

Wiesław Zymon

## WYKORZYSTANIE SORPCYJNYCH WŁAŚCIWOŚCI WODOROTLENKU GLINOWEGO DO OCZYSZCZANIA WODY

W wodach ujmowanych dla celów bytowo-gospodarczych znajdują się substancje chemiczne wykazujące szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka. Do usuwania tego typu zanieczyszczeń, występujących w postaci rozpuszczonej, w technologii uzdatniania wody stosuje się metody adsorpcyjne. Substancje chemiczne tworzące zanieczyszczenia posiadają różną budowę chemiczną, a tym samym zróżnicowane powinowactwo do powierzchni adsorbentu. Dlatego też do usuwania rozpuszczonych zanieczyszczeń z wód coraz częściej mają zastosowanie specyficzne i selektywne sorbenty. W przypadku wieloskładnikowych mieszanin różnego typu zanieczyszczeń celowe może być stosowanie kilku selektywnych sorbentów równocześnie, co umożliwi bardziej efektywne usuwanie poszczególnych zanieczyszczeń oraz poprawi ekonomikę prowadzenia procesu oczyszczania. Poniżej przeanalizowano możliwość wykorzystania wodorotlenku glinowego jako sorbentu do usuwania zanieczyszczeń z wód.

### Właściwości wodorotlenku glinowego

Jony glinu w roztworze wodnym wytwarzają elektrostatyczne pole wystarczające do utworzenia uwodnionych hydroksyjonów oraz umożliwiające ich polimeryzację. Podczas polimeryzacji wydziela się woda, a atomy glinu łączą się poprzez mostki tlenowe i ołowe [1]. Polimeryzacja produktów hydrolizy soli glinowych powoduje powstawanie związków, których budowa nie jest jednoznacznie określona. Według różnych źródeł [2—5], istnieją formy o różnej budowie chemicznej. Większość teorii zakłada istnienie polimerycznych związków glinu. Wodorotlenek glinowy o wzorze ogólnym  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w postaci krystalicznej tworzy się w środowisku zasadowym i w zależności od sposobu i temperatury strącania może występować w formie gipsytu, bajerytu lub nordstranditu. Produkty uzyskane po hydrolizie soli glinowych oprócz formy wodorotlenowej mogą zawierać także inne związki. W przypadku, gdy osady wodorotlenku glinowego uzyskiwane są z siarczanu glinowego, zawierają one nierozpuszczalne w wodzie zasadowe siarczany glinowe, których ilość jest zależna od odczynu strącania.

Właściwości adsorpcyjne ciała stałego ściśle związane są z fizyczno-chemicznymi właściwościami jego powierzchni. W przypadku, gdy wodorotlenek glinowy występuje w roztworze elektrolitu ustala się równowaga pomiędzy powierzchnią a roztworem. Podczas trwania tego

zjawiska może zachodzić dysocjacja powierzchniowych grup ciała stałego. Może również zaistnieć przejście jonów powierzchniowych do roztworu lub na odwrót. Efektem ustalania się równowagi jest powstanie odwracalnej podwójnej warstwy elektrycznej, związanej z wystąpieniem ładunku elektrycznego na powierzchni. Ładunek powierzchniowy ciała stałego o charakterze tlenkowym (tlenki, wodorotlenki) związany jest ze stężeniem jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  w roztworze, które są jonami potencjałotwórczymi [6, 7]. Według modelu adsorpcyjno-desorpcyjnego pH punktu zerowego jest równe pH punktu izoelektrycznego. Niezależnie od tego, czy wodorotlenek glinowy jest krystaliczny czy polimeryczny, dysocjacja grup powierzchniowych powinna zawsze prowadzić do powstania ładunku na powierzchni i do wytworzenia potencjału elektrostatycznego. W wyniku tego następuje zagęszczenie jonów o znaku przeciwnym na powierzchni rozdziału faz. Wodorotlenki glinowe jako związki amfoteryczne, w zależności od odczynu wykazują właściwości do adsorpcji wymiennej anionów lub kationów. Zdolność adsorpcyjna wodorotlenku glinowego zależna jest od rozwinięcia powierzchni międzyfazowej i zdolności wymiennej. Wyżej wymienione wielkości zależne są od sposobu wydzielania wodorotlenku glinowego. Formy bezpostaciowe wykazują większe rozwinięcie powierzchni międzyfazowej od form krystalicznych. Z powyższego wynika, że wodorotlenki o budowie polimerycznej wykazują lepsze właściwości adsorpcyjne. Budowa polimerycznych wodorotlenków zależy od następujących czynników [5]: pH strącania, wartości  $r = \text{OH}^-/\text{Al}$ , szybkości reakcji, warunków mieszania, czasu starzenia, sposobu przygotowania osadu, temperatury strącania oraz składu chemicznego substratów.

