

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА И АДсорБЦИИ ФТОРА γ -ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев; МД- 2028, Республика Молдова, tatianadatsko@phys.asm.md*

Введение

Адсорбция из растворов в последние годы все более интенсивно применяется для удаления фтора из питьевой и сточной воды [1–5]. Внимание ученых направлено на поиски недорогих материалов, которые могли бы служить эффективным сорбентом фтора [6–8]. Авторами [9, 10] в качестве адсорбента для удаления фтора изучен побочный продукт электрохимической размерной обработки (ЭХРО) алюминиевого сплава.

На величину адсорбции фтора наиболее влияют такие параметры, как рН раствора, исходное содержание фтора и температура раствора. Изучение температурной зависимости адсорбционных свойств оксидов особенно важно при регенерации сорбентов, так как с ростом температуры возрастает растворимость адсорбента и меняется устойчивость поверхностных комплексов [11–13].

Многие исследователи сообщали об условиях и механизме адсорбции фтора оксидами алюминия, например, наилучший экспериментальный рН удаления фтора лежит между 5 и 7 [3, 11, 14], его адсорбция происходит за счет ионного обмена на поверхностных активных центрах оксида алюминия [12–15]. Однако механизм поглощения фтора из водных растворов пористыми оксидами алюминия еще полностью не выяснен.

Влияние температуры раствора на адсорбцию фтора оксидами алюминия исследовано в работах [1, 14, 16], где показано, что с ее ростом адсорбция фтора падает, она влияет также на электроповерхностные свойства сорбента и на состав поверхностных комплексов [12, 16].

Адсорбция из растворов на границе раздела твердая поверхность/раствор электролита зависит и от граничных электрических характеристик поверхности. Эти характеристики можно оценить, изучая изменение плотности поверхностного заряда с изменением рН и температуры. Такая наиболее важная характеристика поверхности раздела оксид/водный раствор электролита, представляющая ее электрическую природу, как точка нулевого заряда (ТНЗ), может быть определена с помощью потенциометрического титрования при различных ионных силах (и соответственно различных толщинах ДЭС). В случае оксидов ТНЗ дается такими условиями в растворе, при которых поверхностный заряд, вызванный адсорбцией H^+ или OH^- ионов, равен 0 ($\sigma_0=0$). Точка, в которой заряд поверхности перестает зависеть от ионной силы, – точка пересечения трех кривых потенциометрического титрования, полученных при трех разных ионных силах, рН, соответствующий этой точке, является рН_{ТНЗ} [17].

В настоящем исследовании с помощью потенциометрического титрования изучено влияние температуры раствора, рН и количества адсорбированного поверхностью фтора на поверхностный заряд на границе раздела γ - Al_2O_3 /водный раствор фторида для выяснения механизма адсорбции.

Экспериментальная часть*

Для адсорбционных опытов и экспериментов по потенциометрическому титрованию был использован образец продуктов ЭХРО алюминиевого сплава, прокаленный при 800°C (в дальнейшем А800). Образец А800, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой γ - Al_2O_3 (до 95%) с характерными линиями с межплоскостными расстояниями 2,39, 1,98, 1,95, 1,395 и 1,14Å. Состав образца – 0,022 моль H_2O /моль Al_2O_3 . Удельная поверхность по БЭТ (адсорбция N_2 , “Autosorb1”) составляет 145,6 м²/г, сорбционный объем пор – 0,221 см³/г, эффективный радиус пор – 3,0 нм.

Адсорбционные опыты проводили из ацетатного буфера, исходную концентрацию фтора меняли от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ М, во время снятия изотерм поддерживались температуры раствора 20, 30 и 40°C.

* В работе принимала участие ведущий инженер Дворникова Е.Е.

Потенциометрическое титрование проводили по методу, описанному в [17]. Плотность поверхностного заряда рассчитывали по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{уд}} \cdot 100, \quad (1)$$

где σ_0 – плотность поверхностного заряда, $\mu\text{К}/\text{см}^2$; $F = 96500$ К/г-экв; C – конц. HCl или KOH, г-экв/см³; ΔV – объем добавленного HCl или KOH, см³; m – масса сорбента, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г.

