

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ КРАСИТЕЛЬ

© С. Ц. Ханхасаева^{1,2}, Э. Ц. Дашинамжилова^{1*}, А. Л. Бардамова², О. Ж. Аюрова¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

* E-mail: edash@binm.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2018 г.

После доработки 21 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

Получены углеродсодержащие материалы из смеси бентонитовой глины и адсорбированного на ней красителя кристаллический фиолетовый. С применением методов РФА и ИК спектроскопии изучены термические и структурные превращения, происходящие при термообработке смеси глины и адсорбированного красителя в атмосфере водяного пара, и определены оптимальные условия карбонизации. Показано, что полученные материалы обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к основным органическим красителям.

Ключевые слова: бентонитовая глина, триарилметановый краситель, адсорбция, получение углеродсодержащих материалов, адсорбционные свойства.

DOI: 10.1134/S0044461819020178

Монтмориллонит (Мт), основной породообразующий минерал бентонитовых глин, относится к диоктаэдрическим слоистым алюмосиликатам типа 2:1, структура которых состоит из слоев, образованных октаэдрической кислородно-гидроксильной сеткой $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$, заключенной между двумя SiO_4 тетраэдрическими сетками [1]. Возникающий в результате изоморфного замещения катионов $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в октаэдрических и $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ тетраэдрических сетках отрицательный заряд алюмосиликатных слоев компенсируется обменными катионами Na^+ и (или) Ca^{2+} , находящимися в межслоевых промежутках и на базальных плоскостях частиц монтмориллонита. Способность обменных катионов монтмориллонита к замещению катионами других металлов, а также расширение его структурной ячейки при контакте с водой и другими полярными жидкостями обуславливает высокую катионообменную способность монтморил-

лонита. Вследствие этого Мт является эффективным сорбентом катионных органических красителей и используется в очистке воды от данных загрязнителей [2–5]. Прямое захоронение отходов использованных глин приводит к загрязнению окружающей среды токсичными веществами, поскольку многие красители обладают канцерогенным и мутагенным воздействием на живые организмы. Именно поэтому аспекты разработки процессов водоочистки являются актуальными. В рамках проблемы водоочистки поднимаются экономические вопросы использования сорбентов, в частности, удешевить процесс можно путем повторного цикла использования сорбентов.

Таким образом, разработка способов регенерации глинистых сорбентов и поиск возможностей их повторного использования является актуальной задачей, связанной с утилизацией отходов водоочистки. Глинистые отходы, представляющие собой смеси

глинистых минералов и удаленных из очищаемой воды органических загрязнителей, могут быть использованы для получения дешевых углеродсодержащих материалов, которые применяются в качестве сорбентов во многих отраслях промышленности при очистке жидких сред от органических веществ и катионов металлов, а также в качестве катализаторов и носителей [6, 7].

Целью данной работы являлось изучение возможности получения углеродсодержащих материалов из бентонитовой глины, которая ранее была применена в качестве адсорбента для удаления катионного красителя кристаллический фиолетовый (КФ) из водных растворов.

Экспериментальная часть

В работе использовали бентонитовую глину месторождения Мухортала (Бурятия, Россия). Химический состав (мас%): SiO_2 — 65.5, Al_2O_3 — 15.3, Fe_2O_3 — 1.78, CaO — 1.08, MgO — 1.42, Na_2O — 0.1, K_2O — 0.2, TiO_2 — 0.19, потери при прокаливании — 14.43, содержание Мт 90%.

Краситель кристаллический фиолетовый $\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$ является типичным представителем триарилметановых красителей, используемых в промышленности для окрашивания шелка, кожи и бумаги, а также для производства чернил, карандашей, полиграфических лаков. КФ относится к основным красителям, в водных растворах диссоциирует на органический катион КФ^+ и анион Cl^- .

