

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРАЗИДНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© Т. Д. Батуева, С. А. Заболотных, Л. Г. Чеканова

Институт технической химии УрО РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ИТХ УрО РАН),
614013, г. Пермь, ул. Королева, д. 3
E-mail: tdbatueva@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2022 г.
После доработки 19 августа 2022 г.
Принята к публикации 6 сентября 2022 г.

Изучены физико-химические свойства кремнеземов, полученных из отвалных шлаков медно-никелевого производства и модифицированных гидразидными функциональными группами. Данными ИК-спектроскопии подтверждено наличие на поверхности исходных кремнеземов функциональных групп модификаторов. Сделано предположение о закреплении модификаторов на кремнеземной основе с образованием водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы гидразида и диметилгидразида и атомами водорода силанольных групп. По результатам термического анализа установлено, что полученные сорбенты устойчивы до 220–250°C; деструкция исходных гидразидов и диметилгидразидов начинается при меньшей температуре. Определены степени набухания исходных и модифицированных сорбентов, значения условных констант ионизации функциональных групп и изоэлектрической точки. Выбраны образцы для дальнейшего исследования сорбции цветных и редких металлов.

Ключевые слова: модифицированный кремнезем; гидразиды; структурные показатели; термические свойства

DOI: 10.31857/S0044461822070106; EDN: DNAUUU

Для решения задач, связанных с очисткой сточных вод промышленных предприятий, практический интерес представляет сорбционный метод [1, 2]. В связи с этим становится актуальным поиск и разработка способов получения доступных и недорогих сорбентов, обладающих способностью группового извлечения ионов металлов из растворов сложного состава. Известно, что среди большого количества сорбентов, предлагаемых для выделения элементов, наилучшими сорбционными характеристиками обладают поверхностно-модифицированные сорбенты [3–5]. Известны модифицированные кремнеземы, которые

удачно сочетают в своем составе положительные свойства матрицы (высокая удельная поверхность, большой объем мезопор) и функциональных групп, эффективных для выделения редких и цветных металлов [6, 7].

Цель работы — изучение физико-химических свойств кремнеземов, полученных из шлаков медно-никелевого и никелевого производства, модифицированных гидразидами и диметилгидразидами *трет*-карбоновых кислот Versatic, для установления возможности их дальнейшего применения в качестве сорбентов ионов цветных металлов.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы: этанол (96%, ООО «Константа — Фарм М»), HCl (х.ч., 35%, АО «Башкирская содовая компания»), KOH (ч.д.а., 85%, ЗАО «Химреактивснаб»), KCl (х.ч., 99.8%, ПАО «Уралкалий»), NH₃ (водный) (ч.д.а., 25%, ООО «Сигма Тек»).

Для модификации использовали порошки аморфного диоксида кремния SiO₂, полученные в лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН из шлаков медно-никелевого и никелевого производства и различающиеся структурными характеристиками (табл. 1) [8–10]. Функционализацию

кремнезёмов проводили методом пропитки при мольных соотношениях кремнезёмная основа:модификатор = 1:0.1 и 1:0.01. В качестве модификаторов использовали гидразиды RC(O)NHNH₂ и диметилгидразиды RC(O)NHN(CH₃)₂ *трет*-карбоновых кислот Versatic (смесь α-разветвленных третичных карбоновых кислот общей формулы CH₃R₁R₂CC(O)OH, где R₁ и R₂ — алкильные радикалы с суммой атомов углерода 10, 1519 или 1019), полученные в лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН. Навеску кремнезёма помещали в круглодонную колбу, добавляли рассчитанное количество N',N'-диметилгидразида (или гидразида), 100 г этилового спирта (96%) и кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч (или выдерживали при комнатной температуре), затем образец отфильтровывали,

