

Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор

В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко

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

Проведено сравнительное исследование применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона для описания экспериментальных изотерм адсорбции фтора на двух образцах оксигидроксида алюминия, представляющих собой гидроксид (А100) и оксид алюминия (А600). Определены константы и параметры всех указанных уравнений. Путем сопоставления коэффициентов регрессии R^2 показано, что модель Фрейндлиха лучше других описывает экспериментальные данные по адсорбции фтора изученными образцами. Это указывает на то, что адсорбция фтора происходит на гетерогенной поверхности и что большинство активных центров обладают разными величинами энергии. Модель изотермы Дубинина-Радушкевича использовалась для определения констант уравнения, которые применялись в дальнейшем для вычисления свободной энергии адсорбции фтора на исследованных образцах. Величины энергии были равны 14,6 и 7,7 кДж/моль для образцов А100 и А600 соответственно. На основании этого сделан вывод, что процесс сорбции фтора протекает по ионообменному механизму, а закрепление фторид-ионов на поверхности сорбента имеет химическую природу.

УДК 541.183.5

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для удаления фтора все большее значение приобретают адсорбционные методы с применением активированного оксида алюминия [1–8].

Прежде чем разрабатывать устройства (оборудование, аппаратура) для адсорбционных процессов, необходимо провести предварительные тесты, для того чтобы задать параметры для их проектирования. Обычно равновесные данные по адсорбции объединяют в реакционно-транспортные модели. Основными параметрами равновесного процесса принято считать максимальную адсорбционную емкость сорбента, которая служит основой для определения его оптимальной массы сорбента, и константу равновесия. Величина константы адсорбционного равновесия характеризует распределение поглощаемого компонента между адсорбентом и водой. Чем больше значение этой величины, тем лучше адсорбент извлекает вещество из водного раствора. Указанные параметры могут быть получены из результатов моделирования процесса.

Равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент – адсорбат. Известные модели адсорбции – Ленгмюра и Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона – описывают это взаимодействие по-разному [9–12]. Поэтому цель работы – выяснение применимости этих моделей для интерпретации экспериментальных данных по адсорбции фторид-ионов оксигидроксидами алюминия и выбор модели, наиболее адекватно описывающей процесс адсорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для поглощения фтора из водных растворов были использованы 2 образца оксигидроксида алюминия, полученных из влажных отходов ЭХРО алюминиевого сплава, отмытых от посторонних ионов, высушенных вначале на воздухе, а затем при температуре 110⁰С (образец А100) и 600⁰С (образец А600). Первый образец представлял собой практически тригидрат алюминия с содержанием 2,85 моля воды на 1 моль Al₂O₃; образец А600 соответствовал кристаллическому оксиду алюминия γ -Al₂O₃ с составом 0,09 моля H₂O/моль Al₂O₃. Зависимость сорбции фторид-ионов от исходной концентрации, то есть получение изотермы адсорбции, изучали по следующей методике: в коническую колбу емкостью 100 мл помещали 50 мл исходного раствора определенной концентрации, вносили 0,2 г сорбента фракции -0,25 мм, смесь перемешивали при 380 об/мин в течение двух часов и в фильтрате определяли содержание фтора. Адсорбцию фтора из растворов с исходной концентрацией 0,05–0,25 моля F/л проводили в ацетатном буфере при оптимальном рН = 5,9 [13]. Были проведены также эксперименты по десорбции фтора с образцов адсорбентов диспергированием образцов в рас-

воре ацетатного буфера и перемешиванием до достижения равновесия. Далее образцы отделяли от раствора, в котором определяли содержание фтора.

Количество поглощенного фтора вычисляли по формуле

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \text{ ммоль/л}, \quad (1)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации фтора в растворе, ммоль/г; V – объем исходного раствора, л; m – масса навески сорбента, г. Результаты приведены на рис. 1.