Органоглину получали путем адсорбции красителя КФ на бентонитовой глине из водного раствора с разными концентрациями КФ (250, 500, 750 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), которые близки к концентрациям красителей в реальных сточных водах [8–10]. Содержание красителя в образцах органоглины составляло 18.5, 37.8, 147.7 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$, что близко к значениям в реальных образцах органоглины после применения глин в водоочистке [8–10]. Масса адсорбированных красителей в использованных глинах зависит от концентрации красителей в обрабатываемых стоках и может значительно изменяться — от 10 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ до максимального значения, определяемого величиной предельной обменной емкости глины, которая имеет разное значение в зависимости от типа красителя. В случае адсорбции триарилметановых красителей на монтмориллоните эта величина составляет около 350 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$, что было определено нами экспериментально.

Органоглину после высушивания на воздухе подвергали термообработке в атмосфере водяного пара при 250, 350 и 500°C для получения углеродсодержа-

щих материалов (УСМ). Активация в среде водяного пара используется с целью формирования пористой структуры и адсорбционных свойств углеродных сорбентов [11]. При получении активных углей из лигноцеллюлозных материалов активация в паровой фазе с использованием в качестве окислителя горячего влажного воздуха увеличивает выход продукта и обеспечивает снижение экологической опасности производства [12]. Установлено, что для образцов углерод-минеральных материалов, полученных из органического сапропеля, наибольшее влияние на свойства оказывает активация водяным паром, которая приводит к максимальному росту поверхности и изменению текстурных характеристик [13]. Было установлено, что при получении активных углей методом совмещенной карбонизации–активации водяным паром существенно увеличивается выход летучих компонентов из древесины, при этом водяной пар выступает как десорбирующий агент. Параметры пористой структуры и адсорбционные характеристики активных углей, карбонизованных в среде водяного пара, значительно выше по сравнению с образцами, полученными в инертной атмосфере гелия, что в промышленных масштабах позволяет снизить материальный индекс производства, уменьшить зольность и увеличить прочность продукта [14].

Керамический тигель с 0.2 г органоглины помещали в трубчатую печь с контролируемой атмосферой ПТК-1,2-40 (ООО НПП Теплоприбор, Екатеринбург). Водяной пар поступал в пространство печи со скоростью 2 $\text{мл} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{мин}$.

Рентгенофазовый анализ материалов проводили на автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$, минимальный угол $2\theta = 4^\circ$, максимальный угол $2\theta = 100^\circ$, шаг сканирования 0.02076). Термографические исследования образцов проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 C в сопряжении с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия) при скорости подъема температуры 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха. ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре Alpha (Bruker, Германия), приставка НПВО (кристалл ZnSe). Удельную поверхность материалов определяли методом БЭТ [15] по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке Термосорб LP (Новосибирск). Подготовку образцов проводили по стандартной методике: навеска сорбента подвергалась термоподготовке при 200°C в течение 5 ч в токе гелия, который подавался со скоростью 20 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Содержание углерода в образцах определяли на растровом электронном микроскопе NEOSCOPE II JCM-600 (JEOL, Япония) с приставкой

энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDS) компании JEOL для элементного анализа.

Тестирование адсорбционных свойств УСМ проводили в водных растворах по отношению к органическим красителям различной природы (катионный краситель КФ, анионный краситель оранже-4) при содержании сорбентов $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Адсорбцию красителей на материалах проводили при комнатной температуре при перемешивании со скоростью $180 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 3 ч на устройстве ЛАБ-ПУ-01 из водных растворов красителей КФ и оранже-4. Начальные концентрации красителя КФ составляли 120 и $210 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, красителя оранже-4 — $170 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Остаточную концентрацию красителей определяли по величине оптической плотности раствора, которую измеряли на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 (Agilent Technologies, США) при длине волны максимального поглощения. Количество красителя, адсорбированного на 1 г сорбента за 3 ч (q , $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$), рассчитывали по формуле

$$q = \frac{c_0 - c}{m} V, \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация раствора красителя ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), c — концентрация раствора красителя через 3 ч ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), m — масса сорбента УСМ (г), V — объем раствора красителя (л).

