

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ

Т.Я. Дацко, В.И. Зеленцов, Е.Е. Дворникова

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, tdatsko@yandex.ru*

Введение

Проблема удаления фтора из питьевой воды является актуальной во многих регионах мира. В последние десятилетия отмечается значительный рост интереса к получению дешевых и доступных материалов для удаления фтора из природной воды с помощью адсорбции. Особенно актуальны такие исследования для стран с развивающейся экономикой [1–4]. Во многих работах [5–10] отражены вопросы исследования сорбционных свойств различных природных материалов, отходов производства, и исследуется возможность их модифицирования для повышения качества очистки воды.

Сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как цеолиты, сапропели, торфы и т.д. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Глинистые породы (диатомит, опоки, трепел и т.д.), в состав которых обычно входят материалы с регулярной структурой, – наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды. Среди природных сорбционных материалов особый интерес представляет диатомит, или диатомовая земля. Залежи диатомита имеются во всех частях света. Диатомит – легкая, мягкая осадочная порода светлой окраски, образованная в основном из кремневых микропанцирей одноклеточных водорослей – диатомов, широкого разнообразия формы и размера, обычно 10–200 нм в диаметре. Основным компонентом кремнистых панцирей являются аморфные кремнегидраты с различным содержанием воды (опалы) ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Диатомит обладает большой внутренней поверхностью, содержит до 80–90% пустот. Этот материал имеет в основном макропористую структуру, поры с радиусом 4–40 мкм составляют около 15% суммарного объема пор, его насыпная плотность $\sim 30 \text{ г/дм}^3$ [11].

Известно, что высококачественные диатомиты, содержащие 60 и более процентов кремнезема, обладают многими полезными свойствами – малым объемным весом, термостойкостью, пористостью, низкой теплопроводностью и звукопроводимостью. Используются они в качестве добавок в цементе, текстильной, нефтехимической и пищевой промышленности – как адсорбенты и фильтры. Значительная доля диатомита идет на изготовление фильтровальных порошков, применяется в качестве наполнителей в производстве бумаги, пластмасс и красок, в производстве полировочных материалов и инсектицидов [12]. Они могут быть также полезны для охраны окружающей среды и, в частности, в технологиях очистки сточных, промышленных и природных вод от органических токсичных соединений и ионов тяжелых металлов [13–15], а также в качестве носителей катализаторов [16–24]. Однако, несмотря на уникальную комбинацию физических и химических свойств диатомита, его использование как адсорбента для очистки воды все еще недостаточно изучено [25, 26].

Цель данной работы – исследовать химическую природу и текстуру адсорбента на основе диатомита, модифицированного структурно-химическим методом, селективного по отношению к фтору.

Анализ способов модифицирования и обработки диатомита

Удельная поверхность природного диатомита, как правило, невысока (15–35 $\text{м}^2/\text{г}$), что не позволяет ему быть эффективным сорбентом растворенных веществ. Поэтому для увеличения удельной поверхности и улучшения поверхностных характеристик необходимо существенное модифицирование диатомита. Высокая пористость диатомита (80–85% пустот) делает его подходящим носителем для материалов, использующихся для модифицирования. Существует несколько методов модифицирования поверхностных характеристик диатомита для различных целей. Очистка диатомита в HCl и прокаливание диатомита [27, 28] применялись для придания ему большей инертности для использования в качестве фильтров. С целью получения высококачественных фильтрующих материалов проводят термохимическую обработку поверхности диатомита с солями щелочных металлов, которые

способствуют образованию малорастворимых силикатных соединений железа, а также частичному спеканию в местах контакта тонкодисперсных частиц с образованием более крупных агрегатов, что повышает скорость фильтрации. При прокаливании диатомитовых порошков в присутствии хлорида натрия и карбоната натрия уменьшается содержание оксида железа (III) и улучшается качество порошка. Получены результаты по обработке диатомита оксидом марганца для использования его в очистке от ионов свинца [29, 30] и красителей стоков текстильного производства [31]. Авторы объяснили, что оксид марганца и блокировка им пор диатомита играют важную роль в адсорбции тяжелых металлов. Другой модифицированный с помощью оксида кальция и сернистого алюминия диатомит использовали для удаления фосфора из сточных вод [32]. Такое модифицирование приводит к внедрению алюмогидроксогрупп внутрь поверхности диатомита и повышенному удалению фосфора в первую очередь за счет хемосорбции. Общее содержание фосфора снизилось от 5,2 мг/л в исходном растворе до 0,55 мг/л в элюенте. То есть за счет использования химически модифицированного диатомита была достигнута 80% эффективность удаления фосфора. Диатомит, модифицированный ферригидритом, полученный и охарактеризованный в [33] как новый эффективный сорбент для фосфора, имел удельную поверхность 211 м²/г и адсорбционную емкость по фосфору 37,3 мгР/г.

Авторы [34] приготовили композит из диатомита с TiO₂ для фоторазложения бисфенола А в воде и обнаружили, что фотокаталитическая активность в разложении бисфенола А на композитах может быть даже выше, чем на порошке чистой двуокиси титана, возможно, вследствие того, что больше молекул бисфенола А адсорбируется на поверхности частиц диатомита, модифицированных TiO₂.

Модифицирование фильтр-порошка на основе диатомита термохимическим методом растворами солей алюминия, кальция и гидроксидами магния и кальция значительно повышает степень извлечения нефтепродуктов из водных растворов полученным сорбентом [35].

Авторы [36] сообщают о возможности использования диатомитов и бентонитов, модифицированных оксидом кальция и солями алюминия, для очистки водных растворов, содержащих трех- и пятивалентные ионы мышьяка.

