

УДК 541.183.2:661.183.4

*Л.Р. Арутюнян, И.А. Петросян, Г.Г. Бадалян, Р.С. Арутюнян, Г.М. Зейтагян*

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДИАТОМИТОВОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

Исследованы сорбционные свойства диатомитовых сорбентов, модифицированных MgO. Изучено влияние условий модифицирования на структурные особенности сорбентов и их способность сорбировать из растворов красители типа синего антрахинонового и красного, из ряда азокрасителей. Сорбенты получали путем обжига природного диатомитового материала при 900°C в отсутствие и в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который необходим, чтобы увеличить размеры пор и улучшить механические свойства диатомитовых сорбентов. Установлено, что термическая обработка суспензии диатомитового материала приводит к увеличению удельной поверхности получаемого сорбента. Свойства модифицированных диатомитовых материалов изучались методами рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии и фотоколориметрии. Показано, что введение в сорбционные материалы от 5% до 40% MgO и повышение температуры модифицирования от 20°C до 70°C приводят к значительному увеличению сорбции изученных кислотных красителей. К увеличению сорбции красителей приводит также увеличение пористости сорбента в результате модифицирования. Для сравнения сорбция красителей изучена также с применением карьерного диатомита. Увеличение сорбции красителей в результате модифицирования диатомитов объясняется заменой протона силанольной группы на ион магния на поверхности сорбента.

**Ключевые слова:** диатомиты, сорбенты, модифицирование, сорбция, красители.

### *Введение*

В настоящее время актуальной задачей является синтез сорбентов с заранее заданными свойствами [1–4]. В красильных производствах для очистки и обесцвечивания отработанных красильных вод одним из эффективных способов является сорбционный метод. Для этой цели применяются и синтетические, и природные сорбенты [5–7]. Природные сорбенты часто подвергаются модификации для улучшения сорбционных свойств, в процессе которой могут происходить различные структурные и физико-химические изменения, которые зависят от исходной структуры и состава сорбентов, а также от условий их обработки [8–11].

Целью данной работы является получение модифицированных сорбентов на основе диатомита и оценка возможности их применения для очистки отработанных красильных вод.

### *Экспериментальная часть*

В качестве исходного сырья для синтеза сорбентов был использован диатомит Джрадрзорского месторождения (Армения) со следующим

химическим составом: SiO<sub>2</sub> – 90,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,05%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,5%, CaO+MgO – 1,1%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,02%, потери при прокаливании – 2,33%. Состав определен методом силикатного анализа [12]. Природный диатомит предварительно подвергался суспендированию в воде с целью удаления глинистых примесей и обжигу при 900°C в отсутствие (образец Д-1) и в присутствии 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (образец Д-2). Ранее в работе [13] было показано, что такая температурная обработка диатомита приводит к изменению удельной поверхности от 20,3 м<sup>2</sup>/г до 5,21 м<sup>2</sup>/г, а при использовании в качестве флюсовой добавки Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до 4,43 м<sup>2</sup>/г, радиус пор при этом увеличивается от 1,2·10<sup>-6</sup> м до 2,8·10<sup>-6</sup> м. Наряду с этим наблюдается также улучшение механических свойств, при этом рост механической прочности и радиуса пор происходит вследствие спекания структурных единиц диатомита с содой. При этом разрушается вторичная структура диатомита, за счет чего уменьшается величина удельной поверхности и увеличивается эффективный радиус пор.

Модификацию диатомита проводили при непрерывном перемешивании водной суспензии сорбента в термостате при температурах 20°C, 40°C, 60°C, 70°C. К 100 г диатомита добавляли разное количество оксида магния (5%–40% от навески диатомита). Время обработки варьировали от 1 до 3 ч.

Исследования фазового состава образцов исходных материалов и сорбентов проводили на дифрактометре ДРОН-3.

