

Адсорбция фтора из растворов с высокой концентрацией диатомитом, модифицированным алюмосиликатом.

Часть 1. Равновесие адсорбции

Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов

Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: datsko.tatiana@yandex.ru

Исследован адсорбционный потенциал природного (Д1) и модифицированного структурно-химическим способом диатомита (ДМА) для удаления ионов фтора из растворов с высокой концентрацией (до 0,3 моль/л) в статических условиях при комнатной температуре. Изучено влияние различных параметров: pH раствора, исходной концентрации фтора, массы сорбента, плотности поверхностного заряда частиц для определения адсорбционных свойств ДМА при различных условиях процесса. Показано, что pH раствора играет решающую роль в удалении фтора из раствора. Эффективное удаление фтора происходит при pH 4,5–5,5. В равновесных условиях при насыщении поверхности ДМА ионами фтора его адсорбционная емкость достигает 1160 мг F/г сорбента для исходной концентрации фтора в воде 0,035 моль/л, что в 5,5 раза больше, чем немодифицированного Д1. Получены изотермы адсорбции F диатомита ДМА; равновесные данные адсорбции промоделированы с помощью двухступенчатой модели Ленгмюра и достигнута хорошая сходимость экспериментальных результатов адсорбции F с расчетным: коэффициент корреляции R^2 для образца Д1 равен 0,9952, а для ДМА – 0,9687. Рассмотрен механизм адсорбции F. Рентгенофазовым и химическим анализами, FTIR-спектроскопией, данными потенциометрического титрования и опытами по адсорбции–десорбции установлено, что в системе диатомит – NaF-H₂O происходит как физическая адсорбция, ионный обмен, так и химическое связывание ионов фтора с активными центрами поверхности сорбентов – образование труднорастворимых соединений фтора с Al на ДМА и Ca на Д1 (AlF₃, Na₃AlF₆, CaF₂).

Ключевые слова: диатомит, модифицирование, адсорбция, фтор, моделирование, механизм адсорбции.

УДК 541.183

ВВЕДЕНИЕ

Фтор, один из самых распространенных элементов земной коры, присутствует в виде различных растворимых форм в разных количествах в атмосфере, воде и почве. Большое количество фторидов выделяется при производстве стекла, в химической и металлургической промышленности, в производстве полупроводников и интегральных схем. Фторидные или фторсодержащие минералы в горных породах и почвах служат источником повышенного содержания фтора в подземных водах, которые являются основным источником питьевой воды в большинстве районов Молдовы. Хотя необходимо употреблять небольшое количество фтора для формирования и сохранения зубов у детей, фторид в больших дозах приводит к развитию зубного и скелетного флюороза [1, 2]. Высокий уровень фтора в питьевой воде и его вредное влияние на здоровье людей увеличивают важность исследований по обесфториванию. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), концентрация фтора в питьевой воде не должна превышать 1,5 мг/л [3, 4]. Следовательно, фтор, содержащийся в повышенных концентрациях в природ-

ной воде, необходимо удалять для питьевых нужд до предельно допустимой концентрации (ПДК). Несмотря на то что количество работ, посвященных удалению фтора, растет с каждым годом, проблема остается острой и весьма актуальной. Были испробованы различные методы удаления фторидов из воды [5, 6], а именно адсорбция, осаждение, электродиализ, электрокоагуляция [7, 8], ионный обмен и обратный осмос [9]. Среди этих процессов мембранный процесс и ионный обмен не очень распространены из-за высокой стоимости установки и технического обслуживания, особенно в странах с низким уровнем жизни. Другие два метода более распространены, в частности, химическое осаждение с добавлением смеси соли алюминия и извести в загрязненные фтором воды (техника Nalgonda) [5]. Однако связанные с этим проблемы, такие как добавление кислот/щелочей в воду, остаточный алюминий и растворимые комплексы фтористого алюминия, формирование шлама, а также относительно высокие остаточные концентрации фтора, являются основными препятствиями [8–10] для широкого их использования.

Таким образом, адсорбция по-прежнему является одним из самых широко используемых методов обесфторивания воды. Активированный оксид алюминия [11–13] и активированный уголь, приготовленные из различных материалов, являются хорошим средством для удаления фторидов и других загрязняющих веществ из воды [14]. Тем не менее медленные темпы адсорбции на активированном глиноземе ограничивают его использование для обработки большого количества воды. Производство активированного угля дорого, требуется его регенерация, которая сопряжена с технологическими сложностями и материальными затратами, поэтому в последние годы усилия ученых были направлены на изучение применения в качестве адсорбентов различных типов недорогих материалов [15–17]. Среди них такие, как отработанная отбеливающая земля [18], волластонит, глины, цеолиты [18–21], бентонит [22], диатомит [23–25], сельскохозяйственная продукция, зола [26, 27], биосорбенты [28].

Авторами данного исследования в течение ряда лет изучалась пригодность некоторых неорганических материалов для адсорбционного удаления фтора [29, 30], в том числе принципиальная возможность применения для обесфторивания воды природного минерального сырья, модифицированного различными методами [31–34].

В настоящей статье исследован адсорбционный потенциал нового сорбента на основе местного диатомита, модифицированного алюмосиликатными соединениями (в тексте в дальнейшем ДМА), по отношению к фторид-ионам из растворов с высокой исходной концентрацией (до 0,3 моль/л). Была определена эффективность удаления фтора модифицированным диатомитом в зависимости от pH, дозы сорбента, исходной концентрации фтора – построены изотермы адсорбции. Для понимания механизма адсорбционного процесса были изучены электроповерхностные свойства, сняты дифрактограммы и FTIR спектры образцов.

Молекулярный уровень понимания поверхностных явлений в системах природный минеральный сорбент–неорганический анион обычно затруднен внутренней сложностью и гетерогенной природой состава, минералогии и морфологии адсорбента. Мы попытались сделать вклад в понимание процесса адсорбции фтора диатомитом, модифицированным алюмосиликатным соединением.

Для сравнения все эксперименты проводились и с необработанным материалом – исходным диатомитом – Д1.

МОДЕЛИ АДСОРБЦИИ

Для того чтобы определить такие характеристики адсорбента, как максимальная адсорбционная емкость и константа равновесия, изотермы обычно моделируют по известным моделям адсорбции, выбирают наиболее близкую модель по форме кривой и критериям линейного коэффициента регрессии (максимальное значение R^2). Модели изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ для растворов, Редлиха-Петерсона и др. – наиболее известные и часто применяемые для адсорбции из растворов. Каждая из этих эмпирических моделей имеет свои предпосылки и обоснования, что при хорошем соответствии экспериментальной кривой позволяет сделать косвенное заключение о происходящих при адсорбции процессах на поверхности сорбента и природе адсорбции.