Обсуждение результатов

Дифрактограммы исходной глины (Мт) и органо-глины с содержанием красителя $147.7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ при разных условиях термообработки приведены на рис. 1. На дифрактограмме (рис. 1, кривая 1) исходной глины присутствуют рефлексы при $2\theta = 6.44, 19.83, 35.01, 54.04$ и 62.00° ($d = 13.72, 4.47, 2.56, 1.69$ и $1.49 \text{ \AA}$), которые соответствуют минералу монтмориллониту (JCPDS PDF-2 Data Base, Card N 29-1498, 13-0259), и рефлексы при $2\theta = 21.90, 28.50, 31.50$ и 36.05° ($d = 4.06, 3.14, 2.84, 2.49 \text{ \AA}$), соответствующие примеси — кристобалиту (JCPDS PDF-2 Data Base, Card N 39-1425). После адсорбции красителя КФ наблюдается смещение рефлекса, соответствующего первому базальному отражению, в область малых углов 2θ , что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния d_{001} до $14 \text{ \AA}$ (рис. 1, кривая 2) вследствие интеркалирования катионов красителя в межслоевые промежутки частиц глины. Это согласуется с механизмом адсорбции органических катионов на монтмориллоните, которая осуществляется путем ионного обмена с катионами-компенсаторами отрицательного заряда алюмосиликатной сетки Мт, находящимися в

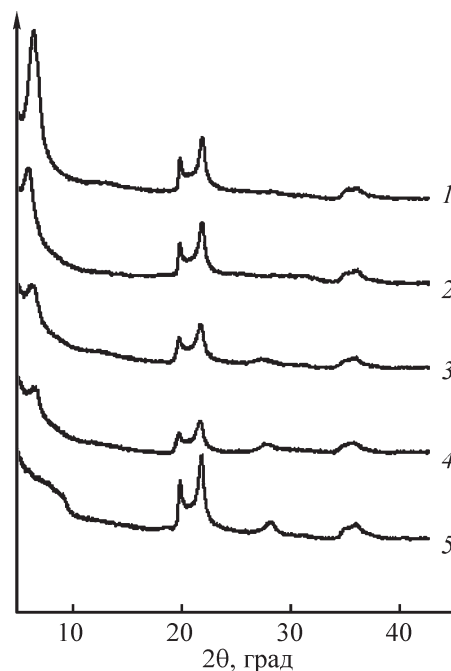


Рис. 1. Дифрактограммы исходной глины (1) и образцов углерод-минерального сорбента IV, прогретого при 60°C , 60 мин (2), при 250°C , 20 мин (3), при 350°C , 20 мин (4), при 500°C , 20 мин (5).

межслоевых промежутках пластинчатых частиц Мт [1]. При термическом разложении органических веществ, нанесенных на высокодисперсные глинистые минералы, образуются различные пористые углеродные материалы. В углеродных отложениях углерод может находиться в атомарном виде и в виде фуллереноподобных и графитоподобных структур, характеристики которых зависят от природы органического прекурсора, условий термообработки и особенностей алюмосиликатной матрицы [16, 17]. Термообработка образцов органоглины Мт–КФ в присутствии водяного пара приводит к уменьшению межплоскостных расстояний алюмосиликата, что обусловлено удалением адсорбционной воды и разложением молекул красителя КФ. Дифрактограммы образцов, подвергнутых термообработке (рис 1, кривые 2–5), показывают, что увеличение температуры нагрева способствует термическому разложению молекул красителя, что ведет к уменьшению межплоскостного расстояния до $9.66\text{--}9.90 \text{ \AA}$. При этом межслоевое расстояние в образцах уменьшается от 5.56 до $0.5 \text{ \AA}$ при увеличении температуры нагрева органоглины от 60 до 500°C . У образца, прогретого при 500°C в течение 10 мин , межслоевое расстояние равно $3.7 \text{ \AA}$, что свидетельствует о сохранении органического вещества в межслоевых промежутках частиц Мт в виде атомарного углерода или в виде графеноподобных

