

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.386

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ  
ТИОСЕМИКАРБАЗИДАМИ ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ  
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

© 2022 г. Е. Г. Филатова<sup>1, \*</sup>, А. Д. Чугунов<sup>1</sup>, Ю. Н. Пожидаев<sup>1</sup>, С. Н. Адамович<sup>2</sup>,  
И. А. Ушаков<sup>2</sup>, Е. Н. Оборина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Модифицированные адсорбенты получены иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазида (TSC), 1-(3-триэтоксисилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (1-FTSC) и 3-1-(3-триэтоксисилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (4-FTSC) на поверхности природных микропористых алюмосиликатов (AS). Морфология и элементный состав поверхности модифицированных AS исследованы методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ и анализом энергодисперсионных рентгеновских спектров ЭДС. Степень силанизации AS определяется строением кремнийорганических тиосемикарбазидов и понижается в ряду AS-TSC > AS-4-FTSC > AS-1-FTSC. Наличие характерных для TSC, 1-FTSC и 4-FTSC структурных групп в составе модифицированных образцов подтверждено методом ИК-спектроскопии. Модифицированные алюмосиликаты AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC охарактеризованы в качестве адсорбентов для извлечения ионов Ni(II) из водных растворов. Время установления адсорбционного равновесия в системе адсорбент AS-TSC-адсорбат составило 60 мин. Для систем адсорбент AS-1-FTSC-адсорбат, AS-4-FTSC-адсорбат и AS-адсорбат – 120 мин. Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC предельная величина адсорбции ионов Ni(II) составила 1.71 ммоль/г (100.8 мг/г), 0.25 ммоль/г (15.0 мг/г), 0.37 ммоль/г (21.9 мг/г) соответственно. Полученные данные по адсорбции наилучшим образом описывают модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Предположительно адсорбция ионов тяжелых металлов на поверхности модифицированных цеолитов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1), образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты модифицированные, тиосемикарбазид, адсорбция, ионы Ni(II), модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха

**DOI:** 10.31857/S004418562203007X

Основной вклад в загрязнение поверхностных водоемов и почв, приносят промышленные сточные воды. Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам [1]. В этой связи адсорбция и ионный обмен находят широкое применение для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов. Адсорбенты на основе природных и синтетических алюмосиликатов обладают целым рядом уникальных свойств, что обуславливает многофункциональность их практического применения, включая обезвреживание промышленных сточных вод и других водных объектов [2–4]. Наиболее распространенным методом повышения эффективности природных алюмосиликатов является их модификация неорганическими и органическими соединениями [5–13].

В работе [5] приведен критический обзор исследований по адсорбции ионов Ni(II) и Zn(II) природными и модифицированными бентонитом и вермикулитом, рассмотрено влияние различных параметров на адсорбционный процесс, кинетику системы и условия равновесия. Результаты адсорбции ионов Ni(II) мезопористым цеолитом Na-ZSM-5, модифицированным бромидом тетрапропиламмония и додецилсульфатом натрия представлены в работе [6]. Модифицированные цеолиты охарактеризованы методами СЭМ и дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии и методом БЭТ. Полученные результаты показали эффективность модифицированных цеолитов в сравнении с исходным. Для математического описания адсорбционного равновесия использованы модели адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

В работе [7] природный кубинский клиноптилолит, модифицированный до аммонийной формы ( $\text{NH}_4\text{-Cl}$ ), использован для удаления марганца, кобальта и никеля из промышленных аммиачных сточных вод. Полученная  $\text{NH}_4\text{-Cl}$  форма цеолита охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Значения изменения свободной энергии и константы равновесия позволяют сделать вывод о том, что порядок селективности при комнатной температуре уменьшался в ряду:  $\text{Mn-Cl} > \text{Co-Cl} > \text{Ni-Cl}$ . Авторы приходят к выводу, что различия данных обменных процессов связаны с различием во взаимодействии катионов с их лигандами в растворе, а также в цеолитном каркасе и доступностью центров ионного обмена внутри клиноптилолита.

В исследовании [8] природный клиноптилолит месторождения Китая обработан гидроксидом натрия гидротермальной реакцией. Полученные в зависимости от времени реакции цеолиты  $\text{Na-P}$  и  $\text{Na-Y}$  охарактеризованы по катионообменной емкости и площади поверхности по БЭТ. Кинетика сорбции  $\text{Ni(II)}$  исходным и модифицированными цеолитами лучше всего описывает модель псевдо-второго порядка. Теоретическая адсорбционная емкость  $\text{Ni(II)}$   $\text{Na}$ -клиноптилолитом,  $\text{Na-P}$  и  $\text{Na-Y}$  составила 3.744, 12.367 и 24.857 мг/г, соответственно.