В подавляющем большинстве работ, посвященных удалению фтора минеральными сорбентами, авторы исследовали адсорбцию фтора из растворов с небольшими исходными концентрациями, и формы изотерм вполне удачно описываются вышеназванными моделями. Однако в случае высоких исходных концентраций обнаруживаются изотермы более сложной формы, которую невозможно моделировать одной из представленных моделей. Авторы [35] успешно описали S-образную изотерму адсорбции фтора на двойных слоистых гидроксидах $MgAl-CO_3$ с помощью модели Ленгмюра-Фрейндлиха. В других работах, посвященных адсорбции фтора оксидами алюминия и железа [36], авторы наблюдали образование двухступенчатых изотерм, однако при их описании моделирование ими не применялось.

В некоторых случаях часто встречаются двухступенчатые изотермы, как результат взаимодействия между адсорбированными молекулами. Эти взаимодействия (многослойная адсорбция, стереохимическое взаимодействие) вызывают стабилизацию адсорбата на твердой поверхности и таким образом повышают сродство поверхности к адсорбату, и его поверхностный избыток увеличивается [37]. Другая концепция, вытекающая из моделей для насыщенной адсорбционной среды, принимает во внимание неоднородность поверхности адсорбента, учитывая два центра или более с различной адсорбционной энергией [38]. Для описания многослойной адсорбции были предложены более сложные уравнения, например уравнение БЭТ [39, 40]. Однако численные методы последних лет не могут легко применяться вследствие большого числа обязательных параметров, что делает модель слишком сложной для практического

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

ААС образцы растворяли в 6М HCl для перевода в раствор осажденных соединений алюминия.

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

Фазовый состав исходного и модифицированного диатомита был идентифицирован с помощью дифрактометрического анализа с использованием рентгеновского дифрактометра модели ДРОН-3М FeK α – излучением, $U/I = 30/30$, 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 пор по размерам определяли с использованием метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (площадь молекулы азота принималась равной $0,162 \text{ nm}^2$) на микрометрической установке (модель ASAP2000), масса образцов составляла 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.

Определение ТНЗ образцов

Образцы диатомита Д1 и ДМА в количестве 10 г/л до и после адсорбции ими фтора из раствора с исходной концентрацией фтора 0,035 моль/л были помещены в раствор фонового электролита (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 pH. Были отмечены объемы растворов, необходимые для изменения pH из щелочной в кислую область и обратно. Измерения были сделаны трижды, и в качестве результата выбиралось 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 $\mu\text{K}/\text{cm}^2$; $F = 96500 \text{ K}/\text{г-экв}$ ($9,6 \cdot 10^{10} = \mu\text{K}/\text{г-экв}$); C – конц. HCl или KOH, г-экв/ cm^3 (0,001 N); ΔV – объем добавленного HCl или KOH, cm^3 ; m – масса сорбента, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$.

Были построены кривые зависимости σ_0 от pH для трех ионных сил для всех образцов диатомита. Точки пересечения трех кривых титрования были отмечены, как $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$.

Адсорбция фтора диатомитом, модифицированным алюмосиликатными соединениями

Эксперименты по адсорбции проводили в стационарном режиме: 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 0,3 моль/л и перемешивали при скорости 350 об/мин в течение 2 часов – данный промежуток времени был предварительно определен как время достижения равновесия. 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 $\pm 3\%$.

Необходимость проведения эксперимента с применением буферного раствора была продиктована изменением pH раствора в процессе сорбции, особенно в первые минуты. В табл. 2 представлены некоторые результаты изменения pH суспензии образцов диатомита после 10 минут перемешивания с водой и с раствором фторида натрия.

Таблица 2. Изменение pH раствора при адсорбции фтора образцами Д1 и ДМА

Образец	pH суспензии после 10 минут перемешивания	
	С водой, pH ~ 6,5	С раствором NaF, pH ~ 7,2
Д1	8,3	8,9
ДМА	7,5	11,5

Подобные наблюдения были сделаны при изучении адсорбции фтора из 0,1М раствора глинистыми минералами и гидратированным оксидом алюминия – после 3 часов адсорбции фтора результирующий pH увеличился для всех

суспензий, а особенно для суспензии оксида алюминия – от 7,3 до 9,6 [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены некоторые характеристики образцов диатомита, влияющие на их адсорбционные свойства.

Таблица 3. Характеристики исходного (Д1) и модифицированного алюмосиликатом (ДМА) диатомита, определяющие их адсорбционные свойства

Образец	Д1	ДМА
Удельная поверхность, м ² /г	37,54	81,77
Сорбционный объем пор, см ³ /г	0,0442	0,1058
pH _{ТНЗ}	8,34	8,85
a _m , ммоль/г	10,5	58,0

Подробно физико-химические характеристики Д1 и ДМА рассмотрены в [49].

Влияние pH раствора на удаление фтора

Основным фактором, контролирующим адсорбцию на границе раздела водный раствор электролита–адсорбирующая минеральная поверхность, является pH. 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 слабо зависит от pH раствора.

На рис. 1 представлена адсорбция фторид-ионов на ДМА и Д1 как функция pH раствора. Адсорбция фтора на ДМА максимальна при pH 4,5–5,5 и уменьшается при дальнейшем росте pH. Следовательно, обесфторивающая способность адсорбента максимальна в кислой области. Резкое падение адсорбционной емкости при повышении pH может быть следствием конкурентной адсорбции гидроксильных ионов и фторида в этой области pH.

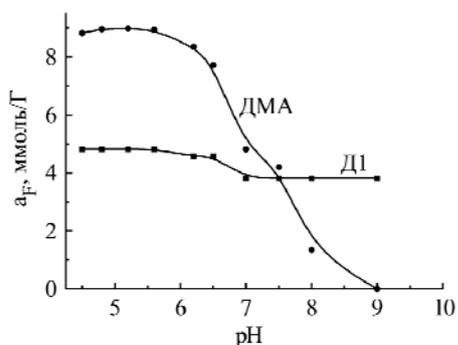


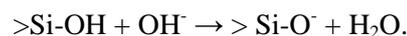
Рис. 1. Зависимость адсорбции фтора образцами Д1 и ДМА от pH раствора.

В случае Д1 адсорбция фтора остается постоянной до pH 7, после чего незначительно снижа-

ется. Величина адсорбции фтора образцом ДМА в области максимальной адсорбции значительно превышает величину адсорбции фтора исходным образцом, однако при pH больше 7,5 она снижается и при pH 9 близка к нулю.

Увеличение pH раствора в процессе сорбции фтора свидетельствует о выходе в него поверхностных гидроксильных групп взамен фторид-ионов, которые связываются с ионами алюминия в решетке минерала. Этот процесс связан с растворением алюминия [36, 50, 51]. Количество адсорбированного фтора зависит от количества и доступности Al-OH мостиков: более доступные ионы алюминия растворяются гораздо быстрее и координируют 6 ионов F⁻ в растворе. Удаление алюминиевых ионов высвобождает OH⁻ ионы для замещения на фторид-ионы. Необходимо отметить, что количества высвобождаемых гидроксидов и адсорбирующихся фторид-ионов далеко не эквивалентны. Процесс растворения и замещения не продолжается бесконечно. Когда щелочность раствора постоянно нейтрализуется добавленной кислотой, со временем замедляется высвобождение гидроксидов и реакция затухает. Понятно, что адсорбционная емкость сорбента по отношению к фтору зависит от избытка поверхностных Al-OH связей, и чем более развитой пористой структурой, обеспечивающей большую активную поверхность, обладает адсорбент, тем большую адсорбционную емкость он будет показывать, как это видно из данных табл. 3 и рис. 1.

