

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ ОКСИГИДРАТАМИ АІ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vzelen@yandex.ru,
tatianadatsko@phys.asm.md*

Введение

Высокая селективность оксигидроксидов алюминия по отношению к фтору хорошо известна [1–4]. Всегда желательно найти сорбент обладающий и наиболее высокой емкостью и кинетической скоростью. Многочисленные исследования посвящены решению этого вопроса [5–7]. Однако, для того, чтобы применять оксигидратные сорбенты для удаления фторид-ионов, должны быть хорошо изучены механизмы адсорбции. Равновесие и кинетика – два аспекта адсорбционного процесса. Важную информацию можно получить, изучая температурные зависимости константы адсорбционного равновесия и скорости процесса адсорбции [8–12]. В связи с этим нами было исследовано влияние температуры раствора на равновесие и кинетику адсорбции ионов фтора термообработанными продуктами электрохимической размерной обработки (ЭХРО) [13] алюминиевого сплава АМГ-6. Ранее нами была изучена пористая структура этих образцов [14], для них были сняты изотермы адсорбции, рассчитаны константы обмена, параметры уравнения Ленгмюра, высказано предположение о механизме адсорбции [15]. Целью данной работы явилось исследование влияния температуры раствора при проведении экспериментов по адсорбции на скорость поглощения фтора и емкость сорбентов по фтору, а также их зависимости от природы поверхности сорбентов (температуры термообработки шламов АМГ).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полученные в процессе ЭХРО алюминиевого сплава АМГ-6 осадки подвергали обработке согласно [14] (далее они обозначаются АМГ-100, АМГ-200, АМГ-400 и АМГ-600). Чтобы определить стадию, отвечающую за скорость процесса, было исследовано влияние скорости перемешивания раствора на скорость процесса адсорбции, построены кинетические кривые при трех температурах раствора 293, 303 и 313К (рис. 1), которые явились основой для вычисления констант скорости, коэффициентов диффузии и энергий активации адсорбции. Кривые имеют характерную форму для сильного взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Вначале величина адсорбции практически пропорциональна времени, так как поверхность адсорбента свободна от адсорбтива. После установления равновесия адсорбция перестает зависеть от времени и соответствующие участки кривых идут почти параллельно оси времени.

Кинетический анализ адсорбционного взаимодействия фторид-ионов с образцами, прошедшими термообработку при разных температурах показал, что процесс адсорбции можно описать уравнением реакции псевдо-первого порядка, поскольку один из реагентов представляет собой твердую фазу.

Уравнение скорости адсорбции 1-го порядка обычно имеет вид [16]:

$$da/dt = k(a_e - a_t) \quad (1)$$

где a_e – количество адсорбированного вещества, отвечающее адсорбционному равновесию при данных условиях, a_t – количество вещества, адсорбированного к времени t , k – константа уравнения.

Физический смысл константы k этого уравнения вполне понятен: чем ближе система к равновесию (то есть чем больше насыщение поверхности, характеризуемое множителем $(a_e - a_t)$), тем медленнее идет адсорбция. Константа k зависит от размера адсорбирующей поверхности и от коэффициента диффузии адсорбата.

Интересно влияние температуры раствора на скорость адсорбции: с повышением температуры раствора скорость адсорбции возрастает, так как нагревание всегда способствует ускорению установления равновесия в системе. Значения констант скорости адсорбции фторид-ионов термообработанными образцами шлама, полученные при разных температурах раствора (20, 30 и 40^oC), были использованы для расчета энергии активации адсорбции E_a (кДж/моль) по известному уравнению Аррениуса:

$$k = B \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2)$$

Исследования зависимости адсорбции фтора образцами от скорости перемешивания показали, что на нее практически не влияет скорость перемешивания. Это служит указанием на то, что внешне-диффузионный фактор не играет существенной роли в изучаемом процессе и, по-видимому, процесс определяется внутренней диффузией ионов в гранулах сорбента.