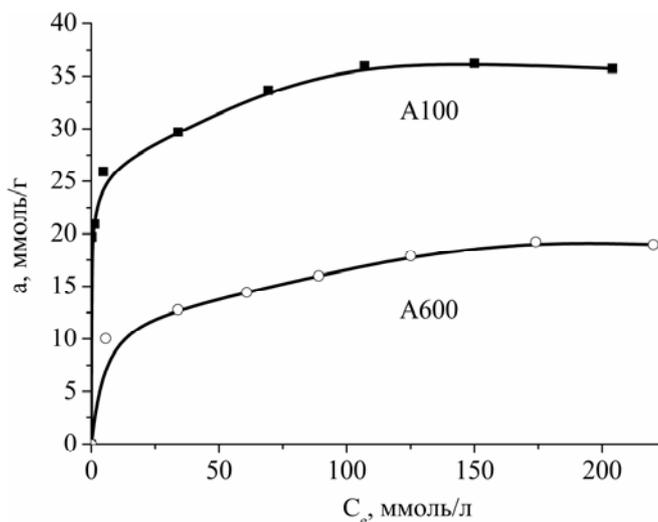


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции фторид-ионов на оксигидроксидах алюминия.

Из рисунка видно, что при малых (2–5 ммоль/л) концентрациях фтора (начальные участки изотерм) наблюдается резкий подъем кривых и величина адсорбции практически прямо пропорциональна концентрации фтора. Это свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента. С ростом концентрации фтора в растворе растет и степень его извлечения. С дальнейшим увеличением концентрации фтора в растворе кривые практически выходят на насыщение. Сравнение изотерм сорбции для образцов A100 и A600 показывает, что изотерма первого образца расположена выше, чем второго, что указывает на большее сродство к фторид-ионам гидроксида, чем оксида алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом формы равновесных кривых были промоделированы экспериментальные результаты с использованием простых адсорбционных изотерм, таких как классические уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [9, 10]. Кроме этих уравнений мы для интерпретации опытных данных по адсорбции применили также уравнение БЭТ [11] и уравнение Редлиха-Петерсона [12].

Модель Ленгмюра

Уравнение изотермы Ленгмюра может быть записано следующим образом [9]:

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

Здесь и далее a и a_m – количество адсорбированного фтора на 1 г сорбента при равновесии и адсорбционная емкость сорбента при насыщении.

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией.

Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид

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

где K_L и a_m – константы уравнения Ленгмюра.

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения (3): C_e/a от C_e (рис. 2).

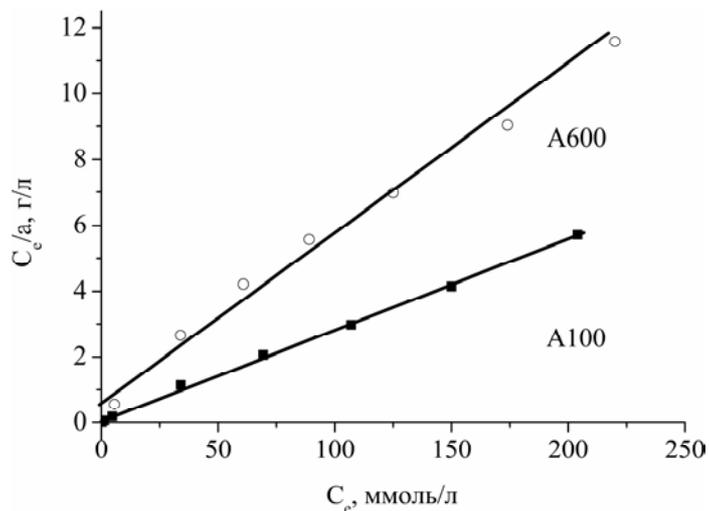


Рис. 2. Изотерма адсорбции фтора на оксигидроксидах алюминия в координатах линейного уравнения Ленгмюра.

Модель Фрейндлиха

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха [10]

$$a = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией. Здесь K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к адсорбционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по адсорбции фтора на образцах A100 и A600 в координатах линейного уравнения Фрейндлиха $\ln a$ от $\ln C_e$:

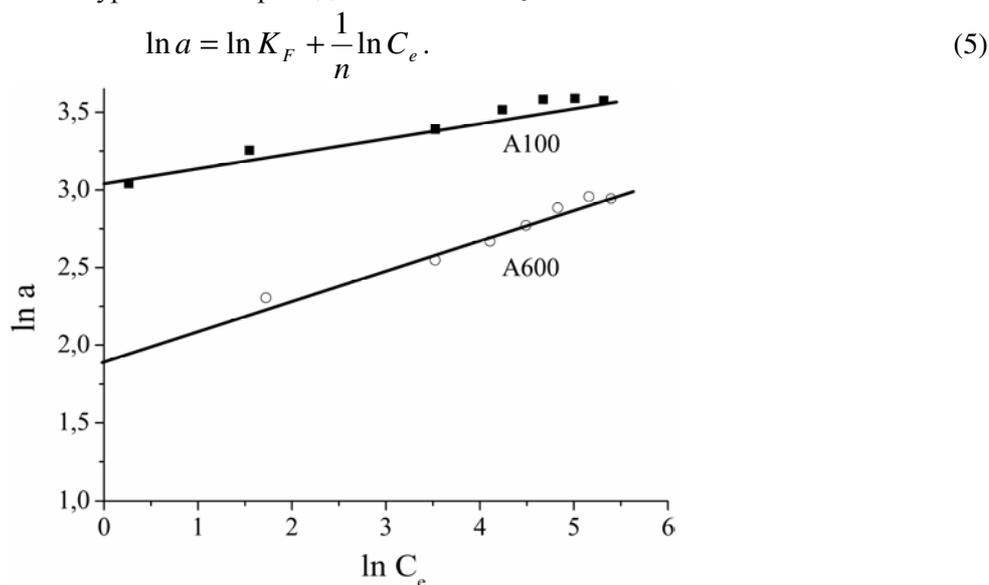


Рис. 3. Экспериментальные данные по адсорбции фтора на образцах A100 и A600 в координатах линейного уравнения Фрейндлиха.

Видно, что экспериментальные точки адсорбции фтора оксигидратами алюминия хорошо укладываются на прямые линии, это свидетельствует о том, что данная модель может быть использова-

на для описания процесса адсорбции фтора на исследованных образцах и, следовательно, для нахождения параметров уравнения Фрейндлиха.

Константы равновесия были рассчитаны из наклона и пересечения прямых с осью ОУ на графике в координатах уравнения (5). Найденные графическим способом параметры K_F и $1/n$ уравнения (4) позволяют найти уравнение адсорбции, на основании которого можно вычислить количество адсорбированного фтора из раствора после адсорбции в равновесных условиях. Для адсорбции фтора образцом А100 это уравнение выглядит следующим образом:

$$a_{calc} = 20,9 \cdot C_e^{0,116} . \quad (6)$$

Модель БЭТ

В основе модели Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) лежит представление полимолекулярной теории адсорбции. Применительно к адсорбции из растворов уравнение БЭТ записывается следующим образом [11]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_{БЭТ} \cdot C_e \cdot C_s}{(C_s - C_e) \cdot [C_s + (K_{БЭТ} - 1) \cdot C_e]} , \quad (7)$$

где $K_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ, C_s – предельная концентрация фтора в растворе (растворимость NaF при данной температуре). Модель БЭТ предусматривает полислоное заполнение поверхности адсорбатом, причем активные центры обладают одинаковыми значениями энергии. Полислои могут образовываться на разных участках поверхности, как до заполнения монослоя, так и после него. Константа равновесия $K_{БЭТ}$ характеризует энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Ее знак (положительный или отрицательный) указывает на применимость или неприменимость данной модели для описания адсорбции в этой системе. Параметры уравнения БЭТ (a_m и $K_{БЭТ}$) находят графически, используя линейное выражение уравнения

$$\frac{C_e}{a \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \cdot C_e}{a_m \cdot K_{БЭТ} \cdot C_s} \quad (8)$$

нанесением на ось ординат величины $\frac{C_e}{a \cdot (C_s - C_e)}$, а на ось абсцисс – $\frac{C_e}{C_s}$ (рис. 4). Тогда величина a_m

равна $1/(\text{tg}\alpha + A)$, где $\text{tg}\alpha$ – угловой коэффициент прямой, равный $\frac{K_{БЭТ} - 1}{a_m \cdot K_{БЭТ}} = \text{tg}\alpha$ (при этом A – отрезок, отсекаемый на оси ординат, $A = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭТ}}$).

Рассчитанные таким образом параметры уравнения БЭТ представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, и для образца А100, и для образца А600 величина $K_{БЭТ}$ константы уравнения БЭТ имеет положительный знак, что дает основание использовать эту модель для интерпретации равновесных данных по адсорбции фтора изученными образцами.