Слабую зависимость адсорбции фтора от pH раствора образцом Д1 можно объяснить с точки зрения понятия буферирующей способности поверхностных Si-OH групп диатомитовых частиц согласно реакции [48]:



Влияние дозы сорбента на адсорбцию фтора

Для определения оптимальных условий адсорбции фтора было исследовано влияние массы добавленного сорбента на способность удалять фтор из раствора. Дозу сорбентов Д1 и ДМА варьировали от 0,5 до 8,0 г/л. Извлечение фтора (%) образцами исходного и модифицированного диатомита в зависимости от добавленной массы сорбента представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, увеличение массы обоих сорбентов сопровождается ростом извлечения фтора. Концентрация поверхностных гидроксильных групп связана с концентрацией сорбента через плотность поверхностных центров, поэтому процент извлечения фтора растет с увеличением дозы сорбента. Необходимо отметить, что извлечение фтора образцом ДМА во всем

интервале массы превышает извлечение образцом Д1 более чем вдвое. Вначале при дозе сорбента ДМА 0,8 г/л наблюдается резкий рост извлечения фтора до 65,6%, который затем сменяется более плавным и при дозе 2,0 г/л достигает 90%. Последующее добавление сорбента не оказывает особого эффекта на извлечение фтора. Это позволило нам остановиться на этом показателе как оптимальном для всех дальнейших экспериментов. Подобная тенденция наблюдается и для исходного образца диатомита. Увеличение массы сорбента Д1 более 2,0 г/л также не приводит к существенному повышению извлечения фтора, и эта масса была выбрана для дальнейшего применения в опытах по адсорбции.

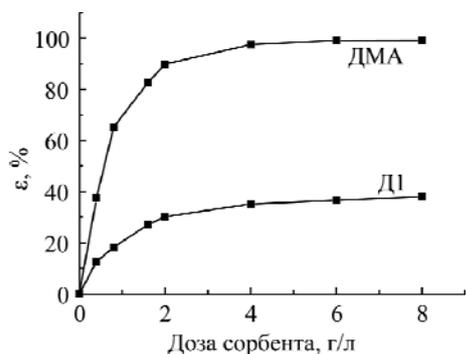


Рис. 2. Влияние дозы сорбента на извлечение фтора образцами Д1 и ДМА, исходная концентрация фтора 0,0345 моль/л, рН раствора $5,0 \pm 0,5$, время установления равновесия 120 минут.

Способность сорбента связывать адсорбат может быть оценена с помощью коэффициента распределения K_d , который зависит от рН и типа поверхности и который можно рассчитать следующим образом:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (1)$$

Здесь C_s – концентрация фторида в твердой фазе, ммоль/л; C_e – концентрация фторида в равновесном растворе ммоль/л. Величина коэффициента распределения растет с ростом добавленной массы сорбента, как следует из зависимости, представленной на рис. 3.

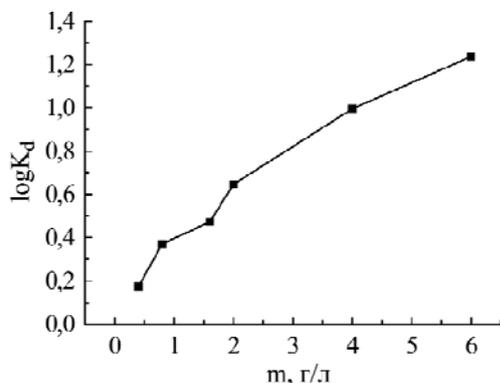


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения K_d для адсорбции фтора на ДМА от массы сорбента.

Рост $\log K_d$ при данном рН раствора является косвенным указанием на гетерогенность поверхности ДМА, так как для гомогенной поверхности он постоянен [52].

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА НА АДСОРБЦИЮ

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции фтора исходным и модифицированным диатомитом из ацетатного буфера при оптимальных параметрах и комнатной температуре.

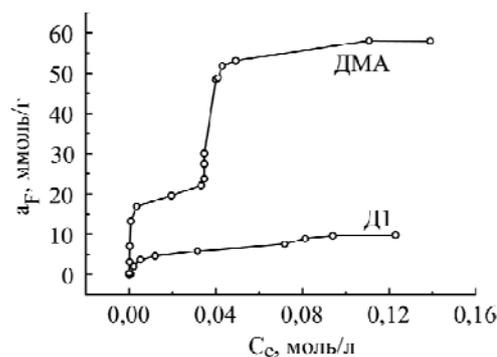


Рис. 4. Экспериментальные изотермы адсорбции фтора из ацетатного буфера образцами исходного и модифицированного диатомита при 20°C , рН = 4,8, доза сорбента 2,0 г/л.

При визуальном анализе можно заключить, что представленные изотермы имеют две четко определенные ступени.

Полученные двухступенчатые адсорбционные изотермы не могут быть описаны с использованием уравнений наиболее распространенных адсорбционных моделей – Фрейндлиха или Ленгмюра. Поэтому мы применили в данном случае двухступенчатую модель, полученную суммированием изотерм ленгмюровского типа. Таким образом, каждый шаг на изотерме можно описать уравнением Ленгмюра [53]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (2)$$

Здесь и далее a – количество адсорбированного фтора на 1 г сорбента при равновесии, ммоль/г; a_m – адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/г; C – равновесная концентрации фтора в растворе, ммоль/л; K_L – константа адсорбционного равновесия, л/ммоль.

Авторами [41] было введено понятие о критической (предельной) концентрации адсорбированного на сорбенте вещества, которая зависит от взаимодействия адсорбент-адсорбат. Выше этой концентрации предполагается образование нового адсорбционного слоя, и становится эффективным следующий, новый адсорбционный механизм. Учитывая предельную концентрацию, можем переписать уравнение (2) следующим образом:

Таблица 4. Параметры уравнения (6) двухступенчатой изотермы для адсорбции фтора образцами Д1 и ДМА

Образец	a_{m1} , ммоль/г	a_{m2} , ммоль/г	K_{L1} , л/ммоль	K_{L2} , л/ммоль	b_2 , ммоль/л
Д1	6,30	3,62	0,178	0,276	65,0
ДМА	7,86	23,60	0,333	0,318	33,3

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot (C - b)}{1 + K_L \cdot (C - b)}, \quad (3)$$

где b – предельная концентрация, ммоль/л.