К.Г. Григорян с соавторами [37] синтезировали гидросиликат кальция из армянского диатомита и α-кristобалита и гидроксида кальция в гидротермальных условиях. Они установили оптимальные параметры процесса.

Новые неорганические композиционные материалы [38] были получены смешиванием природного Алжирского диатомита с древесным сосновым углем. Предварительные результаты ясно показали, что количество карбонатов кальция, присутствующих в натуральном диатомите, снизилось в новом материале после нагревания и химической обработки.

Авторы настоящего исследования в течение ряда лет изучали пригодность различных материалов для адсорбционного удаления фтора и показали принципиальную возможность применения природных материалов, модифицированных различными методами, для обесфторивания воды [39–42], в том числе химическим методом – катионами кальция и алюминия [39].

Правильный выбор оксида металла является ключевым для эффективного модифицирования диатомита при удалении того или иного элемента из раствора. В данном исследовании для заполнения пор диатомита были выбраны соединения алюминия ввиду того, что они являются наиболее активными для извлечения фтора из водного раствора [43–48]. В качестве способа модифицирования использован структурно-химический метод [49], суть которого состоит в следующем: исходный диатомит последовательно обрабатывают растворами NaOH при нагревании соли алюминия и аммиаком. Далее следуют отмывка, декантация, формовка и сушка. При поверхностном модифицировании диатомита по вышеупомянутой методике на стадии обработки исходного диатомита раствором NaOH образуется растворенный кремнезем, так как кремниевая кислота и биогенный кремний диатомитовых раковин нестабильны при высоких рН (величина рK_a кремниевой кислоты – 9,7). При взаимодействии растворенного кремнезема с катионами алюминия на последующих стадиях синтеза образуются алюмосиликатные соединения с тонкопористой структурой.

Алюмосиликат может осаждаться в макропорах и больших мезопорах (>7 нм) и затем частично блокировать эти поры диатомита. Однако он не может осаждаться в микропорах и полностью блокировать их вследствие того, что размер отдельных частиц алюмосиликата лежит в области 10 нм. Блокирование мезопор и дополнительное введение микропористого алюмосиликата увеличивают объем микропор, повышая тем самым удельную поверхность модифицированного диатомита [29]. В настоящем исследовании продукт осаждения алюмосиликата в мезо- и макропорах диатомита назван ДМА – диатомит, модифицированный алюмосиликатом.

Экспериментальная часть

В Молдове имеются промышленные запасы диатомита. Его залежи были разведаны еще в 1987 г., они занимают в Молдове площадь в 1700 кв. км, а прогнозируемые запасы достигают 8,5 млрд куб. м. Продукция на основе диатомита (он же трепел, опока, кизельгур) незаменима в перерабатывающей и пищевой промышленности (фильтры для очистки воды, пива, масел, соков, вина), стройиндустрии (наполнители для красок, шпаклевок, цемента), медицине и экологии (бактерицидные фильтры, улавливатели радиоактивных веществ, очистка сточных вод). В последние годы на территории Молдовы выявлены участки неглубокого залегания пластов высококачественных диатомитов, проявляющих сорбционные свойства и имеющих промышленное значение [50–52]. Коренные выходы диатомитов у села Вышкауцы отличаются высоким валовым содержанием кремнезема (80%) при небольшом содержании примесей глинистых минералов (8–10%), малым объемным весом, что обуславливает возможность их использования в качестве адсорбентов и фильтрационных материалов.

Материалы и методы

Исходный диатомит Д1, использованный в данной работе, был получен из месторождения с. Вышкауцы Оргеевского района Молдовы.

Образцы диатомита (15 г) вводили в 100 мл 3М раствора NaOH и перемешивали в течение 40 минут при 55⁰С, затем смесь центрифугировали и осадок вводили в 100 мл 2М сульфата алюминия и оставляли при постоянном перемешивании на 5 часов при комнатной температуре. После центрифугирования фильтрат удаляли, а осадок обрабатывали концентрированным раствором аммиака в течение 5 часов при комнатной температуре, центрифугировали, осадок отделяли от фильтрата, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и при 110⁰С, сохраняя в эксикаторе при комнатной температуре до использования [49]. Модифицированный соединениями алюминия диатомит обозначен как ДМА. Содержание алюминия в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе ААС3 1N. Перед анализом ААС образцы растворяли в 6М HCl для растворения осажденных соединений алюминия.

Синтетический алюмосиликат готовили по методике [53] следующим образом: 0,035М раствор Na₃SiO₃·9H₂O + 6М раствор NaOH добавляли к 1,7М раствору Al(NO₃)₃·9H₂O, чтобы соблюдалось молярное соотношение Si/(Si+Al) = 0,5, осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 110⁰С.

Для характеристики Д1 и ДМА был использован ряд методов, таких как порошковая дифрактометрия, БЭТ анализ, FTIR-спектроскопия, ДТА. Фазовый состав исходного и модифицированного диатомита был идентифицирован с помощью дифрактометрического анализа с использованием рентгеновского дифрактометра модели ДРОН-3М СоКа-излучение, $U/I = 30/30$, пределы измерений $2 \cdot 10^2$; 5, ширина щели 1-1-1-0,25.