Таблица 1
Структурные характеристики сорбентов

| Тип SiO ₂ | Модификатор | Соотношение SiO ₂ :модификатор, моль:моль | Удельная поверхность S _{уд} , м ² ·г ⁻¹ | Объем пор V _{пор} , см ³ ·г ⁻¹ | Диаметр пор d _{пор} , нм |
|----------------------|----------------------|--|--|---|-----------------------------------|
| I | Без модификатора | | 536 | 0.333 | 3.2 |
| | Диметилгидразид1019 | 1:0.1 | 1.26 | 0.001 | 5.2 |
| | Диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 1.66 | 0.003 | 6.7 |
| | Диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 2.28 | 0.004 | 6.3 |
| II | Без модификатора | — | 474 | 0.308 | 3.2 |
| | Гидразид1519 | 1:0.1 | 0.002 | 0.001 | — |
| | Гидразид1019* | 1:0.01 | 377 | 0.268 | 3.5 |
| | Диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 2.82 | 0.003 | 5.6 |
| | Диметилгидразид1519* | 1:0.01 | 266 | 0.179 | 3.2 |
| III | Без модификатора | | 646 | 0.610 | 3.6 |
| | Диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 0.035 | 0.009 | — |
| | Гидразид1019 | 1:0.1 | 7.77 | 0.008 | 4.2 |
| IV | Без модификатора | — | 172 | 0.624 | 10.0 |
| | Диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 1.40 | 0.002 | 5.5 |
| | Гидразид1019 | 1:0.1 | 2.85 | 0.004 | 5.0 |
| | Гидразид1019* | 1:0.01 | 144 | 0.585 | 10.4 |
| | Гидразид1019 | 1:0.01 | 147 | 0.586 | 10.2 |
| V | Без модификатора | | 84.6 | 0.479 | 16.3 |
| | Диметилгидразид1019 | 1:0.1 | 2.69 | 0.003 | 4.4 |
| | Диметилгидразид1019 | 1:0.01 | 71.6 | 0.443 | 17.4 |
| | Диметилгидразид1019* | 1:0.01 | 60.8 | 0.345 | 15.3 |
| | Гидразид1019 | 1:0.1 | 0.062 | 0.0002 | — |

Примечание. 1019 и 1519 — суммы атомов углерода в алкильных радикалах α-разветвленных третичных карбоновых кислот.

* Модифицирование сорбентов проведено без кипячения.

сушили при температуре 70°C до полного удаления растворителя. В результате модификации кремнезема гидразидами и диметилгидразидами *трет*-карбонных кислот Versatic синтезированы 17 сорбентов, представляющих собой порошки светло-коричневого и коричневого цвета, различающиеся структурными характеристиками (табл. 1).

Текстурные свойства сорбентов определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 90°C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) и общий объем пор ($V_{пор}$) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера, распределение пор по размерам — по изотермам десорбции, используя метод Барретта–Джойнера–Халенды, в интервале размеров пор 1.7–300 нм.

ИК-спектры материалов регистрировали на спектрометре Vertex 80V (Bruker) в области 4000–150 см⁻¹ при комнатной температуре, число сканирований 100, разрешающая способность 2 см⁻¹ [11].

Термические свойства кремнезёмов, модифицированных функциональными группами, изучали методом синхронного термического анализа на приборе TGA/DSC 1LF (Mettler Toledo) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–1000°C.

Степень набухания сорбентов определяли следующим образом: образец исследуемого вещества ($m \approx 0.1$ г) взвешивали на аналитических весах (ATL-220d4-I, Acculab) прибавляли 5 мл дистиллированной воды (электрический одноступенчатый аквадистиллятор ДЭ-4, ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов») или 0.1 М раствора HCl или NH₄OH. Выдерживали заданное время (10, 20, 50, 120 мин), фильтровали и высушивали на воздухе до постоянной массы. Набухший сорбент взвешивали, степень набухания α_m рассчитывали по формуле

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 — масса исходного сорбента, m — масса сорбента после выдерживания в воде или растворе.

Изоэлектрическую точку ($pH_{изт}$) сорбента определяли потенциометрическим методом. В мерные колбы емкостью 25 мл вносили 2.5 мл М раствора KCl (для поддержания постоянной ионной силы), рассчитанные количества 0.1 М и 0.01 М растворов HCl и KOH для создания pH 2–11. Измеряли начальное значение pH ($pH_{ин}$) растворов (pH-метр АНИОН 4100, НПФ «Инфраспек-Аналит» с комбинирован-

ным электродом ЭСК10603/7), вносили 0.1 г сорбента и выдерживали в течение 2 ч. Сорбент отделяли фильтрованием и измеряли pH фильтрата ($pH_{фи}$). Изоэлектрическую точку определяли как точку пересечения с осью абсцисс зависимости изменения кислотности среды от его начального значения [12].

