

IZABELA KRUPIŃSKA***KOAGULANTY WSTĘPNIE ZHYDROLIZOWANE***Streszczenie*

W artykule omówiono koagulanty wstępnie zhydrolizowane ze szczególnym uwzględnieniem chlorków poliglinu. Przedstawiono metody ich produkcji, scharakteryzowano formy glinu obecne w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych ze szczególnym uwzględnieniem polimeru Al_13 . Wykazano na podstawie literatury, że dzięki wstępnemu zhydrolizowaniu chlorki poliglinu wykazują znacznie większą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń niż siarczany (VI) glinu. Są mniej wrażliwe na niską temperaturę i zmiany odczynu oczyszczanej wody oraz w znacznie mniejszym stopniu intensyfikują korozyjność wody po koagulacji.

Słowa kluczowe: koagulacja, chlorki poliglinu, alkaliczność koagulantu

WSTĘP

W świetle doniesień literaturowych jednym ze sposobów intensyfikacji koagulacji, a jednocześnie minimalizacji niepożądanych skutków procesu jest zastąpienie tradycyjnie stosowanych koagulantów koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi. Cechą tych koagulantów w odróżnieniu od koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie jest to, że zawierają one grupy hydroksylowe decydujące o ich zwiększonej zasadowości [Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Krupińska 2006; Nawrocki i Biłozor 2010; Rak i Świdarska-Bróz 2002]. Wśród koagulantów wstępnie zhydrolizowanych obecnych na polskim rynku najczęściej dostępne są chlorki poliglinu o zasadowości od 26 do 85% o nazwach handlowych: PAX, PAX-XL, PAC, WAC, PALS oraz PNAS. Poza chlorkami poliglinu do koagulantów wstępnie zhydrolizowanych należą również siarczany (VI) poliglinu oraz polizelaza (III). Obecnie na świecie zużywa się około 2 000 000 ton chlorków poliglinu i przewiduje się, że w najbliższym czasie ze względu na ich dużą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń oraz mniejszą wrażliwość na

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

zmiany temperatury i odczynu oczyszczanej wody ich zużycie znacznie wzrosło [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

CHLORKI POLIGLINU

Chlorki poliglinu o ogólnym wzorze $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ [Odegaard i in. 1990] charakteryzują się zwiększoną alkalicznością w zakresie od 15 do 85% [Edzwald i in. 2000]. O zasadowości chlorków poliglinu decyduje iloraz liczby moli OH^- do Al^{3+} w koagulancie określanej jako współczynnik alkaliczności (r) i traktowanej jako miara stopnia polimeryzacji. Zachodząca podczas produkcji chlorków poliglinu wstępna hydroliza powoduje, że koagulanty te zawierają znacznie więcej spolimeryzowanych form glinu o dużym dodatnim ładunku niż wśród produktów hydrolizy koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Produkcja chlorków poliglinu na skalę przemysłową prowadzona jest z wykorzystaniem następujących metod [Guangjie Lu i in. 1990]:

- hydroliza kwaśna glinu rafinowanego z gliny i węgla kamiennego,
- zakwaszenie uwodnionego glinu kwasem solnym,
- neutralizacja kwasem solnym rozdrobnionego glinokrzemianu wapnia,
- elektrodializa wodnego roztworu $AlCl_3$,
- rozkład termiczny roztworu $AlCl_3$ wzbogaconego roztworami silnych zasad,
- synteza elektrochemiczna.

