

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10609

Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств

**Сэсэгма Цыреторовна Ханхасаева¹✉, Саяна Васильевна Бадмаева¹,
Марина Владимировна Ухинова¹**

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия, shan@binm.ru✉

Аннотация. В данной работе представлены результаты синтеза Fe-алюмосиликатных материалов и изучения их физико-химических и адсорбционных свойств. Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки альтернативных эффективных сорбентов на основе дешевого природного сырья, которые смогли бы заменить дорогостоящие активные угли и полимерные сорбенты, которые в настоящее время используются в очистке производственных сточных вод от анионных загрязняющих веществ. Из металлоксидных сорбентов наиболее привлекательными являются оксиды и гидроксиды железа, которые легко доступны благодаря их широкому распространению в природе, обладают низкой стоимостью и являются экологически безвредными. Увеличение сорбционной способности может быть достигнуто путем иммобилизации частиц оксидов железа на высокодисперсных носителях, что приводит к уменьшению размеров и увеличению поверхности сорбционно-активных оксидных частиц. Для синтеза Fe-алюмосиликатных материалов (Fe-АМ) использовали в качестве носителя монтмориллитовую глину месторождения Тулдон (Республика Бурятия). Для нанесения железа применяли раствор трехъядерного ацетатного комплекса железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc). Раствор FeAc добавляли к водной суспензии глины, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 часов, отделяли твердую фазу от жидкой путем центрифугирования. Полученные материалы высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение 2 ч. Образцы были охарактеризованы химическим анализом, методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и РФА. Методом ДСК показано, что при нагреве происходит разрушение комплекса FeAc с образованием гематита, что подтверждается данными РФА. Изучено влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов. Применение ультразвуковой обработки глины в ходе синтеза способствовало формированию материалов с повышенным содержанием железа и с большей удельной поверхностью. Материалы, полученные при соотношении Fe/глина в модифицирующем растворе меньше 18 ммоль/г, характеризовались большей удельной поверхностью по сравнению с исходной глиной. Адсорбционные свойства изучали в водных растворах анионных красителей «Кислотный желтый 36» (КЖ) и «Прямой чисто-голубой», которые в больших концентрациях находятся в сточных водах предприятий текстильной промышленности. Показано, что Fe-алюмосиликатные материалы проявляют высокую эффективность в адсорбции красителя КЖ (до 265 мг/г при начальных концентрациях красителя 25-600 мг/дм³). Установлено, что они обладают большей адсорбционной способностью по сравнению с некоторыми активными углями в отношении анионного красителя КЖ и сохраняют высокую эффективность в трех его повторных циклах адсорбции-десорбции. Разработанные материалы могут представлять интерес в качестве дешевых регенируемых сорбентов анионных загрязнителей сточных вод.

Ключевые слова: монтмориллонит, природная глина, оксид железа, адсорбция, анионный краситель.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0273-2021-006.

Для цитирования: Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Ухинова М.В. Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 534-544. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10609>



Original article

Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an assessment of their sorption properties

Sesegma Ts. Khankhasaeva^{1✉}, Sayana V. Badmaeva¹, Marina V. Ukhinova¹

¹Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation, shan@binm.ru[✉]

Abstract. The article describes the results of the synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials and a study of their physico-chemical and adsorption properties. The importance of the study is explained by the need to develop alternative effective sorbents based on inexpensive raw materials, which could replace expensive activated carbons and polymeric sorbents currently used for the purification of wastewater from anionic pollutants. Of all metal oxide sorbents the most interesting are iron oxides and hydroxides. They are quite common and therefore easily accessible, cheap, and environmentally friendly. Sorption capacity can be increased by immobilizing the particles of iron oxides on finely dispersed carriers, which results in a decrease in the size of the sorption-active oxide particles and an increase in their surface area. To synthesise Fe-containing aluminosilicate materials (Fe-AM) we used montmorillonite clay from the Tuldon deposit (Republic of Buryatia) as a carrier. A solution of the trinuclear acetate iron complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc) was used for the deposition of iron. The FeAc solution was added to an aqueous suspension of clay and kept at room temperature for 3 hours. Then the solid phase was separated by centrifugation. The obtained materials were dried at room temperature and heat treated at 500°C for 2 hours. The properties of the samples were studied using chemical analysis, the low-temperature adsorption of nitrogen method, IR spectroscopy, and XRD. The DSC method demonstrated that when heated, the FeAc complex disintegrates, resulting in the formation of a hematite, which is confirmed by the XRD data. We also studied the effect of the synthesis conditions on the physico-chemical properties of the obtained materials. The ultrasonic treatment of clay during the synthesis allowed us to obtain materials with increased content of iron and a larger specific surface area. Materials obtained with a Fe/clay ratio in the modifying solution of less than 18 mmol/g were characterised by larger specific surface areas as compared to the initial clay. The adsorption properties were studied in an aqueous solution of anionic dyes Acid Yellow 36 (AY) and Direct Blue, which can be found in large concentrations in wastewater from textile enterprises. The study demonstrated that Fe-containing aluminosilicate materials are more effective for the adsorption of the AY dye (up to 265 mg/g with initial concentrations of the dye in the range of 25-600 mg/dm³). They were determined to have greater adsorption capacity for the AY anionic dye as compared to some activated carbons and remain effective during the three adsorption-desorption cycles of the dye. The synthesised materials can be of great interest as cheap regenerable sorbents for anionic pollutants in wastewater.