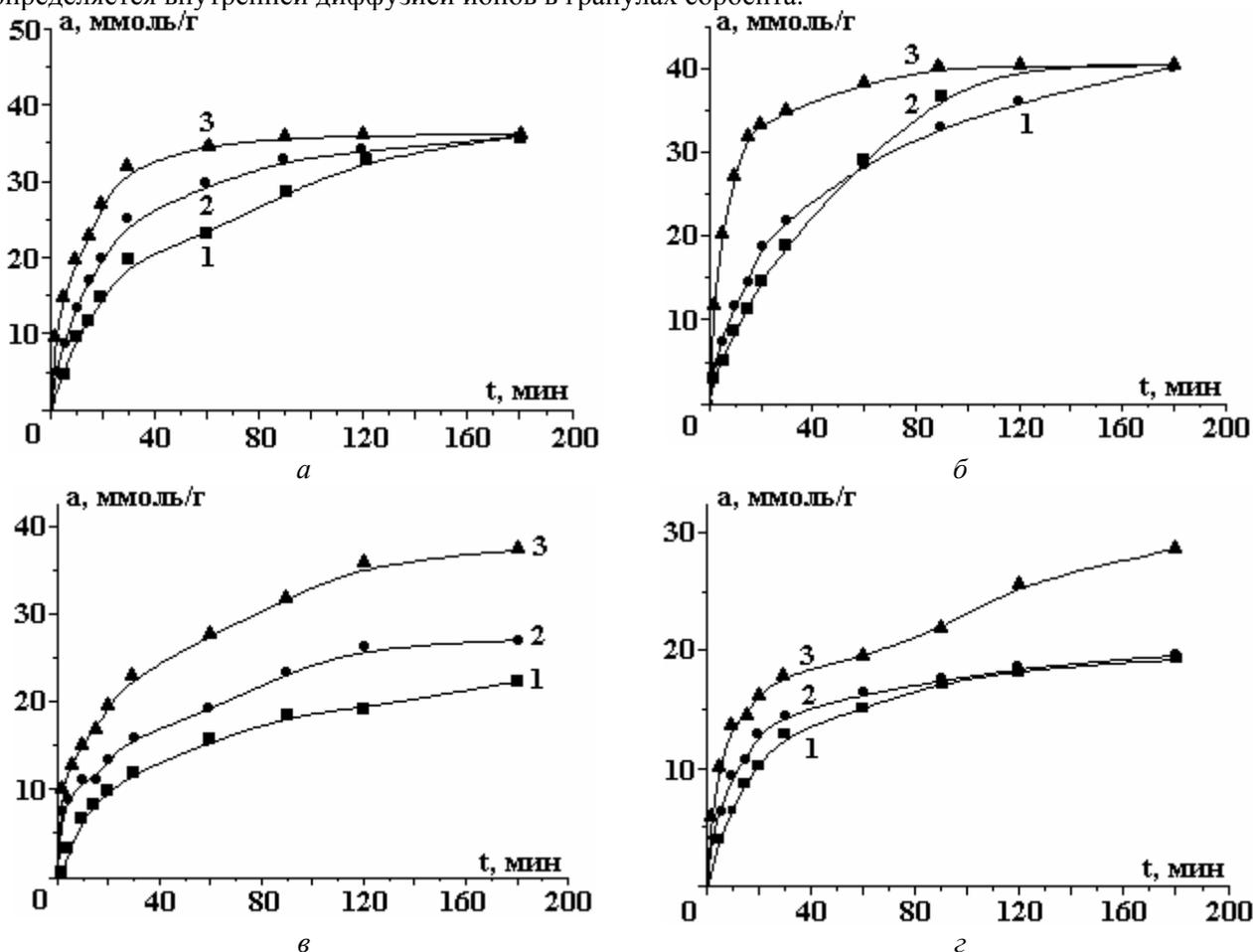


Рис. 1 Кинетика адсорбции фторид-ионов образцами АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(г) при температурах раствора, ^oC: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40

Значения эффективных коэффициентов диффузии были рассчитаны по модифицированному уравнению Фика [17]:

$$\ln[1 - F(t)^2] = -\frac{\pi^2 D^2}{r^2} t, \quad (3)$$

где $F(t)$ – степень достижения равновесия для времени t ; D – коэффициент диффузии (см²/сек); r – радиус частиц (см) в предположении их сферической формы.

Значения $F(t)$ получали из графической зависимости степени достижения равновесия F , % от \sqrt{t} (рис. 2). Прямолинейный характер зависимости свидетельствует о том, что процесс сорбции контролируется в основном внутренней диффузией.

Коэффициенты диффузии определяли из наклона кривых, построенных по уравнению (3) (рис. 3). Из зависимости коэффициентов диффузии от $1/T$ рассчитывали кажущееся значение энергии

активации адсорбции в порах (энергии активации диффузии) E_a^D (кДж/моль). Значения вычисленных констант скорости, коэффициентов диффузии, энергий активации адсорбции и диффузии, а также адсорбционной емкости изученных образцов представлены в табл. 1.