Условия получения и адсорбционные свойства углеродсодержащих материалов

УМС	Содержание адсорбированного красителя на глине, мг·г ⁻¹	Условия термообработки		$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	Содержание углерода, мас%	q , мг·г ⁻¹	
		температура, °С	время, мин			КФ	оранж-4
I	18.5	350	10	57.1	2.5	82.0*/116.5**	33.6
II	37.8	350	10	60.3	3.8	92.5*/137.4**	20.4
III	147.7	350	10	44.1	9.3	70.2*/95.0**	25.1
IV	147.7	350	20	55.4	8.9	82.3*/102.0**	23.3
V	147.7	400	20	62.1	7.0	87*/103.5**	21.2
VI	147.7	500	10	59.1	6.4	79.5*/105.2**	20.2
Мт	—	—	—	80.1	—	86.9*/133.2**	15.9

* Начальная концентрация красителя КФ 120.0 мг·л⁻¹.

** Начальная концентрация КФ 210.0 мг·л⁻¹.

структур, поскольку диаметр атомов углерода равен 3.4 Å [18]. Нагревание при 500°C в течение 20 мин приводит к уменьшению межслоевого расстояния до 0.26–0.50 Å и свидетельствует о полном сжатии структуры Мт в результате сгорания органического вещества в образцах. Содержание углерода составило 2.5–9.3 мас% (см. таблицу), с увеличением температуры и продолжительности обжига наблюдалось уменьшение остаточного углерода.

Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии красителя КФ в атмосфере воздуха характеризуется наличием эндо- и экзотермических эффектов в интервале 20–1000°C (рис. 2). При температуре 100°C наблюдается эндотермический пик, связанный с удалением паров адсорбированной воды, при 200°C — экзотермический пик, обусловленный выделением HCl, при 400°C — эндотермический эффект, обусловленный выделением низкомолекулярных продуктов. В интервале 400–750°C происходит полное разложение молекул КФ. Анализ продуктов разложения КФ показал, что в интервале 400–750°C выделяется газ с массой 44 (углекислый газ), выделение воды происходит в интервале 100–700°C. В составе продуктов термического разложения КФ также обнаружены в незначительном количестве частицы с массой (m/e) 14 (N, CH₂), 16 (NH₂, CH₄), 28 (N₂, CO), 32 (O₂). На кривой ДСК органоглины Мт–КФ при 80 и 170°C наблюдаются два эндотермических эффекта, связанные с выделением адсорбированной и кристаллизационной воды соответственно (рис. 2). При дальнейшем нагреве образца начинается процесс медленного окисления, о чем свидетельствует потеря массы на кривой ТГ. В интервале температур

350–450°C наблюдается незначительный перегиб на кривой ДСК, обусловленный образованием продуктов неполного сгорания. В интервале 490–800°C наблюдается экзотермический эффект, обусловленный горением продуктов термодеструкции с образованием CO₂ и H₂O. Согласно данным QMS-анализа при нагревании образца Мт–КФ выделение воды происходит в два этапа: при 100–400 и 600–760°C, углекислый газ выделяется в интервале 500–800°C. Согласно этим данным при температуре выше 500°C начинается сгорание углеродсодержащего вещества на поверхности алюмосиликатной матрицы.

При обжиге образцов Мт–КФ при 350°C и выше в присутствии водяного пара образование углеродной фазы (карбонизация) происходило уже за 10 мин, образцы представляли собой однородные черные порошки науглероженных глин, которые не разделялись на неорганическую и углеродную фазы. Обжиг при 250°C в течение 10 и 20 мин не приводил к такому результату, при погружении данных образцов в воду происходило отделение неразложившегося красителя от глины. При обжиге при температуре выше 500°C более 10 мин происходило значительное сгорание углеродной фазы и порошки приобретали серую окраску. Эти данные согласуются с результатами ИК спектроскопии. В ИК спектре красителя КФ присутствовали интенсивные полосы поглощения (п. п.), характерные для бензольного кольца, сопряженного с группой, имеющей свободную пару электронов (1580 см⁻¹), и валентных колебаний фрагмента C_{аром}–N группы Ar–N(R)₂ (1360 см⁻¹), валентные колебания связи C_{алиф}–N (1280–1180 см⁻¹), в области 840–800 см⁻¹ наблюдались п. п., характерные

