

Адсорбент диатомит/гидроксид алюминия для удаления фтора и его свойства

* В. И. Зеленцов^a, Т. Я. Дацко^a, Е. Д. Политова^b, Г. Ф. Володина^a, А. С. Смолянский^b

^aИнститут прикладной физики,

г. Кишинев, MD-2028, Молдова, *e-mail: vzelen@yandex.ru

^bФилиал Акционерного общества «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», г. Москва, 105064, Россия

Поступила 20.06.18

После доработки 24.10.2018

Принята к публикации 12.11.2018

Диатомит (Д), модифицированный ионами Al^{3+} (АI-Д), был охарактеризован рентгенофазовым, термогравиметрическим, адсорбционно-структурным анализами и рентгенофотоэлектронной спектроскопией и испытан для удаления ионов фтора из модельных водных растворов в статических условиях. Показано, что модифицирование диатомита способом гетерогенного гидролиза соли алюминия в присутствии суспензии диатомита приводит к повышению удельной поверхности, сорбционного объема пор и величины адсорбции фтора. Равновесные изотермы сорбции F протомоделированы уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра-Фрейндлиха, БЭТ и двухступенчатой моделью Ленгмюра. Рассчитаны параметры этих уравнений и показано, что лучшая сходимость рассчитанных и опытных данных наблюдается для 2-ступенчатой модели Ленгмюра ($R^2 = 0,9836$). Адсорбция фтора на АI-Д происходит за счет ионного обмена фтора с поверхностными ОН группами и образования алюмо-фторидных комплексов на поверхности сорбента.

Ключевые слова: диатомит, модифицирование, адсорбция, фтор, модели адсорбции, оксигидроксид алюминия.

УДК 541.183

DOI: 10.5281/zenodo.1968821

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что в последние годы проблеме удаления фтора из воды было уделено большое внимание, она и по сей день является важной и актуальной. Это относится в первую очередь к странам с так называемой развивающейся экономикой. Именно в таких странах нехватка питьевой воды приводит к потреблению населением воды с повышенным содержанием фтора со всеми вытекающими отсюда последствиями в виде болезней зубов и костей как среди детей, так и взрослого населения. Некоторые авторы предлагают использовать в качестве адсорбентов для фтора различные отходы, растительные остатки и даже керамические изделия из глины и т.д. [1–4], нанокompозиты [5, 6].

В литературе появляется все больше работ, посвященных изучению и применению дешевых природных материалов (монтмориллонита, кальция, каолинита, диатомита, бокситов и др.) после соответствующей обработки для удаления фтора из воды с помощью адсорбции [7–15]. Цеолиты, модифицированные ионами алюминия (III) и лантана (III), имеют повышенную адсорбцию ионов фтора [16]. Установлено, что в первом случае сорбция фтора на цеолите, моди-

фицированном ионами алюминия, происходит по механизму ионного обмена, а в системе «модифицированный ионами La(III) цеолит – F» имеет место физическая сорбция фтора.

В работе [17] был получен сорбент на основе природного монтмориллонита, модифицированного с помощью гидроксида алюминия с соотношением ОН/АI, равным 1,6, и испытан при удалении ионов фтора из растворов. Максимальная сорбция фтора происходит в области pH 4,0–5,0. Авторы показали, что основным механизмом сорбции фтора является ионный обмен.

Среди указанных минеральных сорбентов диатомит занимает особое место как сорбент дешевый, доступный, с большими запасами, идеально подходящий для модифицирования различными активными компонентами [18–20]. В работе [21] сообщается об использовании диатомита для удаления фтора из высококонцентрированных растворов, где диатомит служил в качестве нанофильтра. Авторами [22, 23] показано, что обработка диатомита кислотами улучшает его физико-химические и адсорбционные характеристики по отношению к фтору. В наших работах [24, 25] подтверждено, что предварительное прокалывание диатомита и последующая обработка щелочью при нагревании, а потом

солью алюминия и аммиаком при комнатной температуре приводят к образованию на поверхности и в макропорах сорбента алюмосиликата натрия, вследствие чего существенно повышается адсорбционная активность модифицированного диатомита по отношению к ионам фтора.

Все больше внимания уделяется исследователями упрощению методов получения активных сорбентов: синтез предпочтительно проводить при нормальных условиях – температуре и давлении, количество стадий синтеза и количество разнообразных реагентов также желательно сократить [26]. Все это, не надо забывать, относится к так называемым развивающимся странам [27, 28].

Цель настоящего исследования – получение, изучение состава и свойств нового сорбента для удаления фтора на основе природного диатомита Д, модифицированного ионами алюминия, обозначаемого далее Al-Д. В отличие от образцов диатомита, обработанных щелочью при нагревании и затем солями алюминия и аммиаком, описанных в работе [24], где существенную роль играл алюмосиликат, в данной работе стадия нагревания со щелочью исключалась и предполагалось, что обработка диатомита ионами алюминия и аммиаком должна приводить к образованию на поверхности сорбента и в объеме крупных пор оксигидроксидных соединений алюминия. Это, как ожидалось, должно сопровождаться ростом адсорбции фтора из-за большого сродства фтора к алюминию.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе был использован диатомит из месторождения с. Вышкауцы Оргеевского района Республики Молдова. Используемые в работе химические реактивы (NaF, $AlCl_3$, NH_4OH , HCl, NaOH, CH_3COOH , CH_3COONa) были марки «чда» или «хч».

