

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 543.544-414

АДСОРБЦИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДИАТОМИТЕ

© 2023 г. Ю. А. Убаськина¹, *, М. Б. Алехина², **

¹ФГБУ “Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,
Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

²ФГБОУ ВО “Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева”,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: baseou@yandex.ru

**e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Изучены адсорбционно-структурные характеристики диатомита и поверхностная плотность заряда диатомита в диапазоне рН раствора 1–14. Обнаружено, что знак заряда поверхности диатомита меняется с положительного (в диапазоне рН 1–5.5) на отрицательный (в диапазоне рН 5.5–14) при рН_{ТНЗ} 5.5. Изучена адсорбция на диатомите хорошо растворимого в воде анионного органического соединения – эозина Н. Обнаружено, что при увеличении рН раствора и при уменьшении величины поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция эозина Н на диатомите уменьшается. Предложен вероятный механизм адсорбции анионных органических соединений на диатомите.

DOI: 10.31857/S0044185623700134, EDN: SYGYCE

ВВЕДЕНИЕ

Опал-кристаллитовые породы довольно часто используются для очистки различных жидких сред. Опока, трепел и диатомит относятся к кремнистым осадочным породам, широко распространенным во всем мире. В РФ первое промышленное применение нашла вторичная опал-кристаллитовая порода – опока Зикеевского месторождения (с 1946 г.) [1]. Было установлено, что светлые разности опок имеют более высокую адсорбционную способность, а окремненные и песчаные разности – более низкую [2]. Зикеевскую и саратовскую опоки успешно применяли для очистки турбинного и солярового масла, нефтепродуктов, при очистке отработанного трансформаторного масла, бензинов [1], для регенерации отработанных автомобильных масел [3]. Описаны разные способы активации и модифицирования опал-кристаллитовых пород с целью улучшения их адсорбционно-структурных характеристик: термические [3, 4], химические [5–8], комбинированные [9–13]. Авторы работы [14] отмечают, что повышение сорбционной активности минералов при термическом, химическом и комбинированном регулировании физико-химических свойств поверхности и пористой структу-

ры природных минеральных сорбентов общеизвестно.

Вместе с тем, необходимо отметить, что опал-кристаллитовые породы, в частности, диатомит, значительно отличаются от глинистых минералов и цеолитов по химическому и минералогическому составу. В связи с этим, успешное модифицирование поверхности природных минеральных сорбентов серной кислотой, применимое для глинистых минералов и цеолитов, описанное в работах [14–16], достаточно эффективно лишь для глинистой составляющей опал-кристаллитовых пород, что отмечено в работах [17–19].

Авторы работ [20–23] указывают на универсальность использования диатомита для адсорбции хорошо растворимых органических соединений: он способен адсорбировать как катионные, так и анионные органические соединения. Авторами работы [22] была изучена адсорбционная способность диатомита по отношению к одному катионному (индотреновому красителю) IY и двум анионным красителям (SB, EBR). Было обнаружено, что при высоких значениях рН значительно лучше адсорбируются катионные красители: IY (117.75 мг/г) > SB (10.11 мг/г) > EBR (5.92 мг/г) [22]. Авторы работы [20] также обнаружили, что величина адсорбции анионных красителей – ре-

активного черного (RB) и реактивного желтого (RY) увеличивалась при понижении pH раствора. Они предположили, что адсорбция красителей на диатомите из водного раствора протекает благодаря кулоновским взаимодействиям между ионами красителей и заряженной поверхностью при низких значениях pH.

Адсорбция органических катионов на диатомите хорошо изучена на примере адсорбции метиленового синего [24–27].

В то же время необходимо отметить, что данные об адсорбции анионных органических соединений на диатомите противоречивы и разрознены.