Текстурные характеристики исходного диатомита и ДМА – удельную поверхность, размер и объем пор и распределение их по размерам определяли с использованием метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (площадь молекулы азота принималась равной 0, 162 нм²) на микрометрической установке (модель ASAP2000), масса образцов была около 0,2 г. Перед адсорбцией азота образцы дегазировали при температуре 473К в течение 4 часов при вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ атм для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности и из пор образца. Спектры пропускания были сняты на спектрометре FTIR Perkin Elmer, модель SPECTRUM100 в вазелиновом масле. Термогравиметрический анализ был проведен с использованием дериватографа Q1000.

Такая важная характеристика поверхности раздела минерал/водный раствор электролита, представляющая ее электрическую природу, как точка нулевого заряда (ТНЗ), может быть определена с помощью потенциометрического титрования при различных ионных силах фоновых электролитов (и соответственно различных толщинах ДЭС) [54, 55]. В случае диатомита ТНЗ дается такими условиями для протона в растворе, при которых поверхностный заряд, вызванный адсорбцией H⁺ или OH⁻-ионов, равен 0 ($\sigma_0 = 0$). Точка, в которой заряд поверхности перестает зависеть от ионной силы, – это пересечение трех кривых потенциометрического титрования, полученных при трех различных ионных силах раствора. рН, соответствующий этой точке, является рН_{ТНЗ}.

Образцы диатомита Д1 и ДМА (10 г/л) были помещены в раствор фоновых электролитов (0,001, 0,01 и 0,1М раствор хлорида калия) и оставлены для перемешивания в течение суток при комнатной температуре. Затем суспензии титровали 0,1М растворами HCl и KOH при постоянном контроле рН. Были отмечены объемы растворов, необходимые для изменения рН из щелочной в кислую область и обратно. Измерения были сделаны трижды, и в качестве результата бралось среднее из трех показаний.

Плотность поверхностного заряда определяется следующим образом:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{уд}} \cdot 100,$$

где σ_0 – плотность поверхностного заряда, $\mu\text{K}/\text{cm}^2$; $F = 96500$ К/г-эquiv ($9,6 \cdot 10^{10} = \mu\text{K}/\text{г-эquiv}$); C – конц. HCl или KOH, г-эquiv/cm³ (0,001 N); ΔV – объем добавленного HCl или KOH, см³; m – масса сорбента, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г.

Были построены кривые зависимости σ_0 от pH для трех ионных сил для обоих образцов диатомита, и точки пересечения трех кривых были отмечены как pH_{ТНЗ} Д1 и ДМА.

Исследование влияния поверхностного модифицирования на адсорбционную емкость диатомита было проведено на основании изотерм адсорбции фтора исходным диатомитом и ДМА. 0,2 г адсорбента (Д1 и ДМА) вводили в 50 мл раствора фторида натрия в ацетатном буфере с исходным содержанием фтора от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,1М и перемешивали при 350 об/мин в течение двух часов. Предварительными опытами был установлен pH максимальной адсорбции фтора, который лежит в узкой области pH для ДМА – 4,5–5,5, в то время как адсорбция фтора исходным диатомитом практически не зависит от pH раствора. После достижения равновесия концентрацию фтора измеряли с помощью фторселективного электрода ЭЛИС 131F и иономера И160-М. Каждый эксперимент проводили дважды в одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений было в пределах $\pm 3\%$.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты силикатного анализа исходного и модифицированного диатомита.

Таблица 1. Химический состав диатомита до и после модифицирования

Образец	Состав, %						Потери при прокаливании, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	
Д1 исходный	59,7	1,31	1,28	12,8	0,69	0,34	18,5
ДМА	35,5	18,9	1,33	9,0	9,02	1,30	10,3

Из данных таблицы видно, что обработка диатомита приводит к значительным изменениям его химического состава. Относительное содержание кремнезема и оксида кальция уменьшается, в то время как растет содержание алюминия, магния и натрия. Кремнезем частично переходит в растворимое состояние при обработке диатомита щелочью на первой стадии модифицирования, кальций удаляется при добавлении раствора соли алюминия на второй стадии. Потери при прокаливании становятся меньше также за счет растворения карбоната кальция. Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы Al создает вследствие их различных валентностей избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку алюмосиликата катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺.

Рентгенофазовый анализ

На рентгенограмме исходного диатомита, показанной на рис. 1, видна наиболее характерная линия кварца с расстоянием 3,35Å, имеются несколько линий, характерных для аморфного SiO₂ с межплоскостными расстояниями 2,49 и 4,26Å, и линии с межплоскостными расстояниями 3,03; 3,28 и 3,39Å, указывающие на наличие кальцита в образце. При химическом модифицировании диатомита происходит увеличение интенсивности дифракционных отражений кварца с межплоскостным расстоянием 3,35Å, доля аморфизированной составляющей уменьшается за счет растворения кремнезема, в том числе и с поверхности кристаллов кварца. Линии кальцита практически исчезают, и появляются новые линии с межплоскостными расстояниями 2,57; 3,04; 3,19; 3,83; 4,24 и 4,47Å, которые мы отнесли к алюмосиликату [25, 56].