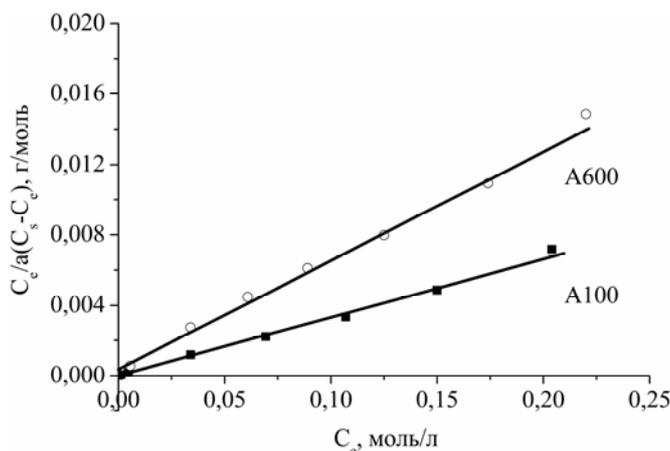


Рис. 4. Данные по адсорбции фтора на образцах оксигидроксидов алюминия в координатах линейного уравнения БЭТ.

Модель Редлиха-Петерсона

Модель Редлиха-Петерсона [12] совмещает модели Фрейндлиха и Ленгмюра и предусматривает, кроме гетерогенности поверхности сорбента, также наличие определенного числа адсорбционных центров с одним и тем же адсорбционным потенциалом и описывается уравнением

$$a = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + \alpha \cdot C_e^\beta}, \quad (9)$$

где K_R – константа равновесия, α и β – параметры уравнения Редлиха-Петерсона.

Надо отметить, что в отличие от уравнений (2), (4), (7), которые содержат два параметра, уравнение (9) – Редлиха-Петерсона – содержит три константы, и поэтому воспользоваться его линейной формой для определения констант невозможно. В этом случае мы использовали процедуру минимизации [14]. На основании экспериментальных данных величин адсорбции a и соответствующих им равновесных концентраций фтора C_e эмпирически подбирались такие значения параметров K_R , α и β , чтобы разница между правой и левой частями линейного уравнения

$$\ln\left(\frac{K_R \cdot C_e}{a} - 1\right) = \ln\alpha + \beta \ln C_e \quad (10)$$

была минимальной. По этим величинам строился график зависимости $\ln\left(\frac{K_R \cdot C_e}{a} - 1\right)$ от $\ln C_e$

(рис. 5), и из пересечения (экстраполяцией $\ln C_e$ к нулю) и наклона прямых к оси абсцисс определялись вышеуказанные параметры K_R , α и β . Численные значения этих величин для образцов А100 и А600 приведены в табл. 1. Отметим, что константа K_R для гидроксиды алюминия (образец А100) почти в четыре раза превышает таковую для окиси алюминия (А600).

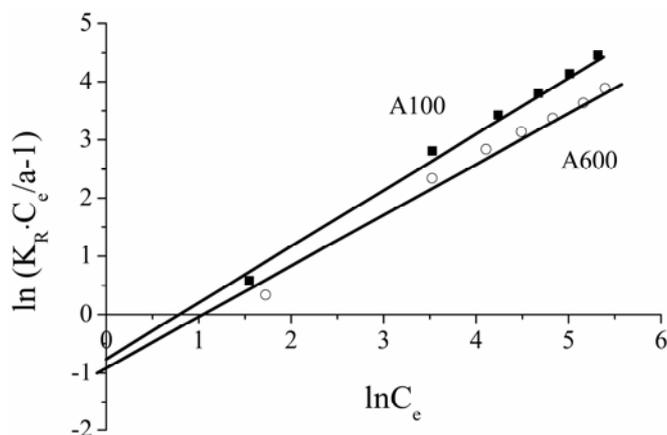


Рис. 5. Изотермы адсорбции фтора на образцах оксигидроксидов алюминия в координатах линейного уравнения Редлиха-Петерсона.

Линейные формы изотерм (уравнения (3), (5), (8), (10)) выражают минимальные отклонения между экспериментальными равновесными данными адсорбции и теоретически вычисленными. Важно отметить, что данные по адсорбции фтора для А100 и для А600 хорошо укладываются на прямые линии (рис. 2–5), что служит подтверждением того, что рассмотренные модели могут быть использованы при описании процесса сорбции фтора этими образцами.