Авторы работы [28] отмечают отсутствие адсорбции органического анионного соединения – эозина Н из водного раствора на трепеле. В работе [29] сообщается о величине адсорбции эозина Н из водного раствора на диатомите при pH ~ 7.00 (7.67 мг/г диатомита). В работе [30] авторами было установлено, что опока не сорбирует эозин Н, однако после покрытия ее поверхности монослоем молекул ПГМГ-НСI – соединения, являющегося продуктом поликонденсации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с эпихлоргидрином (при значении равновесной величины адсорбции $A = 13.00$ мг/г), создающих положительный заряд поверхности сорбента, величина адсорбции красителя возрастает до 3.50 мг/г. Авторы работы [31] также отметили увеличение адсорбции фенола (слабой органической кислоты) на диатомите после кислотного модифицирования его поверхности раствором серной кислоты, что согласуется с данными работы [16], полученными для монтмориллонита, обработанного растворами серной и фосфорной кислот.

В данной работе рассматривали возможные механизмы адсорбции хорошо растворимых органических соединений на диатомите на примере реактивного красителя – эозина Н.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали карьерный диатомит Инзенского месторождения. Подготовка диатомита для исследований состояла в следующем. Карьерный диатомит дробили вручную до размеров кусков не более 50 мм, сушили в лабораторной вращающейся печи при 150–200°C в течение 30 мин, затем охлаждали, пропускали через лабораторную щековую дробилку и помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц 0–100 мкм.

Адсорбционно-структурные свойства порошка диатомита исследовали сорбционным волюметрическим методом с помощью анализатора сорбции газов NOVA 1000e в Научно-исследовательском технологическом институте Ульянов-

ского государственного университета (г. Ульяновск). Дегазацию проводили при температуре 105°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 3 часов. После дегазации проводили снятие полных изотерм адсорбции-десорбции азота, для анализа удельной поверхности порошка диатомита использовали многоточечный метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Для анализа пористости порошка диатомита использовали модель DFT (англ. density functional theory, теории функционала плотности).

Для определения величины адсорбции эозина Н на диатомите использовали методику, приведенную в стандарте [32]. Для этого в колбы объемом 250 мл помещали по 1 г подготовленного порошка диатомита и добавляли воду с pH 5.38 и буферные растворы с pH 4.01; 5.50; 6.86; 9.18 объемом 20 мл. Так как эозин Н нерастворим в воде при pH < 2, для исследования величины его адсорбции использовали раствор соляной кислоты с pH 2. Перемешивали содержимое колб взбалтыванием и титровали раствором эозина Н с концентрацией 3 мг/мл, приливая по 0.5–1.0 мл. После каждой новой порции раствора эозина Н суспензию перемешивали и затем каплю раствора наносили тонкой стеклянной палочкой на бумажный фильтр. Пока в колбе отсутствовал свободный краситель, на фильтре не обнаруживался ореол. Титрование продолжали до тех пор, пока ореол не становился отчетливо виден на фильтре. Его наличие свидетельствовало об окончании титрования и достижении точки эквивалентности.

Адсорбцию A в миллиграммах красителя на грамм диатомита рассчитывали по формуле (1):

$$A = CV/q, \quad (1)$$

где C – концентрация раствора, мг/мл; V – объем раствора красителя, идущего на титрование, мл; q – навеска исследуемого образца, г.

Ошибка определения составила $11.63 \pm 1.33\%$.

Изменение поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального pH водного раствора исследовали следующим образом. В колбы объемом 100 мл помещали по 50 мл 1 М раствора хлорида калия, затем pH растворов в колбах изменяли в диапазоне pH 1–14 путем добавления небольшого количества раствора HCl или NaOH. После этого, измерив начальное значение pH раствора, в каждую колбу добавляли по 10 г подготовленного, как описано выше, порошка диатомита, полученные суспензии тщательно перемешивали, выдерживали в течение 30 мин и измеряли равновесное значение pH суспензии.

