

**КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ АКТИВАЦИЯ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ
МЕТИЛЕНОВЫЙ ГОЛУБОЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

**И. В. Старостина, Д. О. Половнева,
Ю. Л. Макридина, Е. В. Локтионова**

*ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет им. В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия*

Рецензент д-р техн. наук, доцент И. Г. Шайхиев

Ключевые слова: кизельгуровый шлам; кислотная активация; кислородсодержащие функциональные группы; краситель метиленовый голубой; сорбционная емкость; сорбция; углеродсодержащий сорбционный материал; щелочная активация.

Аннотация: Представлены результаты использования термомодифицированного кизельгурового шлама производства растительных масел (ТКШ₅₀₀) исходного и активированного 30%-м раствором азотной кислоты (ТКШ_{500к}) и 1М раствором гидроксида натрия (ТКШ_{500щ}) для очистки модельных растворов от красителя метиленовый голубой (МГ). Максимальное активизирующее воздействие достигнуто в результате кислотной обработки, что приводит к увеличению на 38 % общей кислотности сорбционного материала по сравнению с исходным. Показано, что изотермы сорбции красителя на исходном и активированных образцах ТКШ₅₀₀ имеют S-образный вид. В области малых концентраций красителя происходит образование монослоя, при увеличении содержания красителя сорбция приобретает полимолекулярный характер. Анализ ИК-спектров сорбционных материалов после адсорбции красителя МГ показал смещение в низкочастотную область положений полос в областях, отвечающих колебаниям связей O–H и C=O, что свидетельствует об ионизации гидроксильных и карбоксильных групп, присутствующих в сорбционных материалах, и образовании связи между ними и молекулой МГ.

Старостина Ирина Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, e-mail: starostinairinav@yandex.ru; Половнева Дария Олеговна – инженер кафедры промышленной экологии; Макридина Юлия Леонидовна – ассистент кафедры промышленной экологии; Локтионова Екатерина Владимировна – преподаватель колледжа высоких технологий, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия.

Синтетические красители формируют целый класс химических веществ, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Основным потребителем является легкая промышленность. В настоящее время в мире выпускается более 100 тыс. красителей общим объемом около 1 млн т, из которых порядка 50 % составляют текстильные. Красильно-отделочное производство отличается значительной сложностью процесса и высоким уровнем водопотребления. Широкий ассортимент выпускаемой продукции формирует и перечень разнообразных технологических растворов для окраски и отделки тканей. В результате образуются сточные воды, содержащие не только красящие вещества, но и целый комплекс загрязняющих компонентов – щелочи, кислоты, поверхностно-активные вещества, взвешенные и коллоидные частицы.

Для очистки сточных вод, характеризующихся высокой цветностью, на текстильных предприятиях используют различные методы – механические, химические и физико-химические, включая электрохимические, которые условно можно разделить на деструктивные и недеструктивные [1].

Деструктивные основаны на разложении органических веществ в результате процессов окисления с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции. При этом используются химическое, электрохимическое и биохимическое окисление.

Недеструктивные методы, основанные на концентрировании органических веществ без их разложения, включают, главным образом, физико-химические процессы – коагуляцию, флокуляцию, флотацию, сорбцию, мембранное разделение и выпаривание [2]. Из большого числа недеструктивных методов в системах очистки окрашенных сточных вод широкое распространение получили адсорбционные процессы, что обусловлено их универсальностью, доступностью и высокой эффективностью. Используя сорбционные технологии, можно добиться снижения содержания загрязняющих веществ до нормативных значений в воде промышленного, оборотного, санитарно-бытового и рыбохозяйственного назначения с одновременной утилизацией или регенерацией извлеченных компонентов. В качестве сорбционных материалов традиционно используются активированные угли. Однако они характеризуются высокой стоимостью и необходимостью регенерации, что приводит к значительному удорожанию системы очистки сточных вод. Поэтому наиболее перспективным является использование в качестве адсорбентов недорогих природных материалов, а также отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [3, 4].