### Wpływ sposobu wydzielania wodorotlenku glinowego na jego aktywność powierzchniową

Osad wodorotlenku glinowego uzyskiwano z  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  przez alkalizację  $\text{NaOH}$ . Miarą aktywności adsorpcyjnej uzyskiwanego produktu była wyznaczana wartość zdolności wymiennej ( $Z$ ) w stosunku do anionów, przy stałym ustalonym odczynie roztworu [8]. Wyniki badań laboratoryjnych przedstawiono w tabeli 1.

Osady strącone przy stężeniu  $0,4 \text{ kg Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$  w warunkach, w jakich wydziela się je w procesie koagulacji, charakteryzowały się niskimi zdolnościami wymiennymi. Wzrost stężenia siarczanu glinowego w trakcie strącania powodował zwiększenie aktywności powstałego wodorotlenku glinowego, mierzonej adsorpcyjną zdolnością wymienną. Osady uzys-

Tabela 1  
ZDOLNOŚĆ WYMIENNA OSADU (Z) W ZALEŻNOŚCI  
OD STĘŻENIA  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ORAZ OD ODCZYNU  
PO STRĄCENIU

Stężenie $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , kg/m <sup>3</sup>											
0,4		10		20		40		60		100	
pH	val/kg $Al_2O_3$	pH	val/kg $Al_2O_3$	pH	val/kg $Al_2O_3$	pH	val/kg $Al_2O_3$	pH	val/kg $Al_2O_3$	pH	val/kg $Al_2O_3$
5,6	0,9	4,5	2,9	4,8	4,2	4,8	3,6	4,6	5,0	4,8	5,4
6,0	0,5	5,2	4,2	5,6	3,2	5,2	4,4	5,4	4,4	5,5	3,2
6,7	0,2	6,0	1,5	6,0	2,7	6,1	3,9	6,1	3,8	5,9	4,7
7,4	0	6,7	1,5	6,8	1,1	6,9	2,3	6,7	2,6	6,5	3,0
8,0	0	7,5	0,9	7,4	1,2	7,5	1,5	7,4	2,4	6,6	4,1
—	—	8,9	1,5	7,8	1,5	8,0	1,5	7,8	2,4	7,8	2,9
—	—	9,5	1,7	8,6	3,2	8,5	2,4	9,0	4,4	8,3	2,6
—	—	10,4	2,7	9,4	3,0	9,7	4,2	9,8	4,5	9,6	4,8
—	—	10,4	3,0	10,2	3,9	10,5	3,9	10,4	4,5	10,5	5,3

kane w środowisku kwaśnym i zasadowym charakteryzowały się większymi zdolnościami wymiennymi niż uzyskane w środowisku obojętnym. Dalsze badania [8] w skali ułamkowo-technicznej wykazały, że w warunkach technicznych można optymalnie bez mechanicznego mieszania uzyskać wysokoaktywny wodorotlenek glinowy przez wlanie roztworu siarczynu glinowego o stężeniu 60—100 kg  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O/m^3$  do stężonego roztworu ługu.