В физическом и математическом смысле эта функция может применяться, только если $C > b$. Таким образом, уравнение (3) можно модифицировать с использованием новой функции, которая равна нулю, если концентрация исходного вещества меньше критической концентрации, а в более высококонцентрированном интервале она будет линейной функцией исходной концентрации вещества:

$$\left[\frac{(C - b) + abs(C - b)}{2} \right] = C - b, \text{ если } C - b > 0 \text{ и}$$

$$\left[\frac{(C - b) + abs(C - b)}{2} \right] = 0, \text{ если } C - b \leq 0.$$

Следовательно, уравнение (3) можно переписать:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot \left[\frac{(C - b) + abs(C - b)}{2} \right]}{1 + K_L \cdot \left[\frac{(C - b) + abs(C - b)}{2} \right]}. \quad (4)$$

После преобразований уравнение (4) дает:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot [(C - b) + abs(C - b)]}{2 + K_L \cdot [(C - b) + abs(C - b)]}. \quad (5)$$

Эта математическая формула описывает модель одного шага для одного типа адсорбционного механизма.

Для расчета второго и дальнейших шагов предполагается, что общая адсорбционная емкость является суммой адсорбционных емкостей эффективных центров адсорбции выше критической концентрация. Общими в этой теории являются константа адсорбционного равновесия (K), адсорбционная емкость (a_m) и предельная равновесная концентрация (b) (при условии, что адсорбция идет по обсуждаемому механизму).

Двухступенчатая изотерма будет выглядеть таким образом:

$$a = \frac{a_{m1} \cdot K_{L1} \cdot C}{1 + K_{L1} \cdot C} + \frac{a_{m2} \cdot K_{L2} \cdot [(C - b_2) + abs(C - b_2)]}{2 + K_{L2} \cdot [(C - b_2) + abs(C - b_2)]}. \quad (6)$$

Параметр b_1 безоговорочно равен нулю на первой ступени.

Данное математическое выражение было применено для описания двухступенчатых изотерм адсорбции фтора исходным и модифициро-

ванным образцами диатомита Д1 и ДМА. Результаты расчетов параметров адсорбции приведены в табл. 4.

Построенные по уравнению (6) и данным табл. 4 изотермы представлены на рис. 5.

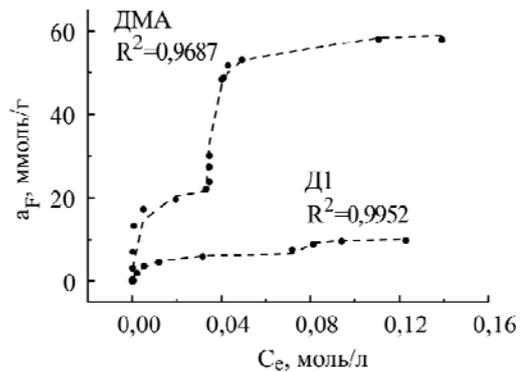


Рис. 5. Изотермы адсорбции фтора образцами Д1 и ДМА, экспериментальные (•••) и рассчитанные по уравнению (6) и данным табл. 4 (---).

Как видно из рис. 5, модель двухступенчатой изотермы Ленгмюра с высокой точностью описывает экспериментальные данные по адсорбции фтора из растворов с высокой исходной концентрацией образцами диатомита.

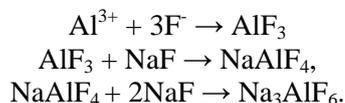
Механизм адсорбции

Крутизна начальных участков изотерм адсорбции, снятых в равновесных условиях, характеризует интенсивность взаимодействия адсорбента с адсорбатом и степень использования сорбентов; форма изотермы адсорбции может служить указанием на механизм процесса адсорбции: является ли она химической или это физическое явление, а величина равновесной удельной адсорбции позволяет оценить дозу сорбента для адсорбции в статических условиях.

Форма изотермы сорбции предполагает, но не подтверждает информацию о взаимодействии сорбат-сорбент. Можно предположить, что ступени, поднимающиеся на изотермах, указывают на неоднородность активной поверхности адсорбента. Меньшая часть активных центров может обладать повышенной активностью, и они насыщаются при относительно низких концентрациях. Разнообразие химической неоднородности изучаемого адсорбента осложняется также коллоидной структурой алюмосиликата, состоящего из микро- и мезопор, кроме существования в самом диатомите макропор.

Рассмотрим изотерму адсорбции фтора образцом ДМА. Следует отметить, если равновесная концентрация фтора меньше 0,033 моль/л, кривая образует изотерму Ленгмюровского типа, что предполагает заполнение активных центров отдельными молекулами (ионами). При этом почти вертикальный начальный участок изотермы косвенно указывает на очень большое сродство адсорбата к адсорбенту и предполагает установление химической связи между взаимодействующими веществами. Когда удельное адсорбированное количество фтора (a_m) равно 22,3 ммоль/г, предполагается, что поверхность адсорбента покрыта отдельными молекулами образованного соединения (максимальная адсорбционная емкость, a_{m1}). Затем формируется второй слой, и поверхностная концентрация снова будет равна нулю, в адсорбцию вовлекаются новые центры, что означает другой тип взаимодействия. Адсорбированное количество фтора резко возрастает, при этом увеличения равновесной концентрации почти не происходит. Форма кривой и здесь позволяет предположить наличие химического взаимодействия. Таким образом, на участке равновесных концентраций от 0,033 до 0,040 моль/л весь адсорбированный фтор поглощается поверхностными центрами с образованием нового соединения. Далее, когда все доступные реакционные центры исчерпаны и поверхность снова насыщена, начинает нарастать равновесная концентрация, а адсорбция резко замедляется. Вторая ступень изотермы имеет максимальную адсорбционную емкость a_{m2} около 58 ммоль/г.

Из соединений фтора с алюминием с наименьшей растворимостью несложно выбрать два – фторид алюминия и криолит (величина pK_a – отрицательного логарифма которых равна 19,0 и 33,84 соответственно) и можно предположить образование этих соединений на поверхности и в порах ДМА, согласно следующей схеме:



Образовавшийся фторид алюминия при большом избытке фторида натрия в растворе присоединяет его с образованием промежуточного соединения NaAlF_4 , которое в результате дальнейшей адсорбции NaF превращается в криолит. Следовательно, можно предположить, что при равновесной концентрации фтора до 0,033М происходит образование фторида алюминия, а на второй ступени – образование криолита.

Для подтверждения этой гипотезы были привлечены данные по десорбции фтора с поверхностей Д1 и ДМА, результаты рентгенофазового

анализа и FTIR, а также данные потенциометрического титрования образцов Д1 и ДМА до и после адсорбции ими фтора.

Знание $pH_{ТНЗ}$ изучаемого материала позволяет получить информацию о возможном притяжении или отталкивании между сорбентом и сорбатом и помогает обеспечить необходимые условия для успешного осуществления адсорбции [54].

На рис. 6 представлены кривые потенциометрического титрования Д1 и ДМА до и после адсорбции ими фтора. Пересечение трех кривых с осью X дает точку нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$), которая в этом исследовании равна 8,34 и 8,85 для исходного и модифицированного диатомита соответственно.

