

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ АНИОННОГО КРАСИТЕЛЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДА МАСЛОЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Д. О. Половнева, И. В. Старостина, Л. В. Денисова

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

Ключевые слова: изотермы адсорбции; кизельгуровый шлам; кислотный краситель; модели сорбции; поллютант; сточные воды; углеродсодержащий адсорбционный материал; химическая активация.

Аннотация: Представлены результаты исследований характера процессов сорбции кислотного красителя эозина Н на поверхности нативного и химически активированных углеродсодержащих сорбционных материалов, полученных термолизом при температуре 500 °С отработанного кизельгурового шлама ТКШ₅₀₀ – отхода маслоэкстракционного производства. В качестве активаторов использовали 1М раствор гидроксида натрия, концентрированную азотную кислоту и ее 10%-й и 30%-й растворы, 30%-й раствор пероксида водорода, 20%-й раствор хлорида натрия. Согласно полученным результатам, максимальная сорбционная емкость (0,0047 ммоль/г) характерна для ТКШ₅₀₀, активированного 30%-м раствором HNO₃. Величина адсорбции и равновесная концентрация рассматриваемых сорбционных материалов математически обработаны с использованием уравнений регрессии моделей сорбции с получением коэффициентов детерминации. Определены термодинамические параметры адсорбционного процесса для каждого сорбента – константы сорбционного равновесия и свободная энергия Гиббса. Полученные результаты показали, что сорбция красителя эозина Н преимущественно является полимолекулярной.

Введение

Красители представляют собой чаще всего порошкообразные органические вещества, растворимые в воде, спирте и органических растворителях избирательно. Их отличительная особенность – способность пропитыв-

Половнева Дария Олеговна – аспирант кафедры экиобиотехнологии, e-mail: dariya.polovneva@bk.ru; Старостина Ирина Викторовна – кандидат технических наук, заведующий кафедрой экиобиотехнологии, Денисова Любовь Васильевна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия.

вать окрашиваемый материал (древесину, бумагу, текстиль) и давать цвет по всему объему.

Существует большое разнообразие красителей, но из всех видов следует более подробно рассмотреть синтетические красители лакокрасочного производства, так как они негативно воздействуют на окружающую природную среду. Синтетические красители образуют окраски, устойчивые к различным физико-химическим воздействиям в процессах последовательной переработки окрашенных материалов и при их эксплуатации, например, к обработке горячей водой и насыщению паром, действию активного хлора и др. [1]. Сточные воды, содержащие примеси анионных (кислотных) красителей, образующиеся в текстильной, кожевенной и пищевой промышленности, являются причиной значимых экологических проблем [1, 2].

Такие красители обладают кислотными свойствами, используются при окраске белковых (коллаген кожи, шелк, шерсть и др.) и полиамидных волокон (пластмассы) под действием органических или минеральных кислот, имеют высокую дисперсность, что позволяет им проникать в толщу ткани. Из всей группы красителей наибольшей растворимостью в воде обладают натриевые соли ароматических сульфокислот. Для них характерны высокая яркость и насыщенность цвета, устойчивость в условиях агрессивных сред и мокрой обработки волокон, однако при воздействии света они не устойчивы [2].

Негативное воздействие анионных красителей на окружающую среду может привести к таким основным последствиям, как:

- окрашивание водоемов, что уменьшает количество видимого света, проникающего через поверхностный слой и затрудняет фотосинтез водных растений, негативно воздействуя на пищевые цепи. Наиболее чувствительны к снижению фотосинтеза зеленые микроводоросли, которые составляют основу водной пищевой цепи. Наличие красителей в водной среде приводит к задержке их роста и деформации клеток [3];

- накопление красителей в природных водоемах и их сорбция организмами гидробионтов, что может вызвать у них нескоординированное движение, расстройство дыхания, повреждение печени, дисфункцию почек и др. [4];

- нарушение баланса микробных сообществ в почве;

- отрицательное воздействие на организм человека, вызывая аллергию, астму, дерматит и расстройства центральной нервной системы, а также дисфункцию различных органов и др. [5, 6].

Все методы очистки от красителей подразделяются на деструктивные и недеструктивные, зависящие от целостности извлекаемого поллютанта [7]. К основным способам очистки сточных вод от кислотных красителей можно отнести:

- коагуляционный метод: в качестве коагулянтов в основном используют соли железа, алюминия, кальция [8];

- метод ионного обмена: удаление красителя осуществляется путем фильтрования очищаемой воды через синтетические или природные ионообменные материалы, при этом снижается общее солесодержание воды, и за счет сорбции ионитами практически полностью снимается остаточная окраска сточных вод [9];

– мембранная фильтрация: с целью извлечения красителей из сточных вод используются баромембранные процессы (под действием разности давлений): микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос.

Выбор способа очистки сточных вод, содержащих красители, зависит от их концентрации, химического строения, качества и количества содержащихся примесей, а также требований, предъявляемых к очищенной воде [10].