Когда система оксигидроксид алюминия – NaF находится в равновесии, распределение фтора между твердой и жидкой фазой имеет исключительно важное значение, так как это позволяет определить максимальную адсорбционную емкость гидроксида и оксида алюминия из соответствующих изотерм сорбции фтора, а также другие параметры вышеперечисленных уравнений адсорбции.

В табл. 1 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона, рассчитанные графическим способом.

Из сравнения данных таблицы видно, что для описания сорбции фтора исходным образцом (А100) лучше всего подходит модель Фрейндлиха (наибольший R^2), после которой следует модель Редлиха-Петерсона, а затем – БЭТ. Для системы А600 - NaF для описания экспериментальных изо-

терм лучше других подходят модели Фрейндлиха и БЭТ, но и здесь первая из них лучше коррелирует с экспериментальными адсорбционными данными, поскольку для нее коэффициент корреляции больше $R^2 = 0,9961$. Таким образом, для описания опытных результатов по адсорбции фтора изученными образцами модель Фрейндлиха все же наиболее адекватно представляет процесс. Модель Ленгмюра дает минимальное значение R^2 для обоих образцов – 0,8981 и 0,9607 соответственно. Это дополнительно указывает на то, что на поверхности А100 и А600 немного активных центров с одинаковой энергией, то есть она не удовлетворяет граничным условиям применимости модели Ленгмюра с мономолекулярным покрытием, что может служить косвенным подтверждением применимости модели Фрейндлиха. Согласно этой модели адсорбция происходит на гетерогенной поверхности, и активные центры обладают разными величинами энергии адсорбции. Надо отметить, что количественной мерой сродства фторид-ионов к поверхности оксигидроксидов алюминия служат величины констант адсорбционного равновесия уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Как видно, константы K_L и K_F для А100 имеют максимальное значение, тем самым подтверждая концепцию о значительно большем сродстве ионов фтора к поверхности гидроксида алюминия, нежели к поверхности оксида (образец А600).

Таблица 1. Сравнение моделей изотерм адсорбции фтора оксигидроксидами алюминия

Параметры модели	Образец	
	А100	А600
Модель Ленгмюра		
K_L , л/ммоль	0,230	0,065
a_m , ммоль/г	36,23	19,60
R^2	0,8981	0,9607
Модель Фрейндлиха		
K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	20,90	6,65
1/n	0,116	0,201
R^2	0,9935	0,9961
Модель БЭТ		
$K_{БЭТ}$, г/ммоль	9,239	0,151
a_m , ммоль/г	30,80	15,60
R^2	0,9702	0,9886
Модель Редлиха-Петерсона		
K_R , л/г	15,40	4,31
α	0,527	0,520
β , л/ммоль	0,945	0,854
R^2	0,9876	0,9948

Примечание. R^2 – коэффициент корреляции.

По адекватности описания процесса адсорбции фтора образцами А100 и А600 рассмотренные модели можно расположить в следующем порядке:

		для образца А100			
Модель адсорбции Фрейндлиха		> Редлиха-Петерсона >	БЭТ >	Ленгмюра	
R^2	0,9935	0,9876	0,9702	0,8981	
		для образца А600			
Модель адсорбции Фрейндлиха		> БЭТ >	Редлиха-Петерсона >	Ленгмюра	
R^2	0,9961	0,9948	0,9886	0,9607	

Найденные значения всех трех параметров уравнения Редлиха-Петерсона, а также параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ были использованы в дальнейшем для вычисления адсорбции фтора и построения зависимостей соответствующих величин адсорбции от равновесных концентраций и для сравнения с экспериментально определенными значениями адсорбции. На рис. 6 представлены экспериментальные изотермы адсорбции фтора образцами А100 и А600, и для сравнения на этих же графиках нанесены изотермы, рассчитанные по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона. Из рисунка явствует, что модели Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона наилучшим образом описывают экспериментальные результаты адсорбции на образце А100, а на образце А600 – модель Фрейндлиха и БЭТ.