Модифицирование путем полимеризации полипиррола внутри и снаружи поверхности клиноптилолитового цеолита изучено в работе [9]. Полученный нанокompозит полипиррол-клиноптилолит использовали как адсорбент  $\text{Ni(II)}$ . Авторы исследования показали, что определяющим механизмом адсорбции являются хелатирующие и ионообменные взаимодействия. Результаты экспериментов демонстрируют возможность использования нанокompозита в качестве экономичного и эффективного адсорбента для удаления ионов  $\text{Ni(II)}$ .

Работа [10] посвящена извлечению ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  из сточных вод природным и модифицированным клиноптилолитами. Авторами синтезирован цеолит X, который показал большую адсорбционную способность к ионам кобальта и никеля, в сравнении с природным клиноптилолитом.  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  формы клиноптилолита были лучшими модифицированными формами для удаления исследованных катионов. Десорбция ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  осуществляли путем обработки цеолитов соляной кислотой, и значения достигали 74 и 85%.

В исследовании [11] мезопористый цеолит ZSM-5, модифицированный фосфорной кислотой, переводили в натриевую форму с использованием водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Полученная форма цеолита  $\text{PNa}_2\text{-ZSM-5}$  продемонстрировала более высокую адсорбционную способность по отношению к ионам  $\text{Ni(II)}$ , чем исходный цеолит  $\text{Na-Y}$ . Данные опытов соответствовали модели Ленгмюра, а также модели Фрейндлиха, и под-

твердили, что сорбция ионов  $\text{Ni(II)}$  протекает спонтанно и эндотермически.

В работе [12] фосфатно-интеркалированный наномонтмориллонит использован в качестве активного адсорбента для удаления никеля и цинка при восстановлении засоленных грунтовых вод. Установлено, что одновременное присутствие  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  снижает адсорбционную способность. Конкурентная модель Ленгмюра, модели Мурали и Эйлора хорошо описывали бинарную адсорбцию.

Прочную иммобилизацию функциональных групп в продуктах модификации обеспечивает силилирование силикатных материалов [13]. Процесс силилирования представляет собой взаимодействие между неорганической матрицей и алкоксисиланами, алкоксигруппы которых реагируют с группой  $\text{OH}$ , присутствующей на поверхности твердых носителей [13]. Модификация цеолитов силанами  $\text{APTES}$  и  $\text{MPTMS}$ , содержащими, соответственно, амино- и меркаптогруппы, приводит к повышению адсорбционной активности цеолитов по отношению к ионам тяжелых металлов за счет присутствия в составе силанов групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{SH}$  [13, 14]. Использование такого подхода позволяет вводить в состав алюмосиликатов функциональные группы, проявляющие ионообменные и комплексообразующие свойства [15].

Целью данной работы явилось получение алюмосиликатов, модифицированных кремнийорганическими тиосемикарбазидами, для извлечения ионов  $\text{Ni(II)}$  из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

## ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также примесных пород – санидина  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и кристаллита  $\text{SiO}_2$  [16–18]. Исследованные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [19]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства алюмосиликатов. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. В экспериментах использовали предварительно отсенненную на сите фракцию цеолита размером 0.5 мм.

Для модификации алюмосиликатов использовали 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазид (TSC), 1-(3-триэтоксисилпропил)-1-фени-

лтиосемикарбазид (1-FTSC) и 1-(3-триэтоксисилпропил)-4-фенилтиосемикарбазид (4-FTSC), полученные конденсацией 3-триэтоксисилпропиламина с соответствующими кремнийорганическими тиосемикарбазидами [20].

Иммобилизацию TSC, 1-FTSC и 4-FTSC на поверхности алюмосиликата проводили следующим образом: 10 г воздушно-сухого алюмосиликата AS добавляли к 90 г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 минут прибавляли 10 г TSC (10 г 1-FTSC или 10 г 4-FTSC) для получения соответствующих модифицированных алюмосиликатов. Смесь нагревали до 50°C при перемешивании в течение 1 ч. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC (1-FTSC или 4-FTSC). Затем алюмосиликаты с иммобилизованными TSC (1-FTSC или 4-FTSC) сушили на воздухе в течение 12 ч и далее в сушильном при 110°C в течение 1 ч.

Морфологию алюмосиликатов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM3000 с увеличением до 30000X и разрешением до 25 нм. Элементы поверхности определяли с помощью анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДС) (Quantax 70). Электронный микроскоп Quanta 200 FEI SEM-EXD использовали для электронного сканирования образцов. ИК-спектры материалов получали на спектрофотометре "Specord 75IR".

Исследование адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам Ni(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O квалификации "х. ч." и дистиллированной воды. Выбор исход-

ной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод гальванического производства, содержащих ионы тяжелых металлов. Содержание ионов Ni(II) в растворах определяли по стандартным методикам [21, 22].