#### Właściwości fizyczno-chemiczne aktywnego wodorotlenku glinowego

Na podstawie miareczkowania potencjometrycznego suspensji aktywnego wodorotlenku glinowego wyznaczono stałą równowagi powierzchniowej dysocjacji zasadowej wynoszącą  $1,25 \cdot 10^{-7}$  oraz istnienie punktu izoelektrycznego przy pH=7,8. W zakresie pH od 5,5 do 8,0 na powierzchni osadu znajdują się grupy czynne o jednostkowym ładunku elektrycznym świadczącym o jednostopniowej dysocjacji powierzchniowych grup hydroksylowych na wodorotlenku glinowym. Na podstawie wartości stałej dysocjacji można stwierdzić, że wodorotlenek glinowy wykazuje właściwości słabo zasadowego anionitu. Maksymalna zdolność wymienna uzyskana przy pH=5,6 wynosiła powyżej 8 val/kg  $Al_2O_3$ , spadając do wartości bliskiej zera przy pH=8,0. Maksymalne wyznaczone zdolności wymienne wynosiły: dla  $S_2O_3^{2-}$ —4,3 val/kg  $Al_2O_3$ , dla  $HPO_4^{2-}$ —4,3 val/kg  $Al_2O_3$ , natomiast dla mydła — 4,5 val/kg  $Al_2O_3$ . Uzyskane wartości wskazują, że użyteczna zdolność wymienna nie zależy od adsorbowanego anionu i stanowi część całkowitej zdolności wymiennej.

#### Adsorpcja wymienna na wodorotlenku glinowym

O adsorpcji jonów można wnioskować na podstawie teorii koagulacji, opartej na modelu adsorpcyjnym. Zakłada ona, że adsorpcja jonów przez fazę rozproszoną przebiega według tej samej izotermy, niezależnie od charakteru elektrolitu i wartościowości jonów. Jony przeciwnego znaku ulegają adsorpcji na powierzchni, powodując jej całkowite lub częściowe rozładowanie. Wartości progowe dla  $Al_2O_3$  [9] wynoszą dla jonów ujemnych od jedno-

trójwartościowych odpowiednio: 52, 0,63, 0,080 mol/m<sup>3</sup>. Z powyższego można wnioskować o bardzo silnym wpływie wartościowości jonów na adsorpcję.

Wzmocniona adsorpcja jonowymienna na wodorotlenku glinowym może zachodzić, gdy oprócz siły natury elektrostatycznej wystąpią siły natury chemicznej. Odzwierciedlają to prace badawcze oraz przykłady technologicznego wykorzystania tlenku oraz wodorotlenku glinowego, które ze względu na podobieństwo zjawisk powierzchniowych w środowisku wodnym można zaliczyć do tej samej grupy sorbentów. Zdolności adsorpcyjne anionów nieorganicznych na tlenku glinowym wynoszą rzędu dziesiątych części wala na kg tlenku glinowego.

Wodorotlenek glinowy wydzielany jest w procesie koagulacji. Jego zdolności adsorpcyjne [10] są tego samego rzędu co osadów wydzielonych w badaniach przy stężeniu 0,4 kg  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O/m^3$  (tab. 1). Wynika z tego, że uprzednio wydzielony aktywny wodorotlenek glinowy posiada o wiele większe zdolności adsorpcyjne od tlenków glinu czy też od wodorotlenków wydzielanych w procesie koagulacji.

#### Możliwości zastosowania aktywnego wodorotlenku glinowego do usuwania zanieczyszczeń z wody

Z poprzednich rozważań wynika, że wzmocnionej adsorpcji na wodorotlenku glinowym ulegają anionowe substancje chemiczne, posiadające powinowactwo chemiczne do glinu, lub gdy oprócz sił elektrostatycznych występują siły natury fizycznej. Z tego wniosek, że gdy stężenie zanieczyszczeń przekracza iloczyn rozpuszczalności związku z glinem, efektywnym procesem jest koagulacja solami glinu, w trakcie której następuje strącanie i współstrącanie zanieczyszczeń. Ponieważ stężenie jonów glinowych w roztworze wraz z obniżaniem pH rośnie, dlatego proces strącania lepiej przebiega przy odczynach lekko kwaśnych, dając przy niskich dawkach wysokie efekty w procesie koagulacji. Na rysunku 1 przedstawiono zależność usuwania barwnika czerwieni Kongo w procesie koagulacji siarczanem glinowym oraz adsorpcji na uprzednio wydzielonym aktywnym wodorotlenku glinowym.