Константы ионизации pK_a функциональных групп сорбентов определяли потенциометрическим методом. В мерные колбы емкостью 100 мл вносили 0.1 г сорбента, рассчитанные количества 0.01 М растворов HCl (от 0 до точки нейтрализации), 10 мл 1 М раствора KCl, доводили до метки водой и выдерживали в течение 2 ч. Сорбент отделяли от раствора с помощью фильтра «синяя лента» (ООО «МЕЛИОР XXI») и измеряли pH фильтрата. Для расчета величин констант ионизации использовали модифицированное уравнение Гендерсона–Гассельбаха для полиэлектролитов [13]:

$$pK_a = pH - n \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Размеры пор кремнезёмной основы и сорбентов (3–17 нм) позволяют отнести их к мезопористым материалам (табл. 1). Исходные кремнезёмы имеют большую удельную поверхность, чем модифицированные. Это связано с тем, что модификаторы, попадая в мезопоры кремнезёма, вызывают их закупорку. В случае проведения модификации в условиях соотношения компонентов SiO₂:модификатор = 1:0.1 площадь поверхности и объем пор значительно сокращаются независимо от природы модификатора. При уменьшении количества модификатора в 10 раз удельная поверхность и размер пор соизмеримы с исходными. Проведение синтеза сорбентов при повышенной температуре не оказывает на их свойства существенного влияния.

Изотермы низкотемпературной сорбции азота на кремнезёмах I–III относятся к I типу согласно классификации IUPAC; изотермы адсорбции кремнезёмов IV–V — к IV типу и характеризуются наличием капиллярно-конденсационного гистерезиса и увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении (рис. 1). При низких относительных давлениях возрастание адсорбции азота происходит за счет его сорбции на поверхности кремнезёма. Вследствие капиллярной конденсации азота в мезопорах наблюдается его резкое поглощение. Модифицирование поверхности приводит к исчезновению гистерезисной петли кремнезёмов I–V, что согласуется с изменением размеров пор. При введении незначительных коли-

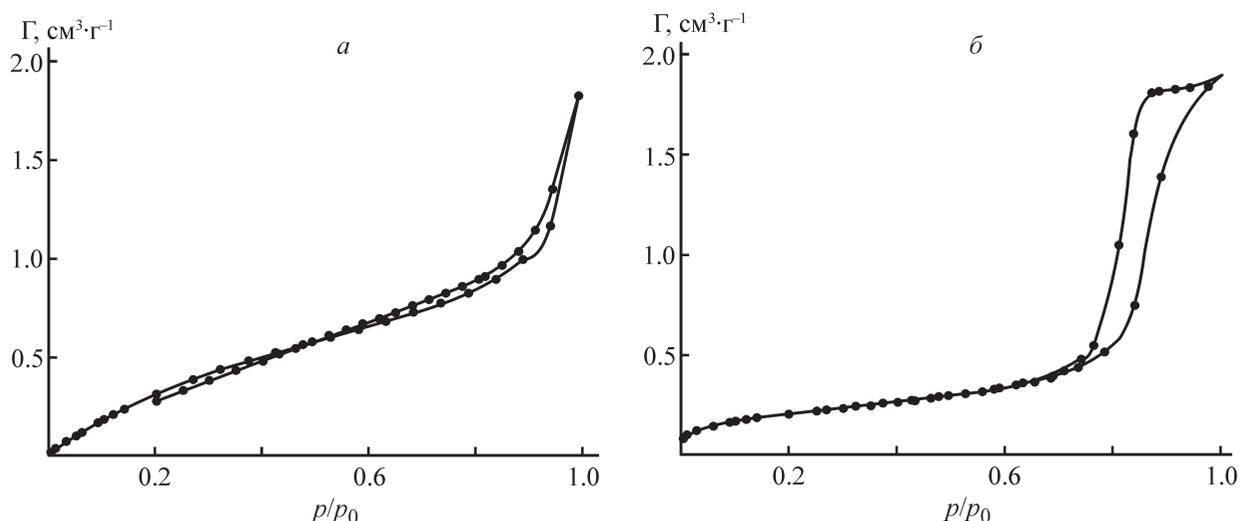


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на немодифицированных кремнеземах: *a* — SiO₂ тип I ($S_{уд} = 536 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0.333 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{пор} = 3.2 \text{ нм}$), *б* — SiO₂ тип IV ($S_{уд} = 646 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0.624 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{пор} = 10.0 \text{ нм}$).