Адсорбционно-структурные характеристики исходного диатомита Д и Al-Д – удельную поверхность, размер и объем пор и распределение пор по размерам – определяли по низкотемпературной адсорбции азота (площадь молекулы азота принималась равной $0,162 \text{ nm}^2$) на микрометрической установке (модель Autosorb 1MP Quantachrome), масса образцов около 0,2 г. Перед адсорбцией азота образцы дегазировали при температуре 293 К в течение 4 часов при вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ атм для удаления адсорбированной влаги с поверхности и из пор образца. Объем макропор определяли по разности суммарного и сорбционного объемов пор, суммарный объем пор – по разности обратных

величин кажущейся и истинной плотности [29]. Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе Q1000.

Фазовый состав исходного и модифицированного диатомита был идентифицирован с помощью дифрактометрического анализа с использованием рентгеновского дифрактометра модели ДРОН-3М, излучение $FeK\alpha$, $U/I = 30/30$, пределы измерений $2 \cdot 10^2 - 5$, ширина щели 1-1-1-0,25.

Элементный анализ поверхности образцов проводили с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Эксперименты по адсорбции фтора проводились в стационарных условиях при комнатной температуре, атмосферном давлении с использованием ацетатно-буферного раствора для поддержания постоянного рН среды.

Исходный раствор фторида натрия приготовлен растворением 1 моля NaF в дистиллированной воде и далее использован для адсорбционных опытов после соответствующего разбавления. Растворы фторида приготовлены с исходной концентрацией от $0,50 \cdot 10^{-3}$ до $0,150$ моль/л. Концентрацию фтора в исходном растворе и в растворе после адсорбции измеряли с помощью фторселективного электрода ЭЛИС 131F и иономера И160-М.

Каждый эксперимент проводили дважды в одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений в пределах $\pm 3\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модифицирование диатомита

Процесс модификации исходного диатомита (фракция -0,2 мм) состоял в следующем: суспензию диатомита Д обрабатывали при непрерывном перемешивании и нагревании раствором соли алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в течение 120 мин. Далее добавляли при перемешивании 25% водный раствор аммиака до рН 9,50 при постоянном перемешивании в течение 120 мин. Суспензию Al-Д отделяли центрифугированием. Полученный осадок промывали и сушили вначале при комнатной температуре, а потом в сушильном шкафу при $70^\circ C$ до постоянного веса. Продукт хранили в эксикаторе для последующих исследований.

Были проведены рентгенофазовый (РФА) и РФЭС анализы исходного и модифицированного диатомита, чтобы определить, какие фазы образуются и какие элементы присутствуют на поверхности полученных образцов (рис. 1).

Таблица 1. Элементный состав проб диатомита, по данным РФЭС, %

Образец	Si	Ca	Mg	Fe	Al	Na	K	O
Д	33,5	3,34	0,29	0,92	1,75	0,27	0,30	59,63
АI-Д	23,97	0,18	0,19	0,89	18,99	0,15	0,26	55,38

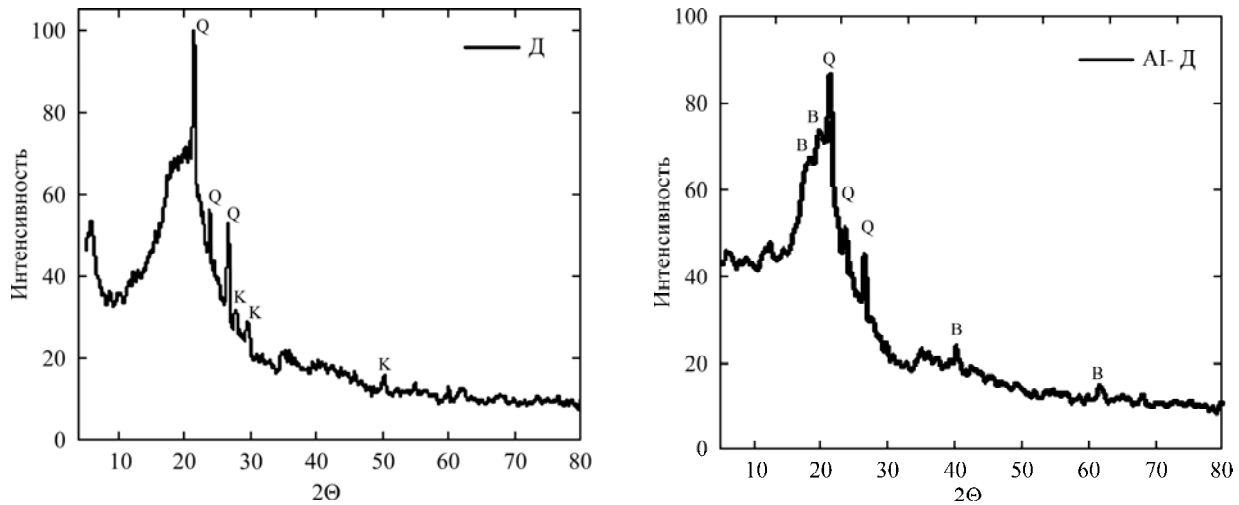


Рис. 1. Дифрактограммы исходного Д и модифицированного ионами алюминия АI-Д диатомита. Q-SiO₂, K-CaCO₃, B-Al(OH)₃.

Элементный состав исходного Д и модифицированного ионами алюминия диатомита АI-Д приведен в табл. 1.