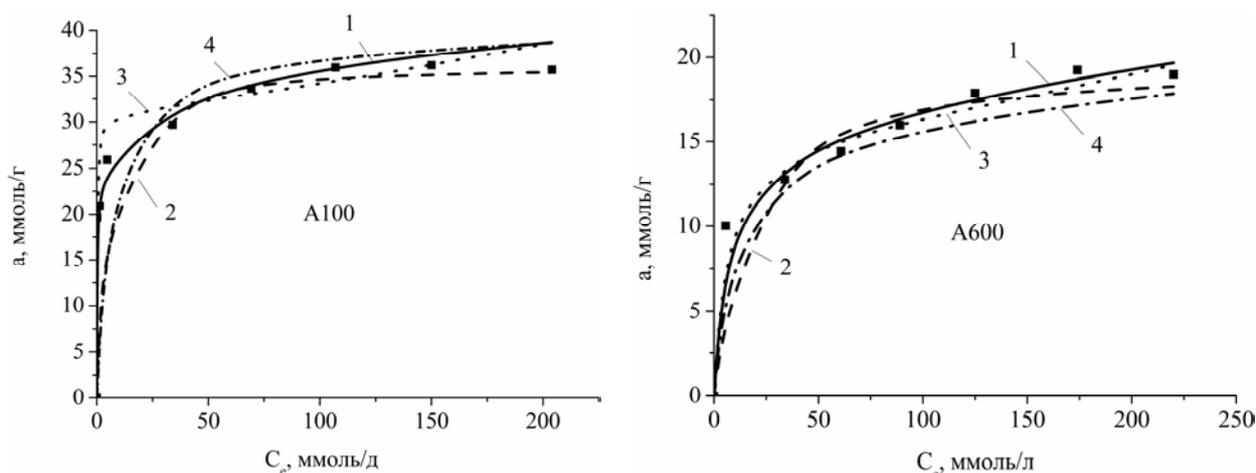


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные по моделям Фрейндлиха (1); Ленгмюра (2); БЭТ (3) и Редлиха-Петерсона (4) изотермы адсорбции фтора на оксигидроксидах алюминия.

Другим критерием оценки адсорбционной способности того или иного сорбента по отношению к определенному сорбату является так называемый безразмерный параметр равновесия « r », который определяется как [4, 15]:

$$r = \frac{1}{1 + K \cdot C_0}, \quad (11)$$

где K – константа адсорбционного равновесия данной модели; C_0 – исходная концентрация адсорбата в растворе. Рассчитанные значения « r_L » по данным модели Ленгмюра для образцов А100 и А600 для исходной концентрации фтора в растворе ($C_0 = 34$ ммоль/л) равны 0,113 и 0,312 соответственно (см. табл. 2).

Таблица 2. Безразмерный параметр равновесия, вычисленный по модели Ленгмюра

$C_0 = 34$ ммоль/л	K_L , л/ммоль	r_L
А100	0,230	0,113
А600	0,065	0,312

Более низкое значение « r_L » для А100, чем для А600, указывает на то, что адсорбция фтора на гидроксиде алюминия более благоприятна, чем на оксиде, что подтверждается экспериментальными данными: адсорбционная емкость А100 вдвое больше, чем А600 (табл. 1).

Механизм адсорбционного процесса

Несмотря на то что описанные модели широко используются, они не дают никакой информации об адсорбционном механизме. Поэтому, для того чтобы разработать механизм адсорбционного процесса, равновесные данные были проверены с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича [16]. Уравнение Дубинина-Радушкевича можно написать как

$$a = a_m \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad (12)$$

где k – константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля NaF из объема равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e), \quad (13)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \times 10^{-3}$ кДж/(моль·К)) и T – абсолютная температура (К).

Изотерма Дубинина-Радушкевича является более общей, чем изотерма Ленгмюра, так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала. Вообще она применяется для того, чтобы различить физическую и химическую адсорбцию.

Путем логарифмирования придавая уравнению (12) линейную форму

$$\ln a = \ln a_m - k\varepsilon^2 \quad (14)$$

и строя график зависимости $\ln a$ от ε^2 , можно по наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определить константы k и a_m .