Сорбционные свойства синтезированных образцов сорбентов исследовали спектрофотометрическим методом на фотоколориметре КФК-2. Для исследования были взяты красители используемые при крашении шерстяных нитей в ковровом производстве. Известно, что при крашении шерстяных нитей применяются кислотные красители: антрахиноновые анионной природы и азокрасители [14]. Исходные водные растворы красителей готовили растворением красителей типа синего антрахинонового (Brilliant Blue R, Sigma-Aldrich, pure) и красного из ряда азокрасителей (Ponceau 4 R, Sigma-Aldrich, analytical standard; ≥99,0%). Растворы красителей кипятили в течение 1 ч, концентрация красителя составляла 0,06%. Оптическую плотность определяли при  $\lambda_{\max}=440$  нм для красного красителя, и при  $\lambda_{\max}=590$  нм для синего красителя. Толщина кюветы 20 мм. Поглощение рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

где  $A_0$  и  $A$  оптические плотности исходного и исследуемого растворов, соответственно.

Опыты по сорбции проводили при температуре  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ . К навеске 2 г сорбента добавляли 70 мл раствора красителя (соотношение массы сорбента и раствора красителя – 1:35), смесь перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 часов, затем отстаивали 1 час и фильтровали при помощи воронок Шотта объемом 250 мл

(15–40 мкм). Определяли оптическую плотность фильтрата.

#### Результаты и их обсуждение

В таблице приведены некоторые характеристики полученных образцов сорбентов, которые были модифицированы при 20°C. Надо отметить, что модифицирование сорбентов при более высоких температурах не приводит к существенным изменениям характеристик образцов. Из данных, приведенных в таблице следует, что модифицирование приводит к увеличению удельной поверхности (определенной методом БЭТ), пористости и насыпной массы образцов (определенные согласно [15]).

Рентгенофазовые исследования (рис. 1) показали, что карьерный диатомит представляет собой аморфнообразное соединение. Температурная обработка природного диатомита (образец Д-1) приводит к изменению структуры, при этом появляется фаза с межплоскостным расстоянием 4,05–3,34 Å, которая соответствует углам  $21,29^\circ$ – $26,6^\circ$ . Такое изменение можно приписать к образованию кварца. Для образца Д-2 наблюдаются дифракционные максимумы под углами  $21,96^\circ$  и  $20,19^\circ$ , первый из которых характеризуется большей интенсивностью по сравнению со вторым.

Для образцов, модифицированных оксидом магния, наблюдается исчезновение пиков, характерных для чистого MgO, а фазовые пики, характерные для прокаленного диатомита, не изменяются.

На первом этапе предварительно рассмотрено влияние массы сорбента на сорбцию красителей (рис. 2,3). Ход кривых поглощений показывает, что сорбционные свойства модифицированных образцов сорбентов гораздо улучшаются по сравнению с необработанными. Так, при массе образцов 2 г для исходного Д-1 величина сорбции красного и синего красителей достигает ≈15%, а в случае модифицированных образцов Д-1 – до 50% для красного красителя и до 62% для синего красителя.

#### Характеристики обработанных образцов диатомитов

Образцы и параметры обработки	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Д-1 (диатомит, обожженный при 900 °С)	0,450	–	5,21
Д-1+ 5% MgO	0,670	72,78	5,91
Д-1+10% MgO	0,681	73,01	6,40
Д-1+20% MgO	0,693	73,73	7,89
Д-1+40% MgO	0,719	73,91	7,98
Д-2 (диатомит+3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , обожженный при 900 °С)	0,480	–	4,43
Д-2+5% MgO	0,630	75,32	5,10
Д-2+10% MgO	0,640	75,50	6,21
Д-2+20% MgO	0,650	76,12	6,85
Д-2+40% MgO	0,673	76,6	7,06