При $pH_{ТНЗ}$ полный заряд катионов и анионов на поверхности образца равен нулю.

Кривые титрования иллюстрируют, что при повышении pH падает плотность положительного поверхностного заряда. Поверхностный заряд положителен, когда pH раствора ниже $pH_{ТНЗ}$, и отрицателен, когда pH выше $pH_{ТНЗ}$, то есть способность сорбента адсорбировать отрицательно заряженные анионы фтора возрастает в кислой области pH .

Вследствие появления на поверхности диатомита новых алюмосиликатных соединений в результате модифицирования $pH_{ТНЗ}$ ДМА сдвигается в сторону больших значений. Алюмосиликаты можно рассматривать как силикаты, в которых часть кремнекислородных тетраэдров SiO_4^{4-} заменена на алюмокислородные тетраэдры AlO_4^{5-} [55]. Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы Al из-за их различных валентностей создает избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку алюмосиликата катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} , реже Ba^{2+} и Li^+ [56]. С увеличением отношения Al/Si уменьшаются размеры алюмосиликатных ионов, увеличивается общий отрицательный заряд, приходящийся на атом алюминия [57], и в результате поверхность сорбента в растворе адсорбирует большее число протонов и ее $pH_{ТНЗ}$ сдвигается в сторону более высоких значений [58].

Понимание механизма адсорбции фтора может быть осмысленным, если принять во внимание изменение $pH_{ТНЗ}$ после адсорбции. Известно, что, если происходит образование внутрисферных комплексов (хемосорбция) между металлическим катионом, находящимся на обменных позициях в структуре сорбента с анионными соединениями из раствора, $pH_{ТНЗ}$ конечного продукта сдвигается в более кислую область, подтверждая появление на поверхности сорбента некоторых кислотных групп. Вещества, сорбирующиеся специфически, по типу хемо-

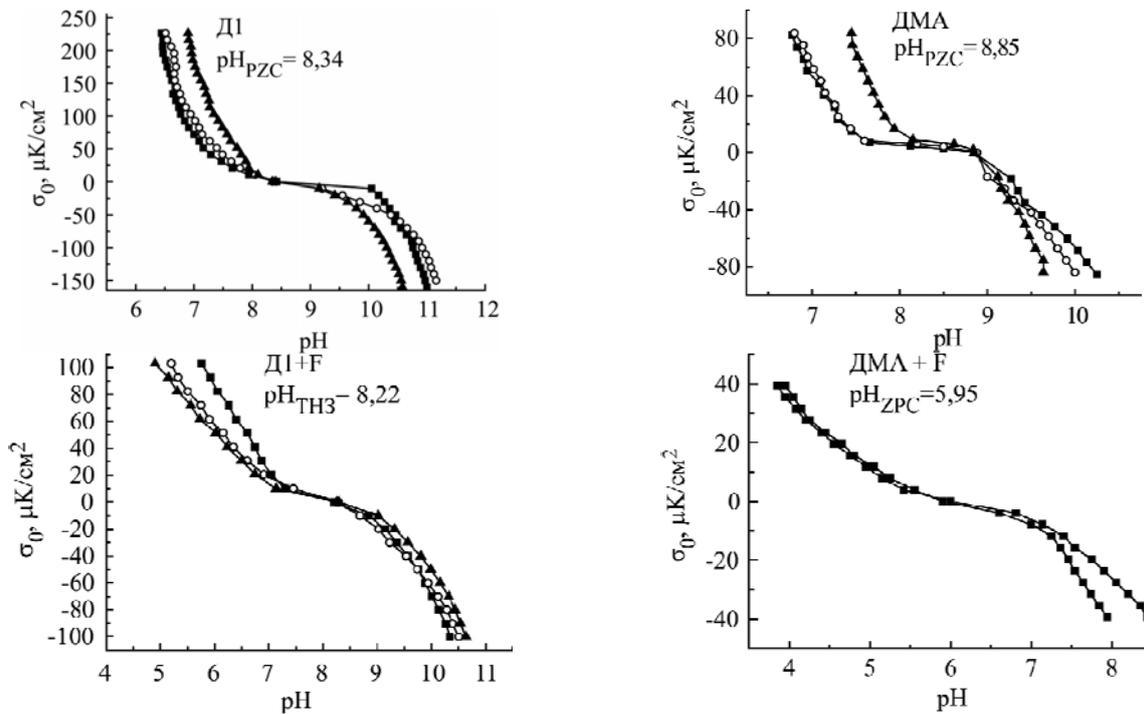
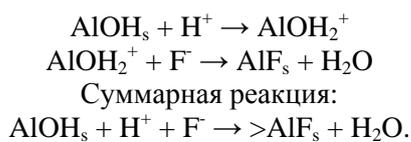


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования образцов исходного и модифицированного диатомита до и после адсорбции ими фтора.

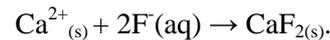
сорбции, способствуют сдвигу $pH_{ТНЗ}$ поверхности адсорбента после адсорбции. Если хемосорбируется катион, сдвиг $pH_{ТНЗ}$ происходит в сторону больших значений, в случае хемосорбции аниона $pH_{ТНЗ}$ сдвигается в сторону более кислой области [59, 60].

Поглощение фтора алюмоиольными центрами положительно заряженной поверхности при $pH < pH_{ТНЗ}$ происходит за счет двухступенчатого механизма-протонирования/обмена лигандов и поверхностного внутрисферного комплексообразования [34]:



Эта реакция объясняет уменьшение плотности положительного заряда на поверхности сорбента при данных условиях. Кроме того, происходит замещение поверхностных гидроксидов фторид-ионами, и весь заряд фтора (-1) сосредоточен на поверхности [61, 62], что совпадает с нашими измерениями $pH_{ТНЗ}$.

После адсорбции $pH_{ТНЗ}$ образца Д1 также незначительно изменяется в более кислую область, что указывает на образование химического соединения. Исходя из данных по составу исходного диатомита (табл. 1), можно предположить взаимодействие фтора с кальцием, которого в образце значительное количество (около 12% в виде кальцита) с образованием CaF_2 по реакции:



Результаты потенциометрического титрования подтверждаются данными по десорбции фтора. Семикратная отмывка образцов в растворе буфера показала, что с поверхности Д1 десорбируется 69%, а с поверхности ДМА – 3,2% фтора, следовательно, можно заключить, что оставшийся фтор связан с поверхностными активными центрами адсорбента химической связью.

Идентификация образовавшихся соединений была проведена с привлечением данных FTIR анализа, рис. 7, 8.