Как видно, основным элементом в диатомите является кремний, присутствует заметное количество кальция, алюминия и железа. Кремний в минерале находится в различных формах SiO₂ – кварц, опал, кристобалит, тридимит, также в состав исходного диатомита входят кальцит (арагонит), флюорит и примеси глинистых минералов (монтмориллонит).

На рентгенограмме (РГ) исходного образца Д на фоне широкого гало (диффузной части дифрактограммы, отвечающей присутствию кремнезема в аморфном состоянии) выделяются четкие пики, характерные для кристобалита, – $2\theta = 21,67^\circ$, для α -тридимита – $23,48^\circ$ и сильный пик с 2θ , равным $26,67^\circ$, характерный для α -кварца. Отражение $2\theta = 29,33^\circ$ ($d = 3,041\text{Å}$) можно приписать к содержанию кальцита в образце. На это указывают и данные химического анализа этого образца (табл. 1). На РГ образца АI-Д эти пики практически сохраняются, но появляются, хоть и незначительные по величине, новые пики с рефлексами 2θ , равными $18,8$, $21,40$, $40,50$ и $53,10^\circ$. По значениям межплоскостных расстояний $4,72$, $4,33$, $2,22$ и $1,72\text{Å}$ эти пики можно приписать к тригидрату алюминия, по составу они ближе к фазе байерита. Результаты анализов РФЭС (табл. 1) также показывают повышение содержания алюминия в модифицированном образце АI-Д, что является подтверждением образования соединений алюминия в диатомите после его обработки солью алюминия и аммиаком. Пик,

соответствующий карбонату кальция ($d = 3,04\text{Å}$), на РГ модифицированного диатомита отсутствует.

Эти результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии гидроксида аммония и ионов алюминия на поверхности модифицированного сорбента закрепляются соединения алюминия.

На рис. 2 приведены кривые ТГ и DTG исследованных образцов, показывающие потери и скорость потерь массы в зависимости от температуры прокаливании. Как видно, у исходного диатомита наиболее интенсивные потери массы происходят в области температур $50\text{--}150^\circ\text{C}$, что связано с удалением физически адсорбированной воды и при $645\text{--}765^\circ\text{C}$, которые обусловлены разложением карбонатных соединений, присутствующих в образце. Общая потеря массы составляет $13,1\%$. На долю разложившихся карбонатов приходится $2,4\%$. Потери массы на кривой DTG в области $436\text{--}584^\circ\text{C}$ связаны, очевидно, с удалением структурной воды из мезо- и микропор и, возможно, разложением органических примесей, присутствующих в образце.

Кривая DTG модифицированного образца вначале повторяет картину исходного диатомита. Важно отметить, что после температуры 400°C на этой кривой отсутствуют пики, отвечающие за разложение карбонатов. Этот результат подтверждает данные РФА об отсутствии кальцита в структуре модифицированного образца АI-Д, что обусловлено разложением карбоната кальция в процессе обработки диатомита водным раствором AlCl₃ (pH = 1,52).

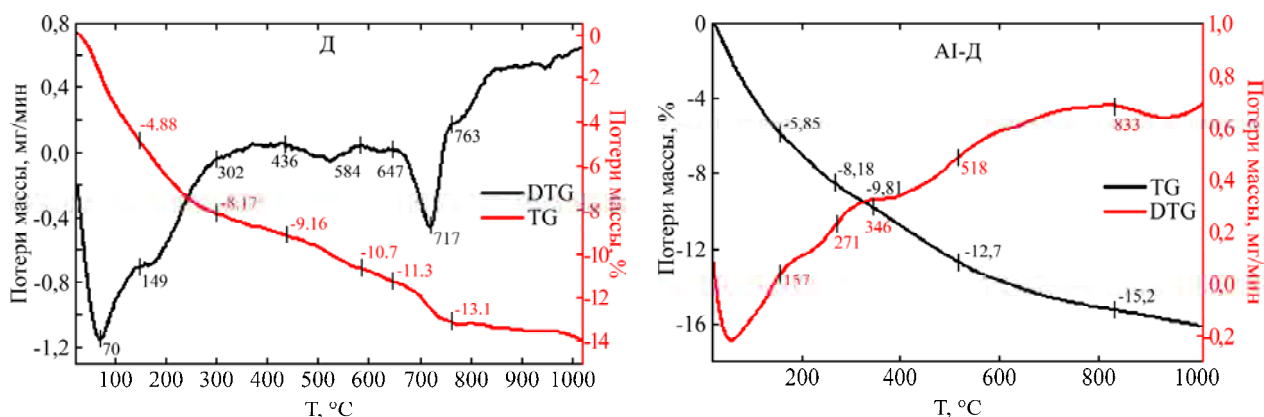


Рис. 2. Термограммы исходного (Д) и модифицированного (AI-Д) образцов диатомита.

Температура сушки воздушно-сухого ксерогеля модифицированного ионами алюминия диатомита была выбрана 70°C, чтобы избежать дегидратации гидроокиси алюминия при более высоких температурах.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота образцами Д и AI-Д, а в табл. 2 показаны их адсорбционно-структурные характеристики.