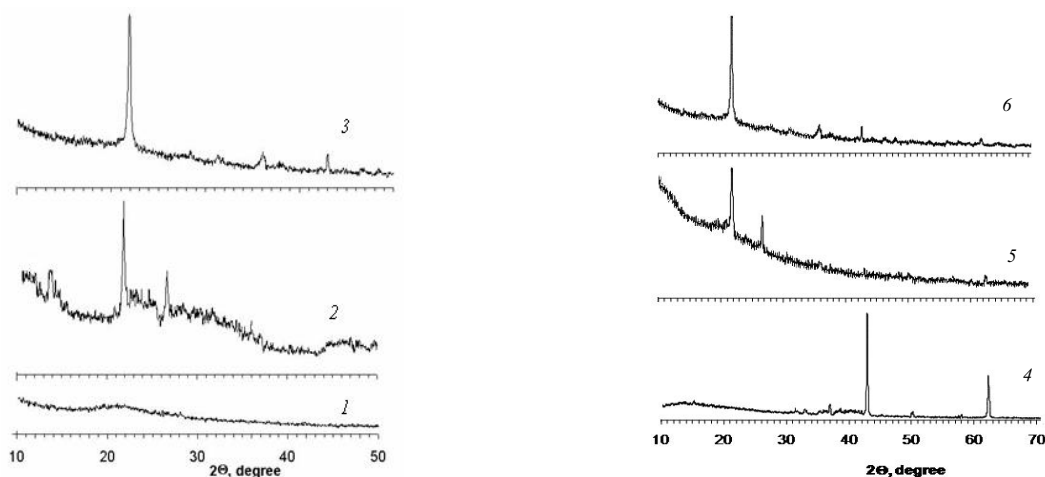


Рис. 1. Дифрактограммы образцов на основе обожженного диатомита и оксида магния: 1 – природный диатомит; 2 – образец Д-1; 3 – образец Д-2; 4 – оксид магния; 5 – образец Д-1+10% MgO; 6 – образец Д-2+10% MgO

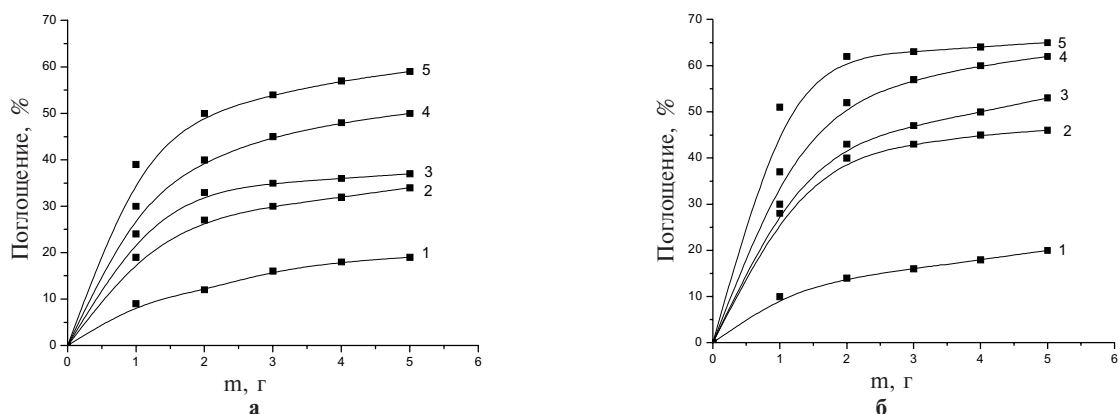


Рис. 2. Зависимость величины поглощения красителей от массы сорбентов на основе образца Д-1: а – красный краситель; б – синий краситель;  $t=18^{\circ}\text{C}$ : 1 – образец Д-1; 2 – образец Д-1+5% MgO; 3 – образец Д-1+10% MgO; 4 – образец Д-1+20% MgO; 5 – образец Д-1+40% MgO

