

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
МАГНИТНЫХ НАНОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ**

В. И. Брагин¹, И. И. Бакшеева¹, А. А. Плотникова¹, Е. А. Бурдакова^{1,2}

¹*Сибирский федеральный университет,*

E-mail: irina_igorevna@mail.ru, просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

²*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, 50/24, 660036, г. Красноярск, Россия*

Обоснована перспективность использования функционализированных магнитных наночастиц для извлечения металлов из технологических растворов и кондиционирования промышленных сточных вод. Приведены результаты экспериментальных исследований по извлечению меди из растворов с использованием магнитного наносорбента на основе магнетита, функционализированного тиоктовой кислотой. Определены характеристики сорбции в зависимости от исходной концентрации растворов в сравнении с нефункционализированным наноразмерным магнетитом. Описан механизм формирования медьсодержащего осадка, включающий хемосорбцию на активных центрах тиоктовой кислоты, сорбцию на чистой поверхности магнетита и дальнейшую перекристаллизацию сорбата в собственные минеральные медьсодержащие фазы. Изучен фазовый состав меди в осадке, показана возможность ее извлечения. Предложена технология кондиционирования медьсодержащих растворов. При стадийном использовании магнитного наносорбента достигается очистка технологических растворов до норм предельно допустимых концентраций с одновременным получением концентрата для последующей гидрометаллургической переработки.

Наночастицы, магнетит, функционализация, сорбент, тиоктовая кислота

DOI: 10.15372/FTPRPI20230213

Извлечение металлов из геотехнологических растворов и кондиционирование оборотных растворов при кучном выщелачивании более сложная задача, чем аналогичные действия применительно к фабричным растворам. Осложняющие факторы — широкий диапазон изменчивости концентраций растворов; низкая концентрация целевого металла; широкий спектр примесей; опасность потери растворов в окружающую среду; необходимость периодического сброса технологических растворов при положительном водном балансе после кондиционирования.

Особо сложна работа с геотехнологическими растворами при обработке бедных руд, когда концентрация целевого металла низкая. Для повышения ее до уровня, необходимого для промышленного извлечения, приходится многократно возвращать в процесс обработки технологи-

ческие растворы. При положительном водном балансе геотехнологических установок возникает задача очистки избыточных растворов перед их сбросом на рельеф. Кондиционирование сточных вод, их очистка от ионов тяжелых металлов — важная задача [1]. Сброс неочищенных или недостаточно очищенных промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов меди, цинка, никеля, стронция и др., загрязняет окружающую среду, вредит живым организмам и представляет угрозу для человека [2]. Содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах должно находиться под строгим контролем [3].

Сорбционные методы — наиболее перспективные и эффективные методы глубокой очистки сточных вод для приведения состава воды к нормативным показателям [4, 5]. В сравнении с осадительными процессами (цементация и электролиз), сорбционные технологии обладают следующими преимуществами [6]:

- отсутствие побочных продуктов;
- селективность извлечения металлов и возможность ее регулирования за счет изменения рН, окислительно-восстановительных условий, введения комплексообразователя;
- использование компактного оборудования;
- осуществление непрерывного способа с автоматическим управлением.

Сдерживающими факторами более широкого применения ионообменных операций являются невысокая емкость сорбентов и их значительная стоимость. Остается актуальной задача разработки и создания эффективных и недорогих сорбентов.

В настоящее время скачок в развитии нанотехнологий позволяет разрабатывать различные высокоэффективные сорбенты с хорошо управляемыми свойствами [7]. Сорбенты, обладающие магнитными свойствами, широко используются в разных областях науки и технологии. Наибольшие достижения достигнуты в областях генной инженерии, фармацевтики и аналитической химии. Разработанные там подходы нашли развитие и в технологии извлечения металлов. Один из таких методов заключается в сорбции металлов на поверхности магнитных наночастиц с последующим их извлечением в магнитном поле.