Keywords: montmorillonite, natural clay, iron oxide, adsorption, anionic dye.

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the BIP SB RAS No. 0273-2021-006.

For citation: Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Ukhinova M.V. Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an assessment of their sorption properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 534-544. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10609>

Введение

На современном этапе развития общества особую актуальность приобрели экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды токсичными отходами производственной деятельности человека. В природных водах увеличивается содержание стойких орга-

нических соединений, в том числе синтетических красителей, СПАВ, пестицидов, фенолов, обладающих канцерогенным и мутагенным действием на живые организмы [1]. Одним из самых эффективных методов очистки сточных вод от органических загрязнителей является адсорбционный метод, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими

(низкие капитальные и эксплуатационные затраты, простота оборудования и легкость его эксплуатации, высокая эффективность удаления опасных веществ даже при их низких концентрациях, отсутствие вредных побочных продуктов) [2]. Наиболее часто в очистке производственных сточных вод используется активный уголь. Однако высокая стоимость производства и регенерации данного сорбента стимулируют поиск альтернативных эффективных сорбентов на основе дешевого природного сырья. Из металлоксидных сорбентов наиболее привлекательными являются оксиды и гидроксиды железа, которые легко доступны благодаря их широкому распространению в природе, обладают низкой стоимостью и являются экологически безвредными. Сорбенты на основе оксидов железа были использованы для удаления из водных растворов неорганических анионов, таких как нитраты, фториды, перхлораты и фосфаты [3]. В большинстве случаев адсорбция на оксидах железа протекает с низкой эффективностью, что обусловлено их малой пористостью и малой удельной поверхностью. Увеличение сорбционной способности может быть достигнуто путем иммобилизации частиц оксидов железа на высокодисперсных носителях, что приводит к уменьшению размеров и увеличению поверхности сорбционно-активных оксидных частиц. Среди природных слоистых минералов особое внимание в последнее время уделяют глинам, которые рассматриваются в качестве перспективных наноструктурированных материалов-предшественников благодаря особенностям их структуры, позволяющей проводить химическую модификацию органическими и неорганическими соединениями с получением сорбентов, обладающих повышенной сорбционной емкостью по отношению к различным загрязняющим воду веществам. Практический интерес к таким материалам обусловлен их низкой стоимостью и экологической безопасностью.

Адсорбция органических загрязнителей на железо-оксидных модифицированных глинах исследована недостаточно в настоящее время [3]. Согласно данным [4] большинство публикаций посвящены адсорбции органических загрязнителей на активных углях и полимерных сорбентах.

В данной работе представлены результаты синтеза Fe-алюмосиликатных материалов из монтмориллонитовой глины и трехъядерного ацетатного комплекса железа состава $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$, а также изучения физико-химических и адсорбционных свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для синтеза Fe-алюмосиликатных материалов (Fe-AM) использовали в качестве носителя природную глину месторождения Тулдон (Республика Бурятия). Глинистая фракция (размер частиц 0.002 мм) была отделена от примесей путем многократного диспергирования и отстаивания в водном столбе и высушена при комнатной температуре. Для нанесения железа применяли раствор трехъядерного ацетатного комплекса железа $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (FeAc). Количество публикаций по применению данного комплекса для синтеза железо-оксидных глинистых материалов ограничено [5]. Синтез FeAc проводили путем добавления водного раствора CH_3COONa к раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ по методике [6]. Затем раствор FeAc добавляли к 1% водной суспензии глины при соотношении Fe/глина (ммоль/г), равном 6.0 (образцы Fe-AM-1, Fe-AM-2), 12.0 (Fe-AM-3) и 18.0 (Fe-AM-4). Суспензию выдерживали при комнатной температуре в течение 3 часов, отделяли твердую фазу от жидкой центрифугированием. Полученный материал высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение 2 часов. При синтезе образцов 1, 3, 4 суспензию глины предварительно обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 5 мин).