Из недеструктивных методов, основанных на концентрировании веществ без их разложения, широко используются адсорбционные, характеризующиеся высокой эффективностью очистки и экономической целесообразностью, поскольку позволяют использовать в качестве сорбентов как природные материалы (торф, различные глины, цеолиты, вермикулиты, алуниты), так и отходы производства (золу, опилки и др.) [2, 8, 11]. Наиболее эффективными адсорбентами являются активированные угли – как порошкообразные, так и гранулированные [12]. Использование отходов в качестве сырья наиболее перспективно, поскольку способствует снижению загрязнения окружающей природной среды и сокращению затрат на производство новых сорбционных материалов [13, 14]. На сегодняшний день из большого разнообразия адсорбентов широкое применение получили углеродные и углеродсодержащие, что обусловлено наличием беспорядочной слоистой структуры углеродного слоя, которая обеспечивает высокую эффективность очистки сточных вод, содержащих различные поллютанты [15 – 17].

В ряде случаев природные материалы и отходы производства обладают недостаточной сорбционной емкостью, поэтому в целях увеличения их активности используют различные методы активации или модификации (рис. 1) [18, 19].

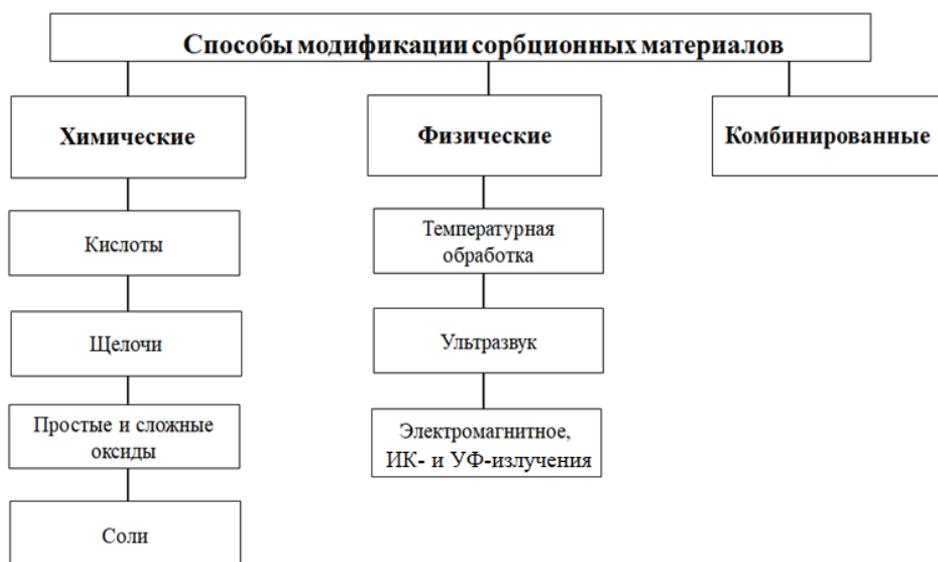


Рис. 1. Классификация способов модификации сорбентов

Цель работы – исследовать характер процесса адсорбции кислотного красителя эозина Н (ЭО) на поверхности нативного и химически модифицированных образцов углеродсодержащего сорбционного материала, полученного на основе шламового отхода производства растительных масел.

Материалы и методы

В качестве сорбционного материала рассматривали отработанный кизельгуровый шлам (ОКШ) маслоэкстракционного производства, термически модифицированный при температуре 500 °С в условиях недостатка кислорода, с условным обозначением ТКШ₅₀₀. Кизельгуровый шлам с содержанием органических примесей до 70 % образуется на стадии вентеризации производства рафинированных растительных масел (рис. 2). Процесс основан на охлаждении масла до температуры кристаллизации растительных восков с последующим их отделением на намывных фильтрах, где в качестве фильтрующей загрузки используются порошкообразный минерал – диатомит [20, 21]. Химический состав минеральной части ОКШ, масс. %, следующий: SiO₂ – 86,54; CaO – 5,85; Na₂O₃ – 2,9; Al₂O₃ – 2,4; Fe₂O₃ – 0,89; MgO – 0,54; K₂O – 0,36; TiO₂ – 0,14; P₂O₅ – 0,13; SO₃ – 0,06. Отмечено, что в кизельгуровом шламе преобладает оксид кремния SiO₂, так как сам минерал диатомит состоит из целых и частично разрушенных панцирей одноклеточных водорослей – диатомей, состоящих в основном из аморфного кремнезема [21].

Отход относится к 4 классу опасности, к малоопасным материалам, и поэтому преимущественно размещается на полигонах ТКО. Однако высокая удельная поверхность материала способствует интенсивному окислению органических примесей, что может привести к его самовозгоранию и возникновению пожароопасной ситуации [22]. Данная проблема становится все более актуальной с учетом увеличения объемов маслоэкстракционного производства [20]. Одним из решений может быть получение на основе ОКШ сорбционного материала, активного в отношении различных загрязняющих веществ.

Процесс сорбции осуществляли в статических условиях в течение 24 ч методом переменных концентраций с гидравлическим модулем 100, после перемешивания фазы разделяли центрифугированием. Начальную



Рис. 2. Чистый порошкообразный минерал – диатомит (а) и отработанный кизельгуровый шлам (б)

концентрацию красителя изменяли в интервале 0,174...0,660 ммоль/дм³ (120,5...456,6 мг/дм³ соответственно). Содержание красителя эозина Н в модельных растворах до и после сорбции определяли методом фотометрии при длине волны 510 нм с использованием фотоэлектроколориметра Арел АР-101 [23]. Химическую активацию поверхности ТКШ₅₀₀ проводили 24 ч при температуре 25 °С при соотношении фаз тв. (г) : ж. (мл) – 1:10. После активации сорбционные материалы отмывали дистиллированной водой до нейтральных значений рН и высушивали при температуре 105 °С. В качестве активаторов использовали 1М раствор гидроксида натрия, концентрированную азотную кислоту HNO₃ и ее 10%-й и 30%-й растворы, 30%-й раствор пероксида водорода, 20%-й раствор хлорида натрия [24].