Существует подход к разработке функционализированных магнитных наносорбентов, при котором магнитное ядро защищается от воздействия агрессивного раствора кремнистым покрытием, на котором закрепляются функциональные молекулы. Сложная структура наночастицы обеспечивает ее устойчивость в кислых технологических растворах и позволяет многократно использовать магнитный наносорбент после десорбции металла. Такая технология извлечения металлов получила название наногидрометаллургия [8–15]. Однако стоимость наносорбента с покрытием значительно выросла из-за многостадийности синтеза и применения дорогих реагентов.

Магнитные наночастицы — перспективный сорбент в процессах кондиционирования и очистки сточных вод. Они имеют преимущества благодаря высокой сорбционной способности, невысокой чувствительности к окислению и большой стабильности [16–18]. Извлечение металлов из растворов наночастицами магнетита наиболее дешевый способ, так как повышение селективности для извлечения металлов из поликомпонентных растворов реализуется с помощью дешевых реагентов и вспомогательных материалов [19, 20].

В цветной металлургии гидрометаллургические геотехнологические методы широко распространены при добыче меди и золота. Химия этих элементов имеет общие черты благодаря их халькофильности, что позволяет использовать в функционализированных сорбентах на эти металлы одинаковые активные группы. Хорошо изученный, недорогой и доступный реагент такого типа —

тиоктовая кислота. Она применяется при функционализации наночастиц [21–24]. Для размещения сульфгидрильных групп известно использование тиоктовой кислоты $(\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH})(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и ее восстановленной формы — дигидротиоктовой кислоты (рис. 1) [25].

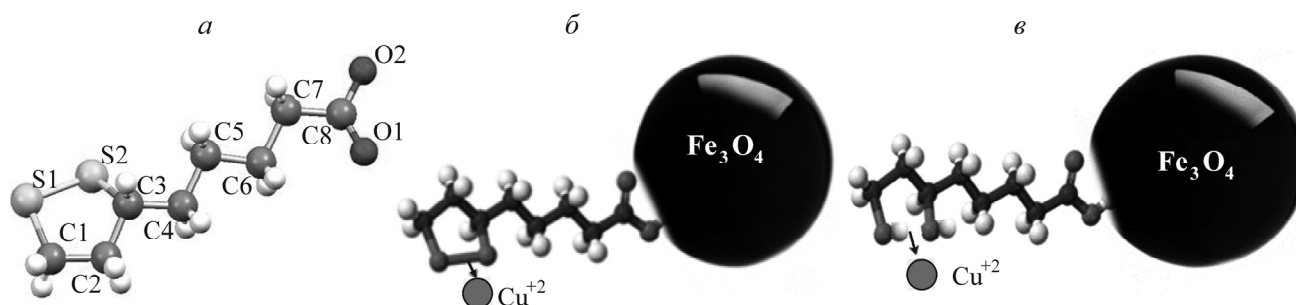


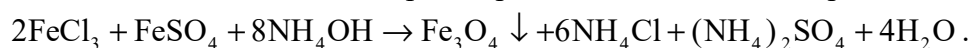
Рис. 1. Тиоктовая кислота (а), функционализация магнитного коллоида тиоктовой (б) и дигидротиоктовой (в) кислотой

При таком строении функционализированной наночастицы возможны различные механизмы сорбции. Сорбция металла будет происходить на активных группах SH дигидротиоктовой кислоты. В этом случае обеспечивается максимальная селективность сорбента по отношению к халькофильным металлам (Cu, Au, Ni, Ag) и минимальное остаточное содержание металлов в растворе. При функционализации тиоктовой кислотой закрепление тех же металлов будет выполняться за счет координации к дитиолановому кольцу. Кроме того, возможно закрепление ионов непосредственно на поверхности магнетита за счет обменных и других реакций. Такой механизм обеспечивает сорбцию различных ионов, кроме ионов металлов, в частности арсената, роданида, цианоферрата, и осуществляет очистку растворов от этих анионов. Предполагается, что сорбция на активных функциональных группах должна иметь место даже при низких концентрациях ионов в растворе. Проявление обменного механизма следует ожидать при повышении концентрации раствора.