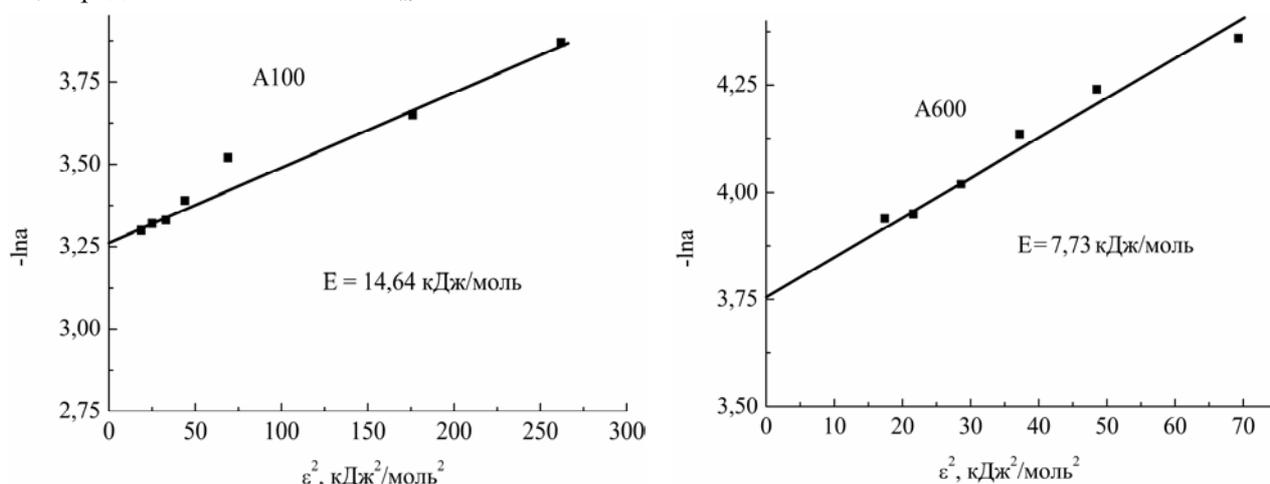


Рис. 7. Изотермы адсорбции фтора на образцах А100 и А600 в координатах линейного уравнения Дубинина-Радушкевича.

Изотермы адсорбции фтора оксигидроксидами алюминия, представленные в координатах линейного уравнения (14), достаточно хорошо соответствуют уравнению теории объемного заполнения пор [17], что свидетельствует о том, что большая часть пор в изучаемых образцах представляет собой микропоры. Это позволило вычислить константы уравнения a_m и $K_{д-р}$ для обеих систем – гидроксид алюминия – раствор NaF и оксид алюминия – раствор NaF. В табл. 3 приведены значения этих констант. Надо отметить, что на всем исследованном интервале относительных концентраций фтора уравнение (12) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по адсорбции. Вычисленные по этому уравнению величины адсорбции показывают отклонения от экспериментальных значений не более 10%, что вкладывается в ошибку опытов, несмотря на то что для нескольких точек изотермы ошибка превышает эту величину.

Таблица 3. Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича, рассчитанные графическим методом

Параметры модели	Образец	
	A100	A600
$K_{д-р}$, моль ² /кДж ²	0,00233	0,00825
a_m , ммоль/г, выч.	37,9	22,9
a_m , ммоль/г, эксп.	36,7	19,3
Δ , %	3,3	10 (14)

Модель Дубинина-Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции [1, 18]:

$$E = (-2k)^{-0,5}. \quad (15)$$

Величина k в уравнении (15) очень важна, так как по ее численному значению можно судить о природе сил взаимодействия между фторид-ионами с активными центрами поверхности, то есть ответить на вопрос, является ли закрепление ионов фтора на поверхности оксигидроксида алюминия физическим процессом или оно имеет химический характер. Считается, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму; если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. На рис. 7 представлены графики зависимости $\ln a$ от ε^2 для адсорбции фтора при 20°C на исследованных образцах оксигидроксида алюминия. Как было сказано, наклон этих прямых непосредственно дает значение параметра k . В нашем случае для образца А100 эта величина равна 0,0033, а для образца А600 $k = 0,00825$ ммоль²/кДж² соответственно. Рассчитанные по этим величинам k значения свободной энергии адсорбции E для образцов А100 и А600 равны соответственно 14,6 и 7,7 кДж/моль, что свидетельствует о химической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Это подтверждается экспериментально: при десорбции с образца А600 в течение двух часов удалялось не более 1,2% адсорбированного фтора, в то время как с образца А100 фтор практически не отмывался.

