

На правах рукописи



СЕМУШИН ВАСИЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**«СТАРЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРОКСИДОВ
Fe (III), Al (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV)
С СОРБИРОВАННЫМИ КАТИОНАМИ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, г. Апатиты

Научный руководитель – Печенок София Ивановна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Толчев Александр Васильевич
доктор химических наук, профессор
кафедры физики и методики обучения физике ФГБОУ ВПО «ЧГПУ»

Авдин Вячеслав Викторович
доктор химических наук, декан Химического факультета ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ)

Ведущая организация – ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится 18 декабря 2013 г., в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан «___» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



А.В. Роцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с образованием и накоплением значительных объемов жидких неорганических отходов повышенной опасности на предприятиях химико-металлургического и горно-обогатительного комплекса, а также при производстве ядерной энергии и радионуклидов проблема очистки этих стоков остается актуальной. Одним из широко распространенных способов очистки такого рода отходов является сорбционный метод. В результате обработки образуются сорбенты, насыщенные токсичными элементами и ионами, которые подлежат переработке или захоронению. Как в том, так и в другом случае первостепенную важность имеет способность сорбента долговременно удерживать сорбированное вещество.

Один из вариантов форм захоронения – это перевод токсичных элементов в минералоподобные твердые оксиды, гидроксиды или введение их в состав более устойчивых оксигидроксидных сорбентов. Дешевыми и перспективными сорбентами являются аморфные оксигидроксиды (ОГ) металлов, существующие в виде гидро- и ксерогелей, которые имеют преимущество перед кристаллическими, так как обладают большей удельной поверхностью и большим сорбционным сродством к катионам и анионам.

Между тем работ, посвященных исследованию способности оксигидроксидных сорбентов удерживать сорбированные катионы и изучению процессов, происходящих в них за счет старения, мало, а те, которые есть, имеют разрозненный и несистематический характер. Однако процессы дальнейшего превращения этих систем, особенно в водной среде, неизбежно происходят и представляют собой опасность из-за возможного вторичного загрязнения окружающей среды, что обуславливает актуальность настоящей работы.

Важной сорбционной характеристикой любого сорбента является величина его удельной поверхности ($S_{уд}$). Однако сегодня не существует простого, надежного и универсального способа определения $S_{уд}$ гидрогелей *in situ*.

Для определения изменений, происходящих в результате старения, необходимо иметь информацию о наиболее важных свойствах ОГ, таких, как кислотно-основные свойства, величина удельной поверхности, сорбционная активность и состав. Для свежесажженных ОГ Fe (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV), полученных методом быстрого щелочного гидролиза раствора соответствующей соли, эти свойства были изучены ранее под руководством профессора С.И. Печенюк. Однако такие исследования свежесажженного ОГ Al (III), полученного аналогичным способом, не проводились, а соответствующие литературные данные отсутствовали.

Целью работы является изучение закономерностей удерживания сорбированных катионов цветных металлов при старении оксигидроксидов Fe (III), Al (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV) в контакте с раствором электролита.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- исследовать поведение модельной системы «сорбент + сорбат + электролит» в процессе старения путем контроля изменения кислотности среды, распределения катионов сорбата между фазой сорбента и раствором электролита, состава сорбента.
- разработать методику определения удельной поверхности гидрогелей оксигидроксидов как одной из важнейших характеристик сорбентов.
- изучить электроповерхностные свойства свежесаженного оксигидроксида Al (III), полученного методом быстрого щелочного гидролиза раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Объектами исследования в работе являются системы на основе ОГ Fe (III), Al (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV), полученные методом быстрого щелочного гидролиза растворов солей, с сорбированными катионами цветных металлов (Cu (II), Ni (II), Pb (II), Cr (III) и Cd (II)).

Научная новизна.

- впервые проведено систематическое исследование долговременного старения свежесаженных и сразу же насыщенных сорбатом – катионом цветного металла (КЦМ) – гидрогелей оксигидроксидов рН-метрическим методом в растворе NaCl;
- установлено, что старение сопровождается самопроизвольным подкислением суспензии сорбента и частичной десорбцией сорбата, в наибольшей степени эффект проявляется для ОГ Al (III) с сорбированным катионом Cd^{2+} ;
- определено, что оксигидроксиды Ti (IV), особенно Cr (III), претерпевают наименьшие изменения в ходе старения;
- разработан новый способ оценки удельной поверхности гидрогелей ОГ металлов путем потенциометрического определения величины сорбции OH– групп *in situ*;
- впервые определены электроповерхностные характеристики, состав и сорбционные свойства ОГ Al (III), полученного быстрым щелочным гидролизом водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при различных рН₁.

Практическая значимость работы.

- найдено, что наилучшими сорбентами для долговременного удержания катионов цветных металлов в сорбированном состоянии являются оксигидроксиды Ti (IV), Zr (IV) и Fe (III);
- разработан способ определения $S_{\text{уд}}$ гидрогелей оксигидроксидов в контакте с дисперсионной средой (водой);
- полученная информация позволяет прогнозировать поведение ОГ сорбентов, насыщенных токсичными катионами, при хранении и/или захоронении.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту.

- результаты исследования старения гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Al (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV) с сорбированными катионами;
- методика определения удельной поверхности гидрогелей оксигидроксидов металлов по величине сорбции OH-групп;
- экспериментальные данные по исследованию электроповерхностных и сорбционных свойств свежесаженного ОГ Al (III).