Spśród metod produkcji chlorków poliglinu stosowanych na skalę przemysłową najefektywniejsza jest synteza elektrochemiczna pozwalająca na ścisłą kontrolę warunków procesu zgodnie z następującym równaniem:



Według Edzwalda i Van Benschotena [Edzwald 1990] ilość monomerów i polimerów w roztworach chlorków poliglinu jest różna i zależy głównie od wartości współczynnika alkaliczności koagulantów ($r = [OH^-]/[Al^{3+}]$). Ze wzrostem alkaliczności chlorków poliglinu (r) od 0 do 2 formą dominującą w ich roztworach jest polimer o 13 atomach glinu o wzorze $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, natomiast dla $r > 2,1$ udział polimerów Al_{13} zaczyna maleć, ponieważ wytrącają się one w postaci wodorotlenku glinu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Opinie badaczy [Rak i Świdorska-Bróz 2002; Krupińska 2006] na temat rodzaju produktów hydrolizy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych są różne, wszyscy wyrażają jednak zgodny pogląd, że w powstających hydroksykompleksach glinu stosunek liczby moli OH^-/Al^{3+} jest mniejszy od 3,0 co oznacza, że wśród produktów hydrolizy chlorków poliglinu oprócz $Al(OH)_3$ obecne są również monomery i polimery glinu przedstawione w tabeli 1.

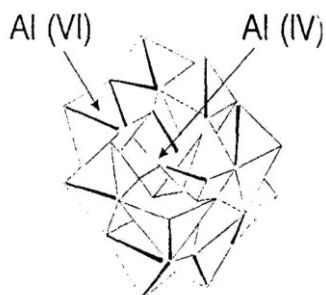
Tab.1. Formy glinu w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych [Krupińska 2006]

Tab. 1. Forms of aluminum present in the solutions prehydrolyzed coagulants [Krupińska 2006]

Autor	Monomery		Polimery
wg Grahama & Jianga oraz wg Odegaard, Fettiga & Ratnaweera	Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$		$[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$
wg Gillberga	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$		$[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
wg Bottero, Tchoubara, Casesa & Fiessingera	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$		$[AlO_4Al_{12}(OH)_{28}]^{3+}$
wg Morgana	Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$		$[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$
wg Bertrama, Mullera, Seefeldla & Gebnera	Monomery	Oligomery	Polimery
	$[Al(OH)_6]^{3+}$, względnie $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	dimer $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ trimer $[Al_3(OH)(H_2O)_9]^{5+}$	$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

Spośród polimerów glinu obecnych w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych najbardziej stabilna w wodzie i najefektywniejsza w destabilizacji koloidów jest forma Al_{13} o strukturze typu „Kegging”, w której centralny atom glinu, z tetraedryczną koordynacją, otoczony jest przez dwanaście leżących na krawędziach oktaedrycznie koordynowanych atomów glinu [Krupińska 2006; Parker i Bertsch 1992]. Forma Al_{13} w roztworach chlorków poliglinu po raz pierwszy została określona w 1960 roku przez Johansona. Johanson na podstawie badań krystalograficznych dokładnie określił przestrzenną strukturę polimeru Al_{13} (rys. 1), która została potwierdzona za pomocą badań z wykorzystaniem spektroskopii NMR. O stężeniu polimeru Al_{13} w wodnych roztworach chlorków poliglinu współdecyduje ilość i sposób dawkowania zasady w czasie wytwarzania koagulantów [Gray i in. 1995; Parker i Bertsch 1992]. Według Guangjie i in. [1990], w roztworach chlorków poliglinu uzyskuje się największy udział form polimerycznych o dużym ładunku dodatnim wówczas, gdy podczas wytwarzania koagulantu zasada dawkowana jest małymi porcjami. Parker i Kiriesi [1995] uważają, że polimery Al_{13} w roztworach chlorków poliglinu są stabilne nawet przez kilka miesięcy w temperaturze 298 K i gdy wartość współczynnika alkaliczności (r) wynosi 2,4. Stwierdzili również, że stabilność ta ma-