Цель настоящей работы — получение магнитного сорбента с дальнейшим изучением сорбции цветных металлов на поверхности функционализированных магнитных наночастиц.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез магнитных наночастиц осуществлялся методом Элмора [26]. Суть метода химического осаждения наночастиц магнетита заключается в быстрой нейтрализации при постоянном перемешивании солей двух- и трехвалентного железа избытком водного раствора аммиака. Исходный раствор готовился растворением 5.6 г $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и 10.8 г $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 300 мл дистиллированной воды при нагревании до 80 °С. К полученному раствору при непрерывном перемешивании добавлялось 200 мл 25 % раствора NH_4OH . Химическая реакция имеет вид



Раствор солей необходимо вливать в раствор щелочи или же проводить быструю нейтрализацию солей избытком щелочи, так как при медленном сливании разбавленных растворов образуются крупные частицы. Предотвратить образование гидроксида железа и другие нежелательные побочные процессы можно, используя хлорид и сульфат железа, а вместо едкого натра — водный раствор аммиака. Ионы Cl^- и растворимые соли удалялись путем многократной промывки осадка дистиллированной водой до нейтрального pH и начала пептизации коллоида. Жидкая

фаза удалялась декантацией с использованием постоянного магнита для контроля магнитного осадка. Функционализация магнитных наночастиц осуществлялась в процессе синтеза по специально разработанному режиму добавлением аммиачного раствора тиоктовой кислоты [27].

Синтезированные наночастицы магнетита идентифицировались методом рентгенофазового анализа. Крупность полученных наночастиц определялась методом лазерной дифрактометрии с помощью анализатора FRITSCH ANALYSETTE 22 Micro Тес. Сорбционные свойства полученных сорбентов изучались на модельных растворах сульфата меди в пробах объемом 1 л с концентрацией 1–300 мг/л. Сорбция рассчитывалась по остаточной концентрации меди в растворе после обработки его суспензией сорбента, масса которого поддерживалась постоянной и равной 1 г. Элементный состав наночастиц определялся рентгеноспектральным микроанализом. Исследования выполнены в R&D центре “Норникеля” СФУ на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 SBH с интегрированной системой энергодисперсионного микроанализа Oxford X-Act. Фазовый состав меди в нагруженном сорбенте определялся методом последовательного растворения, остаточная концентрация меди в растворе — атомно-абсорбционным и масс-спектрометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный магнетит не содержит примесей. Размер синтезированных наночастиц по данным лазерной дифрактометрии находится в диапазоне 10–18 нм. При извлечении постоянным магнитом коллоид флокулирует, но легко диспергируется, образуя устойчивый раствор при незначительном увеличении pH. При этом функционализированный коллоид дает более устойчивый раствор. Электронной микроскопией подтвержден элементный состав наночастиц.

На рис. 2 показано влияние исходной концентрации меди на технологические показатели извлечения меди в нагруженный сорбент (извлечение и массовая доля металла).

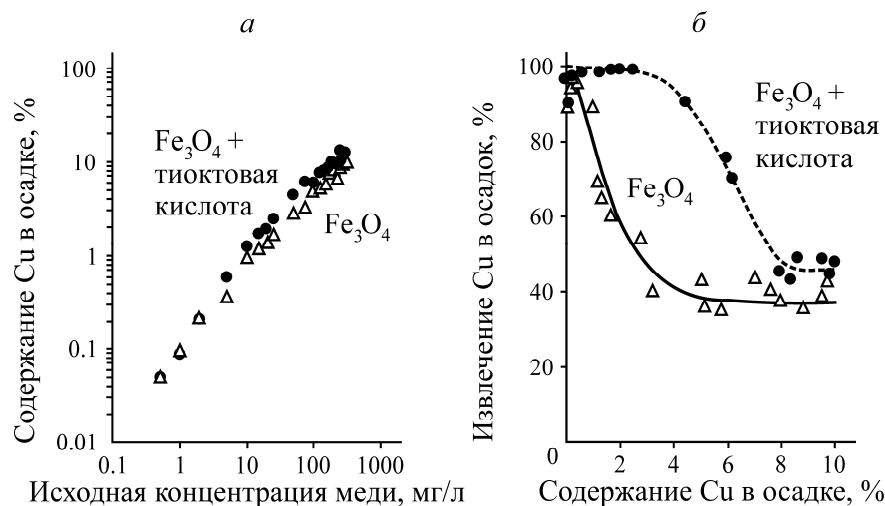


Рис. 2. Влияние исходной концентрации меди в растворе на содержание меди в осадке (а) и извлечение меди в осадке (б) для нефункционализированного (Fe_3O_4) и функционализированного (Fe_3O_4 + тиоктовая кислота) сорбентов