Личный вклад автора. Все эксперименты по изучению старения оксигидроксидов и по изучению свойств ОГ Al (III) выполнены соискателем. Разработка способа определения удельной поверхности выполнена с участием автора. Соискатель участвовал в разработке плана исследований, в обсуждении результатов физико-химических методов анализа. Написание научных статей и обсуждение полученных результатов проводились совместно с соавторами и научным руководителем. Общий процент личного вклада соискателя – не менее 80.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: VIII Всероссийский симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу, 15–19 октября 2001 г., Москва; Труды Международного Форума науки, техники и образования, 2–6 декабря, Москва, 2002 г.; Topical Meeting. of the European Ceramic Society “Nanoparticles, nanostructures & nanocomposites”, 5-7 July 2004 г., Saint-Petersburg/; Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования и инновационная деятельность», г.Иваново, 26–29 сентября, 2005 г; Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. X Международная конференция. Москва-Клязьма, 18–22 апреля, 2005 г.; Наука и развитие технобиосферы Заполярья. Международная конференция, Апатиты, 29 ноября – 1 декабря. 2005 г; XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007; XXII Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, 31 мая – 4 июня 2010 г.

Финансовая поддержка. Исследовательские работы проводились при поддержке гранта РФФИ (№ 00-00-03-32234) и персонального гранта В.В. Семушина (диплом АСП №302527 победителя Санкт-Петербургского конкурса грантов для студентов, аспирантов и молодых специалистов, 2002 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей (из которых 5 – в научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций) и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 140 наименований, содержит 236 страниц общего текста, включая 32 рисунка, 41 таблицу и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование постановки цели, задач работы и выбора объектов исследования, в нем показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных за период 1980–2012 г., касающихся структурообразования, сорбции катионов и старения ОГ сорбентов. Из литературного обзора следует, что образование ОГ высоковалентных металлов в водных растворах происходит путем гидролитической полимеризации их катионов с образованием металл-оксидных разветвленных цепей. Непосредственно за этим следует образование аморфных гелевых фаз. Закономерности образования этих фаз аналогичны для всех рассмотренных катионов металлов.

Структурные изменения, происходящие в фазе геля со временем, которые в конечном счете приводят к кристаллизации ОГ, называют старением. Скорость и характер старения зависит от многочисленных факторов: природа, концентрация фонового электролита и примесей, температура и т.д.

Литературные данные показывают, что способ получения, характер исходной соли, природа ионного фона и обработка сорбентов влияют на электроповерхностные, и в том числе кислотно-основные свойства ОГ. Изменение этих свойств должно приводить к изменению устойчивости дисперсной фазы, удельной поверхности, структуры конечного продукта старения и сорбционных свойств ОГ. Анализ литературных данных показал, что отсутствует простой и удобный способ определения $S_{уд}$ гидрогелей оксигидроксидов *in situ*.

Показано, что катионы металлов (M^{Z+}) сорбируются на поверхности ОГ в области ее отрицательного заряда. Сорбированные M^{Z+} образуют с поверхностными ОН-группами внутри- и внешнесферные комплексы, прочность которых зависит от заряда катиона, его радиуса, а также от ионной силы раствора. При совместном присутствии в растворе различных ионов наблюдается их конкурентное адсорбционно-десорбционное взаимодействие.

Практически полностью отсутствуют систематические исследования по вопросу постсорбционных превращений ОГ сорбентов. Однако такие процессы действительно происходят и представляют собой опасность вторичного загрязнения окружающей среды. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения экспериментов, обработки экспериментальных результатов и сами экспериментальные данные.

Для измерения pH использовали лабораторный pH-метр «pH 211 Hanna Instruments» с комбинированным электродом «HI 1131B Hanna Instruments». Концентрацию Ir (IV) определяли на спектрофотометре СФ-101 «Аквилон». Концентрацию КЦМ в растворах определяли атомно-адсорбционным методом на спектрометрах Квант-2А и АAnalyst 400. Кристаллические фазы определяли на дифрактометре ДРОН-2 (Cu-K α).

В разделе 2.1 представлены результаты исследования свойств ОГ Al (III). Свежеосажденный ОГ Al (III) получали методом быстрого щелочного гидролиза Al(NO₃)₃ раствором NaOH при постоянном перемешивании и pH-метрическом контроле до установления заданного значения pH осаждения (pH₁) с последующей 3-кратной отмывкой. В качестве характеристик алюмогеля определяли состав гидрогеля и значение pH точки нулевого заряда (pH_{ТНЗ}). Дополнительно сорбционную активность характеризовали величиной наблюдаемой константы скорости (K_н) реакции гетерогенного гидролиза (ГГ) [IrCl₆]²⁻ (индикаторная реакция) [1].

Для определения pH_{ТНЗ} использовали две методики: Паркса [2] и Ахмеда – Максимова [3]. Гидрогели ОГ имеют истинное значение pH_{ТНЗ}, которое соответствует определенному pH₁, не зависит от концентрации электролита и суспензии, является постоянным для данного исходного соединения и данной ионной среды. Для алюмогеля были определены величины истинных pH_{ТНЗ}, в среде: NaCl – 8,3; Na₂SO₄ – 9,5 (рис. 1).

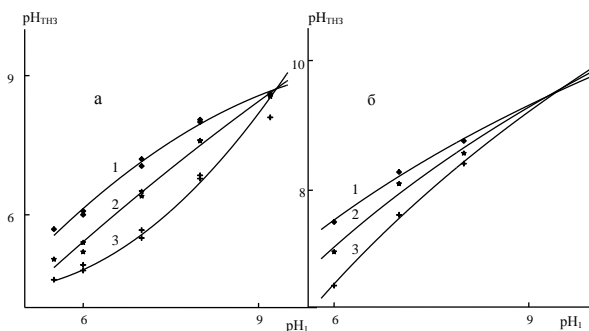


Рисунок 1 – Зависимость pH_{ТНЗ} алюмогелей от pH₁. Электролиты: а – NaCl, б – Na₂SO₄. Концентрации электролитов, N: 1 – 1,0; 2 – 0,1; 3 – 0,01

Состав образцов, полученных при различных pH₁, определяли капельным титрованием NaOH, рассчитывая отношение OH⁻/Al (III). Результаты капельного титрования дают состав гидрогеля непосредственно в момент образования суспензии. Наряду с капельным титрованием состав образцов определяли весовым методом, прокаливая гидрогель при

1000 °С и взвешивая остаток (Al_2O_3). По этим данным рассчитывали молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, гидрогели анализировали на содержание остаточного NO_3^- .