честв модификатора (SiO₂:модификатор = 1:0.01) вид изотерм практически не изменяется.

При сопоставлении ИК-спектров исходных и модифицированных кремнезёмов (табл. 2, пример для SiO₂ тип II) можно отметить ряд различий, которые свидетельствуют об изменении химического состава кремнезёмной основы. Исходные кремнезёмы характеризуются полосами поглощения в области 1170–

800 см⁻¹, соответствующими валентным асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si—O—Si и валентным симметричным колебаниям Si—O—Si. Широкая полоса с максимумом 3480–3450 см⁻¹, а также полосы 2360–2330, 1640–1600 см⁻¹ связаны с O—H колебаниями силанольных групп. В модифицированных образцах появляются полосы валентных колебаний связей C=O и C—N, характерные для

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения образцов исходных диоксида кремния типа II ($S_{уд} = 474 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{пор} = 0.308 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{пор} = 3.2 \text{ нм}$), гидразида 1019, диметилгидразида 1519 и модифицированного кремнезёма

| Образец | ν , см ⁻¹ , структурного фрагмента | | | | | |
|--|---|------|------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | ОН, H ₂ O, NH* | C=O | C—N | $\nu_{ас}$ Si—O—Si | $\nu_{ас}$ O—Si—O | $\nu_{с}$ Si—O—Si |
| SiO ₂ | 3000–3700; 2360–2340 1600–1640 [9, 10] | — | — | 1376–1090 | 969 | 796 |
| Диметилгидразид 1519 | 3252* | 1658 | 1523 | — | — | — |
| Гидразид 1019 | 3295, 3198* | 1699 | 1521 | — | — | — |
| SiO ₂ тип II + диметилгидразид 1519 | 3000–3750; 1627–1635 | 1646 | 1536 | 1162–1080 | 957 | 794 |
| SiO ₂ тип II + гидразид 1019 | 3000–3750; 1627–1635 | 1633 | 1497 | 1162–1080 | 935 | 792 |

Примечание. 1019 и 1519 – суммы атомов углерода в алкильных радикалах α -разветвленных третичных карбоновых кислот; «—» — отсутствует.

* Полоса поглощения группы NH в гидразиде и диметилгидразиде.

исходных гидразида и диметилгидразида, причем полосы $C=O$ смещены в длинноволновую область. Значительное смещение этих полос поглощения (на $100-60\text{ см}^{-1}$) наблюдается для образцов, модифицированных гидразидными группами. Данный факт свидетельствует о взаимодействии кремнеземной матрицы с модификаторами с образованием водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы гидразида и диметилгидразида и атомами водорода силанольных групп.

Потери массы образцов при нагревании в интервале температур $50-150^\circ\text{C}$ сопровождаются эндотермическим эффектом и обусловлены испарением остаточной влаги и десорбцией молекул воды (рис. 2). При нагревании выше $470-550^\circ\text{C}$ происходит разрушение поверхностных силанольных групп исходных кремнезёмов, что сопровождается уменьшением массы образца от 7 до 20%. При температуре $220-250^\circ\text{C}$ в сорбентах, содержащих функциональные группы, начинается экзотермическое разложение органических модификаторов, проходящее в три стадии. Можно заметить, что деструкция исходных гидразида и диметилгидразида происходит при меньшей температуре. Вероятно, это связано с необходимостью дополнительной энергии для разрушения связей между основой и модификатором. Общие потери массы сорбентов, содержащих гидразид, составили 35–47%, диметилгидразид — 35–55% (табл. 3).