Таблица 1. Химический состав и удельная поверхность образцов Fe-AM
 Table 1. Chemical composition and the specific surface area of the Fe-AM samples

Fe-AM	Содержание оксидов (масс.%)								Содержание Fe, %	S _{уд} , м ² /г
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.		
1	67.2	16.2	8.9	1.3	1.2	0.2	2.0	3.0	6.2	71
2	68.0	15.6	8.1	1.4	1.2	0.3	1.6	3.8	5.7	64
3	62.5	13.5	19.7	0.9	0.9	0.1	0.2	2.4	13.8	60
4	58.8	12.0	26.7	0.3	0.2	0	0.1	1.9	18.7	48

Образец 2 получен без предварительной обработки глины ультразвуком. В табл. 1 приведены химический состав и удельная поверхность образцов Fe-AM. Для образцов, полученных в повторном синтезе, различие в содержании Fe составляло 5-7%, в величине удельной поверхности – 3-6%.

Химический состав глины и образцов Fe-AM проводили по методике [7]. Рентгенофазовый анализ порошков глины и Fe-AM проводили на автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK α , 2 θ =2-80°, шаг сканирования 0.0208). Термические исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Удельную поверхность материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на установке ТермоСорб LP (Катакон, Новосибирск, Россия). Катионообменную емкость глины определяли по методу [8]. Содержание железа в Fe-AM определяли спектрофотометрическим методом по реакции ионов железа с о-фенантролином [9] после выдерживания Fe-AM в концентрированной HCl в течение 24 ч. Адсорбци-

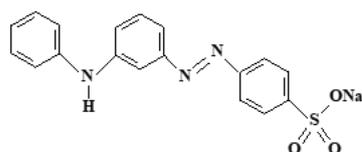
онные свойства изучали в водном растворе красителей «Кислотный желтый 36» (КЖ) и «Прямой чисто-голубой» (ПЧГ). Структуры красителей представлены на рис. 1.

К навеске образца глины (0.01 г) приливали 10 см³ раствора красителя с заданной концентрацией (25-600 мг/дм³). Суспензию глины и раствора красителя перемешивали в течение 3 часов (достаточное время для достижения равновесия), отделяли раствор от твердой фазы центрифугированием. Концентрацию красителя определяли по калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора красителя от его концентрации при длине максимального поглощения (442 нм).

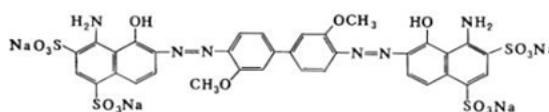
Величину адсорбции (q , мг/г) определяли по разности начальной и равновесной концентраций красителя по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{сорбента}}} \cdot V_{\text{раствора}}$$

где C_0 – начальная концентрация раствора красителя, мг/дм³, C_t – концентрация красителя в растворе в данный момент времени t (3 ч), $V_{\text{раствора}}$ – объем раствора красителя, дм³, $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, г.



а



б

Рис. 1. Структуры красителей Кислотный желтый 36 (а) и Прямой чисто-голубой (б).

Fig. 1. Structure of the Acid Yellow 36 (a) and Direct Blue (b) dyes.