Определено влияние температуры старения и природы фонового электролита на свойства ОГ Al (III). Установлено, что выдерживание гидрогелей в растворах 1,0 М NaCl и 0,5 М Na_2SO_4 при температуре 80 и 96 °С, 2 и 18 часов соответственно приводит к снижению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ на 1,5–2,5 единицы. После старения кривые титрования имеют форму, более соответствующую кристаллическим ОГ. В результате такой обработки алюмогель кристаллизуется главным образом по типу бемита.

В разделе 2.2 дано описание разработанного нами способа определения $S_{\text{уд}}$ гидрогелей ОГ *in situ*. Методика основана на получении изотерм адсорбции OH-групп на гидрогелях ОГ с различным pH_1 . Величина предельной сорбции A_{max} соответствует плато на кривой зависимости величины сорбции OH-групп (г-ион/г) от равновесной концентрации OH^- в растворе (г-ион/л) (рис. 2а). Изотермы по форме представляют собой так называемые «изотермы высокого сродства», или Н-типа. Большинство из них хорошо описываются уравнением Ленгмюра.

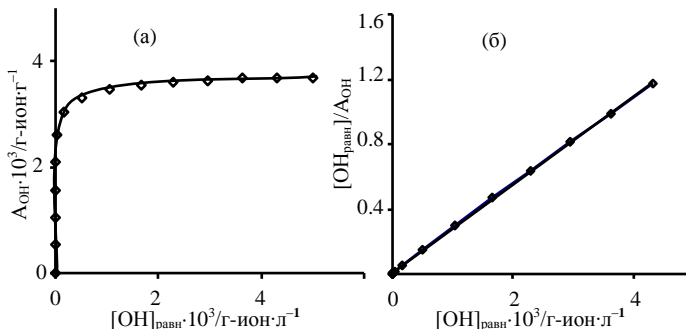


Рисунок 2 – Изотерма сорбции OH-групп на свежесозданном Ti-геле с pH_1 5,72 в 0,1N NaCl (а); то же в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (б)

Для определения величины $S_{\text{уд}}$ необходимо знать истинное значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гидрогеля. Это связано с тем, что гидрогели, полученные при $\text{pH}_1 < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, имеют положительный заряд поверхности и часть OH-групп при титровании расходуется на нейтрализацию этого заряда. В результате полученные значения A_{max} и $S_{\text{уд}}$ оказываются завышенными. Наоборот, если $\text{pH}_1 > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, то его поверхность будет уже частично занята сорбированными OH-группами и значения A_{max} и $S_{\text{уд}}$ будут занижены. Следовательно, достоверные величины A_{max} и $S_{\text{уд}}$ получаются тогда, когда pH_1 соответствует истинному $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ гидрогеля в данном электролите. Для расчетов $S_{\text{уд}}$ использовали ранее полученные в работе [4] величины истинных $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ исследуемых

ОГ, а для титаногеля это значение было уточнено и составило $4,82 \pm 0,01$ в среде NaCl. По графикам зависимости A_{\max} от pH_1 нашли величину A_{\max} для поверхности, соответствующей истинному $pH_{ТНЗ}$. Затем, используя величины равновесной адсорбции (A_{\max}) и «посадочной площадки» ОН-группы ($S_{ОН}$), рассчитали $S_{уд}$ (табл. 1) по формуле:

$$S_{уд} = S_{ОН} A_{\max} N_A / 10^{20} M^2 \Gamma^{-1}.$$

Величину $S_{ОН}$ принимали равной 50 \AA^2 на основании литературных данных и собственных измерений A_{\max} для нескольких видов сухих оксидов с известной величиной $S_{уд}$, определенной по БЭТ.

Таблица 1 – Результаты расчета $S_{уд}$ по величинам предельной сорбции (A_{\max}) ОН-групп ($\Delta S_{уд} - 6\%$)

ОГ	Zr	Fe	Cr	Ti
Истинный $pH_{ТНЗ}$	9,4	8,1	8,4	4,8
$A_{\max}, \Gamma\text{-ион}\cdot\Gamma^{-1}\cdot 10^4$	16,0	18,6	30,7	42,4
$S_{уд}, M^2\cdot\Gamma^{-1} \ominus(OH)_n$	461 ± 28	559 ± 34	924 ± 55	1279 ± 77

В разделе 2.3 представлены экспериментальные данные исследования старения ОГ сорбентов с СК с целью определить их способность удерживать сорбат в течение длительного времени. Изучаемые системы готовили следующим образом. Сорбенты – гидрогели ОГ получали методом быстрого щелочного гидролиза исходных солей, доводя $pH_{сусп}$ до значения 8,5 с последующей троекратной отмывкой дистиллированной водой. Затем смешивали суспензию ОГ с раствором NaCl, содержащим катион сорбата таким образом, чтобы в полученной системе концентрация NaCl составила 0,25 М, а сорбата $\sim 9 \pm 4$ мг M^{z+}/Γ сорбента, после чего величину pH системы снова доводили до 8,5. Полученную модельную систему (МС) в закрытом полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре в течение 2–3 лет при периодическом встряхивании. Из систем периодически отбирали пробы для измерения pH суспензии ($pH_{сусп}$), pH фильтрата ($pH_{ф}$) (рис. 3) и концентрации сорбата в растворе. Для сравнения были поставлены аналогичные эксперименты по старению сорбента, свободного от сорбата.

Константу скорости отщепления протонов (оксоляции) определяли графически на основании зависимости $\lg[H^+] = f(\tau)$. После окончания выдержки исследовали ОГ сорбенты, определяя их состав, $pH_{ТНЗ}$, кристаллическую модификацию и сорбционную активность с использованием индикаторной реакции ГГ $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ (для ОГ Cr (III) – $[\text{RhCl}_6]^{3-}$). Полученные результаты приведены в таблицах 2–6.