Так как синтезированные образцы предполагается использовать для извлечения ионов металлов из водных растворов, определена их устойчивость к набуханию в воде и в 0.1 М водных растворах HCl или

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Среди исходных кремнезёмов наибольшей способностью к набуханию в воде характеризуется SiO_2 тип II ($\alpha_m = 16\%$ за 20 мин), который, по данным термического анализа, характеризуется самой большой потерей массы, связанной с деструкцией силанольных групп, что говорит о большем их количестве на поверхности образца по сравнению с другими кремнезёмами. Масса остальных сорбентов увеличивается медленнее: $\alpha_m < 10\%$ в течение 1.5–2 ч. Модифицированные образцы на основе кремнезёмов типа I–III значительно набухают в воде ($\alpha_m > 20\%$), сорбенты на основе кремнезёмов типа IV и V отличаются незначительным снижением массы (рис. 3, кривые 1). В растворах 0.1 М HCl увеличение массы сорбентов (α_m до 15%), связанное с поглощением молекул H_2O и HCl, происходит в течение 1–2 ч. Повышение степени набухания в кислых растворах по сравнению с водой обусловлено протонированием аминогрупп с образованием солевых форм модификаторов, которые характеризуются лучшей растворимостью и частично переходят в раствор при дальнейшем выдерживании. В растворах 0.1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ масса модифицированных сорбентов значительно снижается даже при непродолжительном контакте, что вызвано смыванием модификаторов с поверхности кремнезёмов (рис. 3, кривые 3).

Образцы на основе диоксидов кремния типа IV и V — модифицированные SiO_2 тип IV + гидразид1019, SiO_2 тип IV + диметилгидразид1519, SiO_2 тип V + диметилгидразид1019 (соотношение SiO_2 :диметилгидразид = 1:0.1 и 1:0.01) наиболее устойчивы к набуханию. В связи с этим они выбра-

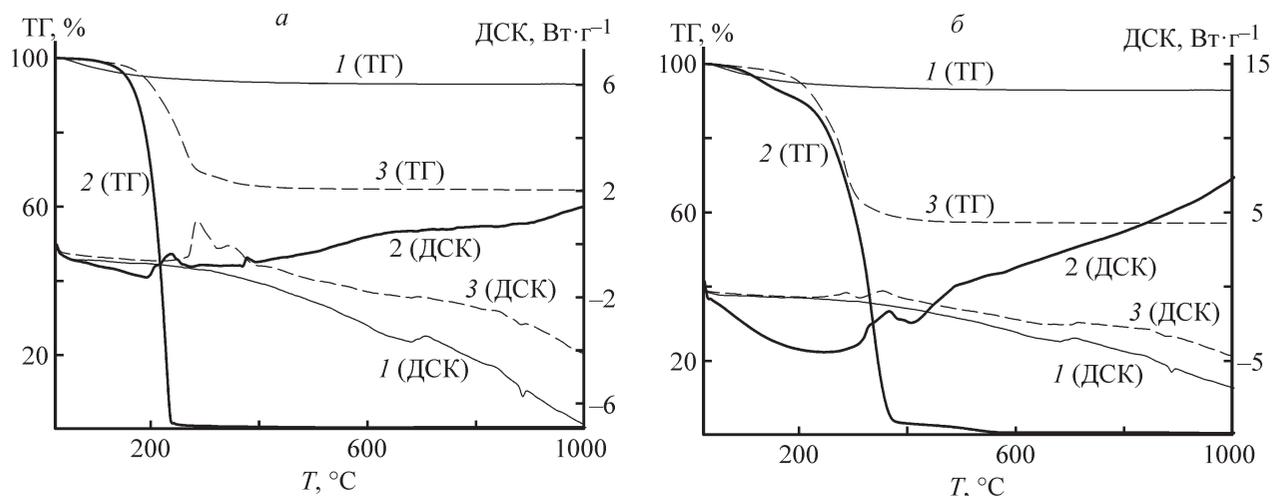


Рис. 2. Термограммы сорбентов: а) 1 — SiO_2 тип V ($S_{\text{уд}} = 84.6\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.479\text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{\text{пор}} = 16.3\text{ нм}$), 2 — диметилгидразид1019, 3 — SiO_2 тип V + диметилгидразид1019 ($S_{\text{уд}} = 2.69\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.003\text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{\text{пор}} = 4.4\text{ нм}$); б) 1 — SiO_2 тип V ($S_{\text{уд}} = 84.6\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.479\text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{\text{пор}} = 16.3\text{ нм}$), 2 — гидразид1019, 3 — SiO_2 тип V + гидразид1019 ($S_{\text{уд}} = 0.062\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.0002\text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Таблица 3