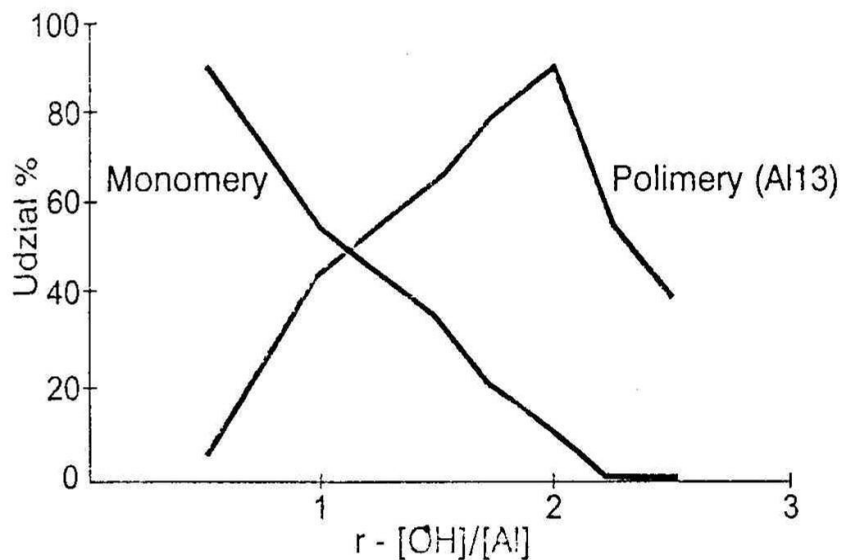
leje wraz ze wzrostem temperatury i zmniejszeniem się wartości współczynnika alkaliczności (r).



Rys.1. Struktura przestrzenna cząsteczki Al_{13} [Śmiałek 2008]
Fig.1. The spatial structure of the Al_{13} molecule [Śmiałek 2008]

Mechanizm powstawania polimerów glinowych jak dotąd nie jest jeszcze dokładnie poznany. Uważa się jednak, że pośrednie produkty hydrolizy mogą łączyć się ze sobą poprzez mostki hydroksylowe pomiędzy jonami glinu. W wyniku tej reakcji mogą powstawać pierścienie heksagonalne o wzorze $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$, które następnie w wyniku reakcji sieciowania mogą tworzyć polimery [Jankowska 1985]. Polimery glinu w porównaniu do związków monomerycznych posiadają większy ładunek elektryczny i mniej cząsteczek wody przypadających na 1 mol glinu [Śmiałek 2008]. Ilości monomerów i polimerów w roztworach chlorków poliglinu zależą od wartości współczynnika alkaliczności koagulantu, o czym świadczą zależności przedstawione na rys. 2.

Podczas produkcji chlorków poliglinu zmieniając wartość współczynnika alkaliczności, uzyskuje się koagulanty o różnej zawartości monomerów i polimerów. Na rysunku 3 przedstawiono proponowane przez De Heka [Edzwald i in. 2000; Śmiałek 2008] struktury form glinu występujące w roztworach chlorków poliglinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności (r).



Rys. 2. Udział form glinu w roztworze chlorku poliglinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności (r) [Edzwald i in. 2000]

Fig. 2. Participation of forms aluminium in the solution of chloride polyaluminium depending on the value factor alkalinity (r) [Edzwald et al. 2000]

Struktura								
Wzór	Al^{3+}	$Al_2(OH)_2^{+}$	$Al_3(OH)_4^{5-}$	$Al_6(OH)_{12}^{6-}$	$Al_9(OH)_{13}^{9-}$	$Al_{16}(OH)_{22}^{8-}$	$Al_{16}(OH)_{38}^{10-}$	$Al_{24}(OH)_{46}^{12-}$
Średni ładunek na atom glinu	3	2	1,67	1	1	0,8	0,63	0,50
Współczynnik alkaliczności (r)	0	1	1,33	2	2	2,2	2,38	2,5

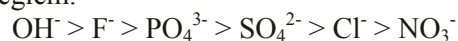
Objaśnienia:

16. - atom glinu; + - podwójny mostek tlenowy

Rys.3. Możliwe struktury związków glinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności – r [Edzwald i in. 2000; Śmiałek 2008]