Результаты и их обсуждение

На гидратированной поверхности оксида алюминия ионы гидроксидов по-разному связаны с катионами алюминия, образуя активные функциональные группы. В общем, можно различить более одного типа поверхностных OH⁻-групп, и эти разные группы обладают свойствами, которые отличают их от OH-групп внутри объема структуры минерала. Число и тип каждой поверхностной группы зависят от того, какие плоскости кристалла преимущественно обнажены и как ионы алюминия распределены по поверхности [18]. Например, кристалл гиббсита раскалывается преимущественно по плоскости 001, так как это происходит только за счет разрыва слабых водородных связей, которые удерживают слои в структуре. Поверхностные гидроксильные ионы в этой плоскости выглядят как плотноупакованная псевдогексагональная матрица с каждым OH, координированным с парой перекрывающихся ионов алюминия. Такая базальная плоскость составляет основную поверхность гиббсита. На краях (плоскости 100 и 110) могут находиться ионы алюминия с потенциально ненасыщенным положительным зарядом. На таких центрах ионы OH координированы только с одним ионом алюминия, и эти группы являются более реакционноспособными. У $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно обнажена плоскость 001 дефектной шпинельной матрицы. Поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гидратируется тогда, когда вода химически соединяется с ионами кислорода, имеющими разорванные связи по плоскости скола. Гидратированная поверхность удерживает 12,5 молекулы воды на nm^2 поверхности после 100 часов откачивания при температуре 25⁰С. Хотя большинство воды хемосорбировано и содержится в виде OH-групп, ИК исследованиями доказано, что некоторое ее количество, сильно адсорбированное при 25⁰С, остается в виде молекулярной воды. В идеальной модели гидратированной поверхности оксида алюминия можно различить 2 типа поверхностных гидроксильных групп: координированные с одним ионом алюминия и с двумя ионами алюминия. Гидроксильные группы, координированные с одним ионом алюминия, более основные и более охотно участвуют в реакциях обмена лигандов [19]. Так как OH-группы на краевых плоскостях гиббсита могут быть только однокоординированными, можно ожидать некоторой корреляции поверхностной химии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с химией краевых поверхностей гиббсита. Двухкоординированные гидроксильные группы являются более кислотными вследствие сильной поляризации, наведенной ионами алюминия на атом кислорода, однокоординированные гидроксильные группы должны быть менее кислотными по природе.

Гидратированная поверхность оксида алюминия демонстрирует амфотерное поведение в воде, то есть она способна адсорбировать или выделять протоны. Такое поведение приписывается, в общем, амфотерным гидроксильным группам вместо независимых кислотных или основных поверхностных гидроксильных групп. Для гипотетической системы, состоящей только из чистой воды и введенной в нее поверхности оксида алюминия, реакции ионизации поверхностных гидроксильных (алюминольных) групп в зависимости от pH раствора могут быть представлены следующим образом [20]:



где AlOH – алюминольная группа.

Эти реакции приводят к развитию на поверхности электрического заряда и потенциала. Чтобы соблюдалась электронейтральность, у границы раздела Al_2O_3 /вода должно скопиться эквивалентное количество противоположных ионов. В случае электролитов заряд противоположных ионов может состоять из диффузной атмосферы противоположных ионов, или компактного слоя связанных противоположных ионов, или из их комбинации.

Баланс поверхностного заряда оксида алюминия в водном растворе можно представить в следующем виде [21]:

$$\sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0, \quad (4)$$

где σ_H – полный заряд протонов, определяемый из соотношения $\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH})$, где Γ – поверхностный избыток концентрации, σ_{is} – внутрисферный комплексный заряд, образованный внутрисферными комплексами между адсорбированными ионами (другими, нежели H^+ и OH^-) и поверхностными алюмоиольными группами, σ_{os} – внешнесферный комплексный заряд, полученный образованием внешнесферных комплексов между адсорбированными ионами и поверхностными алюмоиольными группами или ионами из внутрисферных комплексов; σ_d – диссоциированный заряд, равный с минусом поверхностному заряду, нейтрализованному ионами электролита в растворе, которые не образуют адсорбированных комплексов с поверхностными алюмоиольными группами.