Используя полученные данные об изменении рН суспензии, рассчитывали значения поверхностной плотности заряда диатомита по формуле (2):

$$Q = \frac{CN_a V_{p-ра} q_{p+}}{m_{диат} S_{уд}}, \quad (2)$$

где Q – поверхностная плотность заряда, Кл/м²; $m_{диат}$ – масса образца диатомита, г; C – концентрация адсорбированных ионов Н⁺ или ОН⁻, в зависимости от рН раствора, моль/л; N_a – число Авогадро, моль⁻¹; $V_{p-ра}$ – объем раствора в пробе, л; q_{p+} – заряд протона, Кл; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г.

Основы расчета взяты из методики, приведенной в работе [20]. Ошибка определения составила не более 6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диатомит – легкая тонкодисперсная пористая опал-кристаллитовая порода, поэтому можно предположить, что основную роль в адсорбции на диатомите играет его пористая структура. Изотерма адсорбции азота на диатомите при 77 К представлена на рис. 1.

Это изотерма IV типа по классификации Брунауэра. Начальный выпуклый участок изотермы указывает на присутствие существенного объема микропор наряду с макро- и мезопорами. В микро- и мезопорах осуществляется моно- и полимолекулярная адсорбция, затем происходит капиллярная конденсация азота в мезопорах, о чем свидетельствует петля гистерезиса.

В инзенском диатомите в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры. Мезопоры занимают объем, равный 0.049 см³/г, что составляет 9.5% от общего объема пор порошка диатомита (0.514 см³/г). Макропоры (поры с радиусом больше 50 нм) занимают объем, равный 0.462 см³/г, что составляет 89.9% от общего объема пор порошка диатомита (0.514 см³/г). Измеренная величина удельной поверхности порошка диатомита составляет 30.34 ± 0.30 м²/г.

По мнению авторов работы [33], гидрофильные адсорбенты, к которым может быть отнесен диатомит, образующие с водой водородные связи, способны сорбировать многоатомные органические молекулы, содержащие функциональные группы, образующими водородные или ион-ионные связи с поверхностью адсорбента. Энергия Н-связи в 2–4 раза превышает энергию дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, и поэтому адсорбция молекул, возникающая за счет водородной связи, преобладает над адсорбцией молекул, адсорбирующихся только под воздействием дисперсионных сил [33].

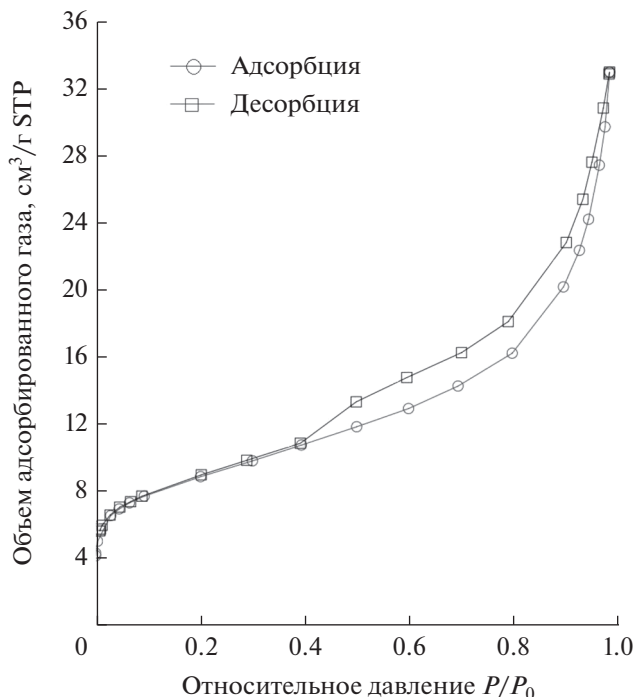


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота на диатомите при -196.15°C .

При адсорбции на диатомите хорошо растворимых органических соединений следует предположить, что несмотря на существенный вклад в адсорбцию пористой структуры диатомита (рис. 1), часть крупных молекул хорошо растворимых органических соединений вероятно адсорбируется на поверхности диатомита за счет электростатических сил.