Как видно, обе изотермы схожи по внешнему виду, что свидетельствует о том, что модифицирование диатомита ионами алюминия не затрагивает существенно структуры диатомита. На обеих изотермах имеются петли гистерезиса, которые охватывают область относительных давлений p/p_0 от 0,40 до 0,98. Кривые адсорбции после $p/p_0 = 0,95$ продолжают расти вплоть до $p/p_0 = 1,0$, то есть происходит непрерывное заполнение объемного пространства пор молекулами азота. Это свидетельствует о присутствии крупных пор (макропор) в образцах. Следует отметить, что в средней зоне относительных давлений на кривых адсорбции наблюдается капиллярная конденсация паров азота. Такие изотермы относятся к IV структурному типу изотерм по классификации IUPAC.

Это свидетельствует о том, что в исследованных образцах диатомита присутствуют совместно как мезопоры, так и макропоры, а полученные образцы можно отнести к сорбентам со смешанной пористой структурой. Наличие макропор подтверждается данными, полученными по методике [29].

Кривые распределения объемов пор по радиусам (вставка на рис. 3) получены по десорбционным ветвям изотерм, и из них в соответствии с методом ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) были рассчитаны эффективные радиусы пор, которые для обоих образцов одинаковы и равны 26,3 Å.

Адсорбционно-структурные характеристики образцов (табл. 2) показывают, что удельная поверхность, сорбционный объем пор модифицированного диатомита AI-Д больше, чем у

исходного Д, что должно отразиться на его адсорбционной способности при поглощении фтора.

На полученных образцах диатомита в статических условиях были проведены опыты по удалению ионов фтора из водных модельных растворов. Основные параметры сорбции меняли в следующих пределах: pH раствора 4,5–8,5, доза сорбента 2–10 г/л, исходная концентрация фтора 0,5–150 ммоль/л, длительность процесса адсорбции 0–180 мин. Анализ растворов на содержание ионов фтора проводили спектрофотометрическим методом. За исключением опытов по адсорбции фтора, в зависимости от pH (pH изменяли с использованием 0,5 М растворов NaOH и HCl), все эксперименты осуществляли при pH 4,5–5,5 с использованием ацетатного буфера. На рис. 4 представлена экспериментальная интегральная кинетическая кривая сорбции фтора на AI-Д, из которой видно, что достижение равновесия в системе AI-Д–F наступает в течение 120 мин.

На основании равновесных данных по сорбции фтора на полученных образцах были построены изотермы адсорбции (рис. 5), определены их максимальные адсорбционные емкости по F и проведена обработка экспериментальных данных по разным моделям.

Как видно из рисунка, изотермы сорбции фтора существенно отличаются друг от друга как по внешнему виду, так и по величинам адсорбции. Если при равновесной концентрации фтора в растворе 0,15 ммоль/л разница в адсорбции фтора на образцах Д и AI-Д незначительна, то при C_e 0,45 ммоль/л адсорбционная емкость модифицированного образца диатомита в 2,25 раза превышает таковую для необработанного образца.

Для обработки экспериментальных данных по адсорбции фтора были использованы в линейной форме модели адсорбции Ленгмюра [30]:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_e}{a_m}, \quad (1)$$

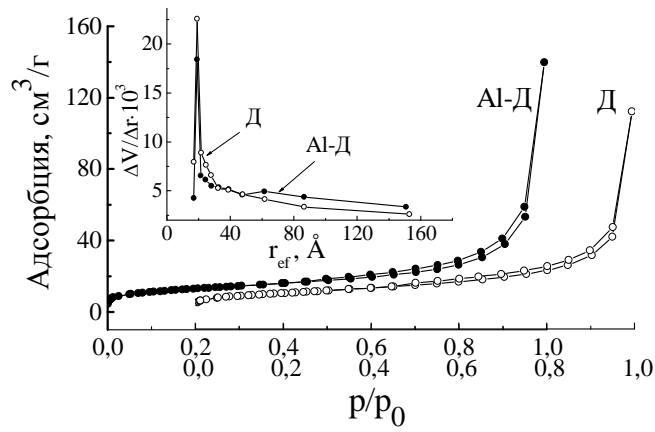


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота исходным (Д) и модифицированным (AI-Д) образцами диатомита при 77 К.

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики образцов (Д) и (AI-Д), по данным низкотемпературной адсорбции паров азота

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	*Объем макропор, см ³ /г	Сорбционный объем пор, см ³ /г	*Истинный удельный вес, г/см ³	Эффективный радиус пор, Å
Д	45,0	0,938	0,216	2,069	26,3
AI-Д	53,5	0,876	0,377	2,127	26,3

*Определен на отдельных пробах диатомита [29].

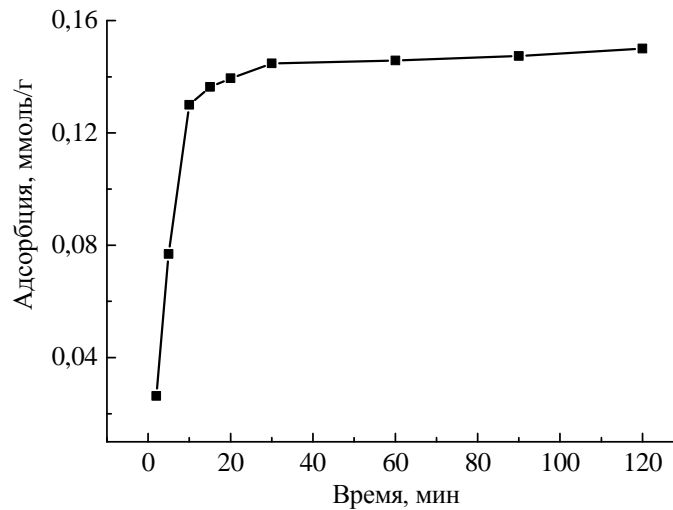


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции фтора от длительности контакта сорбента AI-Д с раствором NaF. Объем раствора – 50 мл, масса сорбента – 0,1 г, исходная концентрация ионов фтора – 0,5 ммоль/л, рН-раствора – 4,8, температура – 20°C.