Характеристики процессов, протекающих при нагревании сорбентов, синтезированных в соотношении SiO_2 :модификатор = 1:0.1

| Сорбент | Интервал температур, ограничивающий тепловой эффект, °С | Q , Дж·г ⁻¹ | Потеря массы, % |
|--|---|--------------------------|-----------------|
| SiO ₂ тип I | 50–150 | –229.5 | 10.2 |
| | 550–710 | –550.7 | 15.1 |
| SiO ₂ тип I + диметилгидразид10 | 140–220 | –62.9 | 27.3 |
| | 220–320 | 153.0 | 9.2 |
| SiO ₂ тип I + диметилгидразид1519 | 220–470 | 588.3 | 55.0 |
| SiO ₂ тип I + гидразид1519 | 240–320 | 240.72 | 39.5 |
| | 320–420 | 130.2 | 7.0 |
| SiO ₂ тип II | 50–150 | –352.1 | 10.1 |
| | 490–760 | –579.3 | 21.2 |
| SiO ₂ тип II + гидразид1519 | 240–490 | Сдвоенный пик 519.5 | 47.0 |
| SiO ₂ тип II + диметилгидразид1519 | 220–530 | Сдвоенный пик 606.4 | 40.3 |
| SiO ₂ тип III | 50–150 | –159 | 8.6 |
| | 510–730 | –345.2 | 12.8 |
| SiO ₂ тип III + диметилгидразид1519 | 220–480 | Сдвоенный пик 658.8 | 37.7 |
| SiO ₂ тип III + гидразид1019 | 220–490 | Сдвоенный пик 503.96 | 36.3 |
| SiO ₂ тип IV | 470–760 | –375.2 | 6.5 |
| SiO ₂ тип IV + диметилгидразид1519 | 225–510 | Сдвоенный пик 698.5 | 48.7 |
| SiO ₂ тип IV + гидразид1019 | 220–545 | Сдвоенный пик 973.3 | 41.3 |
| SiO ₂ тип V | 550–730 | –351.4 | 6.6 |
| SiO ₂ тип V + диметилгидразид1019 | 220–460 | Сдвоенный пик 443.0 | 35.0 |
| SiO ₂ тип V + гидразид1019 | 245–485 | Сдвоенный пик 601.2 | 42.5 |

Примечание. 10, 1019 и 1519 — суммы атомов углерода в алкильных радикалах α -разветвленных третичных карбоновых кислот.

Таблица 4

Характеристики сорбентов

| Сорбент или модификатор | Соотношение SiO ₂ :гидразид (диметилгидразид), моль:моль | pH изоэлектрической точки | pK _a |
|---|---|---------------------------|-----------------|
| SiO ₂ тип IV | | 7.22 | |
| SiO ₂ тип V | | 8.34 | |
| Диметилгидразид10 | | | 3.13 ± 0.02 |
| Гидразид10 | | | 3.36 ± 0.06 |
| SiO ₂ тип IV + гидразид1019 | 1:0.1 | 6.1 | 5.63 ± 0.11 |
| SiO ₂ тип IV + диметилгидразид1519 | 1:0.1 | 6.46 | 3.82 ± 0.13 |
| SiO ₂ тип V + диметилгидразид1019 | 1:0.1 | 7.35 | 4.38 ± 0.16 |
| SiO ₂ тип V + диметилгидразид1019 | 1:0.01 | 8.74 | 5.78 ± 0.16 |

Примечание. 10, 1019 и 1519 — суммы атомов углерода в алкильных радикалах α -разветвленных третичных карбоновых кислот.