Для исследования вклада электростатических сил в адсорбцию хорошо растворимых органических соединений на диатомите была изучена поверхностная плотность заряда диатомита в диапазоне рН раствора 1–14. Было обнаружено, что знак заряда поверхности диатомита меняется с положительного на отрицательный при рН 5.5 (рН 5.5 – точка нулевого заряда, ТНЗ). При этом поверхность диатомита заряжена положительно в диапазоне рН 1–5.5 и отрицательно в диапазоне рН 5.5–14 (рис. 2). Это согласуется с данными авторов работы [20], которые обнаружили понижение поверхностной плотности заряда поверхности иорданского диатомита при повышении рН раствора: при рН 11 – менее -0.220 Кл/м², при рН 7.4 – -0.060 Кл/м² и при рН 4 – $+0.136$ Кл/м².

Такое изменение поверхностной плотности заряда от рН жидкой фазы может быть обусловлено химическим и минералогическим составом диатомита. Диатомит – опал-кристаллитовая порода, содержание кремнезема в которой может достигать 90 мас. %, содержание глинозема – 15 мас. %, со-

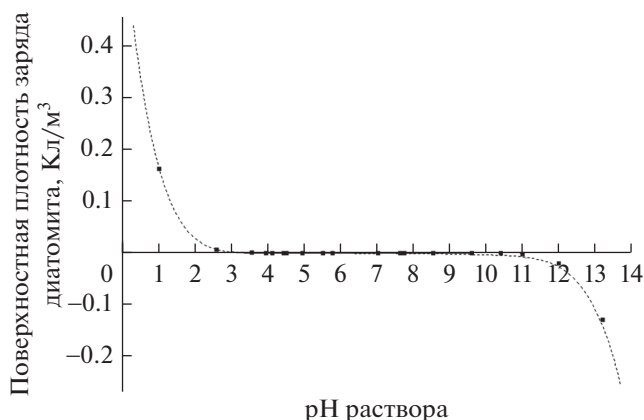


Рис. 2. Изменение поверхностной плотности заряда диатомита от начального значения pH раствора.

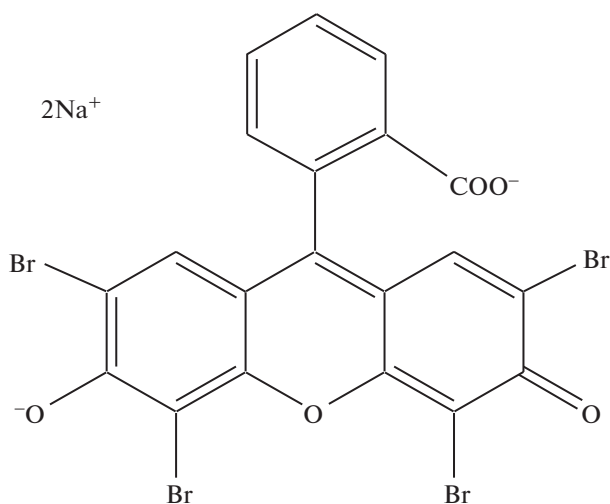


Рис. 3. Структурная формула эозина Н.

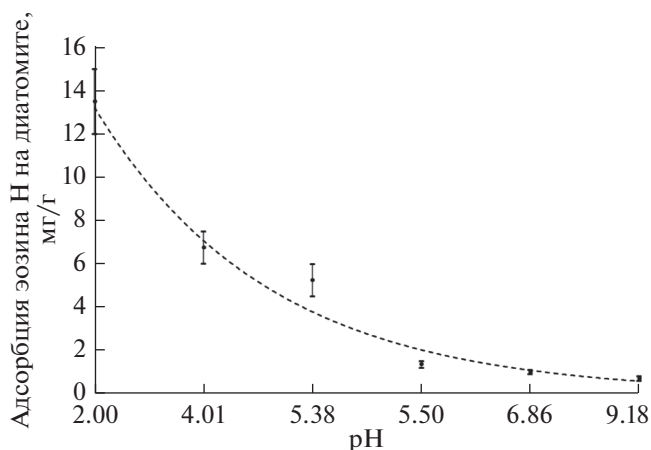


Рис. 4. Изменение величины адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите от pH раствора.