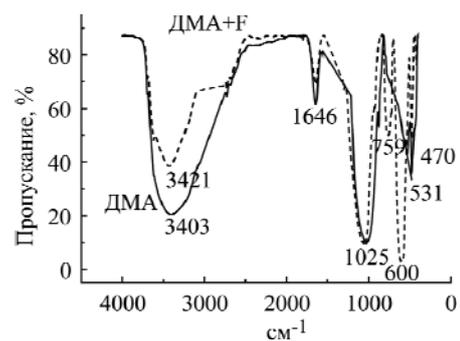


Рис. 7. FTIR спектры модифицированного диатомита и ДМА с адсорбированным фтором.

Линии поглощения с максимумом при 3403 см^{-1} (область $3550\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) – валентные, 1646 см^{-1} – деформационные колебания O-H – связи поверхностных OH групп и молекулярной воды соответственно [63], пики 1025 и 531 см^{-1} могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям связи Si-O-Al в алюмосили-

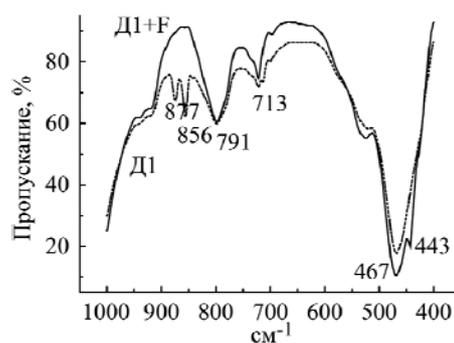
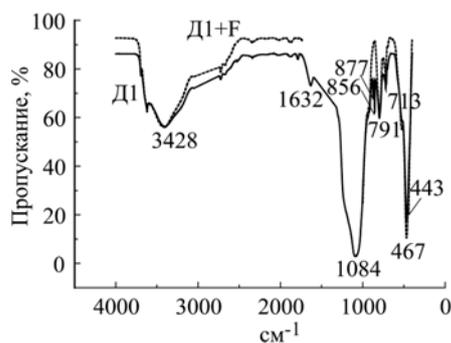


Рис. 8. FTIR спектры Д1 до и после адсорбции им фтора. Справа область до 1000 см^{-1} в увеличенном масштабе.

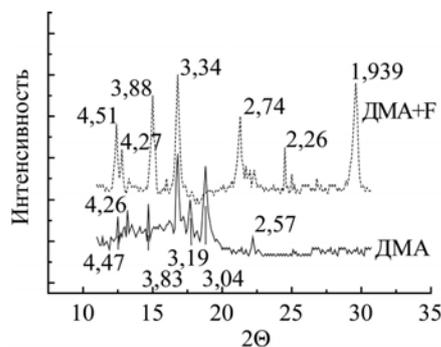


Рис. 9. Дифрактограммы образца ДМА до и после адсорбции им фтора.

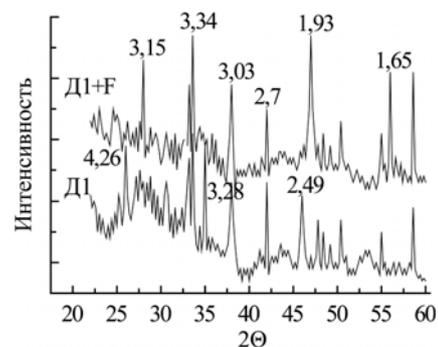


Рис. 10. Дифрактограммы образца Д1 до и после адсорбции им фтора.

кате, а линия 470 см^{-1} – к деформационным колебаниям связи Si-O в диатомите [64–66].

На FTIR спектрах образца после адсорбции фтора интенсивность пиков, характерных для гидроксил-ионов и молекулярной воды, уменьшается и появляются новые линии поглощения с волновыми числами 759 , 400 и 600 см^{-1} , которые соответствуют валентным и валентным симметричным колебаниям связи Al-F, сильный сигнал при 600 см^{-1} соответствует колебаниям связи Al-F в криолите (AlF_6^{3-}) [67–69].

Уменьшение интенсивности пиков 3403 , 1646 см^{-1} указывает на участие в адсорбционном процессе гидроксильных групп и на ионообменный механизм этого процесса, что находится в соответствие с данными по адсорбции фтора без буфера и увеличением pH раствора от $7,5$ до $11,5$ (табл. 2). Исчезновение линии при 531 см^{-1} возможно отнести к участию связи Si-O-Al в процессе адсорбции фторид-ионов. Появление новых пиков, характерных для соединений алюминия с фтором, свидетельствует о том, что поглощение фтора образцом ДМА происходит благодаря комплексообразованию фторид-ионов с алюминием, другими словами, фтор химически сорбируется на ДМА. Подобные наблюдения встречаются в литературе, посвященной удалению фтора алюминоносодержащими сорбентами: авторы [70] при адсорбции фтора титанатом алюминия и алюминатом висмута подтвердили, что процесс идет по хемосорбционному механизму через образование новых связей Al-F.

Wang S.-G. и др. [71] показали, что адсорбция фтора алюмогидроксидом при низких pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) может идти по двухстадийному механизму протонирования поверхностных Al-O групп с обменом лигандов и последующим образованием химической связи Al-F [72, 21].

Линии поглощения на спектрах образца Д1 (рис. 8) с максимумами при 877 и 856 см^{-1} , связанные с деформационными колебаниями группы CO_3^{2-} кальцита, находящегося в исходном образце Д1 [63], после адсорбции фтора исчезают. Плечо с максимумом 443 см^{-1} может быть приписано к валентным колебаниям связи Ca-F в CaF_2 [73]. Что касается линий поглощения гидроксил-ионов и воды с максимумами 3428 и 1632 см^{-1} , они не претерпевают никаких видимых изменений, что может быть указанием либо на то, что они не участвуют в адсорбции, либо это вызвано буферирующей способностью силикатных ионов. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связи Si-O при 1084 , 791 , 713 и 467 см^{-1} остаются неизменными после адсорбции фтора.

Образование новых соединений после адсорбции фтора образцами Д1 и модифицированного диатомита ДМА можно проследить также на дифрактограммах образцов (рис. 9, 10).

На дифрактограмме образца ДМА со фтором интенсивность дифракционных рефлексов алюмосиликата с межплоскостными расстояниями $2,57$, $3,04$, $3,19 \text{ Å}$ уменьшается, и они практически исчезают, заменяясь новыми линиями с межплоскостными расстояниями $1,94$; $2,26$; $2,74$;

3,88 и 4,51Å, характерными для фазы криолита [74, 75]. Это подтверждает, что процесс поглощения фторид-ионов поверхностью ДМА происходит путем хемосорбции, что, очевидно, изменяет структуру адсорбента. Взаимодействие между фторид-ионами и алюминием с образованием новых связей Al-F становится явным при появлении новых пиков на дифрактограммах после адсорбции. Следовательно, это подтверждает, что в нашем исследовании фтор адсорбируется химически через образование комплексов Al-F.

Анализ дифрактограммы образца Д1 до и после адсорбции фтора подтверждает участие в адсорбционном процессе кальцита и образование флюорита. Дифракционные рефлексы кальцита с межплоскостными расстояниями 4,26; 3,39; 3,28 и 2,49Å исчезают и появляются новые линии, характерные для флюорита с $d = 3,15, 1,93$ и $1,65\text{Å}$; линии кварца с $d = 3,34; 3,03; 2,70\text{Å}$ и др. остаются без изменений [73, 76].