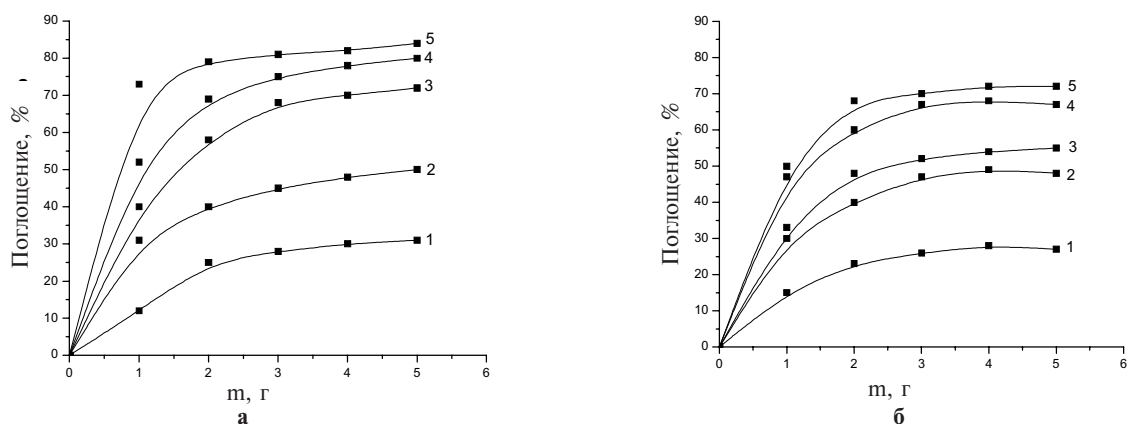


Рис. 3. Зависимость величины поглощения красителей от массы сорбентов на основе образца Д-2: а – красный краситель; б – синий краситель;  $t=18^{\circ}\text{C}$ : 1 – образец Д-2; 2 – образец Д-2+5% MgO; 3 – образец Д-2+10% MgO; 4 – образец Д-2+20% MgO; 5 – образец Д-2+40% MgO

Для сорбентов на основе образца Д-2 при той же массе (2 г) достигается поглощение от 25% до 74% для красного красителя и от 25% до 68% для синего красителя. Данные рис. 2,3 указывают также, что с увеличением количества MgO в модифицированных образцах и с увели-

чением массы образцов степень извлечения красителей увеличивается. Из этих данных следует, что образцы, обработанные в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (образец Д-2), проявляют более высокие сорбционные свойства. Дальнейшие исследования проводились при соотношении твердой

(сорбент, г) и жидкой фаз (раствор красителя, мл) – 1:35.

Изучалось также влияние температуры модификации на поглощающую способность синтезированных образцов. Из данных рис. 4 следует, что повышение температуры модификации сорбентов от 20°C до 70°C приводит к увеличению сорбции красителей: для сорбентов на основе образца Д-2 от 67,3% до 72,5% и от 60,4% до 69,7% для красного и синего красителей, соответственно. Так как влияние температуры на сорбцию красителей незначительно, то модификацию можно проводить при комнатных температурах.

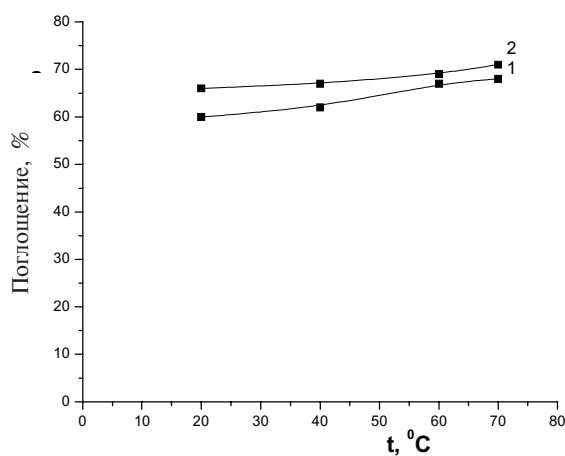
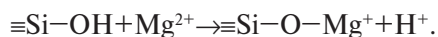