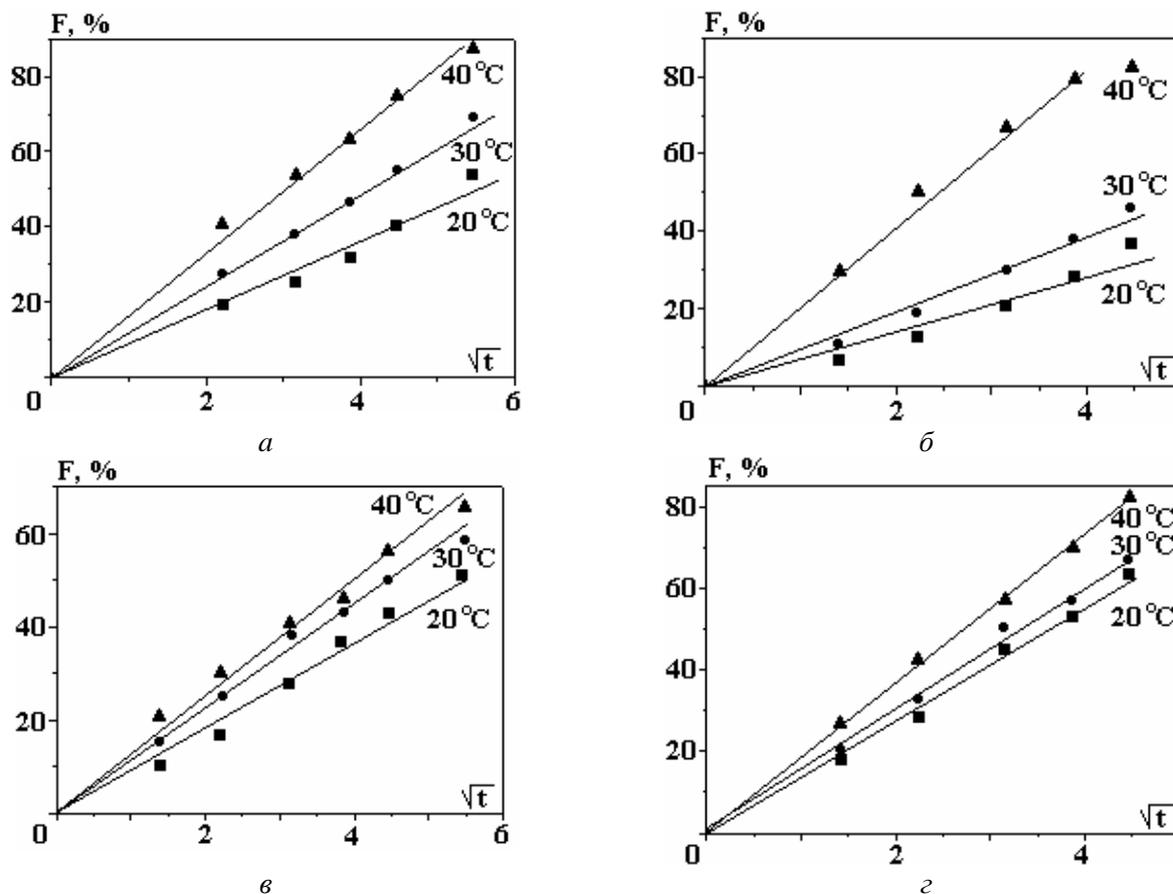


Рис. 2. Зависимость F от \sqrt{t} для разных температур раствора образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(з)

Таблица 1. Константы скорости k , коэффициенты диффузии D , энергия активации E_a процесса адсорбции, энергия активации диффузии E_a^D , адсорбционная емкость a_m термообработанных продуктов ЭХРО сплава АМГ-6 по отношению к фторид-ионам

Образец	Температура раствора, К	$k \cdot 10^4$, л/(моль·сек)	$D \cdot 10^8$, см ² /сек	E_a , кДж/моль	E_a^D , кДж/моль	a_m , мм/г
АМГ-100	293	3,00	0,282	41,42	26,8	35,96
	303	4,67	0,405			-
	313	9,33	0,570			36,4
АМГ-200	293	2,73	0,096	61,9	44,1	36,0
	303	3,45	0,139			-
	313	3,47	0,302			40,0
АМГ-400	293	3,00	0,123	32,3	20,4	26,8
	303	4,67	0,152			-
	313	6,17	0,166			34,8
АМГ-600	293	4,00	0,153	19,2	11,2	19,2
	303	4,52	0,177			-
	313	5,06	0,206			28,9

Как замечено, для всех образцов константы скорости k с увеличением температуры раствора растут, что закономерно для химических реакций. Значения коэффициентов диффузии имеют тот же порядок, что и для сорбции ионов металлов на поверхности оксида алюминия [18]. Коэффициенты диффузии и адсорбционная емкость образцов растут с повышением температуры раствора во всех

случаях. Это можно приписать тому, что при повышении температуры увеличиваются кинетическая энергия движения ионов фтора и их быстрее доставка к центрам адсорбции – гидратированным ионам алюминия на поверхности. Химическое взаимодействие между фторид-ионами и центрами поверхности с повышением температуры раствора может возрастать, так как могут вносить свой вклад электростатические взаимодействия.