Fig. 3. Possible structure of aluminum compounds according to alkalinity coefficient – r [Edzwald et al. 2000; Śmiałek 2008]

Wykazano, że istnieją aniony o dużym powinowactwie do glinu, które mogą konkurować z jonami hydroksylowymi podczas tworzenia polimeru. Według Dean i Rubinsa [Jankowska 1985], powinowactwo to zmniejsza się zgodnie z następującym szeregiem:

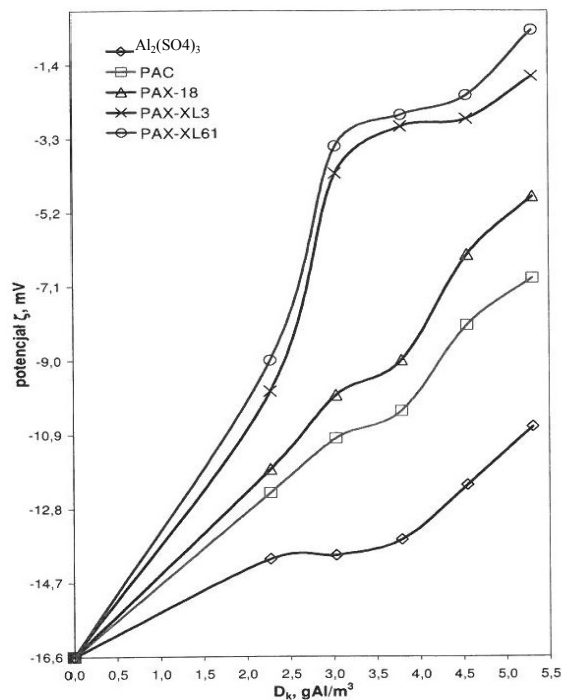


Podczas wytwarzania chlorków poliglinu do ich roztworów mogą być dodawane siarczany oraz krzemionka. Siarczany w ilościach do 5% wspomagają strącanie $\text{Al}(\text{OH})_3$ i sedymentację zawiesin pokoagulacyjnych, natomiast krzemionka zwiększa efektywność flokulacji i sedymentacji [Edzwald i in. 2000]. Według Odegaard [Parker i Bertsch 1992], jeżeli stężenie jonów siarczanych w roztworze jest niskie to nie modyfikują one pierścieni heksagonalnych, lecz biorą udział w procesie sieciowania. Natomiast jeżeli stężenie jonów siarczanych w roztworze chlorku poliglinu jest wysokie to przyspieszają one strącanie wodorotlenku glinu nawet przy wartości współczynnika alkaliczności $r=0,5$.

ZALETY CHLORKÓW POLIGLINU

Zdaniem wielu autorów [Dempsey i in. 1984; Dempsey i in. 1985; Eikebrokk i Fettig 1990] obecność polimerycznych form glinu w roztworach chlorków poliglinu powoduje, że są one skuteczniejsze niż siarczan (VI) glinu w destabilizowaniu koloidów o ujemnym ładunku elektrycznym (rys. 4), usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, a także zanieczyszczeń powodujących barwę i mętność wody. Stwierdzono również, że skuteczność chlorków poliglinu zwiększa się wraz ze wzrostem ich zasadowości.

Badania przeprowadzone przez Edzwalda i in. [2000] wykazały, że chlorki poliglinu w większym stopniu niż siarczan (VI) glinu usuwają rozpuszczone substancje organiczne, które są związkami najmniej podatnymi na usuwanie w procesie koagulacji. Zaletą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest także to, że zapewniają one dużą skuteczność usuwania substancji organicznych, bez wstępnego zakwaszenia wody, które jest najczęściej niezbędne podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Zastąpienie siarczanu (VI) glinu chlorkami poliglinu (PAX-16, PAX-18, PAX XL-60) podczas oczyszczania wody podziemnej zawierającej połączenia żelazoorganiczne znacznie zmniejszyło stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji. Spowodowało również zmniejszenie dawki koagulantu z uwagi na obniżenie zawartości żelaza, barwy, mętności i utlenialności do wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (tab. 2) [Krupińska 2006; Śmiałek 2008].