Адсорбционную способность исследуемых алюмосиликатов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (0.2 г) и переменных концентраций (от 1 до 100 мг/л). Исследуемые растворы готовили объемом 20 мл. Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 100. Величину адсорбции (A, ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>равн</sub> – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Кислотность модельных растворов поддерживали в интервале pH 5–7 с помощью pH-метра "pH-340". Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 298 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 300 об./мин. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модификация исходного алюмосиликата кремнийорганическими тиосемикарбазидами является результатом гидролиза и конденсации кремнийорганических соединений с поверхностными гидроксогруппами AS по схеме 1.

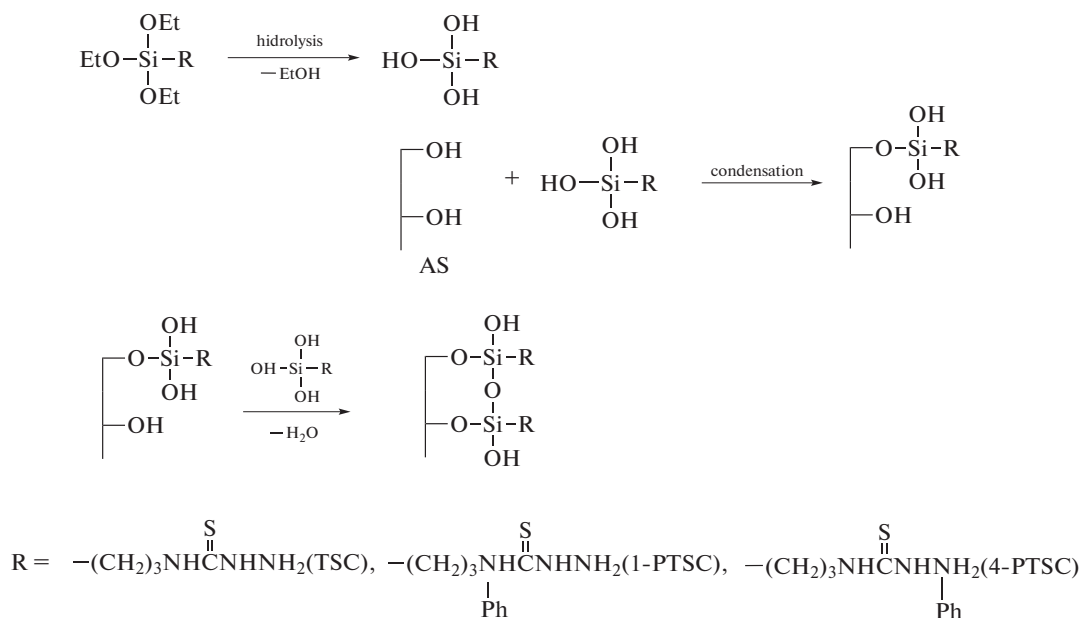


Схема 1. Модификация алюмосиликата AS кремнийорганическими тиосемикарбазидами TSC, 1-FTSC и 4-FTSC.

Фиксация TSC, 1-FTSC и 4-FTSC на поверхности носителя подтверждается данными СЭМ и ЭДС методов. Рельеф поверхности природных алюмосиликатов, в том числе гейландита AS (рис. 1а), достаточно неоднороден из-за сосуществования различных кристаллических фаз и примесей аморфных материалов [23]. В результате химической модификации AS происходит незначительное изменение поверхностной структуры материала (рис. 1в, 1д, 1ж). Поверхность алюмосиликата после модифицирования становится более однородной и менее пористой. Основными элементами AS являются O 51.72%, Si 38.51%, Al 4.75% и C 4.17% (рис. 1б).

Степень покрытия алюмосиликата модификатором характеризует содержание элементов кремнийорганического аппрета на поверхности адсорбента. Поверхность модифицированного алюмосиликата AS-TSC составляют O 23.52%, Si 17.12%, C 31.03%, N 21.23% и S 7.10% (рис. 1г). Высокое содержание азота и серы, а также отсутствие алюминия и натрия на поверхности AS-TSC означает, что на изученном участке поверхность носителя полностью покрыта слоем TSC. Следует отметить, что в исходном алюмосиликате AS азот и сера отсутствуют (рис. 1б). В случае модифицированного образца AS-4-FTSC (рис. 1з), содержание азота (13.47%) и серы (4.08%) в поверхностном слое несколько меньше, а для образца AS-1-FTSC (рис. 1е) (N 3.82% и S 1.30%) существенно ниже в сравнении с образцом AS-TSC. Это согласуется с повышением массы алюмосиликатов в процессе модифицирования, которое для AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC составляет 17.08, 3.4 и 9.8%, соответственно.