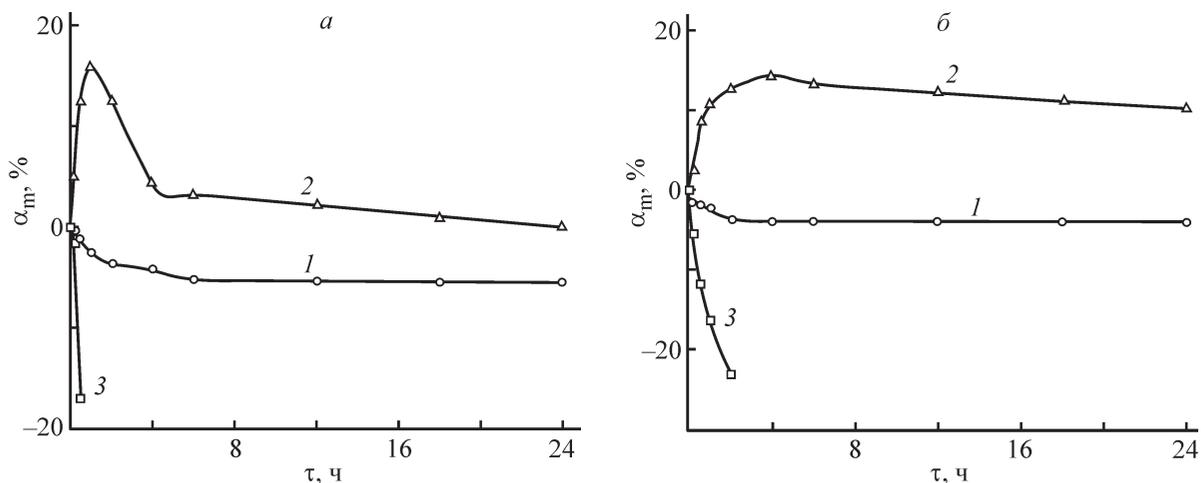


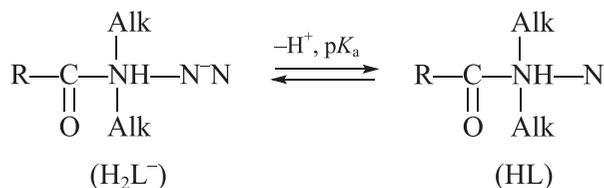
Рис. 3. Зависимость степени набухания сорбентов SiO_2 тип IV + гидразид1019 ($S_{\text{уд}} = 2.85 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.004 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{\text{пор}} = 5.0 \text{ нм}$) (а) и SiO_2 тип V + диметилгидразид1019 ($S_{\text{уд}} = 2.69 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $V_{\text{пор}} = 0.003 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $d_{\text{пор}} = 4.4 \text{ нм}$) (б) от времени в различных средах.

1 — вода, 2 — 0.1 М HCl, 3 — 0.1 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ны для дальнейшей оценки возможности их использования в качестве сорбентов цветных и редких металлов.

Значение pH изоэлектрической точки (табл. 4) связано с содержанием заряженных групп, расположенных на поверхности молекулы. Модификация диметилгидразидом приводит к снижению pH изоэлектрической точки сорбента, что обусловлено более основным характером гидразидных и диметилгидразидных групп. Значение изоэлектрической точки образца SiO_2 тип V + диметилгидразид1019, в котором содержание модификатора на поверхности кремнезема в 10 раз меньше, сопоставимо с этой характеристикой исходного модификатора.

Кислотно-основные свойства функциональных групп сорбентов влияют на селективность модифицированных кремнезёмов. Все сорбенты, содержащие на матрице ионогенные группы, являются полиэлектролитами; величина pK не является постоянной величиной и повышается с ростом степени ионизации α [14]. Таким образом, все значения константы, полученные экспериментально, являются условными. Поскольку при значениях pH > 9 модификатор частично смывается с поверхности сорбента, определены значения только констант диссоциации сопряженных кислот (H_2L^+), характеризующих основность модификаторов (HL) [15].