Rys. 4. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na wartość potencjału elektrokinetycznego [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

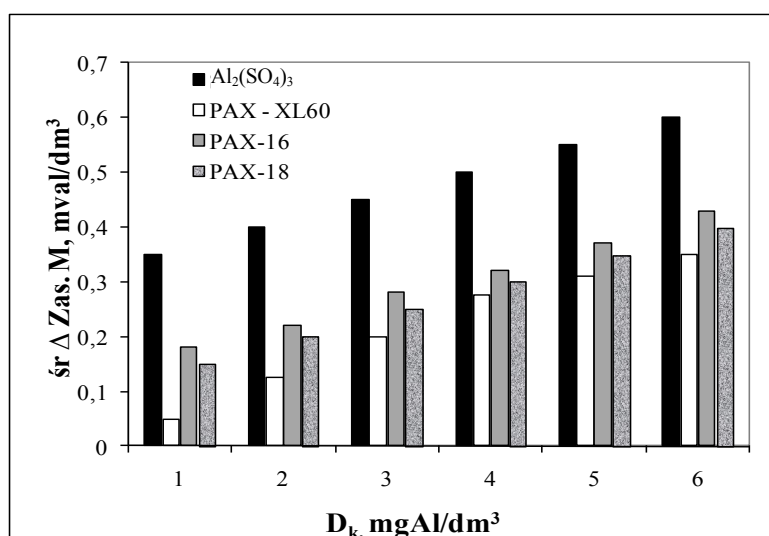
Fig. 4. Effect of the type and dose of coagulant of the value of electrokinetic potential [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Tab. 2. Wymagane dawki koagulantów (D_{kw}) zapewniające porównywalny stopień zmniejszenia stężenia żelaza ogólnego i substancji organicznych oraz zanieczyszczeń powodujących barwę i mętność [Krupińska 2006; Śmiałek 2008]

Tab. 2. Required doses of the coagulants (D_{kw}) the assuring comparable degree of the diminution of the concentration of iron and organic matters and pollutions causing the colour and turbidity [Krupińska 2006; Śmiałek 2008]

Rodzaj koagulantu; współczynnik alkaliczności (r)	D_{kw} , mgAl/dm ³ z uwagi na:				
	Fe _{og}	B	M	Utl.	OWO
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; r=0	5	5	5	4	4
PAX-16; r=0,52	4	4	3	3	3
PAX-18; r=1,23	3	3	3	3	3
PAX XL-60; r=2,10	2	2	2	2	2

Odegaard i inni [1990] uważają, że niższe dawki koagulantów wstępnie zhydrolizowanych zapewniają taką samą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń, wynikają z obecności w ich roztworach większej ilości polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku niż w roztworach koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie. Zdaniem wielu autorów [Odegaard i in. 1990; Krupińska 2006; Świdarska-Bróz i Rak 2008; Kowal i Świdarska-Bróz 2007] koagulanty wstępnie zhydrolizowane w porównaniu z niezhydrolizowanymi powodują mniejsze zużycie zasadowości wody (rys. 5) oraz w mniejszym stopniu obniżają wartość pH. Tym samym w mniejszym stopniu intensyfikują korozyjność wody po procesie koagulacji. Do zalet koagulantów wstępnie zhydrolizowanych należy również ich mniejsza wrażliwość na niską temperaturę (tab. 3) oraz zmiany pH oczyszczanej wody (rys. 6).