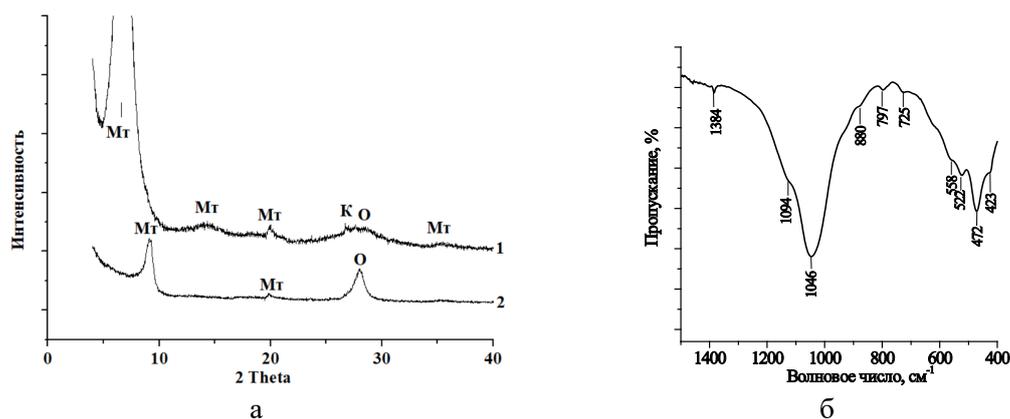


Рис. 2. Дифрактограммы природной глины, высушенной при 25°C (1) и прокаленной при 500°C (2): а – Мт – монтмориллонит, К – кварц, О – ортоклаз; б – ИК-спектр природной глины.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of natural clay dried at 25°C (1) and heat treated at 500°C (2): a – Mt – montmorillonite, Q – quartz, O – orthoclase; b – IR spectrum of natural clay.

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства исходной глины. Природная глина, использованная для синтеза Fe-AM, имела следующий химический состав (масс. %): SiO₂ – 69.0, Al₂O₃ – 16.7, Fe₂O₃ – 2.6, CaO – 1.50, MgO – 1.30, Na₂O – 2.20, K₂O – 2.80, TiO₂ – 0.30, п.п.п – 3.6. Катионообменная емкость (КОЕ) глины равнялась 0.77 мг-экв/г. На дифрактограмме глины (рис. 2а, 1) были идентифицированы рефлексы, характерные для монтмориллонита (2θ=6.81°, 14.39°, 19.82°, 35.04°, 54.28°, 62.03°), и рефлексы малой интенсивности, обусловленные присутствием кварца (26.64° и 20.86) и полевого шпата (ортоклаз) (27.63°) [10]. На дифрактограмме глины, прогретой при 500°C, наблюдалось смещение первого базального рефлекса до 2θ=9.11° вследствие уменьшения ширины межслоевого пространства, что является характерным для структуры монтмориллонита. Содержание монтмориллонита в природной глине составляло около 90%.

В ИК-спектре исходной глины (рис. 2б, 1) наблюдались полосы поглощения (п.п.), относящиеся к валентным (1094 и 1046 см⁻¹) и деформационным (423 см⁻¹) колебаниям Si-O. П.п. при 472, 522 см⁻¹

относятся к деформационным колебаниям Si-O-Me (где Me=Al, Mg, Fe), п.п. при 558 см⁻¹ может относиться к деформационным колебаниям Si-O и Si-O-Fe, п.п. при 725, 880 см⁻¹ относятся к колебаниям Si-O-Al (Fe), п.п. при 794 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Si-O-Si и к колебаниям Si-O-Me (где Me=Al, Mg, Fe). Полоса при 1384 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям O-H групп [11].

Физико-химические свойства Fe-алюмосиликатных материалов. Кривые ДСК и ТГА Fe-алюмосиликатного материала (образец 3) представлены на рис. 3. При нагревании образца Fe-AM проявляются эндоэффекты при 70.5, 163.5°C, связанные с удалением воды, адсорбированной на поверхности частиц глины, и воды из межслоевого пространства глины [10]. Эффекты при 433 и 636°C обусловлены потерей конституционной воды, представленной в виде гидроксильных групп в структуре монтмориллонита [12]. Наличие экзоэффекта при 230-270°C вызвано разложением комплексного ацетата железа [9]. Экзоэффект при 327.6°C обусловлен образованием гематита α-Fe₂O₃ [13], экзоэффект при 914°C связан с возникновением стекловидной фазы [10].

На дифрактограмме Fe-AM сохранились рефлексы, наблюдавшиеся для

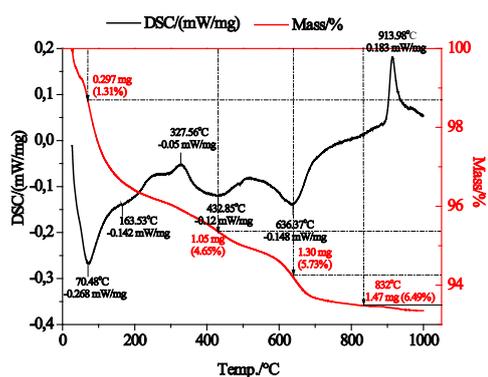


Рис. 3. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии и потери массы Fe-AM-3.