Рис. 4. Зависимость величины поглощения сорбента на основе образца Д-2, содержащего 20% MgO, от температуры обработки: 1 – синий краситель; 2 – красный краситель; t=18°C

Кривые зависимости поглощения красителей от времени модификации представлены на рис. 5, из которых следует, что модифицирование при продолжительности 1 ч приводит к повышению сорбции красного красителя до 67,3% и синего красителя до 60,4%. Дальнейшее увеличение времени обработки увеличивает сорбцию красителей примерно на 17 %.

Процесс обесцвечивания красителей происходит благодаря сорбции на поверхности диатомита. На поверхности диатомита присутствуют как силанольные  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , так и силосановые  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  группы [16–18]. В процессе модификации происходит замена протона силанольной группы на ион магния [19]:



Увеличение таких центров улучшает сорбцию кислотных красителей.

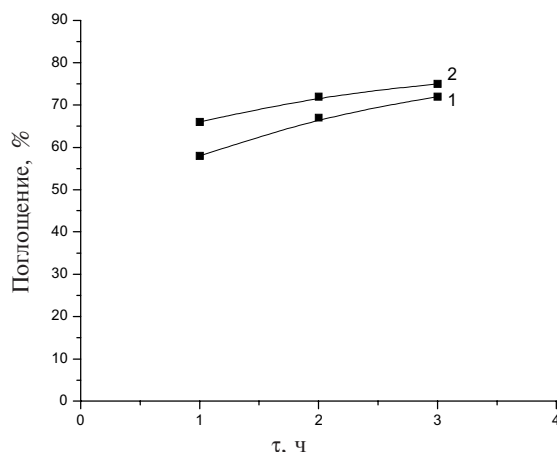


Рис. 5. Зависимость величины поглощения сорбента на основе образца Д-2, содержащего 20% MgO, от времени обработки: 1 – синий краситель; 2 – красный краситель; t=18°C

### Выводы

1. Показано, что модифицирование обожженных при 900°C в отсутствие и в присутствии 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  двух образцов диатомита с удельной поверхностью 5,21 м<sup>2</sup>/г и 4,43 м<sup>2</sup>/г разным количеством оксида магния (от 5% до 40% MgO) позволяет синтезировать сорбционные материалы с удельной поверхностью до 7,98 м<sup>2</sup>/г, пористостью до 76,6% и насыпной массой до 0,719 г/см<sup>3</sup> и приводит к значительному увеличению сорбции кислотных красителей, используемых при крашении шерстяных нитей.

2. Повышение температуры модификации водных суспензий сорбентов от 20°C до 70°C приводит к увеличению сорбции красителей от 7% до 15%, а увеличение времени модификации от 1 ч до 3 ч повышает сорбцию кислотных красителей примерно на 17%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермоленко Н.Ф., Эфос М.Д. Регулирование пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 285 с.
2. Rezig W., Hadjel M. Preparation and characterization of iron oxide modified diatomite system // Der Pharma Chemica. – 2015. – Vol.7. – № 2. – P.5-11.
3. Application of activated diatomite for dry lime mixes / Loganina V.I., Simonov E.E., Jeziernski W., Maiaszkievicz D. // Construc. Building Mater. – 2014. – Vol.65. – P.29-37.
4. Tavares A., Costa A., Velosa A. Absorbent materials in waterproofing barriers, analysis of the role of diatomaceous earth // Construc. Building Mater. – 2016. – Vol.102. – P.125-132.
5. Cherrak R., Hadjee M., Benderdouche N. Heterogeneous photocatalysis treatment of azo dye methyl orange by nano composite TiO<sub>2</sub>/diatomite // Oriental J. Chem. – 2015. – Vol.31.

– № 3. – P.1611-1620.