Увеличение температуры раствора приводит к изменению электрических свойств поверхности сорбента: за счет сдвига ТНЗ уменьшаются электростатическое отталкивание фторид-ионов и потенциал-определяющих гидроксил-ионов, а также с ростом температуры происходит сжатие диффузной части ДЭС [19]. Значения коэффициентов диффузии внутри частиц особенно заметно возрастают, когда температура раствора становится выше 30⁰С, указывая на то, что сопротивление диффузии фтора внутрь гранул сорбента при повышении температуры ослабевает. Наибольшие значения коэффициентов диффузии характерны для образца АМГ-100 (0,28–0,57·10⁻⁸см²/сек). Это может быть связано с тем, что у указанного образца наибольший эффективный диаметр пор, рассчитанный из адсорбционных данных (70Å) [14]. Коэффициенты диффузии остальных образцов изменяются соответственно их величинам эффективных диаметров пор. Значения коэффициентов диффузии образца АМГ-200 при температуре 20⁰С ниже, чем у остальных образцов (так как $d_{эф}=52\text{Å}$), и только при температуре раствора выше 30⁰С с увеличением подвижности ионов фтора коэффициент диффузии увеличивается. По-видимому, диаметр пор перестает быть определяющим фактором в этих условиях.

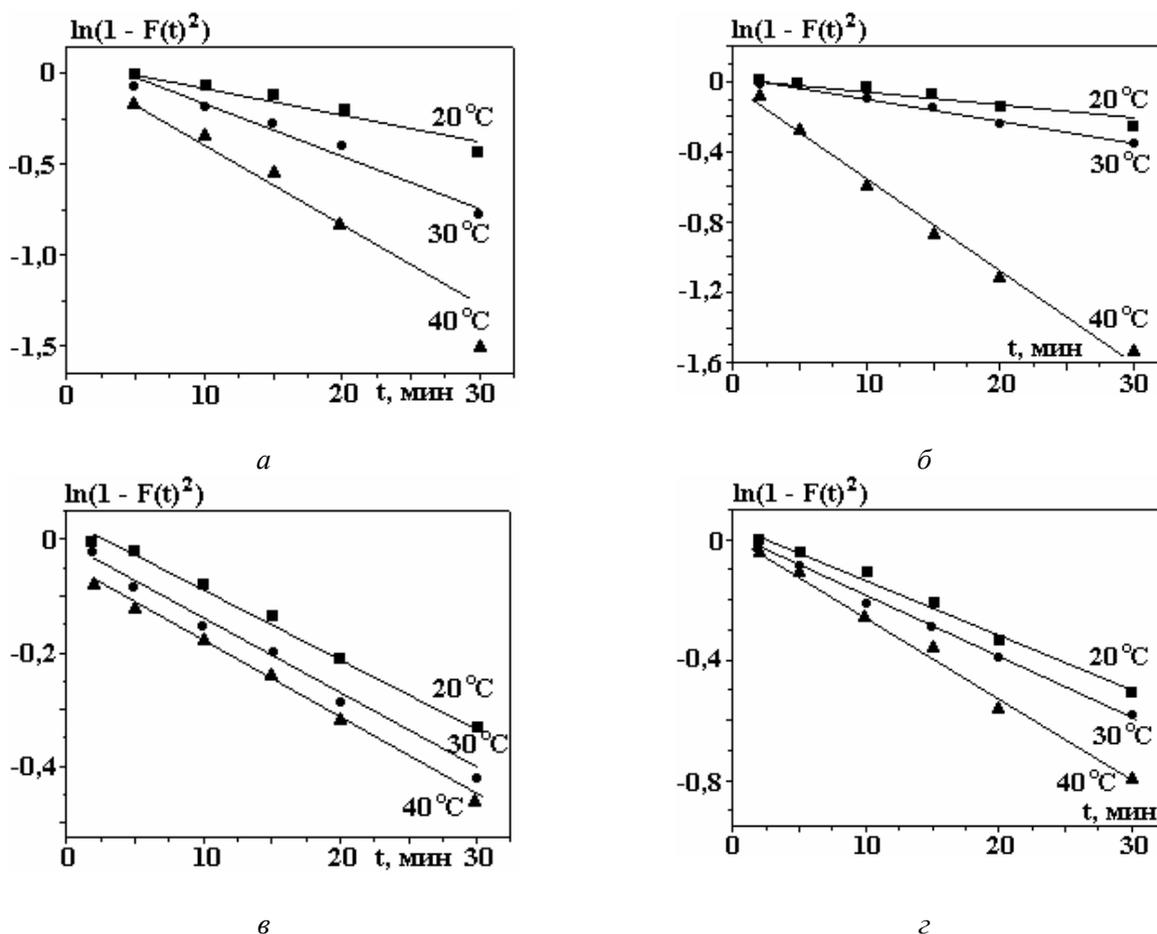


Рис.3. Зависимость $\ln(1 - F(t)^2)$ от времени для разных температур раствора образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600(г)

Адсорбционная емкость термообработанных образцов по отношению к фтору с повышением температуры раствора от 20 до 40⁰С возрастает (табл. 1), что указывает на то, что процесс адсорбции фтора образцами оксигидратов алюминия – эндотермический по природе. Значения E_a^D уменьшаются в ряду АМГ-100>АМГ-400>АМГ-600. Энергия активации диффузии образца АМГ-200 является наибольшей. Это значит, что ионам фтора нужно больше энергии для того, чтобы продиффундировать

внутри образца АМГ-200, чем внутри образцов АМГ-100, АМГ-400 и АМГ-600. Это поведение хорошо согласуется с поведением, предполагаемым из величин коэффициентов диффузии внутри частиц.