Fig. 3. DSC curves and weight loss of Fe-AM-3.

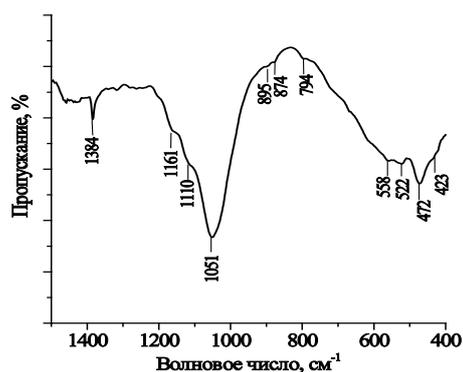


Рис.4. ИК-спектр образца Fe-AM-3.

Fig. 4. IR spectrum of the Fe-AM-3 sample.

монтмориллонита, и появлялся рефлекс при $2\theta=33.6^\circ$, обусловленный формированием фазы гематита, что также подтверждалось изменением цвета образца на красно-бурый, характерный для гематита [13]. В ИК-спектре Fe-AM-3 (рис. 4) по сравнению с ИК-спектром природной глины наблюдается увеличение интенсивности и уширение п.п. при 558 см^{-1} , что вызвано наложением п.п. при 568 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию Fe-O в оксиде железа, и увеличение интенсивности полосы при 1384 см^{-1} , обусловленное увеличением содержания O-H групп. Также наблюдается уширение п.п. при 472 см^{-1} за счет перекрытия с п.п. при 460 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию Fe-O [14], и смещение некоторых других полос поглощения. Это указывает на структурные изменения, связанные с увеличением содержания железа в глине. В табл. 1 приведены содержание железа в полученных образцах и их удельная поверхность (S). Содержание железа в природной глине составляло 1.8%. Содержание железа в образцах увеличивается при увеличении соотношений количества Fe и глины, при которых были проведены их синтезы, и составляет 5.7-18.7 масс.%. Удельная поверхность образцов составляла 48-71 $\text{м}^2/\text{г}$, в то время как поверхность исходной глины равнялась 56 $\text{м}^2/\text{г}$. Удельная

поверхность зависит как от содержания железа в образцах, так и от обработки суспензии глины ультразвуковыми колебаниями (УЗ). Диспергирование частиц глины способствует увеличению удельной поверхности полученных материалов. Образец 1, полученный с применением УЗ, характеризовался большим содержанием железа и большей поверхностью, чем соответствующий образец 2, полученный без воздействия УЗ. Удельная поверхность образцов уменьшалась с увеличением содержания железа, что, по видимому, обусловлено заполнением пор глины частицами оксида железа, которые образуются при термическом разложении ацетатного комплекса железа.

Адсорбционные свойства Fe- алюмосиликатных материалов. Структура глинистого минерала - монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов, в которых одна сетка алюмоокислородных октаэдров сочленяется с двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Толщина трехслойного пакета монтмориллонита составляет 0.96 нм. В октаэдрической сетке монтмориллонита наблюдается преимущественный изоморфизм, возникающий вследствие замены в ней высоковалентных катионов низковалентными (Al^{3+} на Mg^{2+} , Si^{4+} на Al^{3+}), в результате которого возникает отрицательный заряд, который

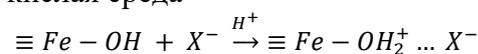
компенсируется гидратированными обменными катионами, расположенными в межслоевом пространстве. Для монтмориллонитовых глин характерна высокая катионообменная емкость – от 60 до 150 мг-экв/100г, что обусловлено способностью их межслоевых катионов, чаще представленных ионами натрия, кальция и магния, к ионному обмену с другими катионами, находящимися в растворах. Широкое применение катионообменных свойств глин известно в очистке питьевых и сточных вод от тяжелых металлов [15], а также в сорбционной очистке воды от катионных органических соединений [16]. Природные глины обладают малой способностью к адсорбции анионов вследствие малого количества анионообменных центров.

В таблице приведены результаты тестирования адсорбционных свойств материалов в отношении анионных красителей КЖ и ПЧГ из водных растворов с концентрацией 100 мг/дм³ при значениях pH 4.5 и 6.5 (табл. 2). Модифицирование глины трехъядерным ацетатом железа и последующая термообработка приводят к получению материалов, которые обладают большей анионообменной способностью по сравнению с природной глиной, что обусловлено увеличением количества адсорбционных центров Fe-OH (величина адсорбции красителя МЖ на исходной глине равнялась 6.8 и 0.4 мг/г при pH 4.5 и 6.5, соответственно, а для

ПЧГ – 0.7 мг/г при pH 4.5). Наибольшая адсорбционная емкость наблюдалась для Fe-AM-1, который имел большую удельную поверхность по сравнению с другими образцами. Это указывает на то, что адсорбция зависит не только от количества анионообменных центров, но и от величины удельной поверхности сорбента.