Сорбционную емкость, ммоль/г, определяли по формуле

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

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

Результаты и обсуждение

Результаты исследования показали, что изотермы сорбции ЭО на исследуемых углеродсодержащих сорбционных материалах – ТКШ₅₀₀ исходном и химически модифицированных образцах, имеют S-образный вид, что обуславливает полимолекулярную адсорбцию (рис. 3).

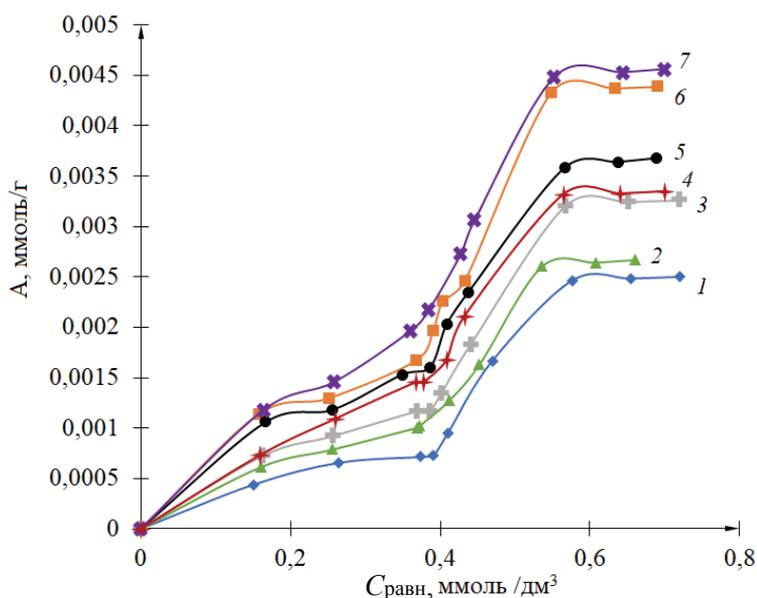


Рис. 3. Изотермы адсорбции красителя эозина Н нативным и химически активированными сорбционными материалами:

1 – ТКШ₅₀₀ исх.; 2 – ТКШ₅₀₀+HNO₃ (10%-й); 3 – ТКШ₅₀₀+NaOH (1М); 4 – ТКШ₅₀₀+HNO₃ (конц.); 5 – ТКШ₅₀₀+H₂O₂ (30%-й); 6 – ТКШ₅₀₀+NaCl (20%-й); 7 – ТКШ₅₀₀+HNO₃ (30%-й)

В области малых концентраций раствора красителя происходит образование монослоя молекул ЭО на поверхности углеродсодержащих сорбционных материалов. Далее при увеличении содержания красителя происходит достраивание молекул ЭО до димера, что показывает резкое увеличение величины сорбции рассматриваемых сорбционных материалов, и сорбция приобретает полимолекулярный характер, то есть имеет несколько слоев, состоящих из молекул красителя эозина Н. Согласно полученным результатам наибольшая сорбционная емкость (0,0047 ммоль/г) наблюдается у ТКШ₅₀₀, активированного 30%-м раствором HNO₃ (см. рис. 3).

В целях исследования механизмов процессов адсорбции красителя ЭО с использованием ТКШ₅₀₀ построены изотермы в интервале концентраций 0,150...0,361 ммоль/дм³ (103,9...249,8 мг/дм³), соответствующих образованию монослоя [24].

Сорбционная емкость монослоя для нативного ТКШ₅₀₀ составляет 0,0025 ммоль/г. Химическая модификация ТКШ₅₀₀ способствует увеличению сорбционной емкости по красителю ЭО. Максимальная сорбционная емкость монослоя характерна для ТКШ₅₀₀, обработанного 30%-м раствором HNO₃, которая составляет 0,0047 ммоль/г и соответствует увеличению емкости по сравнению с исходным ТКШ₅₀₀ на 88 %.