Przy niskich odczynach koagulacja daje większe efekty usuwania niż adsorpcja. Adsorpcja na uprzednio wydzielonym wodorotlenku glinowym w przebadanym zakresie odczynów nie zależy od pH i powoduje lepsze usuwanie barwnika, niż koagulacja dla wyższych odczynów wody. Adsorpcja na uprzednio wydzielonym wodorotlenku glinowym jest efektywna, gdy w procesie koagulacji uzyskuje się średnie i niskie procentowe usuwanie zanieczyszczeń. Podniesienie pH do 8,6—8,8 w próbkach po adsorpcji na wodorotlenku glinowym spowodowało praktycznie całkowitą desorpcję uprzednio zaadsorbowanego barwnika (rys. 1).

Oddziaływania natury fizycznej występują wówczas, gdy następuje równoczesna adsorpcja związków organicznych o dużym i małym

powinowactwie do powierzchni. W przeprowadzonych badaniach [8] uzyskano od kilku- do kilkunastokrotny wzrost adsorpcji związków o małym powinowactwie do powierzchni w przypadku ich wspólnej adsorpcji, przy tych samych stężeniach równowagowych.

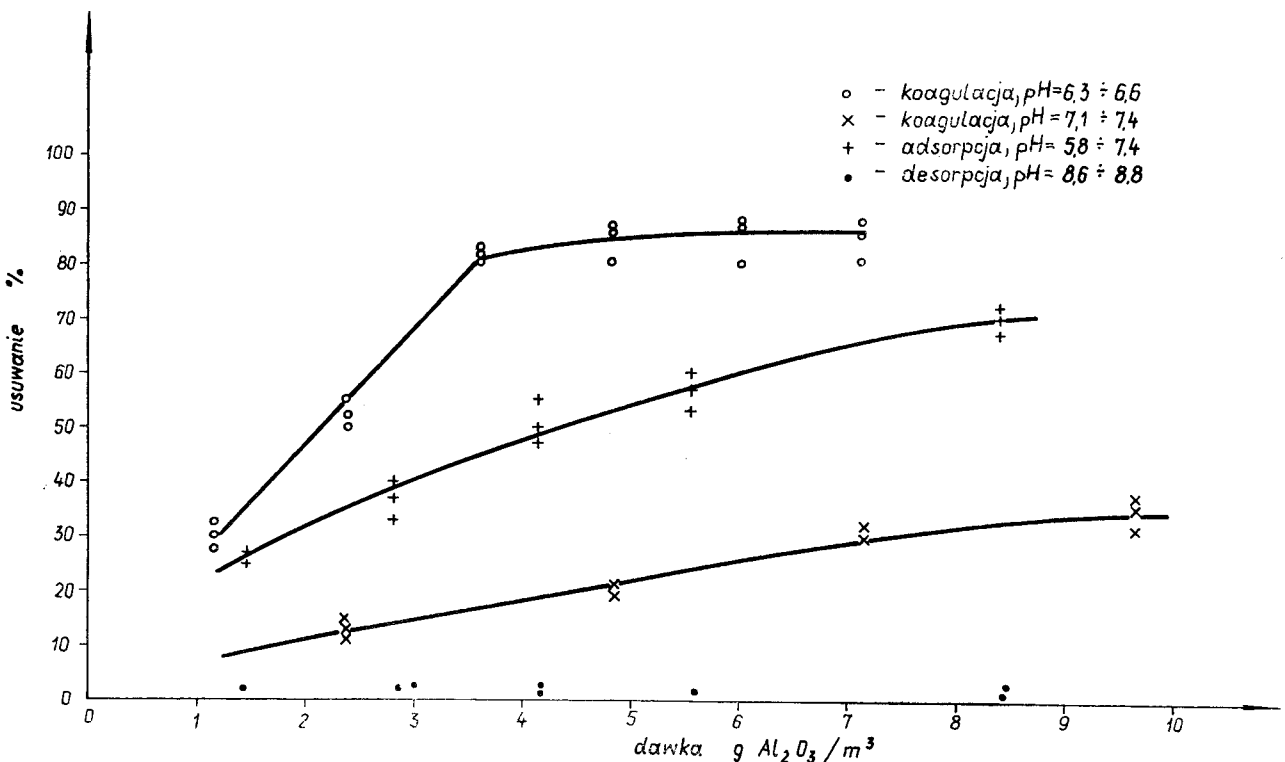
W wodach zanieczyszczonych dużą grupę związków organicznych, które będą dobrze adsorbowane na aktywnym wodorotlenku glinowym stanowią rozpuszczalne produkty chemicznych i biochemicznych przemian związków naturalnych. Zawierają one grupy karboksylowe, które posiadają powinowactwo chemiczne do glinu. W tego typu związkach mogą również wystąpić inne grupy o charakterze kwasowym. Można do nich zaliczyć kwasy tłuszczowe, humusowe, fulwowe, hymatomelanowe, substancje białkowe i produkty ich hydrolyzy, pektyny i inne. Tą drogą mogą być także usuwane substancje wytworzone na drodze syntezy ograniczonej oraz powstałe z przeróbki substancji naturalnych, a zawierające grupy o charakterze kwasowym. Rozpuszczone związki organiczne mogą zawierać jedną lub wiele grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Uprzednio stwierdzono, że zwiększenie ilości grup zdysocjowanych w związku chemicznym prowadzi do znacznego zwiększenia adsorpcji. Wiele związków chemicznych o mniejszej podatności na adsorpcję na wodorotlenku glinowym posiada grupy alkoholowe, aldehydowe oraz innego typu, które znajdują się w odpowiednich położeniach w związkach, umożliwiając przeprowadzenie ich w grupy karboksylowe poprzez utlenianie. Zwiększa to ich podatność na adsorpcję na wodorotlenku glinowym. Dotyczy to także związków, które nie posiadają