Различие в степени силанизации алюмосиликатов может быть связано с влиянием объемного фенильного заместителя в составе 1-FTSC и 4-FTSC на полноту гидролиза и конденсации кремнийорганических тиосемикарбазидов в соответствии со схемой 1. Наименьшая степень силанизации наблюдается в случае образца 1-FTSC, фенильный заместитель в котором наиболее приближен к триэтоксисильной группе, обеспечивающей образование химической связи между поверхностью алюмосиликата и кремнийорганическим модификатором.

Адсорбционная активность по отношению к ионам Ni(II) образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC коррелирует с содержанием модификатора в их составе.

При адсорбции ионов Ni(II) образцами AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC в сопоставимых условиях (рН 5.5,  $\tau = 1$  ч,  $C_0 = 5$  мг/л,  $V = 50$  мл,  $m = 0.2$  г) содержание никеля на поверхностном слое алюмосиликатов увеличивается в соответствии с повышением степени силанизации алюмосиликатов (рис. 2).

Для более полной оценки адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам Ni(II) осуществлен анализ кинетических кривых и изотерм адсорбции.

На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции ионов Ni(II). Время установления адсорбционного равновесия в системе адсорбент AS-TSC—адсорбат составило 60 мин. Для систем адсорбент AS-1-FTSC—адсорбат, AS-4-FTSC—адсорбат и AS—адсорбат — 120 мин.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции ионов Ni(II). Согласно классификации, предложенной Брунауэром, Эмметом и Теллером (классификация БЭТ), полученные изотермы равновесия можно отнести к изотермам типа I [24]. Данный тип изотерм характерен для мономолекулярной адсорбции на микропористых твердых материалах. На первом участке кривой наблюдается линейное возрастание адсорбции, в процессе которого идет образование монослоя адсорбата на поверхности адсорбента и заполнение микропор. Почти горизонтальный участок, соответствующий более высоким концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбатом. В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образовываться лишь мономолекулярный слой адсорбата, количество адсорбированного вещества практически перестает зависеть от концентрации.

Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC адсорбционная емкость составила 0.28 ммоль/г (16.6 мг/г), 0.24 ммоль/г (14.4 мг/г), 0.27 ммоль/г (15.9 мг/г), соответственно (рис. 4). Модификация алюмосиликатов кремнийорганическими аппретами TSC, 1-FTSC и 4-FTSC приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов по отношению к ионам Ni(II) в 2.8, 2.4 и 2.7 раза в сравнении с природными образцами.

Известно, что равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент—адсорбат [25]. Модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и др. описывают эти взаимодействия по-разному. Поэтому целесообразным явилось выяснение возможности применимости упомянутых моделей при интерпретации полученных экспериментальных данных.

Экспериментальные данные обработали с помощью уравнения Ленгмюра [26]. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы указанного уравнения представлены на рис. 5.

Из графических линейных зависимостей (рис. 5) по величине отрезка прямой, пересекающей ось ординат, определяли предельную величину адсорбции  $A_\infty$ , а по тангенсу угла наклона прямой — константу адсорбционного равновесия  $K$ , значения которых приведены в табл. 1.