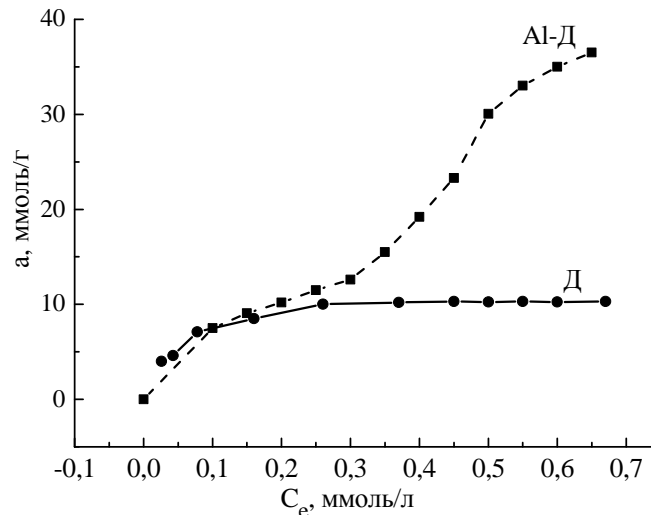


Рис. 5. Изотермы сорбции фтора из модельных растворов образцами Д и AI-Д при 20°C $m = 0,2$ г, $v = 50$ мл, рН-раствора – 4,8, $\tau = 120$ мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции фтора на исходном диатомите Д

Параметры уравнений	$a_{расч.}$, ммольF/г	$a_{эксп.}$, ммольF/г	1/n	K, л/г		R^2
				K_L	K_F	
Ленгмюра	10,399	10,302	–	20,364	–	0,9983
Фрейндлиха	11,587	10,302	0,290	–	13,014	0,9059

Таблица 4. Параметры изотерм сорбции ионов фтора на АИ-Д, рассчитанные по разным моделям

Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Ленгмюра-Фрейндлиха	
K_L	0,806	K_F	80,061	K_{LF}	80,061
a , расч.	40,010	a , расч.		a_{LF}	0,0806
R^2	0,7004	1/n	1,544	1/n	1-544
		R^2	0,9458	R^2	0,9392
Двухступенчатая модель Ленгмюра				Модель БЭТ	
K_{1L}	51,440	K_{2L}	2,342	K_{BET}	13,890
a_{m1} , расч.	10,702	a_{m2} , расч.	55,773	a_m , расч.	42,54
b_1	0	b_2	0,30	R_2^2	0,9453

Фрейндлиха [31]:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (2)$$

Ленгмюра-Фрейндлиха [32]:

$$\ln(1/a_m - \alpha_{LF}/K_{LF}) = -\ln K_{LF} - 1/n \cdot \ln C_e, \quad (3)$$

БЭТ (для адсорбции из растворов) [33]:

$$\frac{C_e}{a \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{BET}} + \frac{(K_{BET} - 1) \cdot C_e}{a_m \cdot K_{BET} \cdot C_s} \quad (4)$$

и двухступенчатая модель Ленгмюра [34]:

$$a = \frac{a_{m1} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} + \frac{a_{m2} \cdot K_{L2} \cdot [(C - b_2) + abs(C - b_2)]}{2 + K_{L2} \cdot [(C - b_2) + abs(C - b_2)]}, \quad (5)$$

где K_L , K_F , K_{LF} , K_{BET} , а также K_1 и K_2 – константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра-Фрейндлиха, БЭТ и константы первой и второй ступеней двухступенчатой модели Ленгмюра (л/г); a_{LF} – коэффициент аффинности уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха (л/ммольF); $1/n$ – коэффициент, указывающий на степень неоднородности сорбента; a_m – максимальная емкость сорбента (ммоль/г); a – количество адсорбированного фтора на сорбентах при равновесии (ммоль/г); C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрация ионов фтора в растворе (ммольF/л); C_s – максимальная растворимость NaF в воде при 25°C; b_1 и b_2 – равновесные концентрации фтора при максимальной адсорбции на первой и второй ступенях изотерм, ммоль/л.

Параметр b_1 по смыслу равен нулю на первой ступени изотермы.

Для исходного образца диатомита Д экспериментальные данные адсорбционных емкостей по фтору находятся в хорошем согласии с рассчитанными по уравнению Ленгмюра (табл. 3), коэффициент корреляции R^2 составляет 0,9983, в

то время как для модели Фрейндлиха он равен 0,9059.

Так, рассчитанная по модели Ленгмюра величина емкости сорбента Д по фтору $a_{расч.}$ отличается от экспериментальной величины всего лишь на 0,9%. Это свидетельствует о том, что поверхность немодифицированного образца диатомита по природе является в основном однородной и все активные центры адсорбции фтора имеют одни и те же величины энергии (адсорбция является мономолекулярной).