Диаграммы свидетельствуют о существенном влиянии на сорбционные свойства функционализации наносорбента тиоктовой кислотой. В этом случае практически полное извлечение меди в осадок сохраняется до концентрации меди в нем более 2 %, что соответствует концентрации меди в исходном растворе более 10 мг/л. Извлечение меди на нефункционализирован-

ный магнетит резко падает при содержании меди в осадке выше 0.2 %, что соответствует концентрации меди в исходном растворе 2 мг/л. При содержании меди в осадке > 4 % для нефункционализированного и > 8 % для функционализированного магнетита извлечение меди в осадок стабилизируется на уровне 40–50, что указывает на действие в этой области дополнительного механизма удержания металла в осадке.

Зависимость сорбции меди от остаточной концентрации меди в растворе (изотерма сорбции на рис. 3а) указывает на изменение механизма извлечения меди в осадок при концентрациях меди в исходном растворе более 20–30 мг/л. В этой области изотермы сорбции функционализированного и нефункционализированного магнетита подобны, кривые идут параллельно. Таким образом, функционализированный магнит при высоких концентрациях меди характеризуется более высокой удельной сорбцией, чем нефункционализированный, эта разница постоянна и равна 24.4 мг/г. Предполагаем, что она обеспечивается сорбцией меди на функциональных группах тиоктовой кислоты. Изотермы сорбции меди на исследованных сорбентах в области исходных концентраций меди ниже 10 мг/л уточнялись в отдельном эксперименте с более чувствительным и точным масс-спектрометрическим определением остаточной концентрации металла в растворе. Изменение остаточной концентрации меди представлено на рис. 3б.

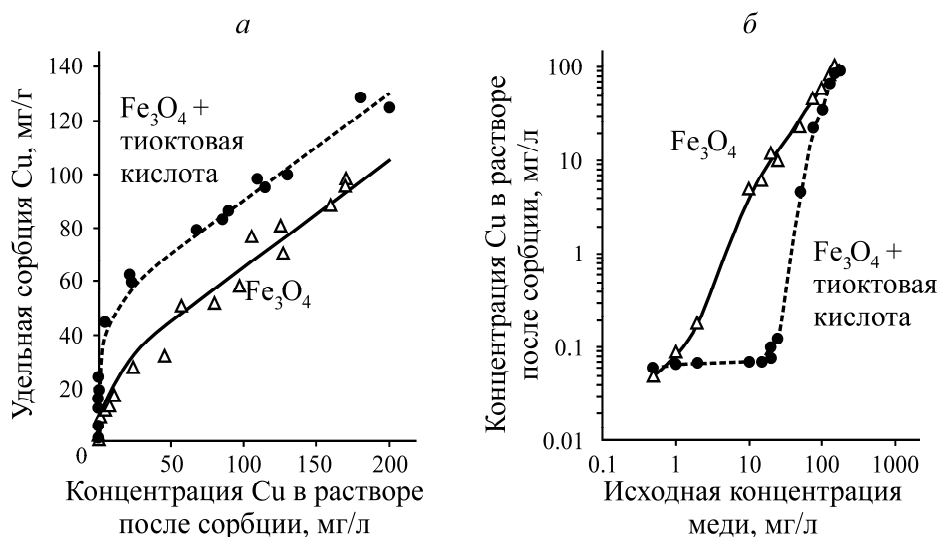


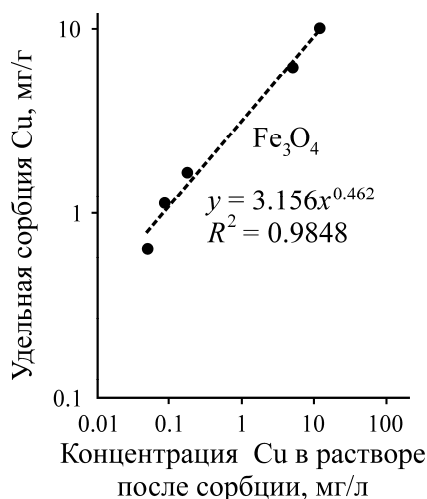
Рис. 3. Изотермы сорбции меди (а) и влияние исходной концентрации меди на остаточную концентрацию (б) на нефункционализированном (Fe_3O_4) и функционализированном (Fe_3O_4 + тиоктовая кислота) сорбентах