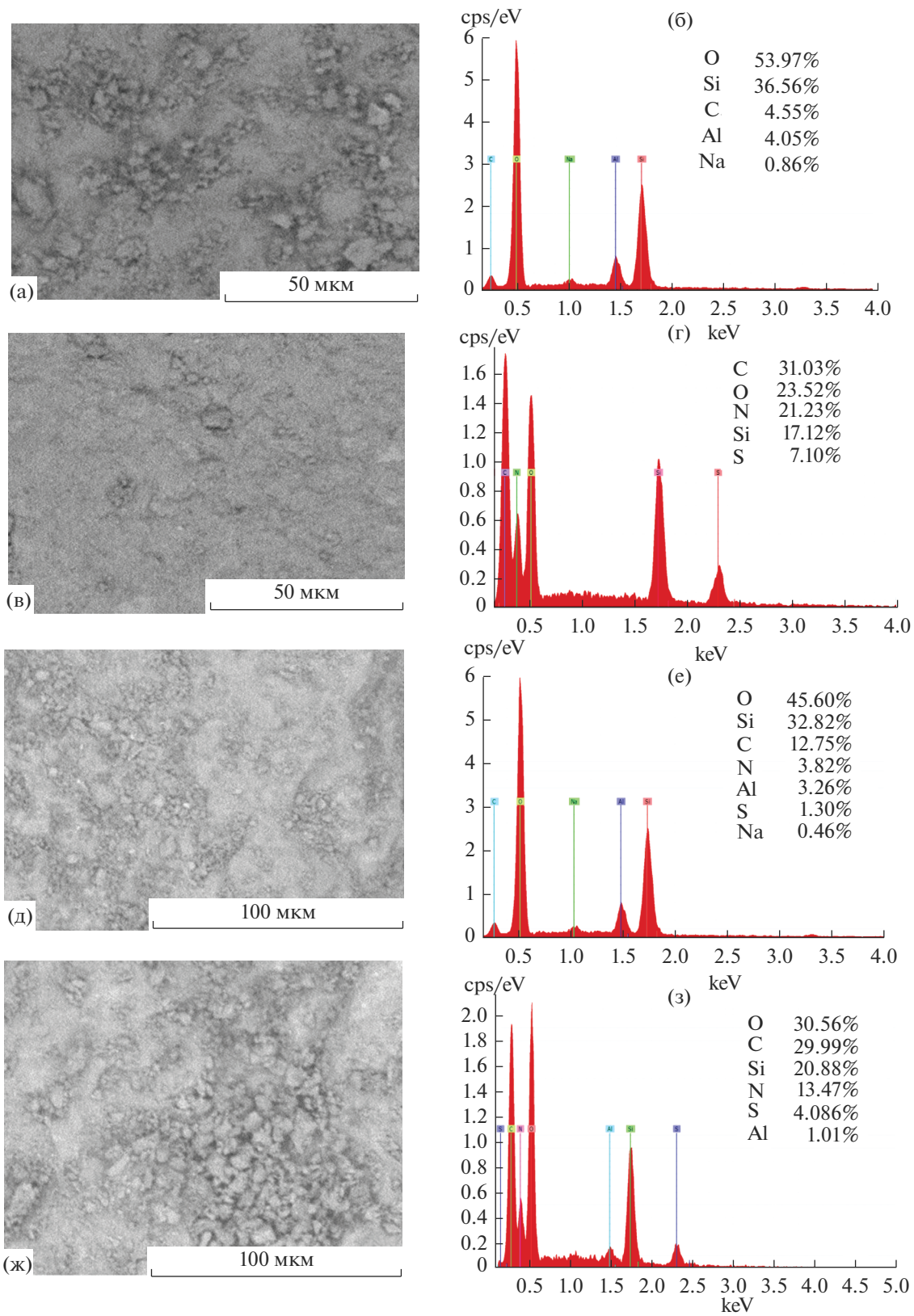


Рис. 1. СЭМ-изображения (а, в, д, ж) и ЭДС-спектры (б, г, е, ж) AS (а, б), AS-TSC (в, г), AS-1-FTSC (д, е), AS-4-FTSC (ж, з).



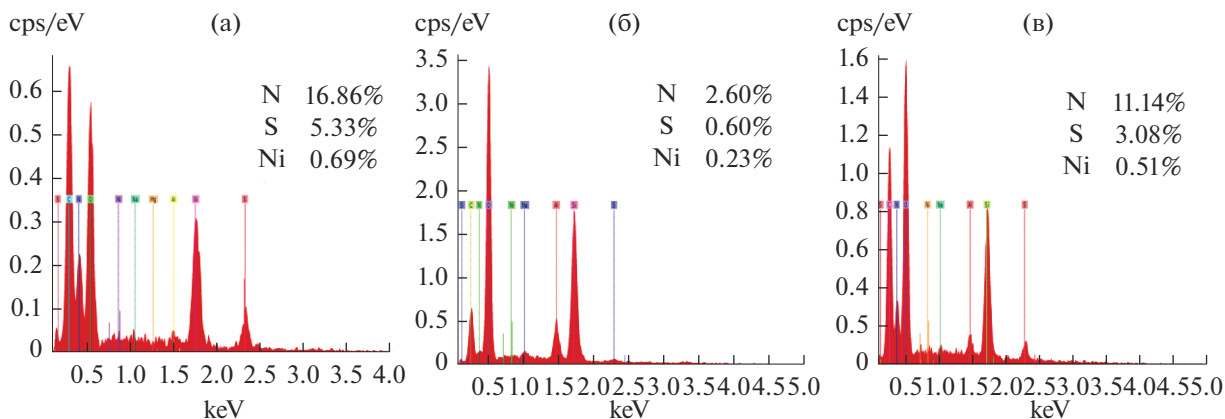


Рис. 2. ЭДС-спектры AS-TSC (а), AS-1-FTSC (б), AS-4-FTSC (в).

Для модифицированного алюмосиликата AS-TSC значение величины предельной адсорбции составило 100.8 мг/г (табл. 1). Значения ко-

эффициентов корреляции ( $R^2$ ) свидетельствуют, что модель Ленгмюра более адекватно описывает адсорбцию Ni(II) образцами AS-TSC и AS-1-FTSC.