Анализ БЭТ и изотермы адсорбции-десорбции азота

Для определения текстурных параметров, таких как удельная поверхность, объем и средний радиус пор образцов исходного диатомита Д1, ДМА и синтетического алюмосиликата АС, были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К, которые представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, изотермы исходного и модифицированного диатомита по внешнему виду сходны и характеризуются небольшим подъемом при малых относительных давлениях. Для изотермы АС в этой области давлений наблюдается крутой подъем кривой. Это позволяет сделать вывод об однородности пор данного сорбента по размерам и о том, что они очень тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса. На всех графиках имеются гистерезисные петли между адсорбционной и десорбционной ветвями. Это связано, очевидно, с явлением капиллярной конденсации

в мезопорах адсорбента при высоких относительных давлениях. После точки, соответствующей началу гистерезиса, количество адсорбированного пара азота для образца ДМА вдвое больше, чем для исходного образца диатомита, что может служить указанием на увеличение микропористой составляющей пористой структуры в результате структурно-химического модифицирования. Изотерма АС при больших относительных давлениях адсорбата резко поднимается вверх, и наблюдаемая гистерезисная петля выражена довольно слабо, что свидетельствует об однородности пористой структуры сорбента. По классификации IUPAC подобные изотермы относятся к IV типу изотерм, то есть к изотермам, характерным для мезопористых материалов.

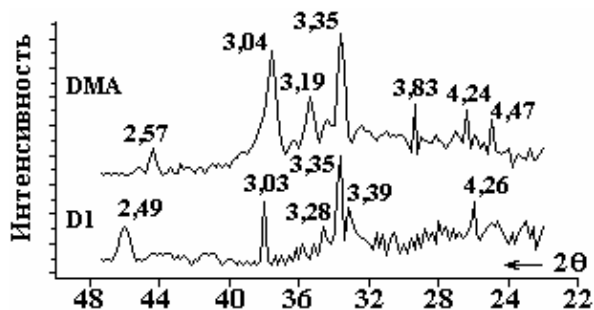


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и модифицированного диатомита

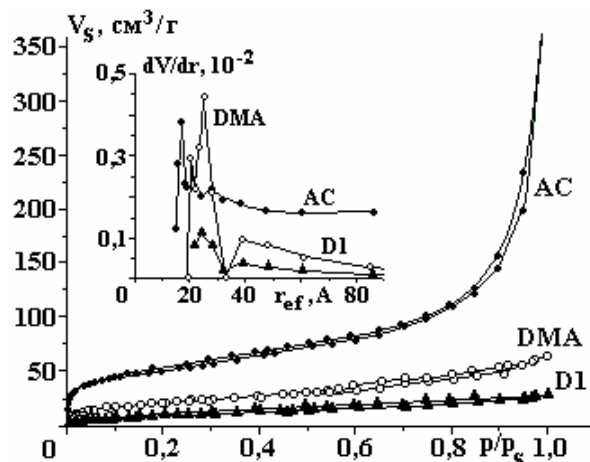


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходным Д1, модифицированным ДМА диатомитом и синтетическим алюмосиликатом АС

Изотерма исходного диатомита представляет гистерезисную петлю НЗ типа, характерную для пластинчатых частиц, в то время как гистерезис на графике ДМА типичен для Н2 типа. Гистерезис Н2 типа соответствует пористым телам с неоднородным распределением пор [57, 58]. Адсорбция азота всеми образцами для интервала $p/p_s = 0,05-0,50$ хорошо описывается уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ. Величины удельной поверхности исходного диатомита Д1, ДМА и АС, рассчитанные по уравнению БЭТ (площадь молекулы азота принималась равной $16,2\text{Å}^2$), равны $37,54$; $81,77$ и $183,12\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. В соответствии с большей удельной поверхностью ДМА его изотерма адсорбции азота расположена выше, чем у исходного образца, а изотерма АС еще выше, чем изотерма ДМА (рис. 2). Дифференциальное распределение объемов пор по радиусам определяется как dV/dr , где V – совокупный объем пор при удельном среднем радиусе пор r . Как видно из дифференциальных кривых распределения объемов пор по размерам (встроенный рисунок рис. 2), мезопористая структура сохраняется для обоих образцов диатомита (Д1 и ДМА), и характерный эффективный радиус пор составляет 25Å . На кривой распределения ДМА имеется еще один максимум в области 20Å , показывающий появление меньших пор. Наряду с этим максимумом на кривых распределения объемов пор по размерам обоих образцов диатомита наблюдается второй широкий пик в области радиусов $30-50\text{Å}$ с максимумом 39Å . Однако у исходного диатомита гораздо более широкое и плоское распределение с плавным смещением к порам с широким диаметром. На кривой распределения пор АС видны четко выраженный максимум в области 17Å и пик поменьше в области 20Å , откуда становится ясным появление более мелких пор в модифицированном диатомите.

В табл. 2 приведены основные данные о пористой структуре исходного и модифицированного образцов диатомита и синтетического алюмосиликата (АС) на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, а в некоторых случаях и по парам бензола*.

Как видно из представленных в табл. 2 результатов, удельная поверхность ДМА равна $81,77\text{ м}^2/\text{г}$, что в 2,5 раза больше, чем у исходного диатомита, заметно увеличиваются сорбционный и суммарный объемы пор. Предельный сорбционный объем пор V_s у модифицированного образца составляет $0,1058\text{ см}^3/\text{г}$, а суммарный объем пор V_Σ , определенный по пропитке образцов бензолом*, – $0,845\text{ см}^3/\text{г}$. Следовательно, объем макропор равен $0,730\text{ см}^3/\text{г}$. Для исходного образца диатомита эта величина равна $0,448\text{ см}^3/\text{г}$. Очевидно, что увеличение общей удельной поверхности модифицированного диатомита произошло прежде всего за счет увеличения количества мезо- и микропор: если в исходном образце мезо- и микропоры составляют 6,6 и 2,31% от общего объема пор соответственно, то после модифицирования эти показатели возросли и составили 9,4 и 3,2% соответственно. Макро-