Таблица 1

Уравнения регрессии и коэффициенты детерминации

Адсорбционный материал ТКШ ₅₀₀	Модель сорбции			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина–Радужкевича	Темкина
Исходный	$y = 230,39x + 728,35$	$y = 0,5548x - 2,891$	$y = -20,831x - 7,2762$	$y = 0,0003x + 0,001$
	$R^2 = 0,9801$	$R^2 = 0,9518$	$R^2 = 0,9768$	$R^2 = 0,9666$
+ NaOH (1M)	$y = 150,05x + 470,55$	$y = 0,5816x - 2,6851$	$y = -123,67x - 6,6381$	$y = 0,0005x + 0,0017$
	$R^2 = 0,9896$	$R^2 = 0,9964$	$R^2 = 0,9988$	$R^2 = 0,9836$
+ NaCl (20%-й)	$y = 73,544x + 428,9$	$y = 0,4494x - 2,5937$	$y = -41,98x - 6,3681$	$y = 0,0006x + 0,0022$
	$R^2 = 0,9089$	$R^2 = 0,9435$	$R^2 = 0,9729$	$R^2 = 0,9198$
+ H ₂ O ₂ (30%-й)	$y = 86,254x + 447,67$	$y = 0,4834x - 2,6117$	$y = 64,034x - 6,9525$	$y = 0,0006x + 0,0021$
	$R^2 = 0,8633$	$R^2 = 0,8987$	$R^2 = 0,9940$	$R^2 = 0,8729$
+ HNO ₃ (10%-й)	$y = 176,81x + 541,92$	$y = 0,5896x - 2,7474$	$y = -80,141x - 6,8547$	$y = 0,0005x + 0,0015$
	$R^2 = 0,9886$	$R^2 = 0,9959$	$R^2 = 0,9938$	$R^2 = 0,9818$
+ HNO ₃ (30%-й)	$y = 97,733x + 265,53$	$y = 0,638x - 2,4374$	$y = -254,85x - 5,7393$	$y = 0,001x + 0,0029$
	$R^2 = 0,9523$	$R^2 = 0,9656$	$R^2 = 0,3860$	$R^2 = 0,9362$
+ HNO ₃ (конц.)	$y = 189,72x + 175,53$	$y = 0,8223x - 2,4792$	$y = -73,01x - 6,5535$	$y = 0,0009x + 0,0023$
	$R^2 = 0,9996$	$R^2 = 0,9999$	$R^2 = 0,8846$	$R^2 = 0,9899$

Наименьшее увеличение сорбционной способности по сравнению с нативным ТКШ₅₀₀ (на 6,5 %) получено при модифицировании 10%-м раствором HNO₃.

Затем полученные изотермы математически обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и Темкина. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 4 в виде уравнений регрессии и коэффициентов детерминации.

По результатам математической обработки полученных изотерм адсорбции в интервале концентраций, соответствующих образованию монослоя (табл. 1, коэффициент детерминации – R^2), можно судить о механизме процесса сорбции красителя эозина Н. Для нативного ТКШ₅₀₀ сорбция красителя эозина Н описывается уравнением модели Ленгмюра, что говорит о мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности. При химической активации поверхности ТКШ₅₀₀ концентрированной HNO₃ и ее 10%-м и 30%-м растворами сорбция красителя ЭО в интервале концентраций, соответствующих образованию монослоя, с большим значением схожимости описывается уравнениями модели сорбции Фрейндлиха, что характеризует протекание полимолекулярной адсорбции на неоднородной поверхности сорбционного материала.

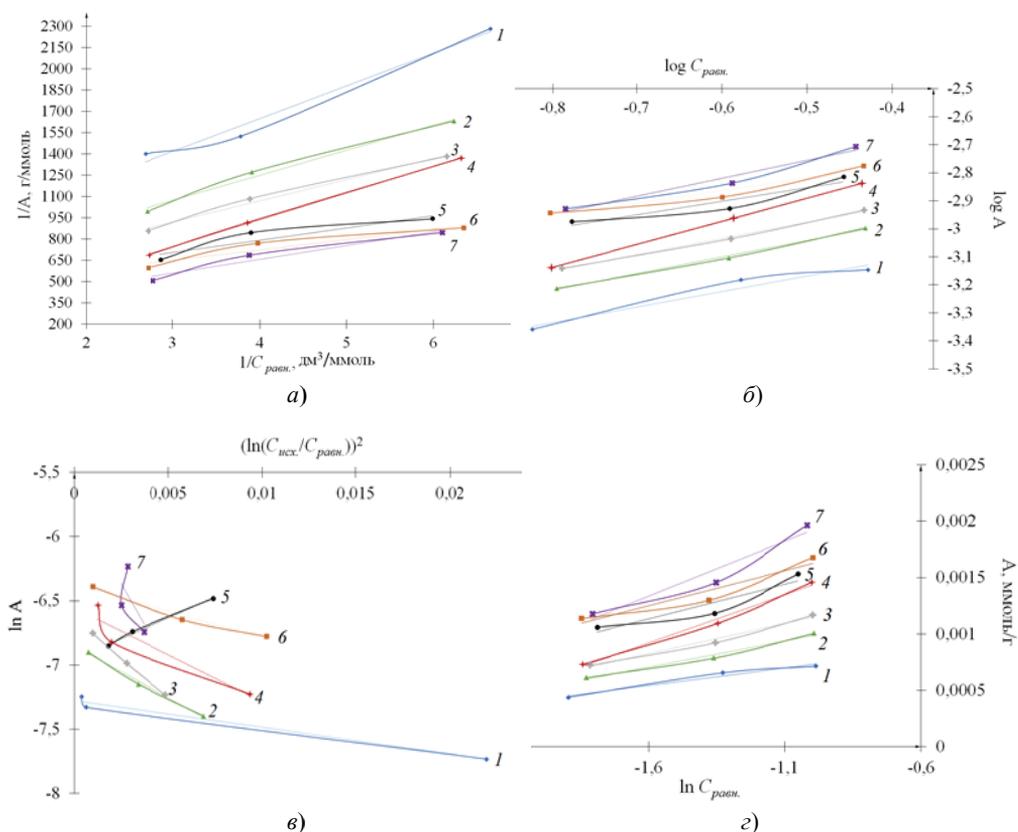


Рис. 4. Модели сорбции:

a – Ленгмюра; *б* – Фрейндлиха; *в* – Дубинина–Радушкевича; *г* – Темкина:

1 – ТКШ₅₀₀ исх.; *2* – ТКШ₅₀₀+HNO₃ (10%-й); *3* – ТКШ₅₀₀+ NaOH (1M); *4* – ТКШ₅₀₀+ HNO₃ (конц.); *5* – ТКШ₅₀₀+ H₂O₂ (30%-й); *6* – ТКШ₅₀₀+ NaCl (20%-й); *7* – ТКШ₅₀₀+ HNO₃ (30%-й)

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса адсорбции

Адсорбционный материал ТКШ ₅₀₀	K	ΔG , кДж/моль
Исходный	$0,32 \pm 0,016$	$2,82 \pm 0,14$
+NaCl (20%-й)	$41,91 \pm 2,096$	$-9,26 \pm 0,46$
+NaOH (1М)	$123,67 \pm 6,183$	$-11,94 \pm 0,60$
+H ₂ O ₂ (30%-й)	$-64,03 \pm 3,202$	0
+HNO ₃ (10%-й)	$0,002 \pm 0,0001$	$15,397 \pm 0,77$
+HNO ₃ (30%-й)	$0,004 \pm 0,0002$	$13,68 \pm 0,68$
+HNO ₃ (конц.)	$0,003 \pm 0,0002$	$14,39 \pm 0,72$

Процесс адсорбции эозина Н на поверхности ТКШ₅₀₀, модифицированного растворами 20%-м NaCl, 1М NaOH и 30%-м H₂O₂, описывается уравнениями модели сорбции Дубинина–Радушкевича, которая обусловлена объемным заполнением красителем ЭО микропор сорбентов [25, 26].

По моделям сорбции определены термодинамические параметры адсорбционного процесса для каждого сорбента: константы сорбционного равновесия K и свободная энергия Гиббса ΔG , кДж/моль (табл. 2). Константы определяли для каждой рассматриваемой модели сорбции по уравнениям регрессии с двумя переменными вида $y = kx + b$. Результаты ΔG показали, что в основном адсорбция эозина Н при использовании ТКШ₅₀₀, активированных различными реагентами, за исключением хлорида и гидроксида натрия, не является самопроизвольной и протекает за счет внешних сил.

При применении в качестве сорбента ТКШ₅₀₀, активированного 30%-м раствором перекиси водорода, между адсорбтивом (молекулами красителя, находящегося в сточной воде) и адсорбатом (молекулами красителя, уже поглощенного сорбентом) достигается адсорбционное равновесие – концентрации красителя эозина Н в растворе до адсорбции ТКШ₅₀₀ + H₂O₂ (30%-й) и на его поверхности после адсорбции находятся в таком соотношении, при котором достигается равновесие, так как $\Delta G = 0$, при этом их химические потенциалы равны. В условиях равновесия скорости адсорбции и десорбции становятся равными [27, 28].

Заключение

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Изотермы сорбции ЭО при использовании исследуемых углеродсодержащих сорбционных материалов – ТКШ₅₀₀ исходного и химически модифицированных, имеют S-образный вид, что говорит о полимолекулярной

адсорбции. Наибольшее значение сорбционной емкости (0,0047 ммоль/г) достигается при использовании ТКШ₅₀₀, активированного 30%-м раствором азотной кислоты, и соответствует увеличению емкости на 88 % по сравнению с исходным образцом (0,0025 ммоль/г).

2. При математической обработке с использованием моделей сорбции можно предположить, что сорбция красителя эозина Н с использованием ТКШ₅₀₀ нативного может быть мономолекулярной на однородной поверхности; при химической активации концентрированной HNO₃ и ее 10%-м и 30%-м растворами – полимолекулярной на неоднородной поверхности; для ТКШ₅₀₀, обработанного NaCl, NaOH и H₂O₂, может происходить объемное заполнение красителем микропор сорбента.

3. При расчете термодинамических параметров – константы сорбционного равновесия и свободной энергии Гиббса, можно сказать, что в основном при использовании исследуемых активированных материалов, кроме ТКШ₅₀₀+NaCl (20%-й) и ТКШ₅₀₀ + NaOH (1М), адсорбция не является самопроизвольной и протекает за счет внешних сил. При применении ТКШ₅₀₀, активированного H₂O₂ (30%-й), на его поверхности достигается адсорбционное равновесие, то есть концентрации красителя эозина Н в растворе до адсорбции и после адсорбции таким материалом находятся в таком соотношении, при котором достигается равновесие. При этом скорости адсорбции и десорбции становятся равными.

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Список литературы

1. Конькова, Т. В. Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия / Т. В. Конькова, А. П. Рысев, Ю. О. Малкова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 1. – С. 28 – 33. doi: 10.31857/S004445372101012X
2. Джубари, М. К. Методы удаления пигментов из сточных вод / М. К. Джубари, Н. В. Алексеева, Г. И. Базияни, В. С. Таха // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг Георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 7. – С. 54 – 64. doi: 10.18799/24131830/2021/7/3263
3. Strebel, A. Anionic azo dyes and their removal from textile wastewater through adsorption by Various Adsorbents: a Critical Review / A. Strebel, M. Behringer, H. Hilbig, A. Machner, B. Helmreich // Frontiers in Environmental Engineering. – 2024. – Vol. 3. – P. 01 – 17. doi: 10.3389/fenve.2024.1347981
4. Адсорбция органических красителей магнитными наночастицами / О. С. Иванова, И. С. Эдельман, А. Е. Соколов [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2023. – Т. 87, № 3. – С. 390 – 395. doi: 10.31857/S0367676522700685
5. Рамазанова, Г. Р. Сорбционно-спектроскопическое определение синтетических анионных пищевых красителей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Г. Р. Рамазанова. – М., 2016. – 186 с.