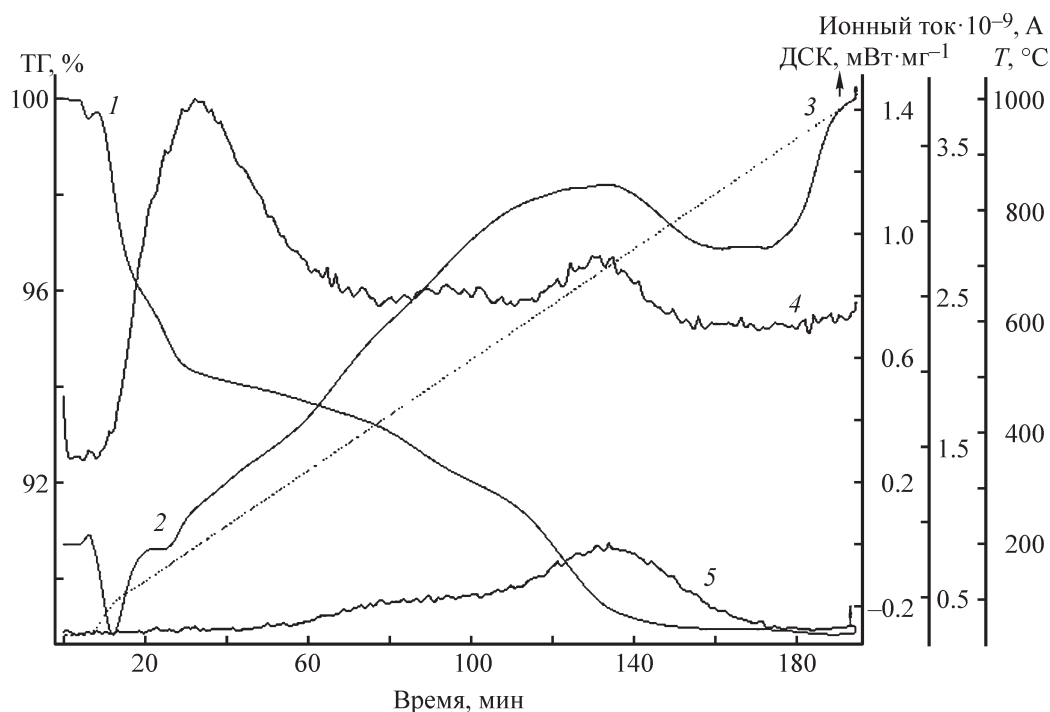


Рис. 2. Кривая потери массы ТГ (1), ДСК (2), температуры T (3), кривые выделения H_2O (4) и CO_2 (5) при нагреве органоглины Мт-КФ.

Содержание красителя кристаллический фиолетовый $147.7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

для неплоских деформационных колебаний групп С–Н в *para*-замещенном бензольном кольце [19]. Аналогичные п. п. присутствуют и в образцах Мт-КФ, прогретых при 60°C в течение 1 ч и при 250°C в течение 10 и 20 мин, что свидетельствует о частичной термической деструкции красителя с сохранением ароматических фрагментов его молекулы. В ИК спектрах образцов Мт-КФ, подвергнутых термообработке при 350 и 500°C , данные п. п. отсутствуют. Согласно результатам ИК спектроскопии органоглины Мт-КФ с содержанием красителя $147.7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ карбонизация происходит при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$ за 20 мин, а при 500°C продолжительность обжига составляет 10 мин.