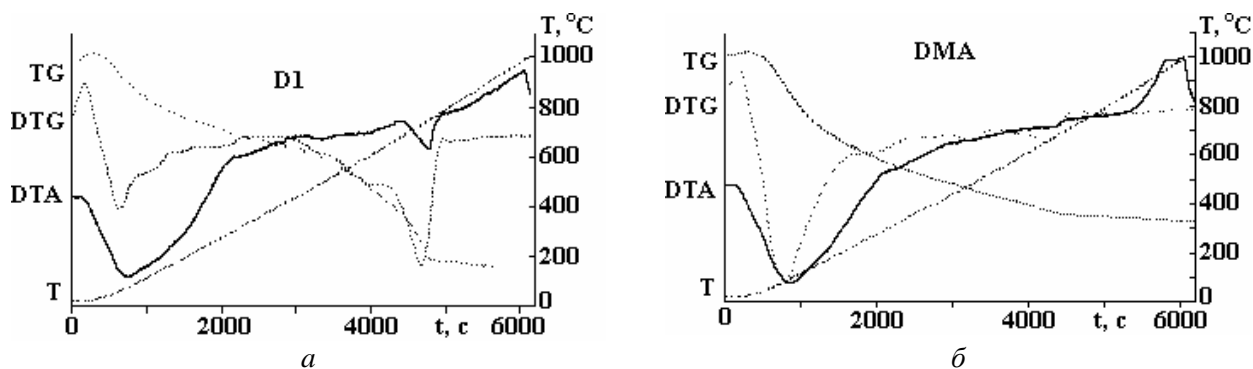
пористая область сократилась от 91,1 до 87,5% вследствие частичной блокировки макропор коллоидно-размерным алюмосиликатом. Увеличение объема микропор можно приписать блокировке крупных мезопор наноразмерным алюмосиликатом, а также дополнительными микропорами, внесенными самим алюмосиликатом, удельная поверхность которого равна 181,12 м²/г, объем сорбирующих пор – 0,572 см³/г (из них на долю микропор приходится 0,112 см³/г), со средним радиусом пор 17,2Å.

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики исходного и модифицированного образцов диатомита

Образец	S _{уд} , БЭТ, м ² /г	Мезопоры		Микропоры		Сорбционный объем пор V _с , см ³ /г	Макропоры		Суммарный объем пор * V _с , см ³ /г
		V _{ме} , см ³ /г	% от V _с	V _{ми} , см ³ /г	% от V _с		V _{ма} , см ³ /г	% от V _с	
Д1	37,54	0,032	6,60	0,012	2,31	0,0442	0,448	91,12	0,498
ДМА	81,77	0,091	9,40	0,027	3,20	0,1058	0,739	87,5	0,845
АС	183,12	0,460	–	0,112	–	0,572	–	–	–

Термогравиметрия

Перед проведением термогравиметрического анализа образцы сушили на воздухе, а затем прогревали при 110⁰С до постоянного веса. Подготовленные таким образом образцы хранили в эксикаторе для последующих исследований.



Δm = 20,5 мг, *m_i* = 100 мг, *v* = 10⁰ С/мин

Δm = 26 мг, *m_i* = 100 мг, *v* = 10⁰ С/мин

Рис. 3. Кривые нагревания образцов исходного (а) и модифицированного диатомита (б)

Температура сушки образцов 110⁰С была выбрана из данных термогравиметрических анализов. На рис. 3 представлены типичные кривые нагревания образцов исходного и модифицированного диатомита. У исходного диатомита на кривой ДТА присутствуют два четких эндоэффекта: один в области температур 40–140⁰С с минимумом при 90⁰С, второй – в зоне температур 750–820⁰С с минимумом при 780⁰С. Первый эндоэффект соответствует удалению физически адсорбированной воды, второй – разложению карбонатных минералов, присутствующих в диатомите. Суммарная потеря массы, определенная по кривой ТГ, соответствующая этим двум эффектам, равна 20,5 мг, что составляет 82,4% от общих потерь образца. На долю разложившихся карбонатных соединений приходится 6 мг потерь массы, что составляет 22,2%. Следует отметить, что на кривой ДТА исходного образца можно видеть еще один широкий эндоэффект в области температур 190–330⁰С. Его можно приписать удалению структурной воды, а также началу разложения органических примесей. Неглубокий широкий эндоэффект на кривой ДТА в области температур 280–380⁰С, очевидно, обусловлен сгоранием органических соединений в образце. На кривых ДТА модифицированного образца диатомита также наблюдается четкий узкий эндоэффект в зоне температур 40–190⁰С с минимумом при 120⁰С, соответствующий удалению физически адсорбированной воды, после которого следует ряд незначительных эндо- и экзоэффектов в области 190–470⁰С. Природа этих пиков аналогична таковой для немодифицированного образца. Этим эффектам соответствуют потери массы в количестве 26 мг, что соответствует 89,6%. После 470⁰С в области температур 720–950⁰С на кривой ДТА наблюдается очень широкий и неглубокий эндоэффект, практически без потерь массы, с неглубоким минимумом при 870⁰С. Он, очевидно, соответствует разложению карбонатов, оставшихся в образце после его модифицирования. Основная масса карбонатов разложилась в модифицированном диатомите в результате химической обработки солями алюминия в кислой среде на второй стадии модифицирования, а так как остаточных карбонатов немного, им соответствует и незначительный эндоэффект. Заметный экзо-

термический эффект на термограмме с максимумом при 950⁰С можно приписать кристаллизации продуктов кислотного разложения карбонатов (в основном кальцита и арагонита) при модифицировании диатомита.