Адсорбция красителей происходит по ионообменному механизму и возрастает с уменьшением pH вследствие изменения заряда поверхностных групп Fe-OH, участвующих в адсорбции анионов красителя [17]. При уменьшении pH раствора происходит протонирование адсорбционных центров Fe-OH в соответствии со схемой 1, что приводит к увеличению адсорбции анионов (X⁻). При увеличении pH адсорбционные центры заряжаются отрицательно, способность к сорбции анионов уменьшается.

кислая среда



щелочная среда

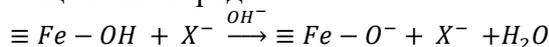


Схема 1.

Зависимость адсорбции от начальной концентрации красителя была изучена на примере сорбента 1, который характеризовался наибольшей сорбционной способностью в отношении изучаемых красителей. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 2. Результаты адсорбции красителей на образцах Fe-AM

Table 2. Adsorption of dyes on the Fe-AM samples

	Красители	pH	Образцы Fe-AM			
			1	2	3	4
q, мг/г	КЖ	4.5	25.2	19.1	16.7	11.5
		6.5	5.6	4.8	4.7	3.6
	ПЧГ	4.5	15.8	13.9	13.3	9.1

Таблица 3. Зависимость адсорбции КЖ на Fe-AM-1 от начальной концентрации красителя

Table 3. Dependence of the adsorption of AY on Fe-AM-1 on the initial concentration of the dye

	pH раствора	C ₀ , мг/дм ³					
		25	50	75	100	150	250
q, мг/г	3.5	12.3	19.5	44.6	55.9	65.4	143.8
	4.5	11.4	15.2	19.2	25.2	37.5	53.7

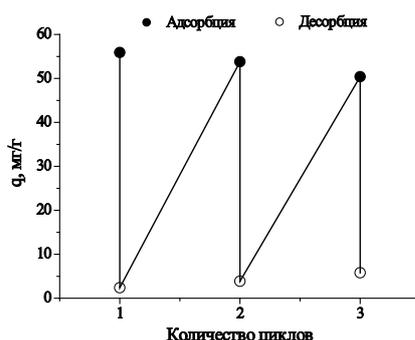


Рис. 5. Результаты циклов адсорбции – десорбции КЖ на Fe-AM-1.
 Fig. 5. Results of the adsorption-desorption cycles of AY on Fe-AM-1.

Таблица 4. Сравнение адсорбционной способности материалов.
 Table 4. Comparison of the adsorption capacity of the materials.

Сорбент	Начальная концентрация красителя КЖ, мг/дм ³	Адсорбционная способность при оптимальных условиях, мг/г	Ссылки
Углеродный сорбент, полученный из древесных опилок	700	100	18
Амино-функционализованный графен	250	76	19
Технический углерод из рисовой шелухи (RHC)	600	87	18
Нанопористый углерод из кожуры мандарина	600	390	20
	800	417	
Fe-AM-1	250	144	Данная работа
	600	265	

На примере образца 1 были проведены опыты по возможности его повторного использования в циклах адсорбции - десорбции красителя КЖ. Адсорбцию красителя КЖ проводили из раствора с концентрацией 100 мг/дм³ при pH 3.5. Десорбция красителя проводилась путем прибавления водного раствора 0.001 М NaOH (pH 9.1) к образцу Fe-AM 1, содержащему адсорбированный краситель (55.9 мг/г), суспензию перемешивали и оставляли стоять в течение 4 ч. Раствор отделяли от твердой фазы и анализировали на содержание красителя. Для проведения повторной адсорбции к оставшемуся в колбе сорбенту после промывания водой приливали новую порцию раствора красителя с начальной концентрацией красителя. Результаты использования образца Fe-AM-1 в адсорбции – десорбции красителя приведены на рисунке 5. Эффективность десорбции равнялась 95.4,

93.1 и 89.7% в трех последовательных циклах. При вторичном использовании Fe-AM-1 количество сорбированного красителя составляло 96.3% по сравнению с первичной адсорбцией, при третьем использовании адсорбция уменьшилась до 90.1%. Результаты данных опытов указывают на возможность применения Fe-AM-1 в трех повторных циклах адсорбции-десорбции красителя КЖ, что важно для снижения стоимости процессов водоочистки. Результаты сравнения с активными углями, которые применяются в очистке промышленных сточных вод от анионных загрязнителей, показывают, что Fe-AM-1 является довольно эффективным в адсорбции красителя КЖ и превышает по адсорбционным свойствам некоторые марки активных углей (табл. 4).