В настоящее время в качестве потенциальных адсорбентов все чаще привлекают внимание углеродминеральные материалы, обладающие бифункциональными свойствами, то есть проявляющие высокую активность как в отношении ионов тяжелых металлов, так и органических соединений, в том числе и красителей.

Существуют различные технологии получения подобных сорбционных материалов: смешение активированного угля, углеродсодержащего и глинистого сырья, силикагелей и т.д., а также использование карбонизации растительных остатков – скорлупы грецкого или кедрового орехов, рисовой лузги, смеси минерального и растительного сырья или отходов органоминерального состава – сапропеля, дефеката, диатомитового шлама и др. [3, 5 – 8].

В ряде случаев для увеличения сорбционной активности, повышения ионообменных и окислительно-восстановительных свойств полученных сорбционных материалов их дополнительно подвергают различным методам активации или модификации [9]: фиксация на поверхности разнополярных функциональных групп, введение в углеродную матрицу комплексообразователей или, наоборот, удаление с поверхности углеродсодержащего сорбента структурообразующей матрицы оксида кремния и многое др. В качестве модификаторов используются органические или неорганические соединения, простые и сложные оксиды, кислоты, щелочи, соли [10].

Ранее проведенные исследования показали возможность получения углеродсодержащего сорбционного материала в результате карбонизации отработанного кизельгурового шламового отхода производства рафинированных растительных масел [11]. Полученный продукт характеризуется как тонкодисперсный малопористый материал с мезопористой структурой, обладающий бифункциональными сорбционными свойствами – активен по отношению к ионам тяжелых металлов и органическим веществам, в том числе нефтепродуктам. Это обусловлено наличием в материале аморфного кремнезема, алюмосиликатов и сажеподобных углеродных частиц. Однако содержание функциональных групп на поверхности полученного материала незначительно, что определяет сходство углеродной части с активированными углями.

Ионообменная емкость углеродсодержащего сорбционного материала обусловлена наличием на его поверхности кислородсодержащих функциональных групп (КФГ). Увеличение содержания КФГ, а, следовательно, и сорбционной активности возможно посредством химической модификации углеродной составляющей поверхности материала.

Цель работы – исследование влияния кислотной и щелочной модификации углеродсодержащего материала, полученного карбонизацией отработанного кизельгурового шлама производства рафинированных растительных масел, на его сорбционную активность по отношению к красителю метиленовый голубой (МГ).

Для приготовления модельных растворов использовали краситель МГ (МГ, N,N,N', N' – тетраметилтионина хлорид тригидрат) – органический основной краситель, который относится к группе тиазиновых красителей. Брутто-формула МГ – $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

В качестве исходного сорбента использовали ТКШ₅₀₀ – углеродсодержащий материал, полученный термической обработкой кизельгурового шламового отхода маслоэкстракционного производства при температуре 500 °С в условиях недостатка кислорода.

Сорбцию МГ проводили с использованием ТКШ₅₀₀ – исходного и активированного в щелочной и кислотной средах, условно названные ТКШ_{500исх}, ТКШ_{500щ} и ТКШ_{500к} соответственно. Активацию ТКШ₅₀₀ осуществляли обработкой растворами – 1М NaOH и 30%-й азотной кислоты при соотношении твердое : раствор = 1 : 10 по массе, выдерживали при температуре 295 ± 2 К при перемешивании в течение 24 ч. Затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали дистиллированной водой до нейтрального уровня pH, высушивали при температуре 105 °С.

Равновесие сорбции метиленового голубого на исходном и модифицированных образцах ТКШ₅₀₀ исследовали при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Использовали растворы с концентрациями МГ $5 \dots 1100$ мг/дм³. В конические колбы помещали навеску сорбционного материала массой $0,5 \pm 0,0002$ г, добавляли 50 см³ раствора МГ заданной концентрации и выдерживали при перемешивании в течение 24 ч. Фазы разделяли центрифугированием, и раствор анализировали на содержание красителя методом спектрофотометрии при длине волны 720 нм на приборе КФК-3 (Россия).