Точка нулевого заряда – это значения рН, связанные со специфическими требованиями к поверхностному заряду. Это рН раствора, где полный заряд частицы равен 0 (уравнение 4). В условиях, когда нет специфической адсорбции, выражение (4) сводится к

$$F(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = 0. \quad (5)$$

ТНЗ для гидроксидов представляет собой точку, в которой плотности отрицательно заряженных центров на поверхности равны плотностям положительно заряженных центров. Эта точка связана с рН раствора, при котором данный гидроксид обладает наименьшей растворимостью. По данным автора [12], рассчитавшим теоретически рН минимальной растворимости в системе $\alpha-Al_2O_3-H_2O$, наименьшей растворимостью $\alpha-Al_2O_3$ обладает при рН около 7,5.

Плотность поверхностного заряда $\gamma-Al_2O_3$, определенная в индифферентном электролите КСl как функция рН и температуры раствора, представлена на рис. 1, где показана точка пересечения трех кривых титрования при трех ионных силах раствора, которая соответствует нулевому заряду поверхности при рН=7,63. Значение рН_{ТНЗ}, определенное нами для А800 ($\gamma-Al_2O_3$), лежит в пределах, полученных разными авторами методом потенциометрического титрования для чистых фаз $\gamma-Al_2O_3$ – 7.0, 8.3 [22].

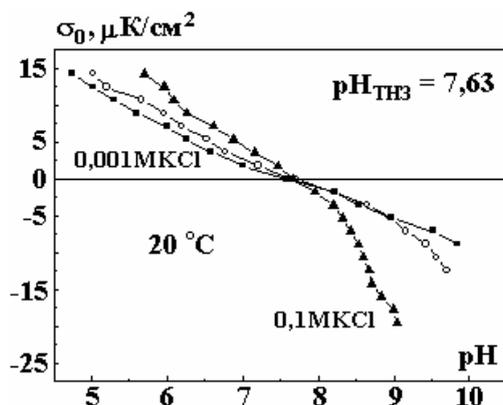


Рис. 1. Плотность поверхностного заряда А800 при 20°С как функция рН

Зависимость рН_{ТНЗ} от температуры раствора

На рис. 1 и 2 представлена зависимость ТНЗ от температуры раствора. Как можно видеть, наблюдается сдвиг рН_{ТНЗ} влево от 7,63 до 7,21 с ростом температуры от 20 до 40°С. О подобном температурном эффекте уменьшения рН_{ТНЗ} с увеличением температуры раствора в системе $Al_2O_3-H_2O$ сообщали многие авторы [23–25]. Предполагается, что увеличение температуры способствует десорбции протонов по следующим поверхностным реакциям:



Известно, что растворимость оксидов металлов увеличивается с ростом температуры и уменьшением рН, поэтому при интерпретации данных по сдвигу рН_{ТНЗ} следует также учитывать, что рост температуры вызывает повышение растворимости изучаемого образца с образованием на его поверхности гидратированных соединений.

Имея температурную зависимость рН_{ТНЗ}, мы можем рассчитать стандартные термодинамические функции процесса заряжения поверхности оксида в водном растворе по уравнению, приведенному в [26], связывающему константу воды, рН_{ТНЗ} и термодинамические функции процесса для оксидов:

$$4.6R[1/2 pK_w - pH_{ТНЗ}] = \frac{\Delta H^*}{T} - \Delta S^*, \quad (8)$$

где ΔH^* и ΔS^* – стандартная теплота и стандартная энтропия перехода потенциалопределяющих ионов H^+ и OH^- из объема раствора к поверхности при $pH_{ТНЗ}$; pK_w – отрицательный логарифм константы диссоциации воды; $pH_{ТНЗ}$ – pH точки нулевого заряда поверхности.