Приведенные диаграммы показывают соответствие экспериментальных данных теоретическим моделям сорбции. Сорбция на нефункционализированном наносорбенте удовлетворительно описывается изотермой Фрейндлиха. Модель представлена следующим уравнением (изотерма Фрейндлиха):

$$\ln \Gamma = \ln k + \frac{1}{n} \ln C,$$

где C — равновесная концентрация, моль/л; k — константа Фрейндлиха; $1/n$ — степень отклонения изотермы от линейной.

Согласно полученным данным (рис. 4), определены константы модели сорбции: $k = 3.15$; $n = 2.16$. Соответствие модели изотермы сорбции типу сорбента согласуется с гипотезой о механизме сорбции на чистом наномagnetите. Модель Фрейндлиха отвечает условиям сорбции ионов на чистой поверхности магнетита, с разнообразием мест сорбции, образованием многослойного покрытия в обратимых условиях.

Рис. 4. Изотермы сорбции меди на нефункционализированном (Fe_3O_4) сорбенте

Сорбция на функционализированном наносорбенте не поддается адекватному описанию ни изотермой Ленгмюра, как следовало ожидать исходя из предполагаемого механизма сорбции на активных функциональных группах тиоктовой кислоты, ни изотермой Фрейндлиха. На рис. 3б показано, что остаточная концентрация меди в исследованном диапазоне исходных концентраций практически постоянна. Это объясняется только совместным с сорбцией действием дополнительного химического механизма, производящего перемещение сорбированной на активных функциональных группах меди в другую связанную форму и тем самым обеспечивающего сохранение резерва свободной сорбционной емкости.

Степень очистки раствора от меди при использовании функционализированного тиоктовой кислотой магнетита соответствует требованиям, предъявляемым нормами ГН 2.1.5.1315-03 “Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования”. При концентрации меди в исходном растворе до 20 мг/л остаточная концентрация не превышает 0.07 мг/л, что соответствует указанному нормативу (< 0.1 мг/л). Для нефункционализированного наносорбента требуемая степень очистки возможна при исходной концентрации меди не выше 1 мг/л.

Содержание меди в получаемом осадке зависит от исходной концентрации в растворе и достигает 12 % при концентрации 200 – 300 мг/л (рис. 2б). Следовательно, при обработке сорбентами геотехнологических растворов, соответствующих обычным требованиям эксплуатации установок кучного выщелачивания (> 100 мг/л), возможен осадок с содержанием меди 5 – 12 %, который может перерабатываться гидрометаллургически с получением богатых растворов для электролиза.

Ниже методом последовательного растворения установлен фазовый состав меди в нагруженных функционализированных сорбентах (концентрация исходного раствора 75 мг/л):

Фазовая форма, с которой связан металл	Доля меди, %
Обменные формы (водорастворимые и ионообменные)	0.2
Карбонаты и сульфаты (15 % уксусная кислота)	87.4
Органические формы	5.9
Аморфные оксиды железа и марганца	3.2
Кристаллические оксиды железа и марганца	1.6
Сульфиды, сульфосоли, металлы и металлоиды	1.7

Большая часть меди в обоих сорбентах находится в форме, позволяющей извлечь ее в разбавленный раствор кислоты. Однако некоторая часть металла находится в более прочных формах, связанная с оксидом железа, и, вероятно, в сульфидах. При извлечении меди на сорбент из богатых растворов доля кислоторастворимой меди увеличивается (рис. 5).