Однако величины энергии активации адсорбции E_a , изменяющиеся симбатно величинам предельной адсорбционной емкости образцов и характеризующие природу процесса адсорбции, не для всех образцов отражают химическую природу адсорбции. Так, для образца АМГ-600 энергия активации равна 19,2 кДж/моль, что более характерно для физической адсорбции.

Изотермы адсорбции фторид-ионов снимали из растворов с концентрацией F^- - иона от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л при температурах раствора 293, 303 и 313К [15].

Равновесные состояния при адсорбции компонентов из раствора выражаются уравнением адсорбции, устанавливающим взаимосвязь между величиной адсорбции a , концентрацией C и температурой T . Одной из основ термодинамической функции равновесного состояния системы является дифференциальная свободная мольная энергия адсорбции ΔF [20, 21]:

$$\Delta F = -RT \ln K, \quad (4)$$

где K – кажущаяся константа адсорбционного равновесия.

Мы будем пользоваться величиной $-\Delta F$, поскольку в наших опытах температура, объем и масса системы, в которой достигалось адсорбционное равновесие, постоянны.

Таблица 2. Зависимость теплоты адсорбции фторид-ионов образцами адсорбентов от степени заполнения поверхности θ

Образец	a , ммоль/г	C_p , ммоль/л	θ	C_p , ммоль/л	θ	\bar{Q} кДж/моль
АМГ-100	293К			313К		
	28	17	0,77	2	0,77	81,33
	30	36	0,82	4	0,82	82,16
	32	58	0,88	9	0,88	70,79
	34	82	0,93	18	0,93	57,66
$a_m=36,4$ ммоль/г			$a_m=36,4$ ммоль/г			
АМГ-200	293К			313К		
	26	42	0,72	2	0,64	115,80
	28	51	0,78	3	0,69	107,88
	30	66	0,83	5	0,74	98,00
	32	85	0,89	7	0,78	94,91
$a_m=36,0$ ммоль/г			$a_m=40,8$ ммоль/г			
АМГ-400	303К			313К		
	16	14	0,66	1	0,46	207,39
	18	20	0,67	2	0,52	180,92
	20	30	0,75	4	0,57	158,34
	22	42	0,82	8	0,63	130,29
	24	58	0,90	13	0,69	117,49
$a_m=26,8$ ммоль/г			$a_m=34,8$ ммоль/г			
АМГ-600	293К			303К		
	12	20	0,62	5	0,65	101,61
	14	50	0,73	13	0,76	99,10
	16	84	0,83	30	0,87	75,77
$a_m=19,2$ ммоль/г			$a_m=18,4$ ммоль/г			

Адсорбцию проводили из бинарного раствора (вода-NaF), и поскольку концентрация воды была более чем на два порядка больше основного адсорбирующегося компонента NaF, то, проводя аналогию с адсорбцией из газовой фазы [20], можно записать выражение для стандартного уменьшения свободной мольной энергии адсорбции $-\Delta F$ в виде:

$$-\Delta F = RT \ln C_s / C_e, \quad (5)$$

где C_s – концентрация насыщенного раствора NaF (ммоль/л), C_e – равновесная концентрация фторида натрия (ммоль/л) при температуре T .

Из экспериментальных изотерм адсорбции фторида натрия в координатах адсорбция (или степень заполнения адсорбционного слоя θ , $\theta = a/a_m$) – равновесная концентрация NaF при двух температурах раствора – T_1 и T_2 для всех исследованных образцов были рассчитаны значения уменьшения мольной энергии адсорбции фторида по уравнению (5) при равновесных концентрациях C_1 и C_2 , отвечающих определенному значению θ . Из графической зависимости $-\Delta F$ от θ при $\theta \rightarrow 0$ находили стандартные величины мольной энергии адсорбции NaF ($-\Delta F^0$).

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции \bar{Q} при разных степенях заполнения θ были вычислены по уравнению [21]:

$$\bar{Q} = -RT^2(d \ln C_e / dT)_\theta. \quad (6)$$

В табл. 2 и на рис. 4 представлены величины изостерической теплоты адсорбции фтора образцами адсорбентов в зависимости от степени заполнения поверхности адсорбентом.