Следовательно, адсорбция фтора исходным диатомитом осуществляется за счет участия кальцита с обменом карбонатной группы на фтор и образованием химического соединения – CaF₂.

ВЫВОДЫ

Исследовано удаление фтора из растворов с концентрацией последнего в пределах 0,01–0,3 моль/л исходным (Д1) и модифицированным структурно-химическим способом диатомитом (ДМА). Опыты проводились в статических условиях и при комнатной температуре.

– Показано, что pH играет важную роль в удалении фтора из воды. Оптимальный pH адсорбции F модифицированным диатомитом 4,50–5,50.

– Определена максимальная емкость сорбентов – для образца ДМА она равна 1160 мг/г для исходной концентрации фтора в воде 0,3 моль/л, что в 5,5 раза больше, чем у немодифицированного диатомита, – 200 мг/г.

– Для оценки адсорбционной способности образцов по отношению к фтору была исследована зависимость адсорбции от pH раствора, исходной концентрации фтора, массы сорбента и времени сорбции.

– Получены изотермы адсорбции фтора на этих образцах. Равновесные данные адсорбции были промоделированы с помощью двухступенчатой модели Ленгмюра, и показана хорошая сходимость экспериментальных результатов адсорбции F с рассчитанными по данной модели: коэффициент корреляции R^2 для образца Д1 равен 0,9952, а для ДМА-0,9687.

– Рассмотрен механизм адсорбции F исследованными образцами.

– Показано, что одним из существенных составляющих механизма адсорбции фтора диатомитом, модифицированным алюмосиликатом, является обмен лигандов с поверхностными -ОН группами с образованием фторида алюминия AlF₃. При высоких исходных концентрациях фтора адсорбция, наблюдаемая выше первого плато, является результатом осаждения фторида в виде криолита Na₃AlF₆ вместе с другими механизмами сорбции, включая адсорбцию фтора в виде AlF₄⁻, путем захвата соединений Al-F из межчастичной жидкости внутри пор, поверхностное осаждение криолита и других соединений фтора с алюминием. Адсорбция фтора исходным диатомитом также происходит за счет хемосорбции и образования соединения Ca с фтором – CaF₂ – на поверхности и в порах сорбента.

Работа выполнена в рамках институционального проекта 11.817.05.04А и проекта 2.2.1.74459.339 MIS-ETC 1443.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fluoride: Exposure and Relative Source Contribution Analysis*, Washington, D.C U.S. Environmental Protection Agency. 2010, 210 p. 820-R-10-015. Washington: EPA, Office of Water, Health and Ecological Criteria Division. Available at <http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/fluoridereport.pdf>
2. Tewari A., Dubey A. *J of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2009, **1**(1), 31–37.
3. *Guidelines for drinking-water quality first addendum to third edition*. Vol. 1. Recommendations, Geneva: WHO, 2006. 595 p.
4. *Fluoride in Drinking Water: A Scientific Review of EPA's Standards*. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2006. 530 p.
5. Renuka P., Pushpanjali K. *The International J of Engineering and Science*. 2013, **2**(3), 86–94.
6. Yang C.-L., Dluhy R. *J Hazard Mater B*. 2002, **94**, 239–252.
7. Ingle N.A., Dubey H.V., Kaur N., Sharma I. *J Health Res Rev*. 2014, **1**, 1–4.
8. Gill T., Tiwari S. and Kumar P.A. *International J of Environmental Research and Development*. 2014, **4**(2), 179–182.
9. Madhukar M., Murthy B.M.S., Udayashankara T.H. *J of Water Pollution and Purification Research*. 2014, **1**(2), 1–12.
10. Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. *J Environ Manage*. 2009, **91**, 67–77.
11. Mulugeta E., Zewge F., Johnson C.A. and Chandravanshi B.S. *Water SA*. 2015, **41**(1), 121–128.
12. Shrivastava A.K. and Sharma M.K. *Sci Revs Chem Commun*. 2012, **2**(2), 133–140.
13. Rafique A., Awan M.A., Wasti A., Qazi I.A. and Arshad M. *J of Chemistry*. 2012, **10**, 1–7.