FTIR спектроскопия

Спектры пропускания природного диатомита (рис. 4) характеризуются полосами поглощения при 1048, 798, и 468 см⁻¹, обусловленными деформационными колебаниями Si–O связи кварца. Полосы поглощения при 875, и особенно при 1480 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями группы CO₃²⁻, обязаны присутствию в образце кальцита [56]. Полосы поглощения 3394 и 1631 см⁻¹ характерны для колебаний OH⁻ группы воды. На спектре модифицированного диатомита исчезает линия при 875 см⁻¹ деформационных колебаний CO₃²⁻, смещается в сторону меньших значений и значительно уменьшается в интенсивности линия при 1480 см⁻¹, что, очевидно, связано с растворением кальцита при модифицировании. Химическая обработка ведет к смещению базовой линии 1048 см⁻¹ колебаний связи Si–O (характерной для кремнезема) к меньшим длинам волн, что обусловлено образованием связи Si–O–Al. На существование данной связи на поверхности модифицированного диатомита указывают появление нового пика с длиной волны 531 см⁻¹, связанного с наличием октаэдрически координированного Al, и уменьшение интенсивности пика 468 см⁻¹, ответственного за колебания связи Si–O–Si [25, 56]. Полоса поглощения OH⁻ группы также смещается в сторону меньших значений – 3378 см⁻¹, при этом увеличивается ее интенсивность вследствие образования в модифицированном диатомите гидрофильного алюмосиликата.

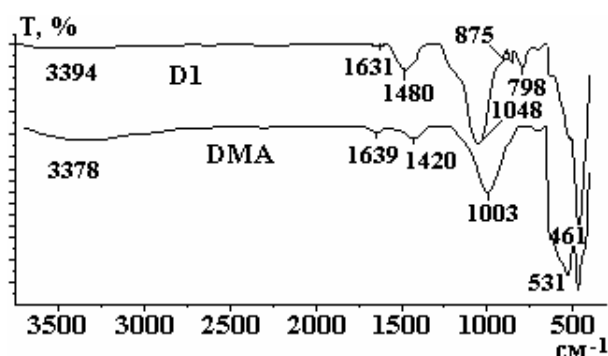


Рис. 4. FTIR-спектры образцов исходного и модифицированного диатомита

В табл. 3 представлены некоторые физико-химические параметры исходного и модифицированного диатомита.

Таблица 3. Физико-химические характеристики натурального (D1) и модифицированного (DMA) диатомита

Параметр	D1	DMA	Примечание
Влажность (гигроскопическая вода), %	7	4	При температуре сушки 120 ⁰ С, 4 часа
Истинная плотность, г/см ³	2,11	2,35	
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,03	0,78	
Объемный вес, г/см ³	0,54	0,38	
Общая пористость, %	51	67	По данным кажущейся и истинной плотности
Техническая пористость, %	74	84	
pH водной суспензии	8,15	7,84	
pH _{ТНЗ}	8,34	8,54	[54, 55]
Адсорбционная емкость, ммоль F/г сорбента	8,9	57,6	Исходная концентрация фтора 0,15 моль/л

Как явствует из данных таблицы, диатомит, подвергшийся структурно-химическому модифицированию, теряет гигроскопическую воду, становится более пористым, при этом истинная плотность сорбента растет при уменьшении кажущейся плотности и объемного веса. Это, очевидно, связано с частичным растворением матрицы диатомита и осаждением на его поверхности и в порах алюмосиликатного соединения с более мелкими размерами частиц. Не столь существенное изменение пористой структуры сопровождается, однако, весьма значительным ростом удельной поверхно-

сти и адсорбционной емкости по отношению к фтору, связанным с изменением химизма поверхности и образованием новых адсорбционных центров.

Выводы

Синтезирован и исследован адсорбент (ДМА) для очистки воды от фтора на основе диатомита, модифицированного соединениями алюминия. При взаимодействии растворенного аморфного кремнезема, получающегося на стадии обработки диатомита щелочью, с раствором соли алюминия при последующей обработке образуется алюмосиликат, который осаждается в порах и на поверхности диатомита. Поверхность диатомита после модифицирования покрыта алюмосиликатом с содержанием 0,34 г Al/г алюмосиликата.