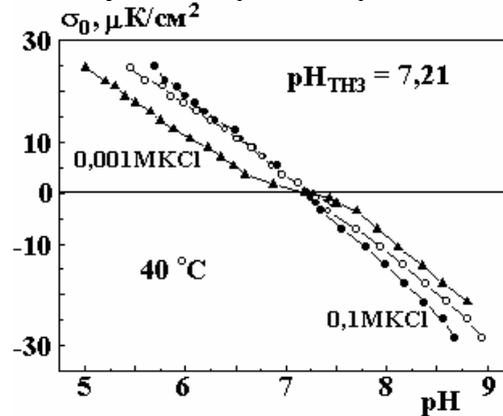


Рис. 2. Плотность поверхностного заряда А800 при 40°C как функция pH

График $[1/2 pK_w - pH_{ТНЗ}]$ от $1/T$ представляет собой прямую линию, из наклона и точки пересечения которой с осью ординат можно вычислить значения ΔH^* и ΔS^* . Результаты данной работы для $\gamma-Al_2O_3$ согласуются с термодинамическими отношениями, выведенными в [26], нами были получены значения -18 кДж/моль и $-0,042$ кДж/моль для ΔH^* и ΔS^* соответственно. Отрицательное значение энтальпии характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о самопроизвольном переходе зарядов к поверхности и обратно. Полученные значения ΔH^* находятся в пределах, сообщенных для $\alpha-Al_2O_3$ ($-18,36$ кДж/моль) [23] и для $\gamma-Al_2O_3$ (-50 кДж/моль) [24].

Зависимость плотности поверхностного заряда А800 от адсорбированного фтора

Плотности поверхностного заряда образца без и с адсорбированным фтором как функции pH раствора, определенные потенциометрическим титрованием, представлены на рис. 1 и 3. Эти результаты указывают на сдвиг $pH_{ТНЗ}$ в сторону меньших значений при адсорбции фтора. Подобное поведение характерно для систем со специфически адсорбирующимися ионами. Согласно исследованиям по ЯМР спектроскопии ^{19}F на оксидах алюминия в растворе фторида [27], в наших условиях речь идет о свободном фториде (F^-), способном конкурировать с OH^- -группами поверхности гидратированного оксида алюминия за внутреннюю координационную сферу ионов алюминия. Фторид-ионы обмениваются с гидроксильными группами по следующим реакциям с образованием ионных пар с Бренстедовским кислотным центром $AlOH_2^+$, либо реакция протекает с образованием комплекса на Льюисовском кислотном центре с помощью обмена лигандами [22]:



Зависимость адсорбции фтора образцом А800 от температуры и pH

Влияние pH на адсорбцию фторида на оксиде алюминия при 20 и 40°C показано на рис. 4. Величины адсорбции фторида были рассчитаны по разнице между добавленным количеством фторида и оставшимся в растворе после адсорбции. Максимум адсорбции фтора лежит в интервале pH 4–5, что согласуется с многочисленными данными [2–5, 12, 14, 16, 28, 29]. Максимальная адсорбция резко падает при pH больше 6, так как эти условия менее благоприятны для обменных реакций (9) и (10) между гидроксильными группами и адсорбирующимися фторид-ионами, однако даже при pH выше 7,5 адсорбция сохраняет некоторую величину. Уменьшение адсорбции при $pH > 6$ можно объяснить двумя факторами: увеличением стабильности алюмогидроксикомплексов на поверхности и возрастанием электростатического отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью и F^- . Максимальная адсорбция также несколько падает и при pH ниже 4, что может быть связано с повышенной

растворимостью оксида в этих условиях. На диаграмме [12] отмечалось резкое повышение растворимости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при pH ниже 4.

Зависимость адсорбции фторида поверхностью образца А800 при pH 5 и pH 7.5 (pH близким к $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) от температуры раствора представлена на рис. 5, где видно, что с увеличением температуры адсорбция растет. Сдвиг $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в более кислую область с увеличением температуры (рис. 1, 2) сопровождается повышением плотности положительного заряда на поверхности от 12,3 до 24,6 $\mu\text{К}/\text{см}^2$, что приводит к росту электростатической составляющей свободной энергии адсорбции фтора поверхностью А800 и соответственно величины адсорбции.