6. *Characteristics of cationic Red X-GRL adsorption by raw diatomite and diatomite concentrate* / Ren Z., Guan J., Gao H., Zheng R. // *Physicochem. Probl. Mineral Processing.* – 2015. – Vol.52. – № 1. – P.44-55.

7. *Facile decolorization of methylene blue by morphology-dependence d-MnO<sub>2</sub> nanosheets-modified diatomite* / Yu T.T., Li K.L., Guo X.L., Li. F., Huang J.M., Zhang Y.X. // *J. Physics Chem. Solids.* – 2015. – Vol.87. – P.196-202.

8. *Комаров В.С., Дубницкая И.В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов.* Минск: Наука и техника, 1981. – 336 с.

9. *Preparation and thermal properties of stearic acid/diatomite composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage via direct impregnation method* / Fu X., Liu Z., Wu B., Wang J., Lei J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – Vol.123. – P.1173-1181.

10. *Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils* / Ye X., Kang S., Wang H., Li H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol.289. – P.210-218.

11. *Rezig W., Hadjel M. Visible light assisted heterogeneous photodecolourisation of Vat Orange O<sub>2</sub> textile dye in aqueous solution using calcined ferrihydrite modified diatomite* // *Intern. J. Chem. Tech Research.* – 2015. – Vol.8. – № 7. P.111-115.

12. *ГОСТ 2642.0-86.* Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. – 1986.

13. *Зейтагян Г.М.* Автореф. дис. канд. хим. наук. Ереван, 1985. – 21 с.

14. *Резников В.А.* Химия азосодержащих органических соединений (красители). Новосибирск: Изд. Нов. гос. ун-т., 2006. – 130 с.

15. *ТУ РА 0380 1865.3820.* Порошок фильтровальный диатомитовый “Масис”, Республика Армения, 2004.

16. *Марченко Л.А.* Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов // *Журн. Современ. наукоемкие техн.* – 2005. – Т.5. С.43-48.

17. *Арипов Э.А.* Природные минеральные сорбенты: их активирование и модифицирование. Ташкент: ФАН, 1979. – 251 с.

18. *Colthup N.B., Daly L.H., Wiberly S.E.* Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. New York: Academic Press, 1990. – 547 p.

19. *Al-Degs Y., Khraisheh A.M., Tutunji M.F.* Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxide modified diatomite // *Wat. Res.* – 2001. – Vol.35. – P.3724-3728.

Поступила в редакцию 02.06.2016

## MODIFICATION OF DIATOMITE SORBENT AND ITS APPLICATION IN REMOVAL OF DYES

*L.R. Harutyunyan, I.A. Petrosyan, H.G. Badalyan, R.S. Harutyunyan, G.M. Zeytaghyan*

Yerevan State University, Yerevan, Armenia

*The sorption properties of diatomite sorbents modified by MgO have been studied. The effects of synthesis conditions on the structural properties of sorbents and on the sorption of blue and red anthraquinone type dyes (i.e. azo dyes) from solution have been investigated. The optimal conditions of diatomite modification have been determined. Diatomite was burned at 900°C in the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> which is required to increase the porous size and specific surface. The properties of modified diatomite were studied by X-ray analysis, UV-visible spectroscopy and photocolourimetry. The introduction of MgO (from 5% to 40%) to the sorbent materials and the growth of temperature during sorbents modification (from 20°C to 70°C) result in a significant increase in the sorption of acidic dyes under study. An increase of the duration of diatomite modification from 1 to 3 hours and an increase of the sorbents mass also lead to an increase of the dyes sorption. Increasing the dyes sorption due to diatomite modification is explained by replacing proton of silanol group with magnesium ion on the sorbent surface.*

**Keywords:** diatomite; sorbents; modification; sorption; dyes.

## REFERENCES

1. Yermolenko N.F., Efos M.D., *Regulirovanie poristoi struktury adsorbentov i katalizatorov* [Tuning of the porous structure of adsorbents and catalysts]. Nauka i Tekhnika Publishers, Minsk, 1971. 285 p. (in Russian).