держание оксида железа – 8 мас. % [1]. Также есть породы с высоким содержанием оксида кальция.

Диатомит состоит из трех основных фракций: песчано-алевритовой (примесей кварца, полевого шпата, слюды) (до 25 мас. %), глинистой (минералов группы каолинита, монтмориллонита) (до 35 мас. %) и аморфного кремнезема, представленного панцирями диатомей и глобулами опала (в среднем, 60 мас. %) [34]. Можно предположить, что глинистые минералы, поверхностная плотность заряда которых отрицательна в диапазоне pH 2–12 [35], способствуют адсорбции органических катионов на диатомите, а поверхность кремнезема диатомита может присоединять как протоны, так и гидроксид-ионы, и в связи с этим нести при разных значениях pH водного раствора как положительный, так и отрицательный заряд [36], поэтому на поверхности диатомита могут адсорбироваться как катионные, так и анионные органические соединения, как это показано в работах [20–23].

Была изучена адсорбция на диатомите хорошо растворимого анионного органического соединения – эозина Н.

Эозин Н (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина динатриевая соль) представляет собой ксантоновый краситель (рис. 3).

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) – галогенпроизводное флуоресцеина, слабая органическая кислота со следующими значениями pK_a [37]:

$$H_2R \leftrightarrow HR^- + H^+ \quad pK_{a1} = 2.81 \pm 0.06, \quad (3)$$

$$HR^- \leftrightarrow R^{2-} + H^+ \quad pK_{a2} = 3.75 \pm 0.09, \quad (4)$$

где R – 2-(2,4,5,7-тетрабromo-6-оксидо-3-оксо-3H-ксантол-9-ил) бензоат (анион 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина).

Данные о его адсорбции на гранулированном хитозане [38] и на растительном сырье [39] позволяют сделать вывод о том, что величина адсорбции эозина Н зависит от pH водного раствора: максимум величины адсорбции приходится на pH 4 (для хитозана) [38] и pH 3 (для растительного сырья) [39].

Было обнаружено, что при увеличении pH раствора величина адсорбции эозина Н на диатомите снижается (рис. 4).

Как можно заметить на рис. 4, при pH 2 наибольшее значение величины адсорбции эозина Н (13.50 ± 1.50 мг/г) на диатомите достигается в отсутствие конкуренции с гидроксид-ионами и ацетат-анионами буферного раствора (pK_a уксусной кислоты $4.76 > pK_a$ эозина Н, см. уравнения (3), (4)) за счет электростатического взаимодействия аниона 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина с положительно заряженной кислотно-модифицированной поверхностью кремнезема диатомита.

Таблица 1. Зависимость адсорбции эозина Н от поверхностной плотности заряда диатомита

| рН раствора | Поверхностная плотность заряда диатомита, Кл/м ² | Адсорбция эозина Н на диатомите, мг/г | | | | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------|--------|-------|-----|
| | | \bar{x} | $\pm\Delta$ | s | лимиты | | N |
| | | | | | min | max | |
| 2.00 | 6.50×10^{-2} | 13.50 | 1.50 | 2.12 | 12.00 | 15.00 | 2 |
| 4.01 | 2.75×10^{-4} | 6.75 | 0.75 | 1.06 | 6.00 | 7.50 | 2 |
| 5.38 | 4.99×10^{-6} | 5.25 | 0.75 | 1.06 | 4.50 | 6.00 | 2 |
| 5.50 | -1.47×10^{-9} | 1.35 | 0.15 | 0.21 | 1.20 | 1.50 | 2 |
| 6.86 | -2.22×10^{-7} | 1.00 | 0.10 | 0.14 | 0.90 | 1.10 | 2 |
| 9.18 | -6.93×10^{-5} | 0.70 | 0.10 | 0.14 | 0.60 | 0.80 | 2 |