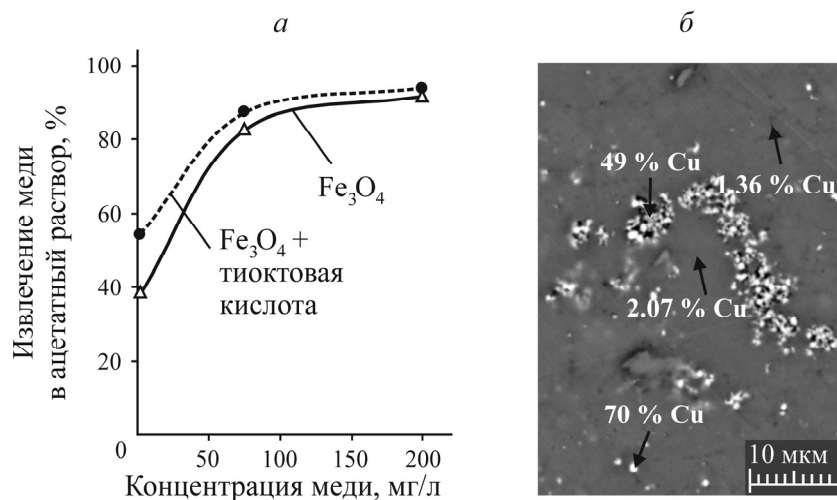


Рис. 5. Зависимость выхода кислоторастворимой формы меди (15 % уксусная кислота) от концентрации меди в исходном растворе для функционализированного и нефункционализированного нагруженных сорбентов (а); электронная микрофотография нагруженного сорбента с результатами микроанализа (б)

Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что в нагруженном сорбенте присутствуют, кроме наночастиц магнетита, образования новой минеральной фазы крупностью < 1 мкм (рис. 5б). Микрозондовый анализ определяет их состав как оксиды или гидроксиды меди либо смешанные оксиды-гидроксиды меди и железа. Содержание серы в новообразованных зернах находится на уровне 0.1–0.2 %, содержание меди варьирует в диапазоне 20–72 %. Фоновое содержание меди в массе наносорбента, отдельные зерна в котором при данном разрешении микроскопа не различаются, находится в диапазоне 0.2–2.5 %. Рентгенофазовым анализом новообразованные минеральные фазы не устанавливаются, возможно из-за незаконченной перекристаллизации и высокого уровня аморфизации.

Полученные данные позволяют обосновать механизм формирования осадка при сорбции меди на сорбенты с разной концентрацией исходного раствора. В функционализированном сорбенте сорбция происходит на активных группах тиоктовой кислоты, на свободной поверхности магнетита вне зависимости от его функционализации. При низких концентрациях меди в растворе сорбция на активных группах определяющая, что обеспечивает низкую остаточную концентрацию меди в случае функционализированного сорбента. По мере заполнения адсорбционного слоя наблюдается перераспределение меди в новообразованную минеральную фазу, что обеспечивает поддержание постоянной сорбционной способности функционализированного наносорбента, вплоть до концентрации меди в исходном растворе до 10 мг/л. При повышении концентрации меди в растворе отмечается постепенное заполнение активных функциональных групп и остаточная концентрация меди повышается. При высоком содержании меди в исходном растворе функциональный слой заполнен полностью, сорбция происходит на чистой поверхности магнетита с параллельной перекристаллизацией в собственные минеральные фазы (рис. 3а). Преобладающие фазы — смешанные оксиды-гидроксиды железа (рис. 5а). Ча-

стично происходит преобразование в более упорные оксидные и сульфидные фазы. В итоге основная часть меди высоконагруженного сорбента представлена формой перекристаллизованных оксидов-гидроксидов меди-железа, медь из которых может извлекаться обработкой разбавленными кислотами.

В случае нефункционализированного сорбента работают те же механизмы, за исключением связанных с функциональным слоем. На чистой поверхности магнетита происходит сорбция, описываемая изотермой Фрейндлиха. Остаточная концентрация меди в растворе плавно увеличивается, параллельно медь из адсорбционного слоя перераспределяется в собственные минеральные фазы.