Полученные значения $\text{p}K_a$ отличаются от аналогичных значений констант реагентов-модификаторов (табл. 4). Аминогруппа в ассоциатах с кремнеземами проявляет более сильные основные свойства: в случае модификации гидразида SiO_2 тип IV + гидразид1019 значения константы ионизации ассоциированных аминогрупп на два порядка ниже значения константы неассоциированных. Усиление основных свойств модифицированных сорбентов вызвано влиянием матрицы и свидетельствует о возможности их

применения в качестве сорбентов ацидокомплексов металлов.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения кремнезёмов, выделенных из отвального шлака Кольской горно-металлургической компании, модифицированных гидразидами и диметилгидразидами α -разветвленных карбоновых

кислот, в качестве сорбентов для очистки сточных вод. Усиление основных свойств модифицированных сорбентов вызвано влиянием матрицы и способствует широкому применению сорбентов, в том числе для извлечения ацидокомплексов металлов. Для дальнейшего исследования сорбции цветных и редких металлов выбраны образцы на основе SiO₂ типа IV и V: SiO₂ тип IV + гидразид1019 и SiO₂ тип IV + диметилгидразид1519, SiO₂ тип V + диметилгидразид1019 (соотношение SiO₂:диметилгидразид = 1:0.1 и 1:0.01), которые незначительно набухают при контакте с нейтральными и кислыми растворами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.х.н. А. Г. Касикову за предоставленные образцы кремнезёмов.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-69-46066.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Батуева Татьяна Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6708-7062>
Заболотных Светлана Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>
Чеканова Лариса Геннадьевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1792-6945>

Список литературы

- [1] Чиркова В. С., Собгайда Н. А., Рзазаде Ф. А. Сорбенты на основе отходов агропромышленного комплекса для очистки сточных вод // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 20. С. 263–266.
- [2] Зубков А. А., Багров В. В., Камруков А. С., Кострица В. Н., Крылов В. И. Природные сорбенты и их использование для очистки сточных вод. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2020. № 2 (146). С. 36–44.
- [3] Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А., Нестеренко П. Н., Мингалев П. Г., Фурман Д. Б. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. С. 38–56.
- [4] Habib M., Hafida M., Abdelkader T., Caroline B., Anne B. Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272 // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 209. P. 359–367.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.035>
- [5] Пожидаяев Ю. Н. Кремнийсодержащие сорбционные материалы: синтез, свойства и применение // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2014. Т. 4. № 9. С. 7–37.
- [6] Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. С. 5–17, 30–47, 119–147.
- [7] Лисичкин Г. В., Оленин А. Ю. Химически модифицированные кремнезёмы в сорбционно-инструментальных методах анализа // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 5. С. 794–815.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21050188>
[Lisichkin G. V., Olenin A. Y. Chemically modified silica in sorption-instrumental analytical methods // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 870–889.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221050182>].
- [8] Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И., Майорова Е. А. Получение аморфного кремнезёма из шлаков цветной металлургии и его использование в качестве магнезиальных связующих для цементов // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 167–172.
- [9] Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Dvornikova A. M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents // Separation Sci. Technol. 2021. V. 56. N 2. P. 242–251.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1718709>.
- [10] Тимощик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г. Влияние условий получения аморфного кремнезёма золь-гель методом на его свойства // Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер. Химия и материаловедение. 2019. Вып. 3. С. 368–375. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.368-375>.
- [11] Ильвес В. Г., Зуев М. Г., Соковнин С. Ю., Мурзакаев А. М. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2439–2445 [Il'ves V. G., Zuev M. G., Sokovnin S. Yu., Murzakaev A. M. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. N 12. P. 2512–2518.
<https://doi.org/10.1134/S1063783415120161>].
- [12] Elisee N. B., Dominique R., Carmen M. N., Gérald J. Z. Determination of point of zero charge of natural organic materials // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. N 29. P. 7823–7833.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>

- [13] Славинская Г. В., Хохлов В. Ю. Потенциометрическое титрование ионитов: Практическое руководство. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. С. 10–27.
- [14] Неудачина Л. К., Пестов А. В., Баранова Н. В., Старцев В. А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238–250.
- [15] Батуева Т. Д., Кондрашова Н. Б., Кузьмичева Н. Д., Тиунова Т. Г., Щербань М. Г. Физико-химические свойства мезопористых кремнеземов, модифицированных гидразидными и амидными функциональными группами // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 11. С. 1437–1443 [Batueva T. D., Kondrashina N. B., Kuz'micheva N. D., Tiunova T. G., Shcherban' M. G. Physicochemical properties of mesoporous silicas modified with hydrazide and amide functional groups // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 11. P. 1746–1752. <https://doi.org/10.1134/S1070427217110039>].
-