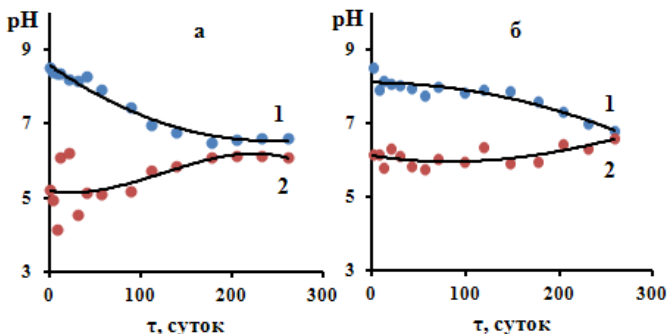


Рисунок 3 – Изменение $pH_{\text{сусп}}(1)$ и $pH_{\text{ф}}(2)$ при старении ОГ Zr (IV) в 0,25 М растворе NaCl при комнатной температуре: а – в отсутствии сорбата; б – сорбат – Cr^{3+}

Таблица 2 – Свойства ОГ систем Fe (III)/ M^{z+} после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Fe (III)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
pH	суспензии	8,50	7,98	6,94	7,30	7,66	7,56	7,90
	фильтрата	6,81	7,31	6,88	6,92	7,12	6,85	7,16
	$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$	1,69	0,67	0,06	0,38	0,54	0,71	0,74
Десорбция, $M^{z+} \%$		–	–	0,10	0,05	0,50	0,80	9,70
$pH_{\text{ТНЗ}}$, фон	0,1	8,58	7,78	6,71	6,99	7,31	7,43	7,68
NaCl, моль/л	1,0	8,16	7,50	6,74	7,08	7,38	7,51	7,89
$K_{\text{д}} \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, $[FeCl_6]^{2-}$, $60^\circ C$, в 1M NaCl		3,75±0,54	1,19±0,15	1,53±0,15	1,48±0,14	0,59±0,07	1,57±0,09	0,44±0,01
Состав $[Fe_2O_3 \cdot yH_2O] \cdot xH_2O$		Продолжительность выдержки, сутки						
		0	582	827	951	964	979	991
x		155,8	73,9	62,1	59,7	36,2	76,5	30,0
y		1,1	1,6	0,7	0,8	0,7	1,0	0,5
x+y		156,8	75,5	62,8	60,5	36,9	77,6	30,5

Примечание. x - количество H_2O , отщепляющееся при сушке до постоянной массы при $110^\circ C$;
y - количество H_2O , отщепляющееся при прокалке.

Таблица 3 – Свойства ОГ систем Al (III)/ M^{z+} после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Al (III)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
pH	суспензии	8,50	4,64	5,83	4,97	5,24	5,12	5,7
	фильтрата	7,76	4,75	6,02	5,59	5,52	5,88	6,02
	$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$	0,74	-0,11	-0,19	-0,62	-0,28	-0,76	-0,32
Десорбция, $M^{z+} \%$		–	–	3,3	47,0	61,0	0	74,6
$pH_{\text{ТНЗ}}$, фон	0,1	8,16	4,29	5,35	4,04	5,02	4,82	5,43
NaCl, моль/л	1,0	8,62	5,25	5,65	5,01	5,32	5,28	5,95
$K_{\text{д}} \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, $[AlCl_6]^{3-}$, $60^\circ C$, в 1M NaCl		0,98±0,11	0,15±0,02	0,25 ± 0,01	0,10± 0,01	0,42 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0,27± 0,01
Состав $[Al_2O_3 \cdot yH_2O] \cdot xH_2O$		Продолжительность выдержки, сутки						
		0	1232	1040	1053	1076	1097	1122
x		262,0	95,7	211,9	39,9	79,1	60,4	119,1
y		2,1	4,1	2,7	1,7	2,5	2,9	2,8
x+y		264,1	99,8	214,6	41,7	81,6	63,3	122,0

Таблица 4 – Свойства ОГ систем Cr (III)/M^{Z+} после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Cr (III)					
		Сорбированный катион					
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cd
pH	суспензии	8,50	8,30	8,31	8,39	8,33	8,33
	фильтрата	6,15	6,19	6,20	6,22	6,36	6,21
	$\Delta pH = pH_{свент} - pH_{ф}$	2,35	2,11	2,12	2,17	1,97	2,12
Десорбция, M ^{Z+} %		–	–	0,02	0,05	0,15	0,12
pH _{ГНЗ} , фон	0,1	8,78	8,00	8,01	8,05	8,02	8,02
NaCl, моль/л	1,0	9,42	8,16	8,17	8,28	8,21	8,23
K _и ·10 ⁴ с ⁻¹ , [RhCl ₆] ³⁻ , 30°C, в 1M NaCl		7,01±0,43	6,96±0,74	7,89±0,25	10,43±0,32	7,37±0,32	7,46 + 0,21
Состав [Cr ₂ O ₃ ·yH ₂ O]·xH ₂ O		Продолжительность выдержки, сутки					
		0	1440	1253	1265	1044	1043
x		287,6	104,7	124,7	112,3	121,5	131,1
y		4,6	4,0	4,7	3,9	3,6	3,2
x+y		292,2	108,7	129,0	116,2	125,2	134,4