Rys. 5. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na średnie zużycie zasadowości ogólnej oczyszczanej wody [Krupińska 2006, Śmiałek 2008]

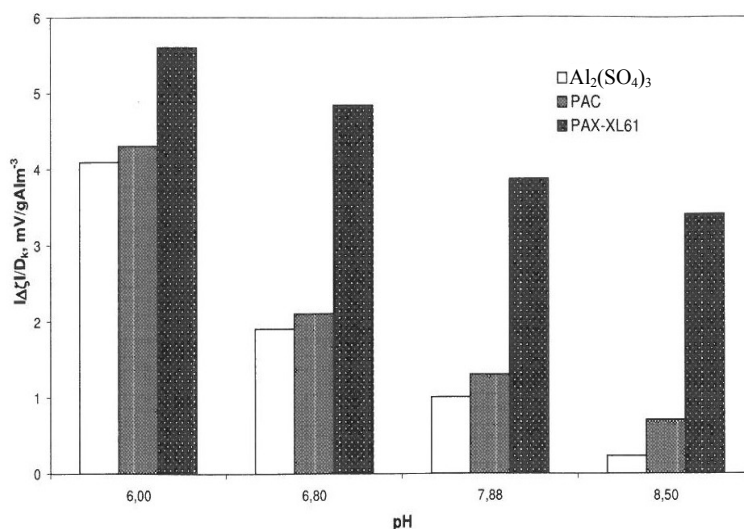
Fig. 5. Effect of the type and dose coagulant on general alkalinity the water treated [Krupińska 2006, Śmiałek 2008]

Opinie dotyczące optymalnych zakresów pH dla siarczanu (VI) glinu i chlorków poliglinu nie są jednoznaczne. Według Dempsey i in. [1984], dla siarczanu (VI) glinu wynosi on $pH=5,5\div 7,0$ a dla chlorków poliglinu $pH=4,0\div 8,0$. Natomiast Hall i Packman [Odegaard i in. 1990] uważają, że zakresy te wynoszą $pH=5,0\div 6,0$ oraz $pH=3,0\div 9,0$ odpowiednio dla siarczanu (VI) glinu oraz chlorków poliglinu.

Tab. 3. Wpływ temperatury i rodzaju koagulantu ($D_K=3 \text{ mg Al/dm}^3$) na skuteczność usuwania zanieczyszczeń (η , %) [Krupińska 2006 i Śmialek 2008]

Tab. 3. Relation among the type coagulant and the removal efficiency of the pollutants (η , %) [Krupińska 2006 i Śmialek 2008]

Rodzaj koagulantu	Temperatura wody; °C							
	15				25			
	η , %							
	Fe _{og}	B	M	OWO	Fe _{og}	B	M	OWO
PAX XL-60	90	83	90	20	97	90	97	25
Al ₂ (SO ₄) ₃	50	45	52	10	70	82	83	20



Rys. 6. Wpływ pH na skuteczność koagulantów w destabilizacji koloidów $D_k=3,1 \text{ mg/dm}^3$ [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Fig. 6. Effect of pH on the effectiveness of coagulants in the destabilization of colloids, $D_c = 3.1 \text{ mg/dm}^3$ [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Wykazano również, że chlorki poliglinu zapewniają powstawanie kłaczków o lepszych właściwościach sedymentacyjnych, a ich osady pokoagulacyjne znacznie łatwiej się odwadniają niż osady powstające podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu [Kowal i Świdarska-Bróz 2007].

PODSUMOWANIE

Koagulanty wstępnie zhydrolizowane usuwają zanieczyszczenia w wyniku takich samych mechanizmów jak koagulanty niezhydrolizowane. Dzięki wstęp-

nemu zhydrolizowaniu, polegającemu na częściowej neutralizacji chlorku glinu silnymi zasadami w ściśle kontrolowanych warunkach (temperatura, ciśnienie), chlorki poliglinu charakteryzują się zwiększoną zasadowością. W konsekwencji, powodują one mniejsze zużycie naturalnej zasadowości wody oraz w mniejszym stopniu obniżają jej pH w porównaniu z siarczanem (VI) glinu czy żelaza, a tym samym powodują mniejszą intensyfikację korozyjności wody po koagulacji. Obecność większej ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy i ich spolimeryzowanie umożliwiają skuteczniejszą neutralizację koloidalnych i rozpuszczonych zanieczyszczeń. Wymienione właściwości i zalety koagulantów wstępnie zhydrolizowanych powodują, że to głównie chlorki poliglinu coraz częściej są stosowane w układach technologicznych oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