Содержание КФГ на поверхности сорбционных материалов – исходного ТКШ₅₀₀ и модифицированных растворами NaOH и HNO₃, определяли методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы по Бюэму [12]. В качестве титрантов использовали $0,01$ М растворы NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃.

Сорбционную способность, ммоль/г, определяли по формуле

$$A = \frac{(C_n - C_k)V}{m_a}, \quad (1)$$

где C_n , C_k – соответственно начальная и конечная концентрации МГ, ммоль/г; V – объем раствора, дм³; m_a – масса адсорбционного материала, г.

По полученным значениям сорбционной способности строили изотерму адсорбции.

С целью выявления участия различных функциональных групп сорбционных материалов в сорбции МГ были сняты ИК-спектры поглощения образцов до и после сорбции.

Условия модификации ТКШ_{500исх} способствуют изменению химической природы активных центров на поверхности сорбционных материалов. Интерпретация полученных ИК-спектров проводилась с использованием сведений, представленных в работе [13].

Результаты исследований показали, что модификация ТКШ_{500исх} растворами азотной кислоты и гидроксида натрия способствует увеличению интенсивности полос, характерных для гидроксильных групп и связи C=O, что указывает на увеличение их содержания и подтверждается количественной оценкой КФГ на поверхности модифицированных сорбционных материалов (табл. 1). Согласно результатам, обработка раствором NaOH не оказывает влияние на содержание карбоксильных групп, но способствует увеличению гидроксильных и лактонных функциональных групп, что отражается на повышении общей кислотности поверхности адсорбционного материала на 19 % по сравнению с исходным образцом.

При обработке материала раствором азотной кислоты наряду с карбоксильными образуются гидроксильные и лактонные функциональные группы, общая кислотность углеродсодержащего сорбционного материала увеличивается на 38 % по сравнению с исходным.

Поглощение в области $1882,5$ см⁻¹ может быть объяснено валентными колебаниями связи C=O карбоксильных групп.

Содержание КФГ на поверхности углеродсодержащих сорбционных материалов

Сорбционный материал	Количество КФГ, ммоль-экв/г			
	карбоксильные	лактонные	гидроксильные	сумма
ТКШ _{500исх}	0,002 ± 0,01	0,046 ± 0,01	0,089 ± 0,01	0,137 ± 0,01
ТКШ _{500щ}	0,002 ± 0,01	0,052 ± 0,01	0,109 ± 0,01	0,163 ± 0,02
ТКШ _{500к}	0,012 ± 0,01	0,080 ± 0,01	0,097 ± 0,01	0,189 ± 0,02

Результаты исследования изотерм сорбции МГ на исследуемых углеродсодержащих сорбционных материалах, исходном и активированных растворами гидроксида натрия и азотной кислоты показали, что изотермы адсорбции МГ на исходном и активированных образцах ТКШ₅₀₀ имеют S-образный вид и характеризуют полимолекулярную адсорбцию (рис. 1). В области малых концентраций раствора красителя происходит образование монослоя молекул МГ на поверхности углеродсодержащих сорбционных материалов. Максимальная сорбционная емкость монослоя характерна для ТКШ_{500к}, которая составила 0,04 ммоль/г и соответствует увеличению емкости по сравнению с исходным ТКШ₅₀₀ на 67 %.

Далее при увеличении содержания красителя происходит достраивание молекул МГ до димера, что отражается на резком увеличении сорбционной емкости рассматриваемых сорбционных материалов, и сорбция приобретает полимолекулярный характер. Это хорошо согласуется с данными, представленными в работе [14], где указывается, что МГ при концентрациях в растворе более 1×10^{-3} М может образовывать димеры. При высоких концентрациях данного красителя в растворах могут присутствовать как ионы, так и ассоциаты, образованные в результате межмолекулярных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса) и водородных связей [10].