14. Abe I., Iwasaki S., Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T. and Tanada S. *J Colloid Interf Sci.* 2004, **275**, 35–39.
15. Nasr B., Walha K., Puel F., Mangin D., Amar R.B., Charcosse C. *Desalination and Water Treatment.* 2014, **52**(10–12), 2231–2240.
16. Togarepi E., Mahamadi C. and Mangombe A. *African J of Environmental Science and Technology*, 2012, **6**(3), 176–181.
17. Tiwary K.K., Shrivastava A.K., Mishra S., Jha R.R. *EJEAFChe.* 2011, **10**(11), 3104–3112.
18. Mahramanlioglu M., Kizilcikli I., Bicer I.O. *J Fluorine Chem.* 2002, **115**, 41–47.
19. Coetzee P.P., Coetzee L.L., Puka R. and Mubenga S. *Water SA.* 2003, **29**(3), 331–338.
20. Lavecchia R., Medici F., Piga L., Rinaldi G., Zuurro A. *Chem Eng Trans.* 2012, **26**, 225–230.
21. Agarwal M., Rai K., Shrivastav R. and Das S. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, **141**, 247–261.
22. Bakr H.E.G.M.M. *Asian J of Materials Science.* 2010, **2**(3), 121–136.
23. Xu L., Gao X., Li Z., Gao C. *Desalination.* 2015, **369**, 97–104.
24. Janta S., Watanesk S., Watanesk R., Thiansem S. *Adv Mater Res.* 2008, **55-57**, 865–868.
25. Da Conceição V.M., Boniconro M.C., Ugri A., Silveira C., et al. *Can J Chem Eng.* 2015, **93**(1), 37–45.
26. Ramesh S.T., Gandhimathi R., Nidheesh P.V. and Taywade M. *Environmental Research, Engineering and Management.* 2012, **2**(60), 12–20.
27. Onyango M.S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E.C., Matsuda H. *J Colloid Interf Sci.* 2004, **279**, 341–350.
28. Harikumar P.S.P., Jaseela C., Megha T. *Natural Science.* 2012, **4**(4), 245–251.
29. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. and Dvornikova E.E. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(1), 64–68.
30. Zelentsov V., Datsko T. *Moldavian J of the Physical Sciences.* 2006, **5**(2), 162–168.
31. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. and Dvornikova E.E. *Prot Met Phys Chem+.* 2011, **47**(3), 295–301.
32. MD 3973C2. 2010.07.31. *Procedeu de obținere a sorbentului pe baza de diatomit pentru purificare de ionii de fluor.*
33. MD. 657C2. 2014.02. 28. *Procedeu de purificare a apei de ioni de fluor și acizi humici.*
34. Datsko T., Zelentsov V. *Scientific Annals of the Danube Delta Institute*, 2014, **20**, 51–57.
35. Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., Zhou Z. *Water Research.* 2007, **41**, 1534–1542.
36. Harrington L.F., Cooper E.M. and Vasudevan D. *J Colloid Interf Sci.* 2003, **267**, 302–313.
37. Sposito G. *The Chemistry of Soils.* New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.
38. Evangelou V.P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications.* New York: Wiley, 1998. 564 p.
39. Gregg S.J., Jacobs J. *Trans Faraday Soc.* 1948, **44**, 574–588.
40. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E. and Teller E. *J Am Chem Soc.* 1940, **62**, 1723–1732.
41. Konda L.N., Czinkota I., Fuleky G. and Morovjan G. *J Agric Food Chem.* 2002, **50**, 7326–733.
42. Tolner L. The Determination of Parameters of Multi-Step. *Appl Ecol Environ Res.* 2008, **6**(4), 111–119.
43. Konda L.N. Investigation of Sorption Behavior of Organic Pesticides on Soil. *Ph.D. Dissertation*, 2002, Gödöllő, Hungary, 101 p. http://phd.szie.hu/JaDoX_Portlets/documents/document_3310_section_3704.pdf
44. Parks G.A. Surface Energy and Adsorption at Mineral/Water Interfaces – an Introduction. in: *Mineral-Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy.* Vol. 23. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1990. 133–175.
45. Lewis-Russ A. Measurement of Surface Charge of Inorganic Geological Materials – Techniques and their Consequences, in: *Advances in Agronomy.* Sparks D.L. (ed.), New York: Academic Press, 1991, **46**, 199–243.
46. Parks G.A. and de Bruyn P.L. *J Phys Chem.* 1962, **66**, 967–973.
47. Yopps J.A. and Fuerstenau D.W. *J Colloid Sci.* 1964, **19**(1), 61–71.
48. Samson H.R. *Clay Minerals.* 1952, **1**(8), 266–271.
49. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. and Dvornikova E.E. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(6), 530–539.
50. Zhu M.-X., Xie M., Jiang X. *Appl Geochem.* 2006, **21**, 675–683.
51. Nordin J.P., Sullivan D.J., Phillips B.L., Casey W.H. *Geochim Cosmochim Acta.* 1999, **63**(21), 3513–3524.
52. Tor A. *Desalination.* 2006, **201**, 267–276.
53. Langmuir I. *J Am Chem Soc.* 1916, **38**, 2221–2295.
54. Fiol N., Villaescusa I. *Environ Chem Lett.* 2009, **7**, 79–84.
55. Yuan P., Wu D.Q., He H.P. and Lin Z.Y. *Appl Surf Sci.* 2004, **227**, 30–39.
56. Wada S.I. and Wada K. *J Soil Sci.* 1980, **31**, 457–467.
57. Jara A.A., Goldberg S., Mora M.L. *J Colloid Interf Sci.* 2005, **292**, 160–170.
58. Inoue K. and Satoh C. *Clay Clay Miner.* 1992, **40**(3), 314–318.
59. Tombácz E. *Chem Eng-New York.* 2009, **53**(2), 77–86.
60. James R.O., Parks G.A. *Surf Colloid Sci.* 1982, **12**, 119–216.
61. Bahena J.L. Reyes, Cabrera A. Robledo, Valdivieso A. López and Urbina R. Herrera. *Separ Sci Technol.* 2002, **37**(8), 1973–1987.
62. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. *J Colloid Interf Sci.* 2000, **225**, 94–104.
63. Nayak P.S. and Singh B.K. *B Mater Sci.* 2007, **30**(3), 235–238.

64. Bhaskar J.S., Gopalakrishnarao P. *J Mod Phys.* 2010, **1**, 206–210.
65. Marel H.M.V. and Bentelspacher H. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures.* NY: Elsevier Science Publishers, 1976. 396 p.
66. Hubicki Z., Zieba E., Wojcik G. and Ryczkowski J. *Acta Phys Pol A.* 2009, **116**(3), 312–314.
67. Yu J., Hongbin Bai, Jun Wang, Zhanshuang Li, et al. *New J Chem.* 2013, **37**, 366–372.
68. Grorelny M. *J Fluorine Chem.* 1976, **8**, 353–362.
69. Fletcher H.R., Smith D.W., Pivonka P. *J Environ Eng.* 2006, **132**, 229–246.
70. Karthikeyan M., Elango K.P. *J Environ Sci.* 2009, **21**, 1513–1518.
71. Wang S.-G., Ma Y., Shi Y.-J. and Gong W.-X. *J Chem Technol Biotechnol.* 2009, **84**, 1043–1050.
72. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B., Bhat V.T. *Chem Eng J.* 2008, **140**, 6–14.
73. Tahvildari K., Esmaeili pour M., Ghammamy Sh., Nabipour H. *Int J of Nano Dimension.* 2012, **2**(4), 269–273.
74. Simko F. and Boca M. *Helv Chim Acta.* 2007, **90**, 1529–1537.
75. Rosenberg P.E. *Can Mineral.* 2006, **44**, 125–134.
76. Khunur M.M., Risdianto A., Mutrofin S., Prananto Y.P. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2012, **7**(1), 71–77.

Поступила 03.07.15

После доработки 14.09.15

Summary

This article considers the adsorption potential of a natural (D1) and structural-chemical modified (DMA) diatomites in removing fluorine ions from solutions with high concentrations of the latter (0.3 mol/l) under static conditions at room temperature. The influence of different parameters such as pH, initial concentration of fluorine, sorbent mass, the surface charge density of the particles were examined so as to understand the adsorption properties of sorbents with respect to fluorine. It is shown that the pH of the solution plays a crucial role in the removal of fluorine from the solution. An efficient removal of fluorine takes place at a pH of 4.5–5.5. In equilibrium conditions, at the saturation of the DMA surface with fluoride ions, its adsorption capacity reaches 1160 mg F/g of the sorbent at the initial fluorine concentration in water of 0.035 mol/l. That is 5.5 times higher than with an unmodified sample – D1. The adsorption isotherms of F on the samples of diatomite have been obtained; equilibrium adsorption data were modeled using a two-step Langmuir model. The experimental results were shown to be in good agreement with the adsorption of F calculated by the model: the correlation coefficient R^2 is 0.9952 for the sample D1 and 0.9687 for the DMA. The mechanism of F adsorption on the samples has been studied. An XRD and chemical analysis, FTIR-spectroscopy and potentiometric titration data, as well as the experiments on adsorption – desorption showed that in the diatomite – NaF-H₂O system there is the physical adsorption, ion exchange, and chemical bonding of the fluorine ions with the sorbents surface active sites – low soluble compounds of fluorine with Al on the DMA and Ca on the D1 (AlF₃, Na₃AlF₆, CaF₂).

Keywords: diatomite, modification, adsorption, fluorine, modeling, adsorption mechanism.