6. Ананьева, Е. А. Сорбционно-спектрофотометрическое определение анионных пищевых красителей / Е. А. Ананьева // Вестник магистратуры. – 2019. – № 9-1 (96). – С. 17 – 20.
7. Катализаторы на основе мезопористого диоксида кремния для окисления азокрасителей в сточных водах / Т. В. Конькова, М. Г. Гордиенко, М. Б. Алехина, Н. В. Меньшутина, С. Д. Кирик // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15, – № 6. – С. 56 – 61. doi:10.18412/1816-0387-2015-6-56-61
8. Очистка сточных вод от нефтепродуктов / К. Т. Абдылдабеков, К. Б. Талантбек, А. Р. Рыспекова, Э. Ж. Жолдошбеков // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 82 – 84.
9. Романовский, В. И. Сравнительный анализ методов очистки сточных вод от красителей / В. И. Романовский, В. В. Лихавицкий, М. В. Пилипенко // Вода Magazine. – 2016. – № 12(112). – С. 54 – 58.
10. Омурзакова, А. Б. Очистка сточных вод нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий от нефтепродуктов модифицированным карбонатным шламом / А. Б. Омурзакова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2014. – № 32-1. – С. 358 – 363.
11. Химическое строение, пористая структура и сорбционные свойства адсорбентов из органических техногенных субстратов / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, А. С. Зотов, М. Л. Подвязников, А. В. Гарабаджиу // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, № 8. – С. 1284 – 1308. doi: 10.31857/S0044460X21080175
12. Работягов, К. В. Сравнение сорбционной активности различных активных углей / К. В. Работягов, А. Д. Ратушная, А. С. Бахтин // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2022. – Т. 8, № 1. – С. 224 – 235.
13. Использование растительного сорбента для извлечения красителя Конго красный из модельных растворов / С. В. Свергузова, Ж. А. Сапронова, Е. В. Локтионова, В. И. Сыса, И. Г. Шайхиев // Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 4, № 1. – С. 44 – 55.
14. Физико-химические свойства отбелной глины / С. В. Свергузова, И. Г. Шайхиев, Ж. А. Сапронова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 6. – С. 76 – 84. doi: 10.6060/ivkkt.20236606.6780
15. Адсорбционные материалы на основе лузги подсолнечника / Н. О. Сиволобова, Н. В. Грачева, К. А. Жашуева, А. В. Сикорская // Инженерный вестник Дона. – 2017. – Т. 44, № 1. – С. 1 – 5. – URL: http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_91_Sivolobova_Zhashueva.pdf_c026b3d7c4.pdf (дата обращения: 25.04.2025).
16. Солдатов, А. И. Общая характеристика процессов формирования поверхности углеродных материалов / А. И. Солдатов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2004. – Т. 4, № 1. – С. 76 – 80.
17. Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа / Е. А. Баннова, Н. К. Китаева, С. М. Мерков, М. В. Мучкина, Е. П. Залозная [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 1. – С. 60 – 68.
18. Васильева, С. Ю. Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / С. Ю. Васильева. – Воронеж, 2014. – 137 с.
19. Дудина, С. Н. Исследование механизма активации глин электромагнитным воздействием / С. Н. Дудина // Научные ведомости. Серия Естественные науки. – 2011. – № 9(104). – Вып. 15. – С. 110 – 113.

20. Отработанный кизельгуровый шлам маслоэкстракционного производства – сырье для получения сорбционного материала / И. В. Старостина, С. В. Свергузова, Д. В. Столяров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 133 – 136.

21. Starostina, I. V. Carbonic and Mineral Adsorbent, received out of a Slurry Withdrawal of Oil-Extracting Production / I. V. Starostina, D. V. Syarov, M. M. Kosukhin // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 319 – 324. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.319

22. Пичугин, Е. А. Оценка воздействия бурового шлама на окружающую природную среду / Е. А. Пичугин // Молодой ученый. – 2013. – № 9(56). – С. 122 – 123.

23. Аскалепова, О. И. Экстракционно-фотометрическое определение дигидрохлорид 9-(2-диэтиламиноэтил)-2,3 дигидроимидазо[1,2-а]бензимидазола (диабенола) / О. И. Аскалепова, И. Е. Никанорова, В. А. Анисимова // Медицинский вестник Юга России. – 2011. – № 4. – С. 24 – 28.

24. Старостина, И. В. Исследование механизма процесса сорбции красителя эозина и химически активированными углеродсодержащими сорбционными материалами / И. В. Старостина, Д. О. Половнева // Российский химический журнал. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 45 – 52. doi: 10.6060/rcj.2024682.6

25. Исследование кинетики процессов адсорбции фенола отходами валяльно-войлочного производства / Г. А. Алмазова, И. Г. Шайхиев, Р. З. Галимова, С. В. Свергузова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2016. – Т. 1, № 10. – С. 179 – 184.

26. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, Фам Тхи Гам, Т. А. Крысанова, С. Ю. Васильева, Ю. А. Тимченко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 4. – С. 572 – 577.

27. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносольевых растворов / О. В. Черемисина, Й. Шенк, Е. А. Черемисина, М. А. Пономарева // Записки Горного института. – 2019. – Т. 237. – С. 307 – 316. doi:10.31897/pm.2019.3.307

28. Остапенко, Г. И. Коллоидная химия : учеб. пособие / сост. Г. И. Остапенко. – Тольятти : ТГУ, 2010. – 71 с.

References

1. Konkova T.V, Rysev A.P, Malkova Yu.O. [Kinetics and mechanism of adsorption of anionic dyes on montmorillonite modified with sodium metasilicate], *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2021, vol. 95, no. 1, pp. 28-33. doi: 10.31857/S004445372101012X (In Russ., abstract in Eng.).

2. Gubari M.K., Alekseeva N.V., Baziyani G.I., Taha V.S. [Methods of removing pigments from wastewater], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring Georesursov* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering], 2021, vol. 332, no. 7, pp. 54-64. doi: 10.18799/24131830/2021/7/3263 (In Russ., abstract in Eng.).

3. Strebels A., Behringer M., Hilbig H., Machner A., Helmreich B. Anionic azo dyes and their removal from textile wastewater through adsorption by various Adsorbents: a Critical Review, *Frontiers in Environmental Engineering*, 2024, vol. 3, pp. 01-17. doi: 10.3389/fenve.2024.1347981

4. Ivanova O.S., Edelman I.S., Sokolov A.E., Svetlitsky E.U., Zharkov S.M. [et al.] [Adsorption of organic dyes by magnetic nanoparticles], *Izvestiya Rossiyskoy akademii*

nauk. Seriya fizicheskaya [News of the Russian Academy of Sciences. Physical Series], 2023, vol. 87, no.3, pp. 390-395. doi: 10.31857/S0367676522700685 (In Russ., abstract in Eng.).

5. Ramazanova G.R. *PhD of Candidate's thesis (Chemistry)*, Moscow, 2016, 186 p. (In Russ.).

6. Ananyeva E.A. [Sorption spectrophotometric determination of anionic food dyes], *Vestnik magistratury* [Bulletin of the Magistracy], 2019, vol. 96, no. 9-1, pp. 17-20. (In Russ., abstract in Eng.).

7. Konkova T.V., Gordienko M.G., Alyokhina M.B., Menshutina N.V., Kirik S.D. [Catalysts based on mesoporous silicon dioxide for the oxidation of azo dyes], *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2015, vol. 6, no. 15, pp. 56-61. doi: 10.18412/1816-0387-2015-6-56-61 (In Russ., abstract in Eng.).

8. Abdyldebekov K.T., Talentbek K.B., Ryspekova A.R., Zholdosbekov E.Zh. [Analysis of the wastewater quality of a textile enterprise], *Vestnik Kyrgyzsko-Rossiyskogo Slavyanskogo universiteta* [Bulletin of the Kyrgyz-Russian Slavic University], 2018, vol. 18, no. 4, pp. 79-81. (In Russ., abstract in Eng.).

9. Romanovsky V.I., Likhavitsky B.B., Pilipenko M.V. [Comparative analysis of wastewater treatment methods from dyes], *Voda Magazine* [Water magazine], 2016, no. 12(112), pp. 54-59. (In Russ., abstract in Eng.).

10. Omurzakova A.B. [Wastewater treatment of petrochemical and oil refining enterprises from petroleum products with modified carbonate sludge], *Izvestiya Kyrgyzskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. I. Razzakova* [Proceedings of the Kyrgyz State Technical University named after I. Razzakov], 2014, no. 32-1, pp. 358-363. (In Russ., abstract in Eng.).

11. Samonin B.B., Spiridonova E.A., Zotov A.S., Podvyaznikov M.L., Garabagiu A.B. [Chemical structure, porous structure and sorption properties of adsorbents from organic technogenic substrates], *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2021, vol. 91, no. 8, pp. 1284-1308. doi: 10.31857/S0044460X21080175 (In Russ., abstract in Eng.).

12. Raboyagov K.V., Ratushnaya A.D., Bakhtin A.C. [Comparison of sorption activity of various activated carbons], *Uchenyye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Biologiya. Khimiya* [Scientific Notes of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry], 2022, vol. 8, no. 1, pp. 224-235. (In Russ., abstract in Eng.).

13. Sverguzova S.V., Saponova Zh.A., Loktionova E.V., Sysa V.I., Shaikhiev I.G. [The use of a vegetable sorbent to extract the Congo red dye from model solutions], *Chemical Bulletin* [Chemical Bulletin], 2021, vol. 4, no. 1, pp. 44-55. (In Russ., abstract in Eng.).

14. Sverguzova S.V., Shaikhiev I.G., Saponova Zh.A., Lupandina N.S., Voronina Yu.S., Gafarov R.R. [Physico-chemical properties of bleached clay], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology series], 2023, vol. 66, no. 6, pp. 76-84. doi: 10.6060/ivkkt.20236606.6780 (In Russ., abstract in Eng.).