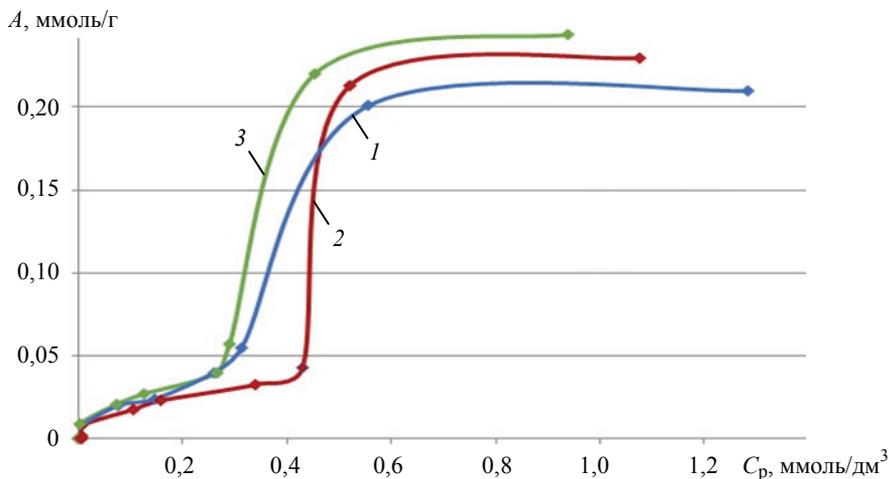


Рис. 1. Изотермы адсорбции красителя МГ на углеродсодержащих сорбционных материалах:

1 – ТКШ_{500исх}; 2 – ТКШ_{500щ}; 3 – ТКШ_{500к}

Изотермы адсорбции и десорбции МГ на исследуемых сорбционных материалах указывают на преобладание химического характера механизм адсорбции.

Анализ ИК-спектров сорбционных материалов после адсорбции красителя МГ показал изменения положений полос в областях, отвечающих колебаниям связей О–Н и С=О. Так, полосы при 3423,5 и 3458,3 см⁻¹ в спектре сорбционного материала ТКШ_{500к} после сорбции МГ смещаются в низкочастотную область – в положение 3419,7 см⁻¹, где проявляются деформационные колебания связи О–Н, в том числе, в составе фенольных групп (рис. 2). Полосы поглощения в области 1635,6 см⁻¹ и 1884,4 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям связи С=О карбоксильных групп в спектре сорбционного материала, не содержащего МГ, в спектрах после адсорбции МГ также смещаются в низкочастотную область – обнаруживаются при 1616,3 см⁻¹ и 1880,5 см⁻¹ соответственно. Смещение в низкочастотную область, согласно литературным данным [9], свидетельствует об ионизации соответствующих функциональных групп (гидроксильных и карбоксильных), присутствующих в сорбционных материалах, и образовании связи между ними и молекулой МГ.

Дополнительно для подтверждения механизма закрепления молекул МГ на поверхности исследуемых углеродсодержащих сорбционных материалов проведены эксперименты по десорбции МГ различными агентами. Десорбцию проводили последовательной обработкой дистиллированной водой и 1Н раствором HCl (табл. 2).

Анализ результатов показал, что дистиллированной водой краситель практически не десорбируется, а использование 1Н HCl позволяет перевести в раствор не более 1,3 % МГ как с поверхности исходного, так и модифицированных образцов сорбционных материалов (см. табл. 2). Следовательно, на поверхности исследуемых углеродсодержащих материалов