С учетом полученных результатов можно рекомендовать метод кондиционирования геотехнологических медьсодержащих растворов с использованием насорбента на основе осажденного магнетита, функционализированного тиоктовой кислотой. Извлечение меди предлагается выполнять в две стадии в режиме противотока нагруженного сорбента. Свежим сорбентом обрабатываются бедные растворы и растворы, предназначенные для сброса. Извлечение сорбента проводится на магнитных фильтрах или барабанных магнитных сепараторах. Извлеченный нагруженный сорбент передается на вторую стадию для обработки богатых растворов. После магнитного извлечения нагруженного сорбента второй стадии он отправляется на переработку, т. е. извлечение меди обратным кислым электролитом с последующим электролизом.

ВЫВОДЫ

Изучена сорбция меди из растворов с концентрацией 1 – 300 мг/л на наноразмерных сорбентах на основе магнетита, чистого и функционализированного тиоктовой кислотой. Установлены зависимости, характеризующие влияние концентрации исходного медьсодержащего раствора на показатели сорбции обоими сорбентами. Показаны преимущества функционализированного сорбента. Доказана возможность очистки растворов от меди до норм предельно допустимых концентраций в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Получаемые медьсодержащие осадки могут использоваться для последующего извлечения меди.

Обоснован механизм извлечения меди сорбентами. Параллельно с сорбцией на функциональных группах тиоктовой кислоты происходит перераспределение меди в собственные минеральные фазы. Действие дополнительного механизма благотворно сказывается на характеристиках сорбента, позволяя поддерживать низкую остаточную концентрацию металла в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В. Ф., Герасимов Г. Н., Иким М. И., Спиридонова Е. Ю., Трахтенберг Л. И. Сорбция ионов металлов из водных растворов краун-эфирами // Хим. физика. — 2020. — Т. 39. — № 5. — С. 59 – 65.
2. Zinicovscaia I., Yushin N., Abdusamadzoda D., Grozdov D., and Shvetsova M. Efficient removal of metals from synthetic and real galvanic zinc-containing effluents by brewer's yeast *saccharomyces cerevisiae*, Materials, 2020, Vol. 13. — P. 1 – 17.
3. Kononova O. N., Fyodorova N. V., Kachin S. V., and Kholmogorov A. G. Sorption of copper (II) from aqueous solutions on complexing ion exchangers and determination of copper by diffuse reflectance spectroscopy, J. Siberian Federal University. Chemistry, 2009, No. 3. — P. 195 – 209.