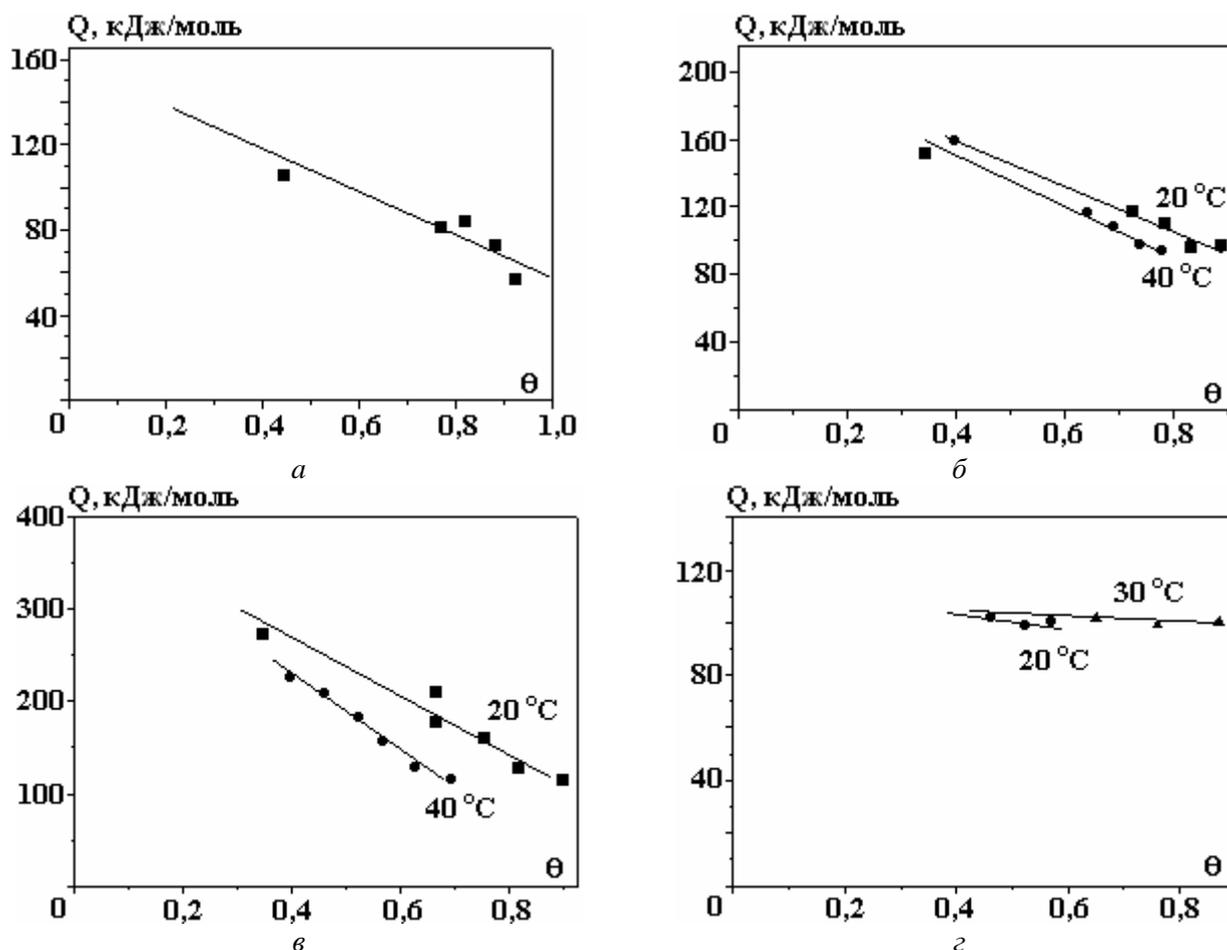


Рис. 4. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции фтора из водных растворов от степени заполнения поверхности образцов АМГ-100 (а), АМГ-200 (б), АМГ-400 (в), АМГ-600 (г)

Данные табл. 2 и рис. 4 позволяют проанализировать зависимость дифференциальной изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности: ее абсолютное значение для всех образцов постепенно уменьшается с ростом θ . Это уменьшение связано как с увеличением растворимости фторида натрия с ростом температуры, так и вследствие уменьшения химического потенциала раствора. Его также можно отнести за счет неоднородности поверхности сорбентов – вначале фтор адсорбируется на самых активных центрах, соответственные теплоты адсорбции больше по величине, затем, по мере заполнения адсорбционного слоя, вступают во взаимодействие все менее активные центры поверхности, что отражается в уменьшении теплот адсорбции.

Из графической зависимости \bar{Q} от θ экстраполяцией к $\theta \rightarrow 0$ находили стандартные изостерические теплоты адсорбции \bar{Q}^0 фтора для всех исследованных образцов.