LITERATURA

1. DEMPSEY B.A., SHEU H., TANZEER AHMED T.M., MENTINK J.: *Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspensions*. JAWWA, 1985/3
2. DEMPSEY B.A., GANHO R.M., O'MELIA C.R.: *The coagulation of humic substances by means of aluminium salts*. JAWWA, s.141-151, 1984
3. EDWARDS A. G., AMIRTHARAJAH A.: *Removing color caused by humic acids*. JAWWA 3, s. 50, 1985
4. EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E.: *Aluminum coagulation of natural organic matter*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
5. EDZWALD D.K., PERNITSKY D.J., PARMENTER W.L.: *Polyaluminum coagulants for drinking water treatment, chemistry and selection*. Chemical Water and Wastewater Treatment VI, Springer-Verlag 2000
6. EIKEBROKK B., FETTIG J.: *Treatment of coloured surface water by coagulation. Direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
7. GUANGJIE LU, JIUHUI QU, TANG H.: *The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride*. Water Research 3, s. 807-812, 1990
8. JANKOWSKA M.: *Nowe poglądy na proces koagulacji*. GWITS 10, s.158-164, 1985
9. KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław 2007
10. KRUPIŃSKA I.: *Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej ze szczególnym uwzględnieniem usuwania związków żelaza*. Rozprawa doktorska, Wrocław 2006

11. NAWROCKI J., BIŁOZOR S.: *Uzdatnianie wody, procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa-Poznań 2010
12. ODEGAARD H., FETTIG J., RATNAWEERA H.C.: *Coagulation with prepolymerized metals salts*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
13. PARKER D., BERTSCH P.: *Identification and quantification of the Al₁₃ tridecameric polycation using ferron*. Environ. Sci. Technol. 26, 908-1006, 1992
14. PARKER WALLACE O., KIRIESI IMRE: *Aluminium complexes in partially hydrolyzed aqueous AlCl₃ solutions used to prepare pillared clay catalysts*. Applied Catalysis General, s. 121, 1995
15. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody*. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa-Ustroń 2002, 9-19
16. ŚMIAŁEK M.: *Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w oczyszczaniu wód podziemnych*, praca magisterska, promotor Izabela Krupińska, Uniwersytet Zielonogórski 2008
17. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., RAK M.: *Wpływ rodzaju koagulantu glinowego oraz wartości pH na skuteczność destabilizacji koloidów*. Seminarium Czysta Woda dla Polski – Zastosowanie koagulantów w nowoczesnych technologiach uzdatniania wody pitnej i przemysłowej, Darłówek 2008
18. VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K.: *Chemical aspects of coagulation using aluminum salts –II. Coagulation of fulvic Acid using alum and polyaluminum Chloride*. Water Research 24(12), 1527-1535, 1990

PREHYDRYSED COAGULANTS

Summary

The article discusses the prehydrolyzed coagulants with particular emphasis on polyaluminium chloride. The paper presents methods of their production. In the article are characterized forms of aluminum present in the prehydrolyzed coagulants solutions with particular emphasis on Al₁₃ polymer. The literature data indicate that polyaluminium chlorides are more effective at removing contaminants than sulfate (VI) aluminum. Coagulants are also less sensitive to low temperature and changes in pH of purified water. Polyaluminium chlorides less than sulfate (VI) of aluminum intensified of the water corrosivity after coagulation.

Key words: coagulation, polyaluminium chlorides, alkalinity of coagulant