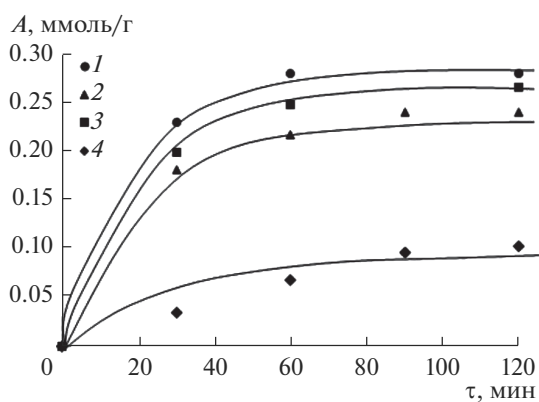


Рис. 3. Кинетические кривые (1 – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC; 4 – AS).

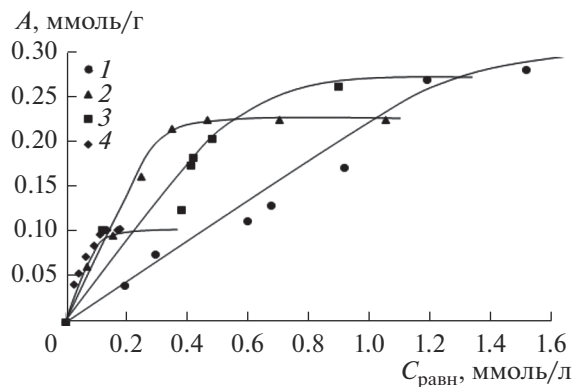


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Ni(II) (1 – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC; 4 – AS).

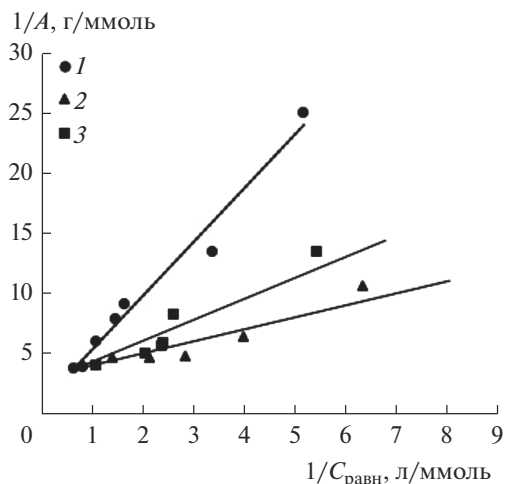


Рис. 5. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (1 – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC).

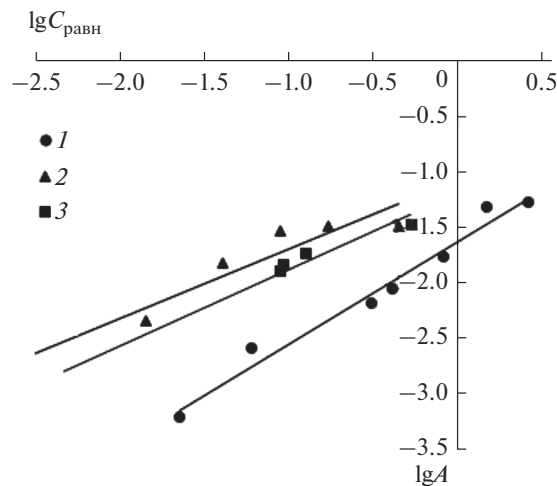


Рис. 6. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха (1 – AS-TSC; 2 – AS-1-FTSC; 3 – AS-4-FTSC).

**Таблица 1.** Параметры модели Ленгмюра

Адсорбент	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$A_{\infty}$ , мг/г	$K$	$R^2$
AS-TSC	1.709	100.8	0.132	0.97
AS-1-FTSC	0.254	15.0	4.100	0.96
AS-4-FTSC	0.369	21.8	3.640	0.89

**Таблица 2.** Параметры модели Фрейндлиха

Адсорбент	$K_{\Phi}$	$n$	$R^2$
AS-TSC	0.085	1.082	0.98
AS-1-FTSC	0.024	2.102	0.92
AS-4-FTSC	0.040	1.598	0.93

В области средних заполнений неоднородной поверхности адсорбента широко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Для исследуемых модифицированных алюмосиликатов построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха [26] (рис. 6), из которых определены постоянные  $K$  и  $n$  (табл. 2).