15. Sivolobova N.O., Gracheva N.V., Zhashueva K.A., Sikorskaya A.V. [Adsorption materials based on sunflower husks], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2017, vol. 44, no. 1: pp. 1-5. available at: http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_91_Sivolobova_Zhashueva.pdf_c026b3d7c4.pdf (accessed 25 April 2025) (In Russ., abstract in Eng.).

16. Soldatov A.I. [General characteristics of the processes of surface formation of carbon materials], *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of

Chelyabinsk State University], 2004, vol. 4, no. 1, pp. 76-80. (In Russ., abstract in Eng.).

17. Bannova E.A., Kitaeva N.K., Merkov S.M., Muchkina M.V., Zaloznaya E.P., Martynov P.N. [Study of a method for obtaining a hydrophobic sorbent based on modified peat], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2013, vol. 13, no. 1, pp. 60-68. (In Russ., abstract in Eng.).

18. Vasilyeva S.Yu. *PhD of Candidate's thesis (Chemistry)*, Voronezh, 2014, 137 p. (In Russ.).

19. Dudina S.N. [Investigation of the mechanism of activation of clays by electromagnetic action], *Nauchnyye vedomosti. Seriya Yestestvennyye nauki* [Scientific bulletin. Natural Sciences Series], 2011, no. 9(104), is. 15, pp. 110-113. (In Russ., abstract in Eng.).

20. Starostina I.V., Svergunzova S.V., Stolyarov D.V., Porozhnyuk E.V., Shaikhiev I.G., Anichina Ya.N. [Spent kieselguhr sludge of oil extraction production is a raw material for obtaining sorption material], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017, vol. 20, no. 16, pp. 133-136. (In Russ., abstract in Eng.).

21. Starostina I.V., Syarov D.V., Kosukhin M.M. Carbonic and Mineral Adsorbent, received out of a Slurry Withdrawal of Oil-Extracting Production, *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 265, pp. 319-324. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.319

22. Pichugin E.A. [Assessment of the impact of drilling mud on the environment], *Molodoy uchenyy* [The Young Scientist], 2013, no. 9(56), pp. 122-123. (In Russ., abstract in Eng.).

23. Askalepova O.I., Nikanorova I.E., Anisimova V.A. [Extraction-photometric determination of 9-(2-diethylaminoethyl)-2,3 dihydroimidazo [1,2-a] benzimidazole (diabenol) dihydrochloride], *Meditsinskiy vestnik Yuga Rossii* [Medical Bulletin of the South of Russia], 2011, no. 4, pp. 24-28. (In Russ., abstract in Eng.).

24. Starostina I.V., Polovneva D.O. [Investigation of the mechanism of the sorption process of eosin H dye by chemically activated carbon-containing sorption materials], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2024, vol. 68, no. 2, pp. 45-52. doi: 10.6060/rcj.2024682.6 (In Russ., abstract in Eng.).

25. Almazova G.A., Shaikhiev I.G., Galimova R.Z., Svergunzova S.V. [Investigation of the kinetics of phenol adsorption processes by felting and felt production waste], *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shukhova* [Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov], 2016, vol. 1, no. 10, pp. 179-184. (In Russ., abstract in Eng.).

26. Kotova D.L., Pham Thi Gam, Krysanova T.A., Vasilyeva S.Yu., Timchenko Yu.A., Beketov B.N. [Description of the isotherm of sorption of pyridoxine hydrochloride on clinoptilolite tuff], *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. [Sorption and chromatographic processes], 2014, vol. 14, no. 4, pp. 572-577. (In Russ., abstract in Eng.).

27. Cheremisina O.V., Schenk Y., Cheremisina E.A., Ponomareva M.A. [Thermodynamic model of ion exchange processes using the example of cerium sorption from complex salt solutions], *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2019, vol. 237, pp. 307-316. doi:10.31897/pmi.2019.3.307. (In Russ., abstract in Eng.).

28. Ostapenko G.I. *Kolloidnaya khimiya: ucheb. posobiye* [Colloidal chemistry], Tolyatti: TSU, 2010, 71 p. (In Russ.).

A Study of Sorption Processes of Anionic Dye by Carbon-Containing Adsorbents Based on Oil Extraction Waste Products

D. O. Polovneva, I. V. Starostina, L. V. Denisova

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

Keywords: adsorption isotherms; kieselguhr sludge; acidic dye; sorption models; pollutant; wastewater; carbon-containing adsorption material; chemical activation.

Abstract: The article presents the results of studies of the nature of the sorption processes of the acid dye eosin H on the surface of native and chemically activated carbon-containing sorption materials – TKSh₅₀₀, prepared by thermolysis at a temperature of 500 °C of spent kieselguhr sludge – waste from oil extraction production. 1M sodium hydroxide solution, concentrated nitric acid and its 10 % and 30 % solutions, 30 % hydrogen peroxide solution, 20 % sodium chloride solution were used as activators. According to the obtained results, the maximum sorption capacity (0.0047 mmol/g) is characteristic of TKSh₅₀₀ activated by a 30 % HNO₃ solution. The adsorption value and equilibrium concentration of the sorption materials under consideration were mathematically processed using regression equations of sorption models to obtain determination coefficients. Thermodynamic parameters of the adsorption process for each sorbent were determined – sorption equilibrium constants and Gibbs free energy. The results obtained showed that the sorption of the eosin H dye is predominantly polymolecular.

© Д. О. Половнева, И. В. Старостина, Л. В. Денисова, 2025