Заключение

Разработаны Fe-содержащие материалы на основе природной монтмориллонитовой глины и трехъядерного ацетатного комплекса железа. Изучено влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов. Применение ультразвуковой обработки глины в ходе синтеза способствует формированию материалов с повышенным содержанием железа и с большей удельной поверхностью. Увеличение соотношения Fe/глина в модифицирующем растворе приводило к образованию материалов с высоким содержанием железа и меньшей удельной поверхностью. Образцы охарактеризованы химическим анализом, методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и РФА. Показано, что железо в образцах

представлено в виде гематита, который находится в высокодисперсном состоянии на поверхности частиц глины. Установлено, что Fe-содержащие материалы обладают адсорбционной способностью, превышающей сорбционную ёмкость некоторых активных углей, в отношении анионного красителя Кислотный желтый 36 и сохраняют высокую эффективность в трех повторных циклах адсорбции-десорбции красителя. Материалы могут представлять интерес в качестве дешевых регенерируемых сорбентов анионных загрязнителей сточных вод.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

6. Нескромная Е.А., Мележик А.В., Бураков А.Е., Бабкин А.В., Ткачев А.Г. Патент РФ, № 0002725822. 2020.

7. Методика количественного химического анализа. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов в горных породах и рудах. М. ВИМС. 2005. 57 с.

8. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммиону: отраслевая методика. Новосибирск. Институт минералогии и петрографии СО РАН. 1993. 21 с.

9. ПНД Ф14.1:2.2-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином, 1995.

10. Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay Minerals and their X-ray identification (Mineralogical Society Monograph No.5). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 1983. 518 p.

11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во Моск. ун-та. 1976. 175 с.

Список литературы

1. Lellis B., Fávares-Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms // *Biotechnology Research and Innovation*. 2019. Vol. 3. No 2. pp. 275-290.

2. Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л. Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 3. С. 281-290.

3. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M. and Sillanpää M. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media – A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 203. pp. 11-21.

4. Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review // *Materials Advances*. 2021. Vol. 2. pp. 4497-4531.

5. Yamanaka S., Hattori M. Iron oxide pillared clay // *Catalysis Today*. 1988. Vol. 2. No 2-3. pp. 261-270.



12. Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена Воронежской антеклизы и возможности их изменения // *Вестник Воронежского университета*. Геология. 2005. №1. С. 166-177.

13. Котиков Д.А., Ивановская М.И. Использование золь-гель-метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа (III) в наноразмерном состоянии // *Вестник БГУ*. Сер. 2. 2005. № 2. С. 11-15.

14. Amores J.M., Escribano V.S., Busca G., Lopez E.F., Saidi M. Solid state chemistry of Fe-Ga mixed oxides // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. Vol. 11. pp. 3234-3240.

15. Es-Sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M.L., Allaoui M., Elyoubi M.S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco) // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 45. pp. 7290-7298.

16. Chaari I., Fakhfakh E., Medhioub M., Jamoussi F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays // *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1179. pp. 672-677.

17. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И. Гелеобразные оксигидроксиды и цитрат-ионы: конкуренция между адсорбцией и комплексообразованием // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 5. С. 719-724.

18. Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 // *Dyes and Pigments*. 2003. Vol. 56. pp. 239-249.

19. Guo X., Wei Q., Du B., Zhang Y., Xin X., Yan L., Yu H. Removal of Metanil Yellow from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) – Influence of surface chemistry of NH₂-G // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 284. pp. 862-869.

20. Koyuncu F., Güzel F., Saygılı H. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent // *Advanced Powder Technology*. 2018. Vol. 29. No 9. pp. 2108-2118.

References

1. Lellis B., Fávares Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019; 3(2): 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.bi-ori.2019.09.001>

2. Alehina M.B., Kon'kova T.V., Ahnazarova S.L. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions on the type Y zeolites. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2016;16(3): 281-290. (In Russ.)

3. Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media – A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014; 203: 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.026>

4. Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Materials Advances*. 2021; 2: 4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>

5. Yamanaka S., Hattori M. Iron oxide pillared clay. *Catalysis Today*. 1988; 2(2-3): 261-270. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)85008-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)85008-9)

6. Neskromnaja E.A., Melezhik A.V., Burakov A.E., Babkin A.V., Tkachev A.G. Patent RF, № 0002725822, 2020.

7. Metodika kolichestvennogo himicheskogo analiza. Uskorennyye himicheskiye metody opredeleniya porodoobrazujushhih jelementov v gornyh porodah i rudah. M. VIMS. 2005. 57 p. (In Russ.)

8. Opredelenie ionoobmennoj emkosti ceolitsoderzhashhej porody po pogloshhennomu ammoniju: otraslevaja metodika / Bogdanova V.I., Belickij I.A., Predeina L.M., Galaj G.I., Drobot I.V. Novosibirsk, Institut mineralogii i petrografii SO RAN. 1993. 21 p. (In Russ.)

9. PND F14.1:2.2-95 Metodika vypolnenija izmerenij massovoj koncentracii zheleza v prirodnyh i stochnyh vodah fotometricheskim metodom s o-fenantrolinom, 1995. (In Russ.)

10. Brindley G.W. and Brown G. Crystal structures of clay Minerals and their X-ray



identification (Mineralogical Society Monograph No.5). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1983. p. 518.

11. Pljusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov. M. Izd-vo Mosk. un-ta. 1976. 175 p. (In Russ.)

12. Gorjushkin V.V. Tehnologicheskie svoystva bentonitov paleocena Voronezhskoj anteklizy i vozmozhnosti ih izmeneniya. *Vestnik Voronezhskogo universiteta. Geologiya*. 2005; 1: 166-177. (In Russ.)

13. Kotikov D.A., Ivanovskaja M.I. Ispol'zovanie zol'-gel'-metoda dlja sinteza razlichnyh strukturnykh modifikacij oksida zheleza (III) v nanorazmernom sostojanii. *Vestnik BGU. Ser. 2*. 2005; 2: 11-15. (In Russ.)

14. Amores J.M., Escibano V.S., Busca G., Lopez E.F., Saidi M. Solid state chemistry of Fe–Ga mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*. 2001; 11: 3234-240. <https://doi.org/10.1039/B103523C>

15. Es-Sahbany H., Hsissou R., El Hachimi M. L., Allaoui M., Elyoubi M.S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco). *Materials Today: Proceedings*. 2021; 45: 7290-7298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>

16. Chaari I., Fakhfakh E., Medhioub M., and Jamoussi F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite

rich natural clays. *Journal of Molecular Structure*. 2019; 1179: 672-677. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.039>

17. Pechenjuk S.I., Semushina Ju.P., Kadyrova G.I. Geleobraznye oksigidroksidy i citriony: konkurencija mezhdru adsorbiciej i kompleksoobrazovaniem. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012; 12(5): 719-724. (In Russ.)

18. Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*. 2003; 56: 239-249. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00159-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00159-6)

19. Guo X., Wei Q., Du B., Zhang Y., Xin X., Yan L., and Yu H. Removal of Metanil Yellow from water environment by amino functionalized graphenes (NH₂-G) – Influence of surface chemistry of NH₂-G. *Applied Surface Science*. 2013; 284: 862-869. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.023>

20. Koyuncu F., Güzel F., Saygılı H. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent. *Advanced Powder Technology*. 2018; 29(9): 2108-2118. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.05.019>

Информация об авторах / Information about the authors

С.Ц. Ханхасаева – д.х.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, ведущий научный сотрудник, Улан-Удэ, Россия

С.В. Бадмаева – к.х.н., Байкальский институт природопользования СО РАН, научный сотрудник, Улан-Удэ, Россия

М.В. Ухинова – Байкальский институт природопользования СО РАН, инженер, Улан-Удэ, Россия

S. Ts. Khankhasaeva – grand Ph.D (chemistry), Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation, e-mail: shan@binm.ru

S.V. Badmaeva – Ph.D (chemistry) Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation, e-mail: sbadm@mail.ru

M.V. Ukhinova – engineer (chemistry), Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 27.04.2022; одобрена после рецензирования 20.09.2022; принята к публикации 12.10.2022.

The article was submitted 27.04.2022; approved after reviewing 20.09.2022; accepted for publication 12.10.2022.