Адсорбционные центры по модели Фрейндлиха обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Константы  $K_{\Phi}$  и  $n$  позволяют проводить сравнение адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов. При концентрации ионов Ni(II) в растворе 1 моль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной  $K_{\Phi}$ , а

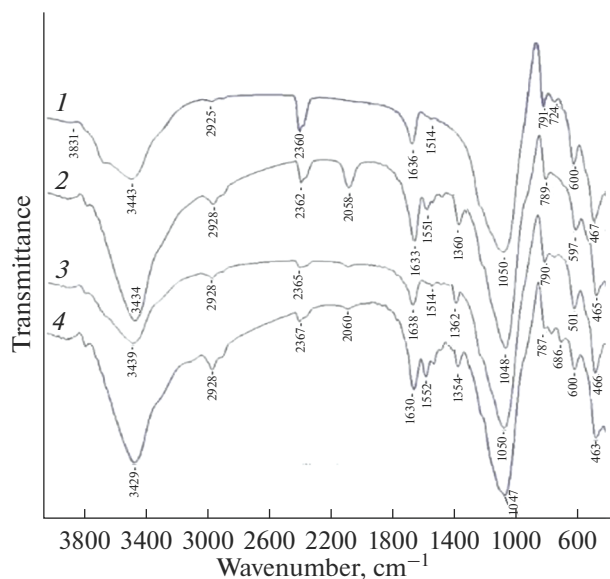
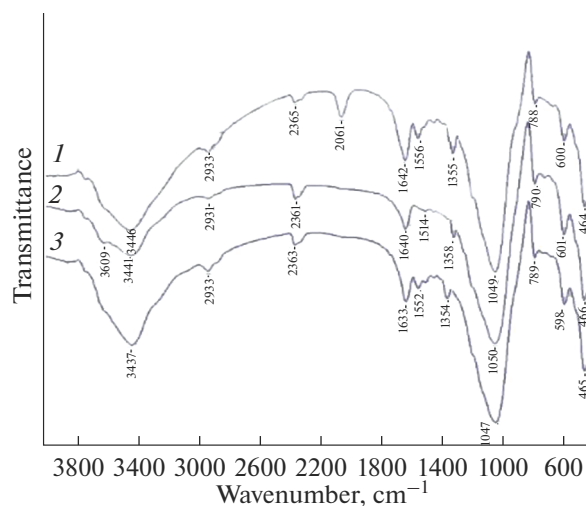
параметр  $n$  указывает на интенсивность взаимодействия адсорбент–адсорбат.

Как видно из табл. 2 адсорбция ионов Ni(II) адекватно описывается изотермой Фрейндлиха; для всех исследуемых образцов получены высокие значения  $R^2$ . Это означает, что адсорбция ионов Ni(II) протекает на неоднородной поверхности по сложному механизму.

Осуществлен анализ ИК-спектров исходного цеолита AS и модифицированных образцов AS-TSC, AS-1-FTSC, AS-4-FTSC (рис. 7).

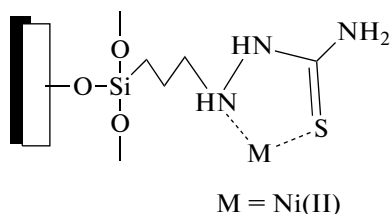
ИК-спектры AS, AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC (рис. 7) содержат характеристичные полосы пористых силикатных материалов [27, 28]. Наиболее интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям первичных структурных единиц алюмосиликатов, то есть тетраэдров SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub>, проявляются во всех спектрах с максимумами 1050, 1048, 1050 и 1047 см<sup>-1</sup> (асимметричные валентные колебания), 791, 789, 790 и 787 см<sup>-1</sup> (симметричные валентные колебания мостиков Si–O и Al–O) и 467, 465 464 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания) [27, 28]. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям фрагментов тиосемикарбазида образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC проявляются около 2060 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения средней интенсивности вторичных аминов), около 1550 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания NH и колебания C–N вторичных аминов), в области 1350–1370 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C=S).

На рис. 8 представлены ИК-спектры, модифицированных алюмосиликатов после адсорбции ионов Ni(II). ИК-спектры модифицированных адсорбентов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC (рис. 7) и AS-TSC-Ni, AS-1-FTSC-Ni и AS-4-FTSC-Ni

**Рис. 7.** ИК-спектры (1 – AS; 2 – AS-TSC; 3 – AS-1-FTSC; 4 – AS-4-FTSC).**Рис. 8.** ИК-спектры (1 – AS-TSC-Ni; 2 – AS-1-FTSC-Ni; 3 – AS-4-FTSC-Ni).

(рис. 8) практически идентичны в отношении характеристических полос поглощения. Для полос поглощения азотсодержащих фрагментов (NH, C–N) и тиокарбонильных групп (C=S) в спектрах AS-TSC-Ni, AS-1-FTSC-Ni и AS-4-FTSC-Ni наблюдается понижение интенсивности и заметное смещение, что может указывать на образование координационной связи между ионами Ni(II) и атомами азота и серы фрагментов TSC.