Таблица 5 – Свойства ОГ систем Zr (IV)/M^{Z+} после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Zr(IV)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
pH	суспензии	8,50	8,31	8,13	8,35	8,43	8,03	8,01
	фильтрата	5,22	6,27	5,90	6,00	6,04	5,88	5,86
	$\Delta pH = pH_{свент} - pH_{ф}$	3,28	2,04	2,23	2,35	2,40	2,17	2,16
Десорбция, M ^{Z+} %		–	–	0,01	0,45	0,02	0	3,40
pH _{ГНЗ} , фон	0,1	8,32	8,18	7,85	8,02	8,11	7,74	7,70
NaCl моль/л	1,0	8,92	8,29	8,02	8,26	8,35	8,10	8,04
K _и ·10 ⁴ с ⁻¹ , [IrCl ₆] ²⁻ , 60°C, в 1M NaCl		1,03±0,03	3,44±0,25	4,51±0,30	3,23±0,09	3,24±0,24	3,61±0,28	4,20±0,54
Содержание воды [ZrO ₂ ·yH ₂ O]·xH ₂ O		Продолжительность выдержки, сутки						
		0	1508	1039	1055	1049	1047	1046
x		259,7	113,2	111,6	117,3	106,9	115,3	112,7
y		11,8	1,4	1,6	2,0	1,4	1,8	1,4
x+y		271,5	114,6	113,2	119,3	108,2	117,1	114,1

Таблица 6 – Свойства ОГ систем Ti (IV)/M^{Z+} после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Ti(IV)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
pH	суспензии	8,50	8,09	7,90	7,40	7,91	8,06	8,31
	фильтрата	7,04	7,61	7,46	7,14	7,38	7,32	7,43
	$\Delta pH = pH_{свент} - pH_{ф}$	1,46	0,48	0,44	0,25	0,53	0,74	0,88
Десорбция, M ^{Z+} %		–	–	0,01	0,4	0,25	0,26	0,12
pH _{ГНЗ} , фон	0,1	8,27	8,40	8,18	7,67	8,18	8,43	8,68
NaCl моль/л	1,0	7,94	7,32	7,13	6,70	7,14	7,33	7,56
K _и ·10 ⁴ с ⁻¹ , [IrCl ₆] ²⁻ , 60°C, в 1M NaCl		0,41±0,07	0,80±0,03	0,59±0,02	0,50±0,02	0,52±0,03	0,66±0,01	0,83±0,01
Состав [TiO ₂ ·yH ₂ O]·xH ₂ O		Продолжительность выдержки, сутки						
		0	1547	1028	1039	1034	1047	1043
x		130,6	72,4	76,6	85,4	81,9	82,7	74,8
y		0,7	0,5	1,2	1,1	0,8	1,2	0,6
x+y		131,3	72,9	77,8	86,5	82,7	83,9	75,4

В третьей главе представлено обсуждение полученных экспериментальных данных.

Раздел 3.1. Результаты капельного титрования показывают, что во всей исследуемой области pH_1 полученные алюмогели не содержат избыточных OH^- , но содержат остаточные анионы NO_3^- . Кривая титрования катиона Al (III) наиболее сходна с соответствующими кривыми титрования Cr (III) и Sm (III) [4]. Результаты химического анализа показывают, что мольное отношение $Al_2O_3:H_2O$ в алюмогеле при всех pH_1 является приблизительно постоянным: $- 1:(230-260)$.

Кривые титрования и зависимость $pH_{ТНЗ}$ алюмогеля от концентрации электролита типичны для гелей [4]. Совпадение результатов определения $pH_{ТНЗ}$ двумя различными методиками говорит о достоверности полученных данных.

Зависимость значения K_n индикаторной реакции от pH_1 и температуры (табл. 7) показывает, что гетерогенный гидролиз на алюмогеле протекает так же, как и на других ранее изученных ОГ [3, 4]. Основные свойства ОГ Al (III) усиливаются с увеличением pH_1 . Величины энергии активации (E_a) индикаторной реакции на алюмогелях равны $70 - 90$ кДж/моль, что характерно для гетерогенного гидролиза $[IrCl_6]^{2-}$ [1].

Таблица 7 – Результаты определения $K_n \cdot 10^4 / c^{-1}$ индикаторной реакции на поверхности Al-гелей в 1M NaCl при различных температурах и pH_1

pH_1	$K_n \cdot 10^4 / c^{-1}$			$E_a / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	60 °C	70 °C	80 °C	
6,0	–	–	0,9	
7,0	0,6	1,0	2,2	68,0
8,0	1,0	2,3	6,5	94,0
9,2	1,9	5,9	10,5	84,0

Таким образом, сорбционные и поверхностные свойства свежесажденного ОГ Al (III) в области pH_1 , обеспечивающей его устойчивое существование в гелевой фазе, очень сходны с соответствующими свойствами гидрогелей ОГ других высоковалентных металлов (Fe (III), Cr (III), Ti (IV), Zr (IV)). Сорбционная активность ОГ Al (III) несколько ниже, чем у ОГ вышеперечисленных металлов.

Обработка свежесажденных ОГ Al (III) растворами электролитов при нагревании приводит к резкому уменьшению основных и увеличению кислотных свойств поверхности алюмогелей и их частичной кристаллизации преимущественно до бемита. Снижение величины истинного $pH_{ТНЗ}$ уменьшает способность гелей сорбировать катионы.

Раздел 3.2. Согласно полученным данным, из четырех изученных гидрогелей максимальная емкость по OH-группам наблюдается для титаногеля, а наименьшая – для цирконогеля (табл. 1). Величины сорбции OH-групп A_{max} для титаногеля одинаковы в присутствии хлорид- и нитрат-

ионов (рис. 4а). Это говорит об отсутствии влияния фонового электролита типа 1:1 на адсорбционную емкость титаногеля.

Основным и единственным допущением этого способа определения $S_{уд}$ является то, что величину $S_{ОН}$ приняли равной 50 \AA^2 . Это допущение основано на том, что, во-первых, в ряде работ зарубежных авторов [5–7] указано, что сорбционная емкость большинства ОГ составляет 1–2 ОН-группы на 1 нм^2 , во-вторых, эта величина рассчитана как средняя из данных, полученных нами для сухих оксидов ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , In_2O_3).

Зависимость A_{max} от pH_1 является линейной (рис. 4). Это позволяет нам определить A_{max} для нейтральной поверхности ОГ, имея 3–5 значений A_{max} для ОГ с различными pH_1 , не соответствующими истинному значению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Линейный характер зависимости A_{max} от pH_1 доказывает, что величина поверхности ОГ не зависит от pH_1 . Значение $S_{уд}$ гидрогеля зависит от природы исходной соли, ионного фона, вида осадителя, температуры осаждения, а величина pH_1 влияет только на величину заряда поверхности.