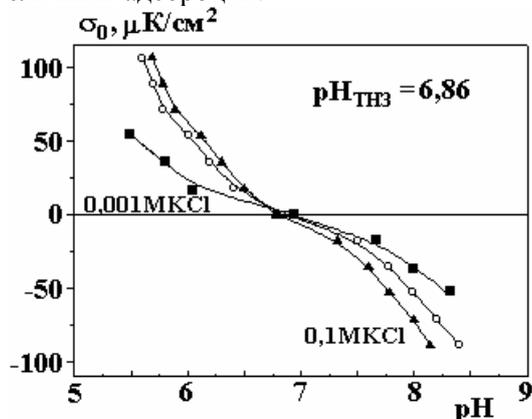


Рис. 3. Точка нулевого заряда образца А800 с адсорбированным фтором при температуре раствора 20°C

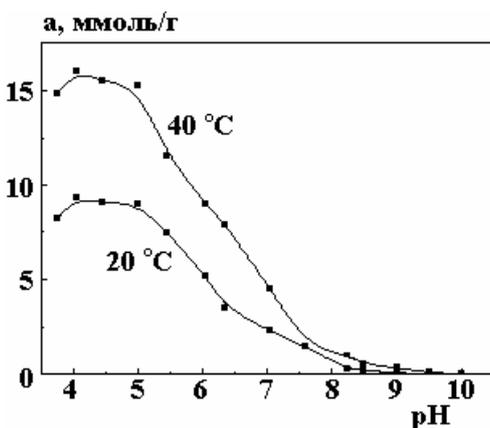


Рис. 4. Влияние pH раствора на адсорбцию фторида на А800 при 20°C и 40°C

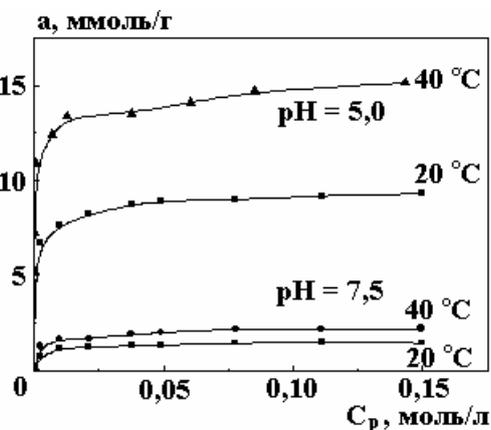
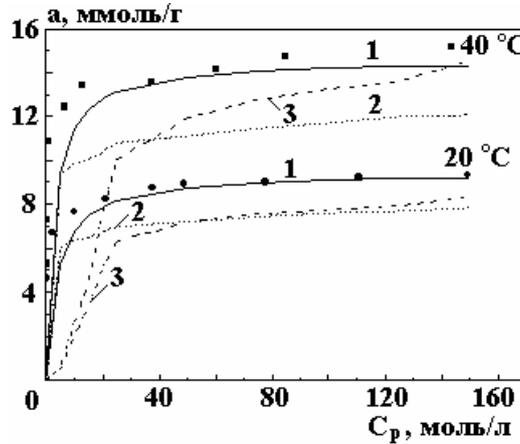


Рис. 5. Влияние температуры раствора на адсорбцию фторида поверхностью образца А800

Изотермы адсорбции были проанализированы с использованием уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и БЭТ, и было найдено, что уравнение Ленгмюра дает наилучшую корреляцию (рис. 6). Изотерма Ленгмюра описывается уравнением

$$a = a_m k C_p / (1 + k C_p), \quad (11)$$

где a – адсорбция фтора (ммоль/г) на А800 при равновесной концентрации фтора C_p (ммоль/л) в растворе; a_m – емкость монослоя (ммоль/г); k – константа равновесия адсорбционного процесса (л/ммоль).