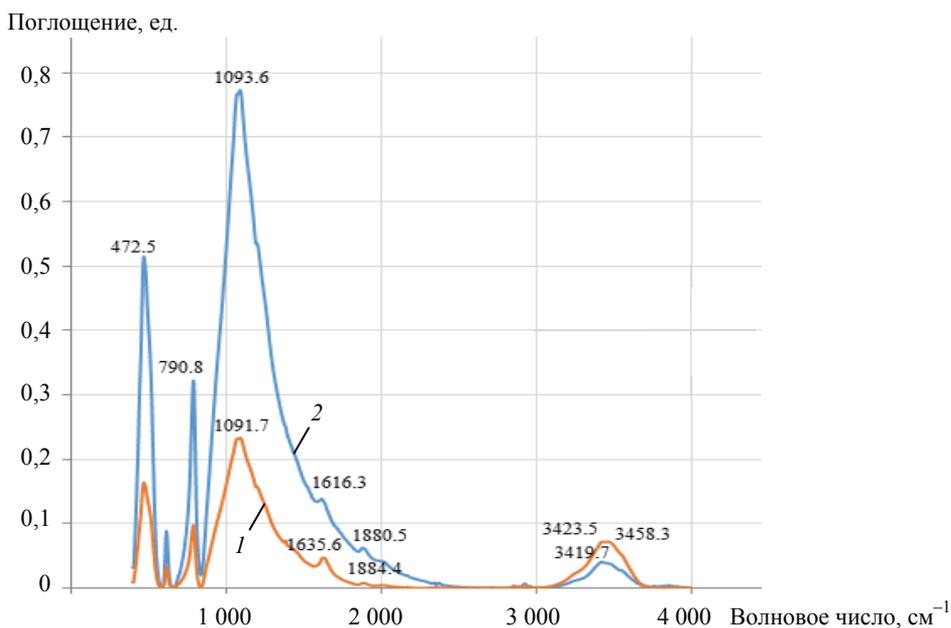


Рис. 2. ИК-спектры ТКШ_{500к} до (1) и после (2) адсорбции красителя МГ

Таблица 2

**Степень вымывания красителя МГ с поверхности
углеродсодержащих сорбционных материалов при десорбции, %**

Раствор при десорбции	Углеродсодержащий сорбционный материал		
	ТКСШ _{500исх}	ТКСШ _{500щ}	ТКСШ _{500к}
Дистиллированная вода	0,2	0,3	0,1
1Н раствор HCl	1,28	0,44	0,74

молекулы МГ иммобилизованы за счет преимущественно химических связей, что хорошо согласуется с выводами авторов работы [9] и подтверждает результаты анализа ИК-спектров сорбционных материалов до и после сорбции МГ.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

Максимальное модифицирующее воздействие достигнуто обработкой углеродсодержащего сорбционного материала ТКСШ₅₀₀ 30%-м раствором азотной кислоты, что приводит к образованию карбоксильных, гидроксильных и лактонных функциональных групп, при этом общая кислотность углеродсодержащего сорбционного материала увеличивается на 38 % по сравнению с исходным. Это отражается на увеличении сорбционной емкости монослоя ТКСШ_{500к}, которая составила 0,04 ммоль/г и превышает емкость исходного ТКСШ_{500исх} на 67 %.

Изотермы адсорбции МГ на всех исследуемых углеродсодержащих адсорбционных материалах имеют S-образный вид и характеризуют полимолекулярную адсорбцию. Максимальная сорбционная емкость характерна для ТКСШ_{500к} и составляет 0,244 ммоль/г.

Изотермы адсорбции и десорбции МГ на исследуемых сорбционных материалах указывают на преобладание химического характера механизм адсорбции.

Анализ ИК-спектров сорбционных материалов после адсорбции красителя МГ показал смещение в низкочастотную область положений полос в областях, отвечающих колебаниям связей O–H и C=O, что свидетельствует об ионизации гидроксильных и карбоксильных групп, присутствующих в сорбционных материалах, и образовании связи между ними и молекулами красителя МГ.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Список литературы

1. Синькович, В. О. Оптимизация процесса очистки сточных вод, образующихся при окрасе и отделке тканей / В. О. Синькович, Л. А. Шибека // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – Т. 10, № 1-3. – С. 318 – 322. doi: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.318-322