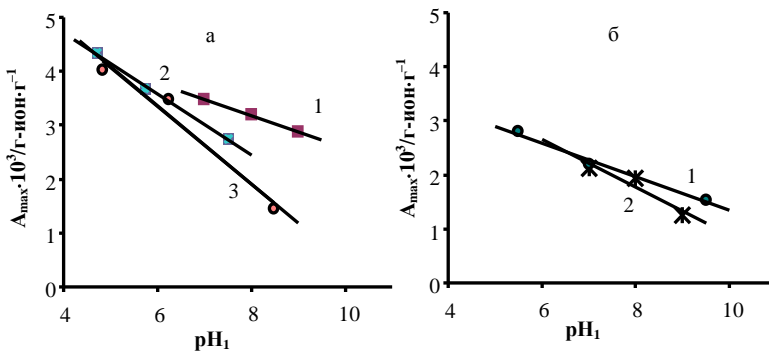


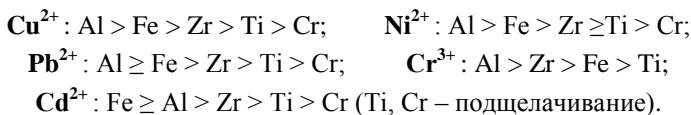
Рисунок 4 – Зависимость предельной адсорбции ОН-групп на гидрогелях ОГ от их pH осаждения
 а: 1 – Cr (III), 2 – Ti (IV) (0,1 N NaCl), 3 – Ti (IV) (0,1 N NaNO₃);
 б: 1 – Zr (IV); 2 – Fe (III)

Существенным достоинством разработанного нами способа определения $S_{уд}$ являются простота приборного оформления и использование единственного допущения (величина $S_{ОН}$), тогда как для определения $S_{уд}$ по способу отрицательной адсорбции используется несколько весьма условных допущений, например то, что двойной электрический слой плоский и в нем нет взаимодействий [8]. К сожалению, наш способ неприменим для гидрогелей, отличающихся ярко выраженными амфотерными свойствами. Это не позволило нам определить $S_{уд}$ ОГ Al (III).

Раздел 3.3. Измерение изменений $\text{pH}_{\text{суп}}$ и $\text{pH}_ф$ во времени во всех исследуемых МС показало, что имеет место самопроизвольное понижение $\text{pH}_{\text{суп}}$ и повышение $\text{pH}_ф$ (рис. 3). Исключением являются системы хромо-

титаногелей с сорбированным Cd^{2+} . Старение суспензий сорбента приводит к снижению и даже исчезновению суспензионного эффекта. Исходя из определения суспензионного эффекта ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сусп}} - \text{pH}_{\text{ф}}$), этот факт можно трактовать так, что изначально заряженная поверхность сорбента по мере старения становится нейтральной. Это наиболее характерно для МС с ОГ Fe (III) и Al (III).

Степень подкисления сильно зависит как от природы сорбента, так и от природы сорбата. Степень подкисления в системах, не содержащих сорбата, зависит от природы центрального катиона ОГ следующим образом: $\text{Al} > \text{Zr} > \text{Ti} > \text{Fe} \geq \text{Cr}$. В системах, содержащих один и тот же сорбат, степень подкисления зависит от природы центрального атома ОГ следующим образом:



Видно, что вне зависимости от природы сорбата интенсивность подкисления суспензии практически одинаково зависит от природы центрального катиона ОГ, причем во всех случаях максимальное подкисление наблюдается у Al-гелей, минимальное – у Cr-гелей, а Zr-гели подкисляются сильнее, чем Ti-гели.

Наконец, в МС, содержащих один и тот же сорбент, степень подкисления зависит от природы сорбата следующим образом:

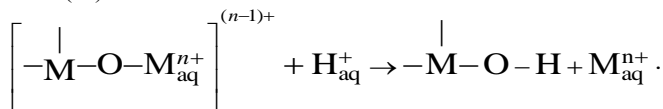
Al-гель: $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb}, \text{Cd}$; **Fe-гель:** $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr}$;

Cr-гель: $\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ (подщелачивание);

Zr-гель: $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$; **Ti-гель:** $\text{Pb} > \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Ni} > \text{Cd}$ (рост pH).

В этом случае явная закономерность, общая для всех сорбентов, отсутствует.

Поскольку изучаемые системы содержат только КЦМ и Na^+ , OH^- группы, анионы Cl^- и молекулы воды, то в качестве основных реакций, ответственных за изменения в изучаемых системах, можно предложить реакции образования оловых и оксо-мостиков (оляция и оксоляция) между центральными атомами (ЦА) оксигидроксидов. В тексте диссертации эти реакции представлены в виде схемы, состоящей из 2 стадий. Сначала идет образование оловых мостиков, затем происходит превращение оловых мостиков в оксо-мостики с выделением H^+ . При участии катионов сорбата происходят те же два процесса, но к ним добавляется процесс десорбции катионов за счет разрушения оловых и оксо-мостиков между сорбатом (M_{aq}) и центральным атомом сорбента (M):



В ходе старения наибольшие изменения происходят в системах с Al- и Fe-гелями, а именно наиболее значительное снижение pH и десорбция катионов сорбата. Нельзя сказать, что максимальному подкислению соответствует максимальная десорбция. Это можно объяснить тем, что выделяющиеся при оксоляции протоны расходуются на десорбцию. Так, наиболее легко десорбируемым катионом является Cd^{2+} , а МС, в которых этот процесс наиболее выражен, подкисляются в меньшей степени. Катион Cd (II) заметно десорбируется с поверхности алюмо-, ферро- и цирконогелей. Кроме того, заметная десорбция с поверхности алломогеля наблюдается для Pb^{2+} и Ni^{2+} . Это согласуется с величинами pH полного осаждения ОГ Cd^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} : 9,7, 9,5 и 7,2-10,3 соответственно. Итак, мы нашли, что изучаемые гидрогели ОГ способны длительно удерживать в сорбированном состоянии катионы Cu (II) и Cr (III), но в результате старения происходит частичная десорбция Ni^{2+} , Pb^{2+} и особенно сильная десорбция наблюдается для Cd^{2+} . Из числа сорбентов десорбция КЦМ наиболее выражена для ОГ Al (III). В то же время необходимо отметить, что прочно удерживают в процессе старения все изученные здесь сорбаты Cr-, Ti- и Zr-гели. Цирконогель из всех сорбатов плохо удерживает только Cd^{2+} .