Уменьшение стандартной мольной энтропии адсорбции ΔS^0 связано с величинами ΔF^0 и стандартной энтальпией адсорбции ($\Delta H^0 = -\Delta \bar{Q}^0$) фундаментальным соотношением [22]:

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (7)$$

из которого находили значения ΔS^0 .

Рассчитанные значения $-\Delta F^0$, кажущиеся константы адсорбционного равновесия (lg K), стандартные изостерические теплоты и энтропии адсорбции представлены в табл. 3.

Таблица 3. Величины стандартных уменьшений свободной энергии адсорбции $-\Delta F^0$, изостерических теплот адсорбции \bar{Q}^0 и стандартных уменьшений энтропии ΔS^0 при адсорбции фторид-ионов термобработанными образцами

Образец	Температура раствора, К	lg K	$-\Delta F^0$, кДж/моль	\bar{Q}^0 , кДж/моль	ΔS^0 , кДж/моль
АМГ-100	293	3,69	20,70	156,40	-0,463
	303	3,50	20,30	-	-
	313	3,51	21,04	156,40	-0,432
АМГ-200	293	3,92	22,02	203,20	-0,620
	303	4,24	24,60	202,80	-0,588
	313	5,42	32,50	201,96	-0,541
АМГ-400	293	3,54	19,80	-	-
	303	3,74	21,70	364,60	-1,13
	313	4,15	24,90	336,20	-0,994
АМГ-600	293	3,75	21,06	174,40	-0,523
	303	3,87	22,50	186,50	-0,541
	313	4,25	22,50	177,70	-0,486

Отсюда видно, что величины логарифмов констант адсорбционного равновесия для исследованных образцов в интервале изученных температур находятся в пределах 3,5–5,4. Повышение температуры раствора приводит к росту константы адсорбции и, следовательно, к росту свободной энергии адсорбции фторида натрия. Необходимо отметить, что $-\Delta F^0$ образца АМГ-200 для всех температур раствора больше, чем у всех остальных образцов. Это является отражением изменения пористой структуры этого образца в результате термической обработки, которая, как было отмечено [14], приводит к аморфизации его структуры и, как следствие, – к развитию максимальной удельной поверхности. Значения \bar{Q}^0 мало зависят от температуры раствора, но сильно различаются для всех исследованных образцов, изменяясь от 156,5 до 364 кДж/моль.

Значения ΔS^0 для адсорбции фторид-ионов из водных растворов на исследованных образцах (табл.3) свидетельствуют, что они мало изменяются с повышением температуры раствора для одного и того же образца, но отличаются в 1,5–2 раза для разных образцов. Тем не менее по абсолютной величине стандартное изменение энтропии адсорбции не столь значительно (0,43–1,13 кДж/(моль·К)). Значения ΔS при этом отрицательны, то есть подвижность адсорбированного фтора меньше таковой в объеме раствора при равновесии. Таким образом, поглощение фторид-ионов образцами сорбентов определяется убыванием энтропии системы. По мере заполнения адсорбционного слоя дифференциальные энтропии несколько возрастают, оставаясь все время в области отрицательных значений, что свидетельствует об увеличении подвижности фторид-ионов в адсорбционном слое при приближении к монослойному покрытию. Из полученных данных следует, что избирательность образцов к ионам фтора увеличивается с повышением температуры, то есть процесс обмена фтора, присутствующего в растворе в виде гидратированных фторид-ионов, на гидроксил-ионы – эндотермический. Увеличение адсорбции фтора с повышением температуры может быть связано прежде всего с увеличением растворимости фторида натрия, а также с изменением заряда поверхности [19] и, возможно, за счет вхождения фтора во внутреннюю координационную сферу алюминия (фторид-ионы способны конкури-

ровать с ОН⁻-группами оксигидроксидов Al за внутреннюю координационную сферу ионов алюминия) [23].

Выводы

Исследовано влияние температуры раствора на скорость и равновесие процесса адсорбции фтора на термообработанных образцах шламов, полученных при ЭХРО сплава – АМГ-6. Процесс адсорбции подчиняется уравнению кинетики реакции псевдопервого порядка. Изменение температуры раствора при проведении адсорбции приводит к двум важным последствиям: 1 – увеличивается скорость диффузии ионов фтора внутрь частиц сорбента, 2 – повышение температуры приводит к увеличению адсорбционной емкости сорбентов по отношению к фторид-ионам. Термодинамические параметры процесса адсорбции позволяют предсказать, как адсорбция может изменяться с изменением температуры. Изучение влияния температуры раствора на равновесие и кинетику процесса поглощения анионов фтора позволило определить значения кажущихся термодинамических параметров процесса адсорбции (ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0).

Полученные результаты подтверждают высказанное предположение о возможных механизмах сорбции ионов фтора. Так, кажущееся изменение энтальпии при адсорбции фторид-ионов изученными образцами составляет 109–350 кДж/моль, что свидетельствует о протекании в процессе сорбции химической реакции.