Для оценки сорбционной активности УСМ были проведены эксперименты по адсорбции органических красителей различной химической природы (основной краситель КФ, кислотный краситель оранж-4). В таблице приведены условия получения УСМ, значения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, содержание углерода и величины адсорбции q красителей КФ и оранж-4. Согласно этим данным УСМ обладают высокой способностью к адсорбции катионных красителей. При начальной концентрации красителя КФ $120 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ максимальная величина адсорбции на материалах равнялась $92.5 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а при начальной

концентрации красителя $210.5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ эта величина составляет $137.4 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ (см. таблицу). Эти величины близки к соответствующим величинам адсорбции красителя на исходной глине, которые равнялись 86.9 и $133.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Повышенная адсорбция красителя КФ на углеродсодержащих материалах может быть обусловлена тем, что адсорбция осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет гидрофобных взаимодействий красителя с поверхностью УСМ. Результаты адсорбции красителя оранж-4 также показывают, что полученные материалы обладают по сравнению с исходной глиной большей способностью к поглощению кислотных органических красителей (адсорбция оранж-4 на природной глине равнялась $15.9 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ при соответствующей концентрации красителя).

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности получения углеродсодержащих материалов из глинистых отходов водочистки, содержащих триарилметановый краситель кристаллический фиолетовый, путем термообработки в атмосфере водяного пара. Полученные материалы обладают высокой адсорбционной способностью по

отношению к основным органическим красителям и могут быть использованы для очистки воды от данных веществ.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0005).

Список литературы

- [1] *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 351 с.
- [2] *Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., Ang H. M.* // *Advances Colloid Interface Sci.* 2014. V. 209. P. 172–184.
- [3] *Bhattacharyya K. G., SenGupta S., Sarma G. K.* // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 99. P. 7–17.
- [4] *Vanaamudan A., Pathan N., Pamidimukkala P.* // *Desalin. Water Treat.* 2014. V. 52. P. 1589–1599.
- [5] *Bermúdez Y. H., Truffault L., Pulcinelli S. H., Santilli C. V.* // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 152. P. 158–165.
- [6] *Wu X., Gao P., Zhang X., Jin G., Xu Y., Wu Y.* // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 60–66.
- [7] *Бадмаева С. В., Ханхасаева С. Ц.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 6. С. 691–697 [*Badmaeva S. V., Khankhasaeva S. Ts.* // *Colloid J.* 2015. V. 77. N 6. P. 685–691].
- [8] *Матвеевич В. А., Дука Г. Г., Гонца М. В., Ямбарцев В. Ф., Мокану Л. В.* // *Электрон. обраб. материалов.* 2009. № 4. С. 69–75.
- [9] *Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Герунова Л. К., Дроздецкая М. С., Седанова А. В., Корниенко Н. В.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 12. С. 1678–1682 [*P'yanova L. G., Likholobov V. A., Gerunova L. K., Drozdetskaya M. S., Sedanova A. V., Kornienko N. V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 2004–2008].
- [10] *Скопинцев В. Д.* Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: РХТУ, 2015. 120 с.
- [11] *Матюшенко Т. Н., Бакланова О. Н., Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А.* // *Химия в интересах устойчив. развития.* 2014. Т. 22. С. 585–589.
- [12] *Юрьев Ю. Л., Гиндулин И. К., Дроздова Н. А.* // *Изв. вузов. Лесн. журн.* 2017. № 5. С. 139–149.
- [13] *Терехова Е. Н., Лавренов А. В., Шилова А. В., Киреева Т. В., Савельева Г. Г., Тренихин М. В., Бельская О. Б.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 12. С. 1663–1670 [*Terekhova E. N., Lavrenov A. V., Shilova A. V., Kireeva T. V., Saveleva G. G., Trenikhin M. V., Bel'skaya O. B.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 1990–1997].
- [14] *Белоцерковский Г. М., Ивахнюк Г. К., Федоров Н. Ф., Бабкин О. Э.* // *ЖПХ.* 1993. Т. 66. № 2. С. 283–287.
- [15] *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
- [16] *Панько А. В., Ковзун И. Г., Ульберг З. Р.* // *Нанопористые материалы.* 2009. № 2. С. 93–102.
- [17] *Буянов Р. А., Чесноков В. В.* // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. № 6. С. 978–986.
- [18] *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1979. 480 с.
- [19] *Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. М.: Мир, БИНОМ, 2006. 439 с.