Это согласуется с данными авторов работ [40, 41], в которых было показано, что максимальная величина адсорбции для анионных красителей из водного раствора на диатомите может быть достигнута при рН 2. При более высоких значениях рН величина адсорбции эозина Н вероятно снижается вследствие высокой конкуренции с гидроксид-анионами и отрицательного заряда поверхности диатомита (поверхностная плотность заряда диатомита Инзенского месторождения, как можно заметить на рис. 2, при рН 13 составляет -0.110 Кл/м²).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что электростатические взаимодействия вносят существенный вклад в адсорбцию анионов органических соединений из водных растворов. Величина адсорбции эозина Н максимальна при небольших значениях рН, когда заряд поверхности диатомита положителен. Можно также предположить, что та часть адсорбции анионов органических соединений из водных растворов на диатомите, которая происходит за счет электростатических взаимодействий, протекает в две стадии: сначала происходит кислотное модифицирование поверхности диатомита за счет протонов, адсорбируемых из растворов с низким значением рН, затем к модифицированной поверхности притягиваются анионы органических соединений.

На основании данных об изменении поверхностной плотности заряда диатомита от начального рН раствора, приведенных на рис. 1, и данных об изменении величины адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите от рН раствора, приведенных на рис. 3, была рассмотрена зависимость величины адсорбции эозина Н на диатомите от поверхностной плотности заряда диатомита. Данные приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что с уменьшением поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция эозина Н на

поверхности диатомита снижается (коэффициент Пирсона $r = 0.866 \pm 0.003$, $p < 0.001$, $N = 18$).

Можно сделать вывод, что в результате кислотного модифицирования поверхности диатомита увеличивается ее положительный заряд, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений.

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение адсорбции хорошо растворимых органических соединений на диатомите, в частности, органических анионов показывает, что диатомит, который может быть отнесен к мезопористым сорбентам, может активно использоваться для очистки различных жидких сред от анионных органических соединений после кислотного модифицирования его поверхности, так как его поверхность несет положительный заряд при низких значениях рН. Эту закономерность подтверждают изменение адсорбции эозина Н от рН раствора: максимальное значение адсорбции эозина Н на диатомите (13.50 ± 1.50 мг/г) достигается при рН 2, а также снижение адсорбции эозина Н на диатомите при уменьшении поверхностной плотности заряда диатомита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / Отв. ред. Дистанов У.Г. Казань: Татарское кн. изд-во, 1976. 412 с.
2. Шустина В.П. // Нефтяное хозяйство. 1937. № 1. С. 67–69.