В рисунке: точки-экспериментальные данные
 — модель Ленгмюра
 - - - модель Фрейндлиха
 . модель БЭТ

Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные изотермы адсорбции фтора образцом А800 при рН 5 и двух температурах раствора

В линейной форме это уравнение имеет вид

$$C_p/a = 1/a_m k + C_p/a_m. \quad (12)$$

Построенный в координатах C_p/a от C_p график представляет собой прямую линию (рис. 7), по сегменту, отсекаемому на ординате, и тангенсу угла наклона которой были вычислены значения a_m и k , представленные в таблице.

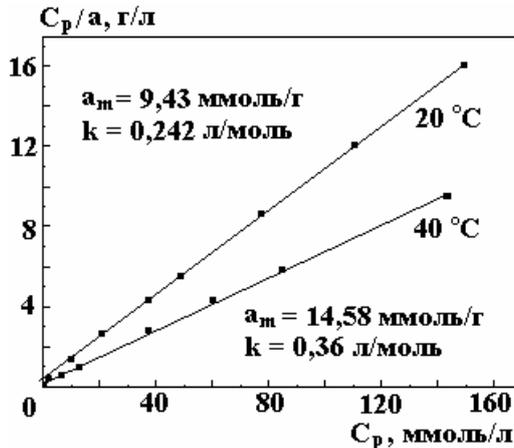


Рис. 7. Изотермы адсорбции фтора образцом А800 при рН 5 и 7,5 в координатах уравнения Ленгмюра

Значения максимальной емкости сорбента a_m , адсорбционной плотности a_p и константы k изотермы адсорбции Ленгмюра для фтора на А800

рН	a_m , ммоль/г	a_p , $\mu\text{моль}/\text{м}^2$	k , л/ммоль
5	9,43	65	0,242
7,5	1,44	10	0,833

Плотность поверхностного заряда образца А800 при рН 5 в индифферентном электролите 0,001М КСl составляет около 0,12 К/м² (рис. 1). Плотность адсорбции фтора при рН 5 в единицах заряда равна 6 К/м², что значительно выше плотности поверхностного заряда оксида. Следовательно, адсорбция ионов фтора осуществляется не только положительно заряженными центрами AlOH₂⁺ по уравнениям (11) и (12), но и нейтральными AlOH центрами за счет образования водородной связи:



При рН 7,5, очень близком к рН_{ТНЗ}, плотность адсорбции фтора равна 10 μмоль/м², что соответствует 1 К/м² в единицах заряда. При этом рН плотность заряда поверхности составляет около 0,002 К/м², электростатический вклад в свободную энергию адсорбции очень незначителен, и то, что адсорбция все-таки не равна нулю, указывает на специфическую природу адсорбции фтора через водородную связь с поверхностными гидроксильными группами незаряженных центров AlOH. При рН выше рН_{ТНЗ} адсорбцию фтора на отрицательной поверхности образца также можно объяснить образованием водородных связей через взаимодействие с незаряженными AlOH-группами, существующими в равновесии с отрицательными AlO⁻ группами, как видно из уравнений (2) и (3). При рН выше 10, где адсорбции практически нет, электростатическое отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью и фторид-ионами перекрывает взаимодействие, обусловленное образованием водородных связей.

Плотность поверхностных групп OH, рассчитанная по потерям при нагревании при 1100⁰С образца состава Al₂O₃ 0,022 мольH₂O равна 1,2 μмоль/м² (0,7 OH-групп/нм²), или в единицах заряда, 0,12 К/м². Сравнивая эту величину с адсорбционной плотностью фтора, которая равна 65 μмоль/м² или 39 F⁻ – ионов/нм², что составляет 6 К/м² в единицах заряда, можно заметить, что при рН 5 плотность адсорбированных фторид-ионов значительно превышает плотность поверхностных центров. Это заставляет сделать предположение о полиядерном характере адсорбции [4].