В то же время установлено, что уравнение (5) двухступенчатой модели Ленгмюра наилучшим образом описывает опытные данные по адсорбции фтора на модифицированном диатомите. Вторая ступень на экспериментальной изотерме адсорбции фтора на АИ-Д (рис. 5) может указывать на полислоное заполнение поверхности сорбента, а также на заполнение более крупных пор сорбента молекулами NaF.

Определены параметры уравнений моделей (1)–(5) (табл. 4).

Сравнение всех полученных коэффициентов корреляции свидетельствует о том, что сходимость экспериментальных и рассчитанных изотерм сорбции фтора на АИ-Д лучше всего описывается двухступенчатой моделью сорбции ($R^2 = 0,9836$). Две ступени на изотерме сорбции АИ-Д говорят о том, что на поверхности сорбента расположены разные по природе активные центры, то есть поверхность модифицированного диатомита является гетерогенной. И то, что модели Фрейндлиха ($R^2 = 0,9458$), БЭТ ($R^2 = 0,9453$) и Ленгмюра-Фрейндлиха ($R^2 = 0,9392$) также удовлетворительно описывают адсорбцию фтора на АИ-Д (высокие R^2), подтверждает, что поверхность образцов АИ-Д является неоднородной. В основе этих моделей лежит один и тот же теоретический принцип: их

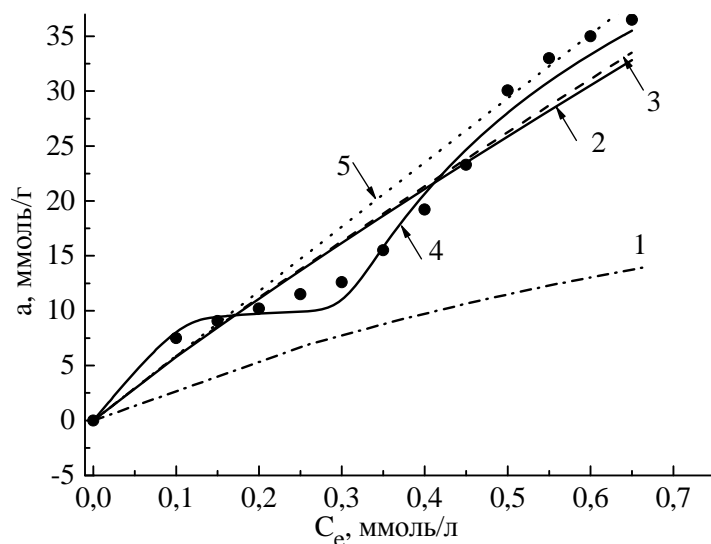


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные по моделям величины адсорбции фтора на АІ-Д: ••• – эксперимент; 1 – модель Ленгмюра; 2 – модель Фрейндлиха; 3 – модель Ленгмюра-Фрейндлиха; 4 – двухступенчатая модель Ленгмюра; 5 – модель БЭТ.

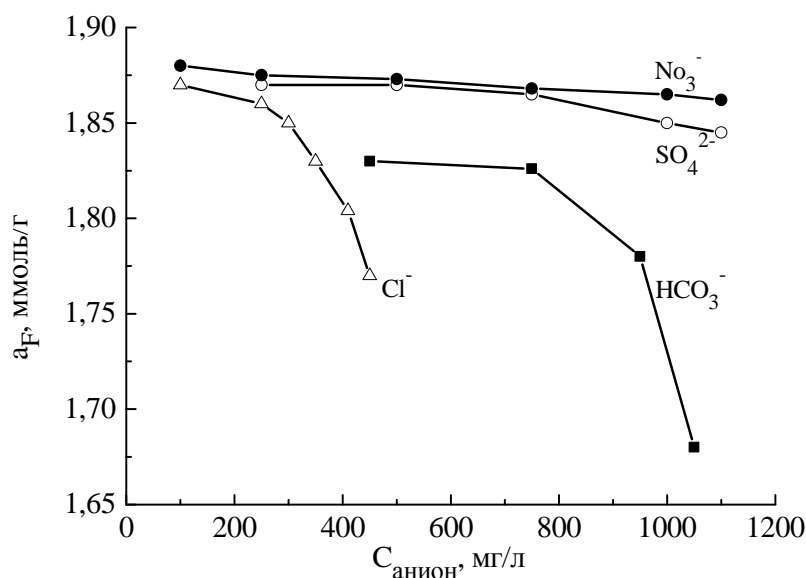


Рис. 7. Влияние содержания анионов в воде (нитраты, хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты) на адсорбцию фторида модифицированным диатомитом АІ-Д.

применимость соответствует описанию адсорбции на неоднородных поверхностях, где активные центры обладают разными величинами адсорбционного потенциала и энергией адсорбции. Что касается применимости модели Ленгмюра к описанию результатов сорбции фтора на АІ-Д, то в данном случае коэффициент корреляции R^2 имеет минимальное значение по сравнению со всеми использованными моделями и равен 0,7004 (табл. 4). Это означает, что равновесные данные сорбции фтора в системе АІ-Д- F^- отклоняются от рассчитанных по классическому уравнению Ленгмюра, применимому к однородной поверхности, и эта модель не может адекватно описывать экспериментальные изотермы.

На основе параметров уравнений моделей (1)–(5) (табл. 4) рассчитаны и построены изотермы адсорбции фтора, которые сравнивали с экспериментальными изотермами.