3. *Грязев И.Н., Карякин В.Я.* // Труды Саратовского автомобильно-дорожного института. 1957. № 15. С. 18–25.
4. *Ткаченко Т.В.* О возможности применения природных сорбентов Дальнего Востока в масложировой промышленности. В сб. Природные сорбенты: [Материалы Сессии] / АН СССР. Науч. совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов; [Отв. ред. проф. д-р хим. наук Быков В.Т.]. М.: Наука, 1967. С. 196–202.
5. *Дистанов У.Г.* Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / Под редакцией Петрова В.П. М.: Недра, 1976. 104 с.
6. *Романова О.А., Бузаева М.В., Климов Е.С.* // Успехи современного естествознания. 2009. № 3. С. 52–52.
7. Патент Молдовы № 3973. *Datsko T., Zelenitsov V., Dvornikova E.* Process for obtaining a sorbent on base of diatomite for purification from Fluorine ions. Заявка: MD 20080000282, заявл. 24.11.2008. Оpubл. 30.11.2009. 5 с.
8. *Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е.* // Электронная обработка материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 59–68.
9. *Стрыженко А.А.* Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел. Дис. ... канд. техн. наук. Краснодар: КубГТУ, 2015. 144 с.
10. *Пономарев В.В.* Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области. Дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. 146 с.
11. *Baláz P., Gemeriova E.* // Chemical Papers. 1980. V. 34. № 4. P. 473–479.
12. *Alyosef H.A., Ibrahim S., Welscher J. et al.* // International J. Mineral Processing. 2014. V. 132. P. 17–25.
13. *Максатова А.М., Везнецев А.И., Михайлюкова М.О. и др.* // Вестник современных исследований. 2017. № 7(1). С. 162–169.
14. *Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 487–487.
15. *Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Бельчинская Л.И. и др.* // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016. № 1. С. 34–41.
16. *Бельчинская Л.И., Бондаренко А.В., Козлов К.А.* // Экология и промышленность России. 2007. № 03. С. 10–11.
17. *Пугачева С.В.* Адсорбенты на основе диатомита и бентонита Ростовской области для регенерации нефтяных масел. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2002. 15 с.
18. Природные сорбенты СССР / Под ред. Дистанова У.Г. М.: Недра, 1990. 208 с.
19. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Кавказский институт минерального сырья им. А.А. Твалчрелидзе, 1983. 268 с.
20. *Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. et al.* // J. Environmental Management. 2003. V. 69. № 3. P. 229–238.
21. *Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. et al.* // Water environment research. 2004. V. 76. № 7. P. 2655–2663.
22. *Erdem E., Çölgeçen G., Donat R.* // J. Colloid and Interface Science. 2005. V. 282. № 2. P. 314–319.
23. *Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. et al.* // J. Colloid and Interface Science. 2005. V. 287. № 1. P. 6–13.
24. *Shawabkeh R.A., Tutunji M.F.* // Applied Clay Science. 2003. V. 24. № 1–2. P. 111–120.
25. *Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z. et al.* // Desalination. 2007. V. 217. №. 1–3. P. 212–224.
26. *Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A., Ahmad M.N. et al.* // J. hazardous materials. 2009. V. 165. № 1–3. P. 589–598.
27. *Zhang J., Ping Q., Niu M. et al.* // Applied Clay Science. 2013. V. 83. P. 12–16.
28. *Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б., Хоанг Ч.Т. и др.* // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 5. С. 125–134.
29. *Yu H., Fugetsu B.A.* // J. Hazardous Materials. 2010. V. 177. № 1–3. P. 138–145.
30. *Меркушина К.В., Родионов А.И., Каменчук И.Н. и др.* // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 13(93). С. 60–63.
31. *Balaska A., Meradi H., Hamouda A. et al.* Study of the modification of the diatomite surface by chemical activation for a practical application // Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10-Oran. 2010. P. 1–11.
32. ГОСТ 30036.2-93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. М.: Издательство стандартов, 1994. 7 с.
33. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
34. *Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г.* Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 1. С. 128–132.
35. *Duc M., Gaboriaud F., Thomas F.* Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and Measurement: 1. Literature review // J. Colloid and interface science. 2005. V. 289. № 1. P. 139–147.
36. *Júnior J.A.A., Baldo J.B.* // New J. Glass and Ceramics. 2014. V. 4. № 02. P. 29–37.
37. *Мчедлов-Петросян Н.О.* // Вісник Харківського національного університету. 2004. № 626. Хімія. Вип. 11 (34). С. 221–312.
38. *Chatterjee S., Chatterjee S., Chatterjee B.P. et al.* // J. colloid and interface science. 2005. V. 288. № 1. P. 30–35.
39. *Ugbe F.A., Ikudayisi V.A.* // Waste Manag. 2017. V. 2. P. 5–11.
40. *Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q. et al.* // Environmental Chemistry Letters. 2005. V. 3. № 1. P. 33–37.
41. *Badii K., Ardejani F.D., Saberi M.A. et al.* Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions // Indian J. Chemical Technology. 2010. V. 17. P. 7–16.