2. Rezig W., Hadjel M. Preparation and characterization of iron oxide modified diatomite system. *Der Pharma Chemica*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 5-11.

3. Loganina V.I., Simonov E.E., Jezierski W., Maiszkiewicz D. Application of activated diatomite for dry lime mixes. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 65, pp. 29-37.

4. Tavares A., Costa A., Velosa A. Absorbent materials in waterproofing barriers, analysis of the role of diatomaceous earth. *Construction and Building Materials*, 2016, vol. 102, pp. 125-132.

5. Cherrak R., Hadjee M., Benderdouche N. Heterogeneous photocatalysis treatment of azo dye methyl orange by nano composite TiO<sub>2</sub>/diatomite. *Oriental Journal of Chemistry*, 2015, vol. 31, no. 3, pp. 1611-1620.

6. Ren Z., Guan J., Gao H., Zheng R. Characteristics of cationic Red X-GRL adsorption by raw diatomite and diatomite concentrate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2015, vol. 52, no. 1, pp. 44-55.

7. Yu T.T., Li K.L., Guo X.L., Li. F., Huang J.M., Zhang Y.X. Facile decolorization of methylene blue by morphology-dependence d-MnO<sub>2</sub> nanosheets-modified diatomite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 87, pp. 196-202.

8. Komarov V.S., Dubnickaya I.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy regulirovaniya poristoi struktury adsorbentov i katalizatorov* [Physico-chemical fundamentals of the tuning of porous structure of adsorbents and catalysis]. Nauka i Tekhnika Publishers, Minsk, 1981. 336 p. (in Russian).

9. Fu X., Liu Z., Wu B., Wang J., Lei J. Preparation and thermal properties of stearic acid/diatomite composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage via direct impregnation method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, vol. 123, pp. 1173-1181.

10. Ye X., Kang S., Wang H., Li H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 289, pp. 210-218.

11. Rezig W., Hadjel M. Visible light assisted heterogeneous photodecolourisation of Vat Orange O<sub>2</sub> textile dye in aqueous solution using calcined ferrihydrite modified diatomite. *In-*

*ternational Journal of ChemTech Research*, 2015, vol. 8, no.7, pp. 111-115.

12. *Materialy i izdeliya ognepornye. Metody analiza* [Refractory materials and products. Methods of analysis]. State Standard of USSR, no. 2642.0-86. 1986.

13. Zeytaghyan G.M., *The investigation of modified diatomite sorbents*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Yerevan, 1985.

14. Reznikov V.A., *Khimiya azosoderzhashchikh organicheskikh soedinenii (krasiteli)* [Chemistry of azo-containing organic compounds (dyes)]. Novosibirskii State University Publishers, Novosibirsk, 2006. 130 p. (*in Russian*).

15. *Poroshok filtrovalnyi diatomitovyy «Masis»* [Diatomite filter powder «Masis»]. Technical Specifications of Republic of Armenia, no. 0380 1865.3820, 2004. (*in Russian*).

16. Marchenko L.A. *Tekhnologicheskie osobennosti*

*polucheniya sorbentov na osnovanii gidroksidov metallov* [Technological features of sorbents production based on metal hydroxides]. *Journal of Modern Scientific Technologies*, 2005, vol. 5, pp.43-48. (*in Russian*).

17. Aripov E.A. *Prirodnye mineralnye sorbenty: ikh aktivirovaniye i modifitsirovanie* [Natural mineral sorbents: their activation and modification]. FAN Publishers, Tashkent, 1979. 251 p. (*in Russian*).

18. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberly S.E., *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, New York, 1990. 547 p.

19. Al-Degs Y., Khraisheh A.M., Tutunji M.F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxide modified diatomite. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3724-3728.