Однако было бы некорректным пользоваться значением плотности поверхностных OH – групп вычисленным таким образом, поскольку в водном растворе при гидратации поверхности количество гидроксильных групп должно быть значительно больше. С помощью метода потенциометрического титрования из кислой области [30] нами была рассчитана адсорбция протонов на OH – группах поверхности, способных к обмену на фторид-ионы. Количество адсорбированных на поверхности частиц суспензии ионов водорода (в ммоль/г) вычислялось на основе условия сохранения материального баланса ионов водорода в каждой точке кривой титрования по уравнению:

$$n_b(\text{pH}) = \frac{(c_{\text{HNA}}V_0 - c_{\text{ВОН}}V) - [\text{H}^+] \cdot (V_0 + V)}{m}, \quad (14)$$

в котором c_{HNA} – молярная концентрация сильной одноосновной кислоты в исходной аликвоте суспензии, V_0 – объем аликвоты (см³), $c_{\text{ВОН}}$ – молярная концентрация добавляемого титранта, V – его объем (см³), m – масса суспензии в аликвоте (г).

Плотность гидроксильных групп, рассчитанная по адсорбции протонов, равна 35 μмоль/м², что соответствует 21 OH-групп/нм², а в единицах заряда 3,4 К/м². Эти значения, хотя и сопоставимы с соответствующими величинами для фторид-ионов, но OH – группы находятся в недостатке для эквивалентного обмена на фтор, и, следовательно, тезис о многослойной адсорбции остается в силе.

Заключение

Таким образом, температура влияет на поверхностный заряд на границе раздела оксид алюминия/водный раствор фторида натрия так, что рН_{ТНЗ} уменьшается с ростом температуры. Температурная зависимость рН_{ТНЗ} позволила определить стандартную энтальпию и энтропию образования поверхностного заряда.

Адсорбция фторид-ионов поверхностью образца А800 максимальна при рН 4–5, выше этой величины она резко падает, и вблизи рН_{ТНЗ} 7,5 адсорбция незначительна. Сдвиг рН_{ТНЗ} после адсорбции фтора в более кислую область показывает, что фтор адсорбируется специфически на А800 по механизму замещения OH⁻ с положительно заряженных центров поверхности AlOH₂⁺ на F⁻ и благодаря электростатическому притяжению, а также с помощью образования водородных связей с незаряженными поверхностными центрами AlOH при рН, близком и выше рН_{ТНЗ}. При высоких значениях адсорбции возможно образование полиядерных поверхностных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Choi, W.-W. and Chen, K. Y.* The removal of fluoride from waters by adsorption / J. Am. Water Works Assoc. 71. 562. 1979.
2. *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. P. 5346.
3. *Subhashini Ghorai and K.K. Pant.* Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // Separation and Purification Technology. 2005. V. 42. № 3. P. 265.
4. *Hao O.J., Huang C.P.* Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina // J. Environ. Eng. 1986. P. 1054.
5. *Rao C.R. Nagendra and Karthikeyan J.* Adsorption of Fluoride by Gamma Alumina // XIIth Int. Water Technology Conference, IWTC12, Alexandria. Egypt. 2008. P. 141.
6. *Srimurali M., Pragathi A., Karthikeyan J.* A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials // Environmental Pollution. 1998. № 99 P. 285.
7. *Fan X., Parker D.J., Smith M.D.* Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials // Water Research. 2003. №37. P. 4929.
8. *Sujana M. G., Thakur R.S. and Rao S.B.* Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. 206. P. 94–101.
9. *Zelentsov V.I., Datsko T. Ya and Dvornikova E.E.* Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N1. P. 64.
10. *Zelentsov V.I., Datsko T. Ya. and Dvornikova E.E.* The Effect of Temperature on Equilibrium and Kinetics of Fluoride Adsorption by Thermo Treated Al Oxihydrates // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N3. P. 39.
11. *Young Ku and Hwei-Mei Chiou.* The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina // Water, Air, & Soil Pollution. 2002. V. 133. N 1. P. 349.
12. *Bahena J. L. Reyes, Cabrera A. Robledo, Valdivieso A. López, Urbina R. Herrera.* Fluoride adsorption onto $-Al_2O_3$ and its effect on the zeta potential at the alumina-aqueous electrolyte interface. // Separation Science and Technology. 1987. 37. № 8. P. 1973.
13. *Schoeman, J.J.; Botha, G.R.* Evaluation of the Activated Alumina Process for Fluoride Removal from Drinking Water and Some Factors Influencing This Performance // Water. S A. 1985. 11. № 1. P. 25.
14. *Yeun C. Wu, Anan Nitya.* Water Defluoridation with Activated Alumina // Journal of the Environmental Engineering Division. 1979. Vol. 105. No. 2. P. 357.
15. *Берендеева В.Л., Вахнин И.Г., Гороновский И.Т.* Использование активированного оксида алюминия А-1 для дефторирования воды // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 3. С. 87.
16. *Valdivieso A. López, Bahena J.L. Reyes, Song S, and Urbina R. Herrera.* Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the $\alpha-Al_2O_3$ /aqueous solution interface // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 298. № 1. P. 1.
17. *Parks G.A., P.L. de Bruyn.* The zero point of charge of oxides // J. Phys. Chem. 1962. № 66. 967.
18. *Peri J.B. and Hannan R.B.* Surface Hydroxyl Groups of γ -Alumina // J. Phys. Chem., 1960, 64, p.1526.
19. *Peri J.B.* Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina // J. Phys. Chem., 1965. 69. P. 211.
20. *Peri J.B.* A Model for the Surface of γ -Alumina.
21. *James R. O. and Parks G.A.* Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties, in Surface and Colloid Science, V. 12, Matijevic, E. Ed., Plenum Press, N.-Y., 1982, 119.
22. *Goldberg Sabine, Davis James A. and Hem John D.* The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides // The Environmental Chemistry of Aluminum ed. Garrison Sposito. Lewis Publ. University of California. Berkeley. California. 1996. P. 271.
23. *Halter W.E.* Surface acidity constants of alpha Al_2O_3 between 25 and 70 degrees C. //Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63. № 19–20. P. 3077.
24. *Tewari P.H. and McLean A.W.* Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite // J. Colloid Interface Sci. 1972. 40. № 2. P. 267.
25. *Mustafa S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A., Tasleem S.* Temperature effect on the surface charge properties of $\gamma-Al_2O_3$ // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 204. № 2. P. 284.