Модифицирование поверхности диатомита сопровождается существенными изменениями физико-химических и адсорбционно-структурных характеристик образцов: растут доля микро- и мезопор, а также величина удельной поверхности, уменьшается кажущаяся плотность и увеличивается пористость сорбента. Значительное увеличение удельной поверхности ДМА связано как с заполнением больших мезопор алюмосиликатом, так и с его собственной микропористой структурой. Синтезированный сорбент обладает повышенной селективностью по отношению к фтору: его адсорбционная емкость увеличилась в 6,5 раза: от 8,9 до 57,6 ммоль F/г сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eskandarpour A., Onyango M. S., Ochieng A., Asai S. Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution at Low pH Using Schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **152**, 571–579.
2. Gopal V., Elango K.P. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Fluoride onto Plaster of Paris. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **141**, 98–105.
3. Srimurali M., Pragathi A., Karthikeyan J. A Study on Removal of Fluorides from Drinking Water onto Low-Cost Materials. *Environmental Pollution*. 1998, **99**, 285–289.
4. Fan X., Parker D.J., Smith M.D. Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials. *Water Research*. 2003, **37**, 4929–4937.
5. Agarwal M., Rai K., Shrivastav R. and Dass S. A Study on Fluoride Sorption by Montmorillonite and Kaolinite. *Water, Air and Soil Pollution*. 2002, **141**, 247–261.
6. Abe I., Iwasaki S., Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T. and Tanada S. Adsorption of Fluoride Ions onto Carbonaceous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, **275**, 35–39.
7. Chidambaram S., Ramanathan AL and Vasudevan S. Fluoride Removal Studies in Water Using Natural Materials. *Water SA*. 2003, **29**(3), 339–343.
8. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B., Bhat V. T. Investigations on the Kinetics and Mechanisms of Sorptive Removal of Fluoride from Water Using Alumina Cement Granules. *Chemical Engineering Journal*. 2008, **140**, 6–14.
9. Tor A. Removal of Fluoride from an Aqueous Solution by Using Montmorillonite *Desalination*. 2006, **201**, 267–276.
10. Sujana M.G., Thakur R.S. and Rao S.B. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998, **206**, 94–101.
11. Bakr H. E. G. M. M. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science*. 2010, **2**(3), 121–136.
12. Korunic Z. Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides, *J. Stor. Prod. Res.* 1998, **34**, 87–97.
13. Aytas S., Akyil S., Aslani M. A. A. and Aytakin U. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Diatomite (Kieselguhr). *J. Radioanal. Nucl. Chemi.* 1999, **240**(3), 973–976.
14. Badii K., Ardejani F. D., M. Saberi A., and Shafaei S. Z. Adsorption of Acid Blue 25 Dye in Aqueous Solutions. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2010, **17**, 7–16.
15. Wu J., Yang Y.S., Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite *Journal of Hazardous Materials*. 2005, **B(127)**, 196–203.
16. Song H., Jiang H., Liu X., Meng G. Nano TiO₂ Deposited on Crude Mineral and the Photoactivity to the Degradation of Chloroform. *American Journal of Environmental Sciences*. 2006, **2**(2), 60–65.
17. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as High Performance and Environmental Friendly Catalysts for Phenol Hydroxylation with H₂O₂. *Sci. Technol. of Advanced Mater.* 2007, **8**, 106–109.
18. Zhang Z. and Wang Z. Diatomite-Supported Pd Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Heck and Suzuki Reactions. *J. Org Chem.* 2006, **71**(19), 7485–7488.
19. Nenadovic S., Nenadovic M., Kovacevic R., Matovic Lj., Matovic B., Jovanovic Z. Influence of Diatomite Microstructure on its Adsorption Capacity for Pb(II), *Sci. Sinter.* 2009, **41**, 309–317.

20. Ubonchonlakat K., Sikong L., Phochanugoon S. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coating on Diatomite by Sol-Gel Method, *Proc. Technology and Innovation for Sustainable Development*. Conference Faculty of Engineering, K. Kaen University. Thailand, 28–29 January, 2008, 500–503.
21. Lingaraju D., Ramji K., Devi M. P. and Rao N.B. M. Synthesis, Fictionalization and Characterization of Silica Hybrid Nanocomposites. *Int. J. of Nanotechnology and Applications*. 2010, **4**(1), 21–30.
22. Rangswatananon K., Chaisena A., Thongkasam C. Thermal and Acid Treatment on Natural Raw Diatomite Influencing in Synthesis of Sodium Zeolites. *J Porous Mater.* 2008, **15**, 499–505.
23. Лосев С.С. Применение природного кремнезема – диатомита celite 545 для количественного определения ионов Co^{2+} . *Вісник УжНУ, Серія Хімія*. 2009, (22), 228–122.
24. Chen Z., Li H., Wang L. Enhancement in Activity of a Vanadium Catalyst for the Oxidation of Sulfur Dioxide by Radio Frequency Plasma. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2003, **12**, 195–200.
25. Iliu I.K., Stamatakis M.G., Perraki Th.S. Mineralogy and Technical Properties of Clayey Diatomites from North and Central Greece. *Cent. Eur. J. Geosci.* 2009, **1**(4), 393–403.
26. Mohamedbaker H. and Burkitbaev M. Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk Kazakhstan. *The Open Mineralogy Journal*. 2009, **3**, 12–16.
27. Khraishah M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. and Ahmad M.N. Effect of OH and Silanol Groups in the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite. *Water Res.* 2005, **39**, 922–932.
28. Goren R., Baykara T. and Marsoglu M. Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite. *Br. Ceramic Trans.* 2002, **101**, 177–180.
29. Khraishah M.A.M., Al-Degs Yahya S. and Mcminn W.A.M. Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite. *Chem. Eng. J.* 2004, **99**(2), 177–184.
30. Al-Degs Y., Khraishah M.A.M. and Tutunji M.F. Sorption of Lead Ions on Diatomite and Manganese Oxides Modified Diatomite. *Water Res.* 2001, **35**, 3724–3728.
31. Al-Ghouti M., Khraishah M.A.M., Ahmad M.N.M. and Allen S. Thermodynamic Behavior and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A Kinetic Study. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **287**, 6–13.
32. Wu J., Yang Y.S. and Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite. *J. Hazard Mater.* 2005, **127**, 196–203.
33. Xiong W. and Peng J. Development and Characterization of Ferrihydrite-Modified Diatomite as a Phosphorus Adsorbent. *Water Res.* 2008, **42**, 4869–4877.
34. Hsien K.J., Tsai W.T. and Su T.Y. Preparation of Diatomite-TiO Composite for Photodegradation of Bisphenol-A in Water. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009, **51**, 63–69.
35. Бузаева М. В. Снижение экологической опасности сточных вод, содержащих продукты разложения смазочно-охлаждающих жидкостей, путем использования химически модифицированного диатомита. *Автореф. дис. канд. хим. наук*. Ульяновск, 2006.
36. Богдевич О.П., Измайлова Д.Н., Болотин О.А. Использование модифицированных сорбентов для удаления трех- и пятивалентных ионов мышьяка из водных растворов. *Buletinul Institutului de Geofizică și Geologie al AȘM*, 2006, (1). 118–125.
37. Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G. and Grigoryan G.O. Synthesis of Calcium Hydromonosilicate from Diatomite under Hydrothermal Conditions and Its Transformation into Wollastonite. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2008, **9**, 101–103.
38. Hadjar H., Hamdi B., Jaber M., Brendle J., Kessaissia Z., Balard H., Donnet J.B. Elaboration and Characterization of New Mesoporous Materials from Diatomite and Charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, **107**, 219–226.
39. Zelentov V., Datko Tatiana, Dvornikova Elena. Studiul aplicabilitatii diatomitului modificat pentru inlaturarea ionilor de fluor din apele naturale. *Comunicări științifice. Simpozion Internațional "Mediul și Industria"*. România, București, 2005, **1**, 213–218.
40. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. and Dvornikova E.E. Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment. *Surf. Eng. and Appl. Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 64–68.
41. Zelentov V.I., Dațko Tatiana, Dvornikova Elena. „Adsorbția fluorului de către oxidul de aluminiu” *Proceedings II, 392–395. The 33rd Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA)*. Sibiu, Romania June 02–07, 2009.
42. Zelentsov V., Datsko T. Active Pore Materials Based on Sludge of Cr-Ni Alloy Electrochemical Machining. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2006, **5**(2), 162–168.
43. Yeun C. Wu and Anan Nitya, Water Defluoridation with Activated Alumina, *J. of the Env. Eng. Division*. 1979, **105**(2), 357–367.