grup zdysocjowanych. Zastosowanie wstępnego utleniania związków zawierających ujemnie zdysocjowane grupy spowoduje zwiększenie liczby tych grup, a tym samym wzmożoną ich adsorpcję. Zawartość w wodzie związków bardzo dobrze adsorbujących się na wodorotlenku glinowym, obok grupy trudno adsorbujących się anionowych zanieczyszczeń organicznych, będzie powodować wzmożoną adsorpcję tych ostatnich. Czynnikiem zmniejszającym adsorpcję jonowymienną zanieczyszczeń anionowych na wodorotlenku glinowym są zawarte w wodach jony siarczanowe.

Na wodorotlenku glinowym jako wymienniaczu jonowym posiadającym na powierzchni ładunek elektryczny, mogą być adsorbowane cząstki o rozdrobnieniu koloidalnym, zawierające zdysocjowane grupy o znaku przeciwnym niż powierzchnia adsorbentu. Usuwanie koloidalnych cząstek będzie zwiększać efekty oczyszczania.

Proces adsorpcji na wodorotlenku glinowym może mieć zastosowanie w uzdatnianiu wody szczególnie w następujących przypadkach:

- przy niskich temperaturach wody, kiedy występują trudności w prowadzeniu procesu koagulacji siarczanem glinowym,
- gdy optymalny odczyn usuwania zanieczyszczeń jest niższy od odczynu naturalnego wody,
- przy niskich dawkach koagulantu i występujących trudnościach z flokulacją osadu,
- przy niskich zdolnościach buforujących wody,
- gdy występuje konieczność stabilizacji wody po procesie koagulacji.



Rys. 1 Zależności pomiędzy usuwaniem czerwieni Kongo w procesie koagulacji siarczanem glinowym i adsorpcji na uprzednio wydzielonym wodorotlenku glinowym