По графикам полулогарифмической зависимости $[\text{H}^+]$ от времени определили, что процесс старения обычно распадается на две стадии по скорости изменения pH исследуемых систем. Рассчитали величины констант скорости подкисления по уравнению для реакции I порядка по концентрации протонов. Константы скорости 1-й стадии старения, которая продолжается от 10 до 70 суток, для изученных систем \sim на 2 порядка величины выше, чем 2-й (K_{II}). Максимальные значения $K_I \approx (1-3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ наблюдаются для Al-гелей, для Fe-, Zr- и Ti-гелей значения $K_I \approx 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, и медленнее всего идут превращения в системах Cr-геля. Величины K_{II} для всех изученных здесь систем очень близки и равны $\approx (1-4) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Природа катиона сорбата не оказывает определенного влияния на величины K_I для Fe-, Cr-, Zr- и Ti-гелей. Для Al-гелей скорость подкисления возрастает в зависимости от природы сорбата в ряду: $\text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} \leq \text{Pb}^{2+} \leq \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$.

В литературе практически отсутствуют сведения для сопоставления с полученными нами количественными данными, кроме работ [9, 10]. Скорость оксоляции ОГ Zr (IV), полученная нами, на 2 порядка ниже, чем в работе [9]. Авторы работы [10] оценили период полупревращения ОГ Fe (III) при старении при комнатной температуре в 2-3 года. В соответствии с нашими данными, период полупревращения ОГ Fe (III) в среде NaCl составляет около года. Заметим, что авторы работ [9, 10] исследовали старение в водной среде, а не в растворе электролита с фиксированной концентрацией. Это говорит о том, что присутствие электролита по-разному влияет на скорость процессов, происходящих в ходе старения ОГ различных металлов.

Исследование продуктов старения МС показало, что свойства всех изученных в настоящей работе ОГ изменились за счет старения.

После старения значение суспензионного эффекта ОГ Al (III) поменяло знак, это говорит о том, что поверхность алюмогеля, изначально отрицательная, стала положительно заряженной (табл. 3). В случае ОГ Ti (IV) и Fe (III) старение суспензий сорбента приводит к снижению и даже исчезновению суспензионных эффектов, т.е. по мере старения их поверхность утрачивает свой заряд и становится нейтральной (табл. 2, 6). Величина суспензионного эффекта для ОГ Zr (IV) незначительно снизилась, а для ОГ Cr (III) ΔpH осталась на уровне свежесажденного, что говорит о достаточно устойчивом отрицательном поверхностном заряде этих гидрогелей (табл. 4, 5). Влияние сорбированных катионов на изменение заряда поверхности незначительно, кроме MC с ОГ Al (III). В MC с сорбированными катионами положительный заряд поверхности ОГ Al (III) увеличивается, что снижает способность алюмогеля удерживать катионы.

В результате старения во всех модельных системах наблюдается изменение кислотно-основных свойств поверхности ОГ. Наибольшие изменения произошли в MC с ОГ Al (III) ($pH_{ТНЗ}$ снизилось на 3–4 единицы, табл. 3) и Fe (III) ($pH_{ТНЗ}$ снизилось на 1–1,5 единицы, табл. 2). Наименьшие изменения произошли в MC с ОГ Zr (IV), Ti (IV) и Cr (III) ($pH_{ТНЗ}$ снизилось на 0,1–1 единицы, табл. 4–6). Отсутствие влияния концентрации фонового электролита на значение $pH_{ТНЗ}$ ОГ Zr (IV), Cr (III) и особенно Fe (III) говорит о том, что полученные значения являются истинными $pH_{ТНЗ}$ для этих состаренных образцов. В целом для ОГ Fe (III) и особенно для ОГ Al (III) характерно усиление кислотных свойств поверхности, а для остальных ОГ, особенно для ОГ Ti (IV), выявлено усиление основных свойств поверхности в результате старения. Сорбированные катионы не оказывают значительного влияния на изменение кислотно-основных свойств исследуемых гидрогелей.

Результаты определения величины K_n индикаторной реакции ГТ $[IrCl_6]^{2-}$ также подтверждают, что сорбционная активность ОГ Fe (III) и Al (III) снижается в результате старения (табл. 2, 4). У ОГ Cr (III) K_n осталась практически такой же, как у свежесажденного хромогеля. Сорбционная активность хромогеля в результате старения не изменилась, а цирконо- и титаногелей незначительно возросла. Природа сорбированных КЦМ также не оказывает существенного влияния на степень изменения сорбционной активности изученных ОГ.

Содержание межмицеллярной воды после выдержки под фоновым электролитом во всех системах снизилось в 2–6 раз по сравнению со свежесажденными ОГ в зависимости от центрального атома оксигидроксида (Al (III) > Fe (III) > Cr (III) > Zr (IV) > Ti (IV)). Алюмогель теряет максимальное количество воды – 150–200 молекул. Однако в MC Al/Cu содержание связанной воды сравнимо с содержанием в свежесажденном ОГ Al (III). Минимальная потеря (45–58 молекул воды) имеет место для ОГ Ti (IV). В свою очередь, содержание внутримицеллярной воды практически остается на уровне свежесажденной формы во всех изученных системах, за исключением цирконогелей, в которых ее содержание снижается в 6–8 раз.