Совокупность полученных результатов, а также анализ изотерм адсорбции ионов Ni(II) и данные ИК-спектроскопии позволяют предположить, что адсорбция ионов тяжелого металла на поверхности модифицированных алюмосиликатов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металла с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента (схема 2).



**Схема 2.** Строение хелатных комплексов ионов Ni(II) на поверхности AS-TSC.

Такой тип взаимодействия характерен для лигандов функционализированных тиосемикарбазидом, в целом, и для Si-органических адсорбентов, содержащих N- и S-активные группировки.

Полученные результаты исследований подтверждают высокую эффективность использования полученных адсорбентов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC для извлечения ионов Ni(II) из водных растворов и сточных вод гальванического производства.

## ВЫВОДЫ

1. Имобилизацией 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазида (TSC), 1-(3-триэтоксисилпропил)-1-фенилтиосемикарбазида (1-FTSC) и 1-(3-триэтоксисилпропил)-4-фенилтиосемикарбазида (4-FTSC) на поверхности природного алюмосиликата получены модифицированные адсорбенты AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC. Степень силанизации AS определяется строением кремнийорганических тиосемикарбазидов и понижается в ряду AS-TSC > AS-4-FTSC > AS-1-FTSC.

2. Модификация алюмосиликата кремнийорганическим аппретом TSC (1-FTSC и 4-FTSC) приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов по отношению к ионам Ni(II) в 2,8, 2,4 и 2,7 раза соответственно в сравнении с природными образцами. Для образцов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC адсорбци-

онная емкость составила 0,28 ммоль/г (16,6 мг/г), 0,24 ммоль/г (14,4 мг/г), 0,27 ммоль/г (15,9 мг/г), соответственно.

3. Предположительно адсорбция ионов тяжелых металлов на поверхности модифицированных алюмосиликатов AS-TSC, AS-1-FTSC и AS-4-FTSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента. Такой тип взаимодействия характерен для лигандов функционализированных тиосемикарбазидом, в целом, и для Si-органических адсорбентов, содержащих N- и S-активные группировки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Custodio M., Cuadrado W., Penaloza R., Montalvo R., Ochoa S., Quispe J. // Water (Switzerland). 2020. V. 12. P. 1946–1966.
2. Khan A., Khan S., Khan M.A., Qamar Z., Waqas M. // Environmental Science and Pollution Research. 2015. № 22. P. 13772–13799.
3. Singh N., Gupta V. K., Kumar A., Sharma B. // Frontiers in Chemistry. 2017. № 5. P. 70–79.
4. Химия цеолитов и катализ на цеолитах // Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с. Т. 2. 422 с.
5. Malamis S., Katsou E.A. // J. Hazardous Materials. 2013. V. 252. P. 428–461.
6. Mirzababaei S.N., Taghizadeh M., Alizadeh E. // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 26. P. 12204–12215.
7. Rodriguez-Iznaga I., Rodriguez-Fuentes G., Petranovskii V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 255. P. 200–210.
8. Wang Y., Chao X. // Fresenius Environmental Bulletin. 2015. V. 24. № 12. P. 4316–4321.
9. Olad A., Ahmadi S., Rashidzadeh A. // Desalination and Water Treatment. 2013. V. 51. № 37–39. P. 7172–7180.
10. Malekpour A., Edrisi M., Hajjaligol S. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2011. V. 288. № 3. P. 663–669.
11. Panneerselvam P., Bala V.S., Thinakaran N. // E-Journal of chemistry. 2009. V. 6. № 3. P. 729–736.
12. Choi J., Septian A., Shin W.S. // Minerals. 2020. V. 10. P. 980.
13. Wamba A.G.N., Kofa G.P., Koungou S.N., Thue P.S., Li-ta E.C., Reis G.S., Kayem J.G. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 3192–3203.
14. Kukwa R.E., Dann S.E. // Desalination and Water Treatment. 2019. V. 153. P. 136–144.
15. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожсидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 255–261.
16. Филатова Е.Г., Пожсидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 479–484.
17. Филатова Е.Г. // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2(13). С. 97–109.



18. *Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.* // Химия и технология воды. 2018. Т. 40. № 4. С. 376–384.
19. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
20. *Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 78–84.
21. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
22. *Марченко. З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
23. *Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G., Filippidis A.* // J. Environ. Manage. 2011. V. 92. P. 1569–1576.
24. *Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S.W.* Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. Elsevier Inc. 2013. 626 p.
25. *Физическая химия адсорбционных явлений / А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А. Фомкин и др.* М.: Граница, 2011. 304 с.
26. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия М.: Юрайт, 2013. 444 с.
27. *Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A.* // Advances in Chemistry. 1971. V. 101. P. 201–209.
28. *Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 156. P. 181–188.