Proces adsorpcji na wodorotlenku glinowym może być prowadzony zamiennie z koagulacją, zależnie od stopnia zanieczyszczenia wody. Wysokoaktywny wodorotlenek glinowy może mieć zastosowanie w konwencjonalnych urządzeniach do prowadzenia procesu koagulacji, jak układy z wolnym mieszaniem, czy też w układach z osadem zawieszonym. Szczególnie dobre efekty można będzie uzyskać przy maksymalnym wykorzystaniu zdolności adsorpcyjnych wodorotlenku glinowego przez naniesienie osadu na porowate złożo filtracyjne. W urządzeniach tego typu możliwa będzie regeneracja właściwości adsorpcyjnych buforowymi roztworami węglanowymi o pH w zakresie 8—9. Ze względu na ujemny potencjał osadu wodorotlenku glinowego w tych warunkach można się spodziewać dużej efektywności desorpcji ujemnie naładowanych cząstek zaadsorbowanych na osadzie. Impregnacja złoża filtracyjnego z możliwością regeneracji zdolności adsorpcyjnych nadaje się dla wód o niskiej zawartości substancji stałych lub po ich wstępnym usunięciu. W zależności od składu wody i występujących w niej zanieczyszczeń należy na drodze badań technologicznych określić przydatność metody adsorpcji na aktywnym wodorotlenku glinowym do oczyszczania wody. Należy nadmienić, że w procesie adsorpcji na wodorotlenku glinowym usuwane są substancje organiczne o charakterze jonowym, których adsorpcja na węglu aktywnym może zachodzić mało efektywnie.

## Wnioski

1. Wodorotlenek glinowy jest adsorbentem posiadającym zdolność do jednostopniowej dysocjacji grup powierzchniowych z możliwością zagęszczania na powierzchni jonów i ich wymiany. Powinowactwo chemiczne jonów glinu do niektórych anionów nieorganicznych oraz

zdysocjowanej grupy karboksylowej czy fosforanowej w związkach organicznych, powoduje specyficzną adsorpcję jonowymienną tych związków.

2. Aktywny wodorotlenek glinowy można uzyskać w prosty sposób, a jego zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń anionowych z wody jest efektywne wówczas, gdy proces koagulacji siarczanem glinowym daje średnie lub niskie procentowe usuwanie zanieczyszczeń.

3. Szczególnie dobrą efektywność procesu adsorpcji można uzyskać przez naniesienie osadu na porowate złożo filtracyjne. W urządzeniach tego typu możliwa jest regeneracja jego właściwości adsorpcyjnych buforowymi roztworami węglanowymi o pH w zakresie 8—9.

## LITERATURA

1. A. GRINBERG: Wstęp do chemii związków kompleksowych. WNT, 1955.
2. G. BROSSET, G. BIEDERMAN, L. G. SILLEN: Studies on the Hydrolysis Metal Ions. Acta Chemica Scandinavica, 1954, 10.
3. W. STUMM, CH. R. O'MELIA: Stoichiometry of Coagulation. JAWWA, 1968, 5.
4. J. H. PETTERSON, S. Y. TYREE: Light Scattering Study of the Hydrolytic Polymerization of Aluminium. J. Colloid Interface Science, 1975, 2.
5. F. FLESCINGER: La coagulation erements anciens of condisances nouvelles. Technique em Sciences Municipale. 1978, 4.
6. S. M. AHMED: Studies of the Layer at Oxide-Solution Interface. The Journal of Physical Chemistry, 1980, 11.
7. J. DRZYMAŁA, J. LEKKI, J. SZCZYPA: Zero-wy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali. Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej. Wrocław, 1978.
8. W. ZYMON: Praca doktorska. Politechnika Krakowska 1980.
9. G. KORTÚN: Elektrochemia. PWN, 1966.
10. K. BRONIEWSKA: Własności sorpcyjne osadu wodorotlenku glinu powstającego przy uzdatnianiu wody. Seria: Budownictwo Wodne i Inżynieria Sanitarna. Zeszyt Naukowy nr 8. Politechnika Krakowska, 1976.

## W. Zymon

### SORBING CAPACITY OF ALUMINIUM HYDROXIDE IN WATER TREATMENT

*Aluminium hydroxide produced by precipitation in aqueous solutions may occur in different forms. This paper gives a detailed discussion of the following*

*problems: the surface properties of aluminium hydroxide, the mechanism governing the exchange adsorption of anionic pollutants, a possible regeneration of the adsorbing capacity, and the method of producing active aluminium hydroxide. The paper also gives the total exchange capacity and the dissociation constant, which support the weak-alkaline nature of this compound.*