. Stud. 2015. Vol. 2(5). P. 04—11.
12. Zhao J., Lin W., Chang Q., Li W., Lai Y. Adsorptive characteristic of akaganeite and its environmental applications: a review // Environmental Technol. Rev. 2012. No. 1. P. 114—126.
13. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2011. No. 2. С. 60—88.
14. Jing Zhang, Nan Chen, Zhen Tang, Yang Yu, Qili Hu, Chuangping Feng. A study of the mechanism of fluoride adsorption from aqueous solutions onto Fe-impregnated chitosan // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 12041—12050.
15. Villalba J.C., Constantino V.R.L., Anaissi F.J. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization // J. Colloid and Interface Sci. 2010. Vol. 349. P. 49—55.
16. Dehou S.C., Mabingui J., Lesven L., Wartel M., Boughriet A. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects // J. Water Resource Protect. 2012. No. 4. P. 464—473.
17. SenGupta A., Cumbal L. Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for selective removal of contaminating ligands from fluids: Pat. 20050156136 (US). 2004.
18. Sujana M.G., Anand S. Iron and aluminium based mixed

- hydroxides: A novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 6956—6962.
19. *Remazeilles C., Refait Ph.* On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments // *Corros. Sci.* 2007. No. 49. P. 844—857.
 20. *Tatsuo Ishikawa, Sho Miyamoto, Kazuhiko Kandori, Take-nori Nakayama.* Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts // *Corros. Sci.* 2005. No. 47. P. 2510—2520.
 21. *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. No. 6. С. 830—839.
 22. *Jun Cai, Jia Liu, Zi Gao, Navrotsky A., Suib S.L.* Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 12. P. 4595—4602.
 23. *Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чунахин М.С.* Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия, 1991.
 24. *Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С.* Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов // *Журн. физ. химии.* 2013. No. 87 (10). С. 1721—1727.
 25. *Паршина И.Н., Стрялков А.В.* Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов // *Вестн. ОГУ,* 2003. No. 5. С. 107—109.
 4. *Xue T., Cooper W.C., Pascual R., Saimoto S.* Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* 1991. Vol. 21. No. 3. P. 238—246.
 5. *Aryashev V.P., Novosel'tsev V.S., Krutovskaya L.A.* Sposob izvlecheniya ftora iz rastvorov [Method of removal of fluorine from solutions]: С.А. 715476 (USSR). 1980.
 6. *Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A.* Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studie. *J. Environmental Eng. Management.* 2014. Vol. 13. No. 1. P. 205—214.
 7. *Pechenyuk S.I.* Sorbtsiya anionov na oksigidroksidakh metallov (obzor) [Anion sorption on metal oxyhydroxides]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2008. Vol. 8. No. 3. P. 380—429.
 8. *Mohapatra M., Anand S.* Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides: Review. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. Vol. 2. No. 8. P. 127—146.
 9. *Hiroshi Hata, Kenji Haiki, Kazuko Nishina, Masatami Sakata.* Fluorine Adsorbent/desorbent applicable in electrolytic solution for zinc electro-refining and method for removing fluorine using the fluorine adsorbent/desorbent: Pat. 8597519 (US). 2013.
 10. *Didik M.V., Kropacheva T.N., Ermakova M.E.* Adsorbtsiya ftorid-ionov na okside alyuminiya [Adsorption of fluoride ions on aluminum oxide]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta.* 2013. Vol. 1. P. 29—34.
 11. *Khichar M., Kumbhat S.* Defluoridation. A review of water from aluminium and alumina based compound. *Int. J. Chem. Stud.* 2015. Vol. 2(5). P. 04—11.
 12. *Zhao J., Lin W., Chang Q., Li W., Lai Y.* Adsorptive characteristic of akaganeite and its environmental applications: a review. *Environmental Technol. Rev.* 2012. No. 1. P. 114—126.
 13. *Frolova S.I., Kozlova G.A., Khodyashev N.B.* Ochistka tekhnogennykh stochnykh vod oksigidratami zheleza [Purifying of antropogenic sewage water by ferrum oxyhydrates]. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya.* 2011. No. 2. P. 60—88.
 14. *Jing Zhang, Nan Chen, Zhen Tang, Yang Yu, Qili Hu, Chuangping Feng.* A study of the mechanism of fluoride adsorption from aqueous solutions onto Fe-impregnated chitosan. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 12041—12050.
 15. *Villalba J.C., Constantino V.R.L., Anaissi F.J.* Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. *J. Colloid and Interface Sci.* 2010. Vol. 349. P. 49—55.
 16. *Dehou S.C., Mabingui J., Lesven L., Wartel M., Boughriet A.* Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of

- FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resource Protect.* 2012. No. 4. P. 464—473.
17. *SenGupta A., Cumbal L.* Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for selective removal of contaminating ligands from fluids: Pat. 20050156136 (US). 2004.
 18. *Sujana M.G., Anand S.* Iron and aluminium based mixed hydroxides: A novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 6956—6962.
 19. *Remazeilles C., Refait Ph.* On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments. *Corros. Sci.* 2007. No. 49. P. 844—857.
 20. *Tatsuo Ishikawa, Sho Miyamoto, Kazuhiko Kandori, Takenori Nakayama.* Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts. *Corros. Sci.* 2005. No. 47. P. 2510—2520.
 21. *Markov V.F., Ikanina E.V., Maskaeva L.N.* Issledovanie ionoobmennyykh svoystv kompozitsionnogo sorbenta na osnove kationita KU-2 \times 8 i gidroksida zheleza (III) po otnosheniyu k ionam medi (II) [Investigation of the ion-exchange properties of a composite sorbent based on KU-2 \times 8 cation exchanger and iron (III) hydroxide with respect to copper (II) ions]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2010. Vol. 10. No. 6. P. 830—839.
 22. *Jun Cai, Jia Liu, Zi Gao, Navrotsky A., Suib S.L.* Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 12. P. 4595—4602.
 23. *Demina L.A., Krasnova N.B., Yurishcheva B.S., Chupakhin M.S.* Ionometriya v neorganicheskom analize [Ionometriya in the inorganic analysis]. Moscow: Khimiya, 1991.
 24. *Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.* Struktura i svoystva magnitnykh kompozitnykh sorbentov na osnove sverkhsshitykh polistirololov [Structure and properties of magnetic composite sorbents based on hypercrosslinked polystyrenes]. *Zhurn. Fiz. Khimii.* 2013. No. 87 (10). P. 1721—1727.
 25. *Parshina I.N., Stryapkov A.V.* Sorbtsiya ionov metallov organicheskimi kationitami iz kar'ernykh rastvorov [Sorption of ions of metals organic kationita from career solutions]. *Vestnik OGU.* 2003. No. 5. P. 107—109.