На рис. 6 представлены экспериментальные величины адсорбционных емкостей по фтору для модифицированного диатомита (крупные точки) и их сопоставление с рассчитанными емкостями с использованием всех моделей. Рисунок дает представление, какая из моделей лучше всего описывает равновесные данные по адсорбции фтора на образце АІ-Д.

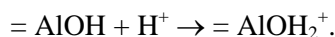
Сравнивая сходимость использованных моделей сорбции, можно сделать вывод, что изотерма сорбции фтора на модифицированном диатомите лучше всех моделируется двухступенчатым уравнением Ленгмюра.

Используя рассчитанные константы уравнений Ленгмюра для системы Д- NaF и константы двухступенчатой модели Ленгмюра для системы АІ-Д- NaF и зная исходное содержание фтора в воде, можно для исследованных систем находить расчетным путем величины

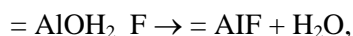
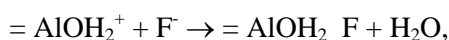
адсорбционной емкости применительно к любым остаточным равновесным концентрациям фтора в растворе.

Закрепление ионов фтора на поверхности модифицированного диатомита

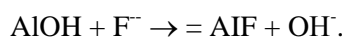
В водном растворе поверхностные группы адсорбента АІ-Д (= АІОН) присоединяют протоны (в кислой среде), за счет чего образуются положительно заряженные функциональные центры адсорбции [35, 36]:



Адсорбция фтора из раствора, подчиняясь электростатическому взаимодействию, будет, очевидно, проходить по уравнениям:



Также возможно замещение поверхностных ОН групп сорбента ионами фтора по ионно-обменному механизму:



Последняя реакция подтверждается тем, что в процессе сорбции фтора на АІ-Д наблюдается увеличение рН раствора.

Полученные результаты дают возможность предложить применение адсорбента АІ-Д для очистки вод от фтора из малоконцентрированных растворов с содержанием 10 и менее мг F/л, а именно такие концентрации фтора находятся в большинстве подземных источников вод Молдовы – до предельно допустимых концентраций (ПДК_F = 1,5 мг/л); доза сорбента 8–10 г/л, рН среды – 5,0–5,2, температура воды 20°C и длительность сорбции 120 минут.

Более высокие концентрации фтора требуют других расходов сорбента и иногда нескольких циклов адсорбции, однако в природной воде такие концентрации встречаются крайне редко, поэтому мы ограничились исходной концентрацией 10 мг/л.

Влияние анионов хлорида, нитрата, сульфата и гидрокарбоната на адсорбцию фторидов на АІ-Д было изучено на модельных растворах, имитирующих по составу подземную воду: HCO_3^- – 500 мг/л, SO_4^{2-} – 250 мг/л, NO_3^- – 100 мг/л, Cl^- – 200 мг/л. Концентрации этих анионов определены на основе анализа данных о составе подземных вод из 30 источников воды в Республике Молдова. Концентрация фтора в воде составляла 10 мг/л, что также характерно для большинства подземных источников воды [37]. Такое содержание анионов не

влияет на степень удаления фтора при его исходной концентрации 10 мг/л до ПДК.

Увеличение содержания макрокомпонентов по-разному сказывается на адсорбции фтора. Так, например, влияние нитратов и сульфатов незначительно до их содержания 350 и 400 мг/л, в то время как содержание ионов хлора и гидрокарбоната более 250 и 800 мг/л соответственно влияет на степень удаления фторида, заметно уменьшая ее (рис. 7).

ВЫВОДЫ

Получен новый сорбент на основе природного минерала – диатомита, модифицированного с помощью ионов алюминия, – АІ-Д, который с успехом может быть использован для удаления фтора из водных растворов с исходным содержанием фтора 10 мг/л до ПДК по фтору (1,5 мг/л).

Изучены фазовый состав, адсорбционно-структурные характеристики АІ-Д и адсорбция им фтора из модельных растворов.

Было установлено, что модифицирование диатомита приводит к увеличению удельной поверхности, сорбционного объема пор и уменьшению объема макропор по сравнению с необработанным образцом, что отражается в изменении адсорбционных свойств этого образца по отношению к фтору.

Сняты изотермы сорбции F, которые были промоделированы пятью уравнениями: Ленгмюра, Фрейндлиха, Ленгмюра-Фрейндлиха, БЭТ и двухступенчатой моделью Ленгмюра. Рассчитаны параметры этих уравнений и показано, что двухступенчатая модель Ленгмюра лучше всех описывает экспериментальные равновесные данные по адсорбции фтора на АІ-Д.

Приводится предполагаемый механизм адсорбции фтора на АІ-Д, он включает электростатическое взаимодействие ионов фтора с положительными алюминийсодержащими активными центрами поверхности с последующим образованием алюмофторидных комплексов, обмен ионов фтора и поверхностных ОН групп гидроксида алюминия на модифицированном образце диатомита.

Работа выполнена в рамках институтского проекта № 15.817.02.07.А и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).

ЛИТЕРАТУРА

1. Waghmare S.S., Arfin T. *Int J Sci Eng Technol Res.* 2015, **4**(11), 3663–3676.
2. Li Y., Yang S., Jiang Q., Fang J., Wang W. et al. *Int J Environ Res Public Health.* 2018, **15**, 826–840.