2. Катализаторы на основе мезопористого диоксида кремния для окисления азокрасителей в сточных водах / Т. В. Конькова, М. Г. Гордиенко, М. Б. Алехина [и др.] // Катализ в промышленности. – 2015. – № 6. – С. 56 – 61. doi: 10.18412/1816-0387-2015-6-56-61
3. Ельников, Д. А. Влияние температурной обработки дефеката на эффективность очистки модельных растворов от красителей / Д. А. Ельников, Ж. А. Свергузова, С. В. Свергузова // Вестн. Белгородского гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 144 – 147.
4. Использование биомассы абрикосовых косточек в качестве материала для извлечения метиленового голубого из водных сред / С. В. Свергузова, Ю. А. Винограденко, И. Г. Шайхиев [и др.] // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 11. – С. 36 – 40. doi: 10.18412/1816-0395-2020-11-36-40
5. Получение углеродсодержащих сорбционных материалов из вторичного растительного сырья / А. И. Везенцев, Хоай Тьяну Нгуен, Н. Г. Габрук [и др.] // Науч. ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия: Естественные науки. – 2017. – № 18 (267). – С. 15 – 20.
6. Evaluating the Properties of Organic and Mineral Sludge as a Raw Material for the Production of Sorption Material / Zh. A. Sapronova, Yu. L. Makridina, I. V. Starostina [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 624. – P. 012211. doi:10.1088/1755-1315/624/1/012211
7. Меретин, Р. Н. Сорбционные свойства угольно-минерального сорбента на основе рисовой лузги по отношению к ионам тяжелых металлов / Р. Н. Меретин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 6. – С. 703 – 710. doi: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2232
8. Коваленко, Т. А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод / Т. А. Коваленко, Л. Н. Адеева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 189 – 195.
9. Диденко, Т. А. Кислотно-основная активация углеродминерального материала и его применение для извлечения ионов меди (II) из водных растворов / Т. А. Диденко, А. О. Богданова // Омский научный вестник. – 2015. – № 3 (143). – С. 358 – 361.
10. Котова, Д. Л. Равновесная сорбция метиленового голубого на клиноптилолите / Д. Л. Котова, А. И. Сокрюкина, Т. А. Крысанова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 174 – 178. doi: 10.17308/sorpchrom.2019.19/735
11. Отработанный кизельгуровый шлам маслоэкстракционного производства – сырье для получения сорбционного материала / И. В. Старостина, С. В. Свергузова, Д. В. Столяров [и др.] // Вестн. технол. ун-та. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 133 – 136.
12. Петренко, Д. Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных трубках / Д. Б. Петренко // Вестн. Московского гос. областного ун-та. – 2012. – № 1. – С. 157 – 160.
13. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М. : МГУ, 2012. – 54 с.
14. Tafulo, R. A. R. On the “Concentration-Driven” Methylene Blue Dimerization / R. A. R. Tafulo, R. B. Queiros, G. Gonzalez-Aguilar // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2009. – Vol. 73, No. 2. – P. 295 – 300.

References

1. Sin'kovich V.O., Shibeka L.A. [Optimization of the process of purification of waste water generated during the dyeing and finishing of fabrics], *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, vol. 10, no. 1-3, pp. 318-322, doi: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.318-322 (In Russ., abstract in Eng.)