ВЫВОДЫ

1. В стационарных условиях исследована адсорбция фтора на двух образцах оксигидроксида алюминия – гидроксида А100 и оксида А600. Построены изотермы адсорбции фтора на них.
2. Экспериментальные данные по адсорбции были обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха-Петерсона. Определены константы этих уравнений. Показано, что модель Фрейндлиха лучше других описывает равновесные данные адсорбции обоими образцами.
3. Модель Дубинина-Радушкевича была использована для определения констант уравнения, и на их основе рассчитаны величины свободной энергии адсорбции фтора на изученных оксигидроксидах алюминия. Установлено, что процесс сорбции фтора на поверхности сорбентов А100 и А600 протекает по ионообменному механизму, а закрепление фторид-ионов имеет химическую природу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tripathy S.S., Raichur Ashok M. Abatement of Fluoride from Water Using Manganese Dioxide-coated Activated Alumina. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **153**, 1043–1051.
2. Rao C.R. Nagendra, Karthikeyan J. Adsorption of Fluoride by Gamma Alumina. *Proceedings IWTC12*. Alexandria, Egypt, 2008. p. 141–152.
3. Maliyekkal Shihabudheen M., Shukla S., Philip Ligy, Nambi I.M. Enhanced Fluoride Removal from Drinking Water by Magnesia-amended Activated Alumina Granules. *Chem. Eng. Journ.* 2008, **140**, 183–192.
4. Ghorai Subhashini, Pant K.K. Equilibrium, Kinetics and Breakthrough Studies for Adsorption of Fluoride on Activated Alumina. *Separation and Purification Technology*. 2005, **42**, 265–271.
5. Bahena J.L. Reyes, Cabrera A. Robledo, Valdivieso A. López, Urbina Herrera R. Fluoride Adsorption onto $-Al_2O_3$ and its Effect on the Zeta Potential at the Alumina-aqueous Electrolyte Interface. *Separation Science and Technology*. 2002, **37**(8), 1973–1987.
6. Maliyekkal Shihabudheen M., Sharma Atul Kumar, Philip Ligy. Manganese-oxide-coated Alumina: A Promising Sorbent for Defluoridation of Water. *Water Research*. 2006, **40**, 3497–3506.
7. Ku Young, Chiou Hwei-Mei. The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2002, **133**(1), 349–361.
8. Hao Oliver J., Huang C.P. Adsorption Characteristics of Fluoride onto Hydrous Alumina. *Journal of Environmental Engineering*. 1986, **112**(6), 1054–1069.
9. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 1916, **38**, 2221.
10. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem.* 1906, **A57**, 385.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1723.
12. Redlich O., Peterson D.L. A Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* 1959, **63**, 1024.
13. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya., Dvornikova E.E. Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008, **44**(1), p. 64–68.
14. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A. Comparison of Optimized Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresour. Technol.* 2003, **88**, 143–152.
15. Namasivayam C., Yamuna R.T. Adsorption of Direct red 12 B by Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes. *Environ. Pollut.* 1995, **89**, 1–7.
16. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. Chem. Sect.* 1947, **55**, 331.
17. Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V. Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption. *Journ. Colloid and Inter. Sci.* 1966, **21**, 378–393.
18. Onyango M.S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo Eileen C., Matsuda H. Adsorption Equilibrium Modeling and Solution Chemistry Dependence of Fluoride Removal from Water by Trivalent-cation-exchanged Zeolite F-9. *Journ. Colloid and Inter. Sci.* 2004, **279**, 341–350.

Поступила 27.04.12

Summary

A comparative study of the applicability of adsorption models of Langmuir, Freundlich, BET, and Redlich-Peterson to describe the experimental adsorption isotherms of fluoride on two samples of aluminum oxyhydroxides, (A100)-hydroxide and (A600)-alumina has been carried out. The constants and parameters of these equations have been defined. Comparison of the regression coefficients R^2 shows that the Freundlich model best describes the experimental data on the adsorption of fluoride with studied samples. This indicates that the adsorption of fluoride occurs on a heterogeneous surface and that the majority of active sites have different quantities of energy. The Dubinin-Radushkevich isotherm model has been applied to determine the constants of the equation later used to calculate the free energy of adsorption of fluoride on the studied samples. The energy is equal to 14.6 and 7.7 kJ/mol for samples A100 and A600, respectively. On this basis it is concluded that the sorption process proceeds through the fluoride ion-exchange, and binding of fluoride ions on the surface of the sorbent has a chemical nature.