3. Manna S., Roy D., Adhikari B., Das P. *J Environ Manage.* 2018, **212**, 424–432.
4. Kofa G.P., Gomdje V.H., Telegang C. and Ndi Koungou S. *J Appl Chem.* 2017, Article ID 6254683, 7 p. <https://doi.org/10.1155/2017/6254683>
5. Rout T.K., Verma R., Dennis R.V. *JEAS.* 2015, **5**, 38–52.
6. Waghmare S., Lataye D.H., Arfin T., Rayalu S. *Int J Innov Res Sci Eng.* 2015, **4**(12), 11998–12010.
7. Habuda-Stanić M., Ergović Ravančić M. and Flanagan A. *Materials.* 2014, **7**(9), 6317–6366.
8. Yadav K.K., Gupta N., Kumar V., Khan S.A. et al. *Environ Int.* 2018, **111**, 80–108.
9. Mukherjee Sh., Halder G. *J Environ Chem Eng.* 2018, **6**(1), 1257–1270.
10. Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpa M. *Chem Eng J.* 2011, **171**, 811–840.
11. Wambu E.W., Onindo Ch.O., Ambusso W., Muthakia G.K. *Clean – Soil, Air, Water.* 2012, **41**(4), 340–348.
12. Zhou J., Zhu W., Yu J. et al. *Appl Surf Sci.* 2018, **435**, 920–927.
13. Madhukar M., Murthy B.M.S., Udayashankara T.H. *JoWPPR.* 2014, **1**(2), 1–12.
14. Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E. et al. *J Environ Manage.* 2009, **91**, 67–77.
15. Lavecchia R., Medici F., Piga L., Rinaldi G. et al. *Chem Eng Trans.* 2012, **26**, 225–230.
16. Onyango M.S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E.C. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2004, **279**, 341–350.
17. Zhu M.-X., Xie M., Jiang X. *Appl Geochem.* 2006, **21**, 675–683.
18. Gitari W.M., Izuagie A.A. *Proceedings of Research World International Conference, Saint Petersburg, Russia, 8th-9th March 2018*, PP. 1–6.
19. Gitari W.M., Izuagie A.A., Gumbo J.R. *Desalination Water Treat.* 2016, **57**(36), 16745–16757.
20. Janta S., Watanesk S., Watanesk R. and Thiansem S. *Adv Mater.* 2008, **55–57**, 865–868.
21. Xu L., Gao X., Li Z., Gao C. *Desalination.* 2015, **369**, 97–104.
22. Wambu E.W., Onindo C.O., Ambusso W.J., Muthakia G.K. *Mater Sci Appl.* 2011, **2**, 1654–1660.
23. Mahramanlioglu M., Kizilcikli I., Bicer I.O. *J Fluorine Chem.* 2002, **115**, 41–47.
24. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. and Dvornikova E.E. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(6), 530–539.
25. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(3), 300–311.
26. Srivastav A.L., Singh P.K., Srivastava V., Sharma Y.C. *J Hazard Mater.* 2014, **7**(9), 6317–6366.
27. Kir E., Oruc H., Kirb I., Sardohan-Koseoglu T. *Desalination Water Treat.* 2016, **57**(46), 21944–21950.
28. Izuagie A.A., Gitari W.M. & Gumbo J.R. *J Environ Sci Health. A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2016, **51**(10), 810–824.
29. Al-Qodah, Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M. et al. *Desalination.* 2007, **217**, 212–224.
30. Langmuir I. *J Am Chem Soc.* 1916, **38**, 2221–2295.
31. Freundlich H.M.F. *J Phys Chem.* 1906, **57**, 385–471.
32. Kang M., Chen H., Sato Y., Kamei T. et al. *Water Res.* 2003, **37**, 4599–4604.
33. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* М.: Мир, 1984. 306 с.
34. Konda L.N., Czinkota I., Fuleky G. and Morovjan G. *J Agric Food Chem.* 2002, **50**, 7326–7331.
35. Wang S.-G., Ma Y., Shi Y.-J. and Gong W.-X. *J Chem Technol Biotechnol.* 2009, **84**, 1043–1050.
36. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B., Bhat V.T. *Chem Eng J.* 2008, **140**, 6–14.
37. Морару К.Е., Зинченко О.Д. *Подземные воды.* Кишинев: Елена, 2005. 102 с.

Summary

The paper describes a new sorbent diatomite/aluminum hydroxide (AI-D), obtained by modifying the natural mineral – diatomite, with aluminum ions and its usage in the removal of fluoride ions from model solutions. The phase composition, texture, and adsorption-structural characteristics of the modified diatomite were studied. As a result of diatomite modification with aluminum, Al trihydrate is formed on its surface and in the volume of large pores, which is accompanied by an increase in the specific surface and a decrease in macropores, thus leading to an increase in the adsorption capacity of AI-D with respect to fluorine ions. The sorption isotherms F were obtained and it was shown that of the five models used, the two-step Langmuir model best describes the experimental equilibrium data on fluorine adsorption on AI-D ($R^2 = 0.9836$). The mechanism of fluorine adsorption on AI-D involves the electrostatic interaction of fluoride ions with positive aluminum-containing active centers on the surface of diatomite, followed by the formation of aluminum-fluoride complexes. The removal of fluorine takes place also due to the ion exchange of the hydroxyl groups of the sorbent surface to fluoride ions. Under optimal conditions of the sorption process, the extraction of fluorine from water is 85% at an initial concentration of 10 mgF/l.

Keywords: diatomite, modification, fluorine, models, isotherms sorption, aluminum oxyhydroxide.