Полученные значения E_a (20–62 кДж/моль) соответствуют значениям энергии активации, характерным для процессов, контролируемых внутренней диффузией.

Преобладающий механизм удаления фтора, по-видимому, заключается в реакции обмена хемосорбированных лигандов, включающей образование внутрисферного комплекса фтора с алюминием. Низкие значения E_a для образцов АМГ-400 и АМГ-600 указывают, что адсорбция этими образцами может быть физической. Это значит, что лимитирующая стадия адсорбции фтора этими образцами включает в себя преимущественно физический процесс. Эти данные вместе с прямолинейными зависимостями степени достижения равновесия $F(\%)$ от \sqrt{t} показали, что кинетика сорбции фторид-ионов на исследуемых образцах определяется диффузией внутри частиц, а значения коэффициентов диффузии находятся в пределах 0,10–0,57 см²/сек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко В.А., Апельцын И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
2. Yeun C. Wu, Anan Nitya. Water Defluoridation with Activated Alumina, Journal of the Environmental Engineering Division, 1979, 105, No. 2, pp. 357–367.
3. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Высшая школа, 1986.
4. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. и др. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. Кишинев, 1985. 180 с.
5. Maurice S. Onyango and Hitoki Matsuda. Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique, Advances in Fluorine Science, Volume 2, 2006, 1–48.
6. Meenakshi, and R.C. Maheshwari. Fluoride in drinking water and its removal Journal of Hazardous Materials, 2006, 137, 1, 456–463.
7. Krishna Biswas, Sanat Kumar Saha, and Uday Chand Ghosh. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)-Aluminum(III) Mixed Oxide, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46 (16), 5346–5356.
8. Hiemstra T.; Van Riemsdijk W.H. Fluoride. Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225, 1, pp. 94–104.
9. Akbar Eskandarpour Maurice S. Onyango, Aoyi Ochieng and Shigeo Asai. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 2, 571–579.
10. Subhashini Ghorai and K.K. Pant. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina, Separation and Purification Technology, 2005, 42, 3, 265–27.
11. Fan X., Parker D. J. and Smith M.D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, Water Research, 2003, 37, 20, 4929–4937.

12. *Sushree Swarupa Tripathy, Jean-Luc Bersillon and Krishna Gopal.* Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, *Separation and Purification Technology* 2006, 50, 3, 310–317.
13. *Давыдов А., Козак Е.* Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М.: Наука, 1990.
14. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.* Пористая структура продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, подвергнутого термообработке // *Электронная обработка материалов.* 1999. № 4. С. 59–65.
15. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Дворникова Е.Е.* Адсорбции фтора термообработанными оксигидратами алюминия // *Электронная обработка материалов.* 2008. № 1. С. 75–81.
16. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Химическая кинетика. М.: Высшая школа, 1969. 431 с.
17. *Hajjaji M., Kacim S., Alami A., El Bouadili A., El Mountassir M.* *Appl. Clay Sci* 2001, 20, 1–8.
18. *Papelis C, Roberts P.V., and Leckie J.O.* Modelling the rate of Cadmium and Selenite Adsorption on Micro- and Mesoporous Transition Aluminas. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 1099–1108.
19. *Bleza M.A., Figliolia N.M., Maroto A.J.G. and Regazzoni A.E.* The influence of Temperature on the Interface Magnetite-Aqueous Electrolyte Solution *J. of Colloid and Int. Sci.*, 1984, 101, 2, 410–418.
20. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М., 1972, 126 с.
21. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977.
22. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. 623 с.
23. *Catherine V. A. Duke and Jack M. Miller, James H. Clark and Adrian P. Kybett.* ^{19}F mas NMR and FTIR analysis of the adsorption of alkali metal fluorides onto alumina. *Journal of Molecular Catalysis* 1990, 62, 2, 233–242.

Поступила 20.12.07

После переработки 26.03.08

Summary

The effect of temperature on fluoride adsorption behavior of adsorption by thermo treated samples of aluminum alloy AMG-6 electrochemical machining products has been studied. Kinetic curves and adsorption isotherms at solution temperatures 20, 30, and 40°C have been received and the adsorption velocity constants, diffusion coefficients and the values of activation energy have been determined. The E_a value obtained corresponds to values of activation energy characteristic for ion exchange processes controlled by internal diffusion. Thermodynamic functions of the adsorption process – ΔF^0 , ΔH^0 , and ΔS^0 have been calculated. Differential free molar energy changes, isosteric heat and entropy of fluorine adsorption have been analyzed versus the filling degree of samples surface with fluorine-ions. The absence of process rate dependence on mixing velocities as well as the character of dependences of F (equilibrium degree reaching, %) on \sqrt{t} demonstrate that the process under consideration is controlled by internal diffusion step. The mechanism of fluorine ions fixation on the modified surface of aluminum oxyhydrates has been discussed.