4. Кайралапова Г. Ж., Иминова Р. С., Баймырза П. Метод удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Водоочистка. — 2021. — № 10. — С. 123–127.
5. Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И. Удаление стронция из водных сред с использованием природного и модифицированного сорбента // ФТПРПИ. — 2009. — № 3. — С. 104–109.
6. Набойченко С. С., Агеев Н. Г., Карелов С. В., Мамяченков С. В., Сергеев В. А. Процессы и аппараты цветной металлургии. — Екатеринбург: УФУ, 2013. — 564 с.
7. Liosis C., Papadopoulou A., Karvelas E., Karakasidis T. E., and Sarris I. E. Heavy metal adsorption using magnetic nanoparticles for water purification: A critical review, *Materials*, 2021, Vol. 14. — P. 1–45.
8. Shen W.-Z., Cetinel S., Sharma K., Borujeny E. R., and Montemagno C. Peptide-functionalized iron oxide magnetic nanoparticle for gold mining, *J. Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 2017, Vol. 19, No. 2. — P. 1–12.
9. Condomitti U., Zuin A., Silveira A. T., Araki K., and Toma H. E. Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles, *Hydrometallurgy*, 2012, Vol. 125–126. — P. 148–151.
10. Toma H. E. Magnetic nanohydrometallurgy: A nanotechnological approach to elemental sustainability, *Green Chemistry*, 2015, Vol. 17. — P. 2027–2041.
11. Almeida S. da N. and Toma H. E. Neodymium (III) and lanthanum (III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 161. — P. 22–28.
12. Melo F. M., Silveira A. T., Quartarolli L. F., Kaid F. F., Cornejo D. R., and Toma H. E. Magnetic behavior of superparamagnetic nanoparticles containing chelated transition metal ions, *J. Magnetism Magnetic Materials*, 2019, Vol. 487. — P. 1–7.
13. Almeida S. da N. and Toma H. E. Lanthanide ion processing from monazite based on magnetic nanohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 2019, Vol. 189. — P. 1–6.
14. Quartarolli L. F., Brandão B. B. N. S., Silveira-Júnior A. T., Nakamura M., and Toma H. E. Improving the lithium recovery using leached beta-spodumene residues processed by magnetic nanohydrometallurgy, *Miner. Eng.*, 2022, Vol. 186. — P. 1–8.
15. Mattioni J. V., Franciscato D. S., Melo F. M., Sihn L. M., Brandão B. B. N. S., Condomitti U., Nakamura M., and Toma H. E. Nanohydrometallurgical extraction of gold based on ranelate-induced nanoparticles formation, *Hydrometallurgy*, 2022, Vol. 213. — P. 25.
16. Чан Туан Хоанг, Юрмазова Т. А., Вайтулевич Е. А. Магнетит с модифицированной поверхностью для водоочистки // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. — 2019. — Т. 330. — № 8. — С. 163–172.
17. Liosis C., Karvelas E. G., Karakasidis T., and Sarris I. E. Numerical study of magnetic particles mixing in waste water under an external magnetic field, *J. Water Supply Res. Technol.*, 2020, Vol. 69. — P. 266–275.
18. Karvelas E., Liosis C., Karakasidis T., and Sarris I. Micromixing nanoparticles and contaminated water under different velocities for optimum heavy metal ions adsorption, *Env. Sci. Proc.*, 2020, Vol. 2. — P. 65.
19. Романенко А. В., Маслова Н. В., Четверикова Ю. С. Использование функционализированных магнитных наночастиц для извлечения цветных и благородных металлов из растворов // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения–2017). — Красноярск: СФУ, 2017. — С. 247–249.
20. Ильина Е. Д., Осипова Е. А. Магнитные наночастицы на основе магнетита как перспективные сорбенты (обзор) // Проблемы экологии южного Урала: сб. материалов X Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, посвященной 25-летию кафедры биологии и почвоведения. — Оренбург: ОГУ, 2021. — С. 120–123.

21. **Trieu Q. An, Pellet-Rostaing S., Arrachart G., Traore Y., Kimbel S., and Daniele S.** Interfacial study of surface-modified ZrO_2 nanoparticles with thioctic acid for the selective recovery of palladium and gold from electronic industrial wastewater, *Separation Purification Technol.*, 2020, Vol. 237. — 116353.
22. **Zheng Fang, Lu Liu, Linlin Xu, Xiaoguang Yin, and Xinhua Zhong.** Synthesis of highly stable dihydrolipoic acid capped water-soluble CdTe nanocrystals, *Nanotechnology*, 2008, Vol. 19. — P. 1–7.
23. **Romanenko A. V., Bragin V. I., Baksheyeva I. I., Rostovtsev V. I., and Zhizhayev A. M.** Extraction colloidal gold from solutions, *J. Siberian Federal University. Chemistry*, 2016, No. 4. — P. 504–514.
24. **Xuri Zuo, Yu Cheng, Lin Xu, Renpeng Chen, Fang Liu, Hong Zhang, and Liqiang Mai.** A novel thioctic acid-functionalized hybrid network for solid-state batteries, *Energy Storage Materials*, 2022, Vol. 46. — P. 570–576.
25. **Razak N. F. A., Shamsuddin M., and Lee S. L.** Adsorption kinetics and thermodynamics studies of gold (III) ions using thioctic acid functionalized silica coated magnetite nanoparticles, *Chemic. Eng. Res. Design*, 2018, Vol. 130. — P. 18–28.
26. **Racuciu M., Creang D. E., and Airinei A.** Citric acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications, *The European Physica J., E, Soft Matter*, 2006, Vol. 21. — P. 117–121.
27. **Karaoglu E., Baykal A., Erdemi H., Alpsoy L., and Sozeri H.** Synthesis and characterization of DL-thioctic acid (DLTA) — Fe_3O_4 nanocomposite, *J. Alloys Compounds*, 2011, Vol. 509, Issue 37. — P. 9218–9225.

Поступила в редакцию 26/I 2023

После доработки 26/II 2023

Принята к публикации 16/III 2023