44. Meenakshi and Maheshwari R.C. Fluoride in Drinking Water and its Removal, *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137(1), 456–463.
45. Ghorai S. and Pant K.K., Equilibrium, Kinetics, and Breakthrough Studies for Adsorption of Fluoride on Activated Alumina. *Separation and Purification Technology*. 2005, **42**(3), 265–267.
46. Tripathy S.S., Bersillon J.-L. and Gopal K. Removal of Fluoride from Drinking Water by Adsorption onto Alum-Impregnated Activated Alumina, *Separation and Purification Technology*. 2006, **50**(3), 310–317.
47. Lounici H., Belhocinea D., Grib H., Drouiche M., Paussb A., Mameri N. Fluoride Removal with Electro-activated Alumina. *Desalination*. 2004, **161**, 287–293.
48. Krishna B., Sanat K.S. and Uday C.G. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)–Aluminum(III) Mixed Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, **46**(16), 5346–5356.
49. MD 3973C2. 2010-07-31, Zelenov V., Dařko T., Dvornikova E. *Procedeu de obținere a sorbentului pe baza de diatomit pentru purificare de ioni de fluor*.
50. Билинкис Г.М., Перес Ф.С., Когос А.Ю. Основные закономерности распространения диатомитов в Молдавии. *Геологический журнал*. 1987, **47**(4), 15–22.
51. Билинкис Г.М. *Геодинамика крайнего юго-запада Восточно-Европейской платформы в эпоху морфогенеза*. Кишинев: Бизнес-Элита, Lextoria, 2004. С. 14–16.
52. Болотин О.А., Романов Л.Ф., Дубиновский В.Л., Сюткин С.В., Ангелов П.Е. Выбор параметров активации молдавских диатомитов для получения сорбентов в водоподготовке. *Abstracts. The Third International Conference Ecological Chemistry*, Chisinau, Republic of Moldova 2005. 47.
53. Shin, E.W., Han, J.S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J.K., Rowell, R.M. Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behaviour of Adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 2004. **38**, 912–917.
54. Parks G.A. and de Bruyn P.L. The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem.* 1962, **66**, 967–973.
55. Yopps J.A. and Fuerstenau D.W. The Zero Point of Charge of Alpha-Alumina. *Journal of Colloid Science*. 1964, **19**(1), 61–71.
56. Nayak P.S. and Singh B.K. Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci.* 2007, **30**(3), 235–238.
57. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1972, **31**, 578.
58. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 1984. 306 с.

Поступила 02.03.11

После доработки 12.08.11

Summary

A selective sorbent based on local diatomite modified with aluminum compounds is investigated by means of X-ray, differential thermal, adsorption-structural (BET) FTIR and chemical analysis. Surface modification of diatomite was carried out by heating it in NaOH solution, followed by treatment with a solution of aluminum salt and ammonia. When processing NaOH partially dissolves the surface amorphous silica, which at the stage of making aluminum salt forms an aluminosilicate compound. The resulting material is deposited on the surface of diatomite, and the inner surface of the macro- and large mesopores, which leads to the development of specific surface area of 81.8 m²/g, which is 2 and a half times more than the initial diatomite (37.5 m²/g). Precipitated aluminosilicate compound containing 0.34 gAl/g aluminosilicate contributes to the development of porous structure of the processed diatomite – mesopore volume increased from 0.029 to 0.079 cm³/g, while the micropores from 0.012 to 0.027 cm³/g. Qualitative changes in the composition of the sorbent obtained confirmed the emergence of new lines in the diffraction patterns characteristic of aluminosilicate and peaks in the infrared spectra responsible for the stretching vibration of Si-O-Al. The selectivity of the adsorbent obtained in relation to the fluoride ions increased significantly: at the initial fluorine concentration 0.15 mol/L its adsorption capacity increased from 8.9 to 57.6 mg F/g.