После старения модельные системы с ОГ Fe (III) и Al (III) кристаллизуются в основном с образованием гематита и байерита соответственно, в ОГ Zr (IV) и Ti (IV) наблюдаются начальные стадии кристаллизации, а ОГ Cr (III) остается рентгеноаморфным.

В связи с тем, что из всех изученных сорбентов наиболее прочно в ходе старения удерживают сорбат гидрогели ОГ Cr (III) и Ti (IV), определили предельную сорбционную емкость состаренного гидрогеля ОГ Ti (IV) по величине сорбции OH-групп. Расчет $S_{уд}$ не проводили, так как поверхность ОГ Ti (IV) после старения заряжена. Старение и СК влияют на сорбционную емкость Ti-геля различным образом (табл. 8). Уменьшение A_{max} можно объяснить действием процессов оляции и оксоляции, которые приводят к увеличению степени полимеризации, росту молекулярной массы гидролитических полимеров и укрупнению частиц ОГ.

Таблица 8 – Величины предельной адсорбции (A_{max}) оксигидроксидов системы Ti (IV)/M^{Z+} после старения (* свежесоаждённый)

Модельная система	*Ti/0	Ti/0	Ti/Cu	Ti/Ni	Ti/Cr	Ti/Cd
$A_{max}, \text{г-и-г}^{-1} \cdot 10^4$	20,4	8,0	17,0	10,0	8,0	6,0

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что для сорбента с сорбированным катионом и свободного от сорбата оксигидроксида долговременное старение сопровождается снижением $pH_{ТНЗ}$, уменьшением содержания воды в сорбенте, снижением поверхностного заряда и подкислением суспензии, в наибольшей степени для оксигидроксида Al (III) и Fe (III), в наименьшей для оксигидроксида Cr (III).
2. Найдено, что в ходе старения наиболее прочно удерживают сорбаты оксигидроксиды Ti (IV) и Cr (III). Старение ОГ Zr (IV), Fe (III) и особенно Al (III) сопровождается десорбцией сорбированного катиона. В наибольшей степени десорбируется Cd (II), затем Pb (II), Ni (II), Cu (II).
3. В качестве одного из эффективных методов исследования ОГ сорбентов разработан способ определения удельной поверхности аморфных ОГ в водной суспензии по величине адсорбции OH-групп.
4. Определено, что закономерности, наблюдаемые в сорбционных и поверхностных свойствах оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) и Ti (IV), соблюдаются и для оксигидроксида Al (III).
5. Установлено, что сорбенты на основе оксигидроксидов Fe (III) и особенно Al (III) при захоронении в природных условиях могут стать источником вторичного загрязнения окружающей среды за счёт десорбции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Печенюк, С.И. Сорбционно–гидролитическое осаждение платиновых металлов на неорганических сорбентах / С.И. Печенюк. – Наука, Ленинград. – 1991. – 246 с.
2. Parks, G.A. The zero point of charge of oxides / G.A. Parks, P.L. de Bruyn // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66, – № 6. – P. 967–973.
3. Ahmed, S.M. Studies of the oxide surfaces of the liquid–solid interface. Part II. Fe oxides / S.M. Ahmed, D. Maksimov // Can. J. Chem. – 1968. – Vol. 46, № 24 – P. 3841–3846.
4. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р–металлов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 2. – С. 229–237.
5. Davis, J.A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / J.A. Davis, J.O. Leckie // J. Coll. Int. Sci. – 1978. – Vol. 67, – № 1 – P. 90–107.
6. A kinetic study of ion–pair formation on the surface of gamma.–iron oxide hydroxide in aqueous suspensions using the electric field pulse technique / M. Sasaki, M. Morlya, T. Yasunaga et al. // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87, – № 8 – P. 1449–1453.
7. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: application to iron (hydr)oxides / P. Venema, T. Hiemstra, P.G. Weidler et al. // J. Coll. Int. Sci.– 1998. – Vol. 198, – № 2 – P. 282–295.
8. Van den Hul, H.J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption method with some other methods / H.J. Van den Hul, J. Lyklema // J. Am. Chem. Soc. 1968. – Vol. 90. – P. 3010–3015.
9. Кинетика оляции и оксоляции гидроксида Zr(IV) / Н.В. Никоненко, В.Г. Верещак, А.Д. Грабчук и др. // ЖФХ. 1995. – Т. 69, – № 5. – С. 822–826.
10. Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging / R.G. Ford , P.M. Bertsch , K.J. Farley // Environ. Sci. Tecnol. – 1997. – Vol. 31. – P. 2028–2033.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Публикации в ведущих научных рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК:

1. Оценка удельной поверхности оксигидроксидов по величине адсорбции ОН–групп / С.И. Печенюк, С.И. Матвеевко, В.В. Семушин // Изв. АН Сер. хим. – 2001. – № 9 – С. 1505–1511.
2. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства свежесозданных алюмогелей. / С.И. Печенюк, В.В. Семушин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 1. – С. 60–64.

3. Семушин, В.В. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа (III) / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2008. – Т. 8, – № 1. – С. 106–112.
4. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2009. – Т. 9, – № 3. – С. 448–456.
5. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, Т.Г. Кашулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, – № 4. – С. 663–669.

Другие публикации:

6. Семушин, В.В. Превращение использованных оксигидроксидных сорбентов во времени / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Труды Международного форума науки, техники и образования. – Москва. 2002. – Т. 2 – С. 137–139.
7. Кислотно–основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, И.Ю. Архипов // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2006. – № 4. – С. 64–68.
8. Новые направления исследования гелей (2001–2005 гг.) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, В.В. Семушин и др. // Наука и развитие техносферы Заполярья: сб. науч. тр. – Апатиты. – 2005. – С. 118–121.
9. Семушин, В.В. Структурообразование в гелеобразных оксигидроксидных системах с включениями катионов цветных металлов. Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования и инновационная деятельность» / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Иваново. – 2005.