2. Kon'kova T.V., Gordiyenko M.G., Alekhina M.B., Men'shutina N.V., Kirik S.D. [Catalysts based on mesoporous silicon dioxide for the oxidation of azo dyes in wastewater], *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2015, no. 6, pp. 56-61, doi: 10.18412/1816-0387-2015-6-56-61 (In Russ.)
3. Yel'nikov D.A., Sverguzova Zh.A., Sverguzova S.V. [Influence of temperature treatment of the defecate on the efficiency of purification of model solutions from dyes], *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova* [Bulletin of the Belgorod State Technological University. V. G. Shukhov], 2011, no. 2, pp. 144-147. (In Russ.)
4. Sverguzova S.V., Vinogradenko Yu.A., Shaykhiyev I.G., Galimova R.Z., Antufeyeva Ye.S., Gafarov R.R. [The use of apricot kernel biomass as a material for extracting methylene blue from aqueous media], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2020, vol. 24, no. 11, pp. 36-40, doi: 10.18412/1816-0395-2020-11-36-40 (In Russ., abstract in Eng.)
5. Vezentsev A.I., Nguyen Khoay T'yanu, Gabruk N.G., Oleynikova I.I., Shuteyeva T.A [Obtaining carbon-containing sorption materials from secondary plant materials], *Nauchnyye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye nauki* [Scientific Bulletin of Belgorod State University. Series: Natural Sciences], 2017, no. 18 (267), pp. 15-20. (In Russ.)
6. Saprionova Zh.A., Makridina Yu.L., Starostina I.V., Spirin M.N., Fomina E.V. Evaluating the Properties of Organic and Mineral Sludge as a Raw Material for the Production of Sorption Material, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 624, p. 012211, doi:10.1088/1755-1315/624/1/012211
7. Meretin R.N. [Sorption properties of a coal-mineral sorbent based on rice husks in relation to heavy metal ions], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2019, vol. 19, no. 6, pp. 703-710, doi: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2232 (In Russ., abstract in Eng.)
8. Kovalenko T.A., Adeyeva L.N. [Carbon-mineral sorbent from sapropel for complex wastewater treatment], *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2010, vol. 18, no. 2, pp. 189-195. (In Russ., abstract in Eng.)
9. Didenko T.A., Bogdanova A.O. [Acid-base activation of carbon-mineral material and its application for extraction of copper (II) ions from aqueous solutions], *Omskiy nauchnyy vestnik* [Omsk Scientific Bulletin], 2015, no. 3 (143), pp. 358-361. (In Russ., abstract in Eng.)
10. Kotova D.L., Sokryukina A.I., Krysanova T.A. [Equilibrium sorption of methylene blue on clinoptilolite], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2019, vol. 19, no. 2, pp. 174-178, doi: 10.17308/sorpchrom.2019.19/735 (In Russ., abstract in Eng.)
11. Starostina I.V., Sverguzova S.V., Stolyarov D.V., Porozhnyuk Ye.V., Anichina YA.N., Shaykhiyev I.G. [Spent kieselguhr sludge from oil extraction production - raw material for obtaining sorption material], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 16, pp. 133-136. (In Russ.)
12. Petrenko D.B. [Modified Boehm's method for determination of hydroxyl groups in carbon tubes], *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta* [Bulletin of the Moscow State Regional University], 2012, no. 1, pp. 157-160. (In Russ., abstract in Eng.)
13. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials], Moscow: MGU, 2012, 54 p. (In Russ.)

14. Tafulo R.A.R., Queiros R.B., Gonzalez-Aguilar G. On the “Concentration-Driven” Methylene Blue Dimerization, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 73, no. 2, pp. 295-300.
-

Acid-Basic Activation of Carbon-Containing Sorption Material and Its Application for Extraction of Methylene Blue Dye from Aquatic Media

**I. V. Starostina, D. O. Polovneva,
Yu. L. Makridina, E. V. Loktionova**

*Belgorod State Technological University
named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia*

Keywords: kieselguhr sludge; acid activation; oxygenated functional groups; dye methylene blue; sorption capacity; sorption; carbon-containing sorption material; alkaline activation.

Abstract: The results of the use of thermally modified kieselguhr sludge from the production of vegetable oils (TKSH₅₀₀) of the initial and activated with a 30 % solution of nitric acid (TKSH_{500k}) and 1M sodium hydroxide solution (TKSH_{500sh}) for purification of model solutions from the dye methylene blue (MB) are presented. The maximum activating effect was achieved as a result of acid treatment, which leads to a 38 % increase in the total acidity of the sorption material in comparison with the initial one. It is shown that the sorption isotherms of the dye on the initial and activated samples of TKSH₅₀₀ have an S-shaped form. In the region of low dye concentrations, a monolayer is formed; with an increase in the dye content, sorption becomes polymolecular. Analysis of the IR spectra of sorption materials after adsorption of the MB dye showed a shift to the low-frequency region of the positions of the bands in the regions corresponding to the vibrations of the O–H and C=O bonds, which indicates the ionization of hydroxyl and carboxyl groups present in the sorption materials, and the formation of a bond between them and the MB molecule.

© И. В. Старостина, Д. О. Половнева,
Ю. Л. Макридина, Е. В. Локтионова, 2021