26. *Berube Y.G. and de Bruyn P.L.* Adsorption at the Rutile – Solution Interface. I. Thermodynamic and Experimental Study // *J. of Colloid and Interface Sci.* 1968. Vol.27. No2. P. 305.
27. *Duke, Catherine V. A., Miller, Jack M., Clark, James H. and Kybett, Adrian P.* ^{19}F Mas NMR and FTIR Analysis of the Adsorption of Alkali Metal Fluorides onto Alumina // *Journal of Molecular Catalysis.* 1990. vol. 62. №. 2. P. 233.
28. *Savinelli, E.A., Black, A.P.* Defluoridation of water with activated alumina // *J. American Water Works Association.* 1958. 50 №1. P. 33.
29. *Lounici H., Belhocine D., Grib H., Drouiche M., Pauss A. and Mameri N.* Fluoride removal with electro-activated alumina // *Desalination*, 2004. V. 161. №3. P. 287.
30. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* Изучение кислотно-основных свойств суспензии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом рК-спектроскопии // *Коллоидный журнал.* 2003. Т. 65. № 6. С. 831–836.

Поступила 22.05.09

Summary

The influence of temperature, pH and the presence of adsorbed fluoride on the surface charge at the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /aqueous solution interface has been investigated by means of potentiometric titration method and study of equilibrium adsorption of fluoride ions to elucidate the nature of sorbent surface, the different species of sites, to delineate the mechanism of fluorine adsorption. Such data can be available only on the base of adsorption studies at increased concentrations of adsorbate. The surface charge density was measured through the method of continuous potentiometric titration at three ionic strengths and 2 temperatures – 20 and 40⁰C. The dependence of obtained pH of point of zero charge on the reciprocal temperature is linear which allowed estimating the standard enthalpy and entropy of the process of transition of protons and hydroxyl groups from the surface into the bulk solution and inversely.
