

Marcin Kłos, Jolanta Gumińska

Badania nad określeniem stopnia spolimeryzowania wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych

Wstępnie zhydrolizowane koagulanty glinowe są coraz powszechniej stosowane w systemach oczyszczania wody. Wypieranie przez nie tradycyjnych koagulantów hydrolizujących, takich jak siarczany glinu, spowodowane jest wieloma czynnikami. Do najważniejszych należy większa skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych oraz związana z nią możliwość obniżenia wymaganej dawki. Ponadto pozwalają one na uniknięcie pewnych skutków ubocznych występujących podczas stosowania tradycyjnych reagentów hydrolizujących, takich jak np. zmniejszenie stabilności chemicznej wody, co wiąże się z brakiem konieczności neutralizacji produktów hydrolizy koagulantu. Jednak barierą w ich upowszechnianiu są koszty. Wzrost kosztów eksploatacyjnych oczyszczania wody podczas zmiany rodzaju koagulantu wynika w głównej mierze z braku odpowiedniej metodyki kontroli przebiegu koagulacji oraz oceny jej skuteczności w zależności od dawki koagulantu. Najlepszym sposobem kontroli dawki koagulantu jest zastosowanie analizatora prądu strumieniowego (SCA – Stream Current Analyzer). Jednak zastosowanie tego rozwiązania wiąże się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi, co w dużym stopniu ogranicza jego dostępność. W efekcie koagulanty wstępnie zhydrolizowane wprowadzane są do układów oczyszczania wody zgodnie z takimi samymi procedurami, jak w przypadku koagulantów starszej generacji. Wówczas bardzo często stosowane dawki są zbyt duże, powodując nieuzasadniony wzrost kosztów eksploatacyjnych oczyszczania wody.

Podstawowym wskaźnikiem, w oparciu o który dokonuje się oceny koagulantów nowej generacji jest ich zasadowość. Jednak wyniki badań dowodzą, że nie można dokonać wiarygodnej oceny jedynie w oparciu o ten wskaźnik, gdyż koagulanty o zbliżonej, bądź tej samej, zasadowości dają zupełnie różną skuteczność oczyszczania wody [1,2]. Metodą pomagającą w ocenie ich skuteczności może być określenie udziału poszczególnych form glinu, które decydują o mechanizmach, a tym samym o skuteczności procesu koagulacji. Informacja, w jakiej formie występuje glin w koagulancie pozwala nie tylko na analizę zachodzących procesów, ale także na wyjaśnienie ewentualnych problemów pojawiających się podczas procesu oczyszczania wody.

Oprócz analizy chemicznej, jest wiele metod pozwalających na charakterystykę form glinu występujących w koagulancie oraz produktów powstających podczas jego hydrolizy [3–5]. Wśród nich stosowane są m.in. niskokątowa dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia

magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR – Nuclear Magnetic Resonance), laserowe rozproszenie światła, mikroskopia elektronowa i atomowa. Oprócz tych metod bezpośrednich jest także wiele metod pośrednich. Jedną z nich jest metoda oparta na reakcji I rzędu hydrokompleksów glinu z feryonem (kwas 7-jodo-8-oksy-chinolino-5-sulfonowy), które tworzą barwne kompleksy o uproszczonym wzorze strukturalnym $\text{Al}(\text{ferryon})_3$ przy $\text{pH}=5,0 \pm 0,2$. Charakteryzują się one maksimum absorpcji światła o długości fali 365 nm. Feryometria opiera się na różnej szybkości reakcji między feryonem a glinem w postaci monomerów (Al_a), polimerów (Al_b) i w formie koloidalnej (Al_c). Przykładowe stałe reakcji feryonu ze związkami glinu obecnymi w postaci monomerów, dimerów, tridekamerów oraz polimerów wynoszą odpowiednio 2,3, 0,97, $7,5 \cdot 10^{-2}$ i $3,1 \cdot 10^{-3}$. Oznacza to, że wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji hydrokompleksów glinu ich reakcja z feryonem przebiega coraz wolniej. Feryometria pozwala także na określenie form glinu rozpuszczonego [1,6–8].

W typowym podejściu do feryometrii ocenę stopnia polimeryzacji przeprowadza się na podstawie ilości skompleksowanych związków glinu powstających po określonym czasie reakcji. Na podstawie wielu badań wytypowano dwa charakterystyczne czasy trwania reakcji. Zakłada się, że związki glinu występujące w postaci monomerów (Al_a) reagują w czasie do 2 min (niektóre źródła podają czas 60 s), a związki polimerowe (Al_b) w czasie 2 godz. Pozostała część glinu oznaczana jest jako koloidalna (Al_c) [3,8]. Przyjmuje się, że ta ostatnia frakcja nie reaguje z feryonem i glin występuje w niej w postaci strąconej lub związków o charakterze koloidalnym. W badaniach, w których testuje się koagulanty o niskim stopniu polimeryzacji metodyka ta sprawdza się, gdyż ilość form polimerowych w tych koagulantach jest na tyle mała, że wartość stałych reakcji pozwalała na zakończenie reakcji w ciągu 2 godz.

Podczas badań przeprowadzonych z różnymi typami koagulantów wystąpiły pewne wątpliwości co do stosowanej interpretacji wyników feryometrii. Wątpliwości te dotyczyły głównie rozgraniczenia między formami polimerowymi (Al_b) i koloidalnymi (Al_c) glinu. Przy założeniu, że feryon reaguje z formami rozpuszczonymi w czasie 2 godz., a pozostałe formy występują w postaci wytrąconej, oznacza to, że te ostatnie powinny zostać oznaczone jako zawiesiny. W czasie przeprowadzonych prób z wodą destylowaną nie zaobserwowano zjawiska strącania, co potwierdzono przeprowadzonymi analizami. Oznacza to, że wszystkie formy hydrokompleksów glinu były w postaci rozpuszczonej. Przebieg reakcji koagulantów z feryonem był dłuższy niż 2 godz. i wynikał z obecności form wysokopolimeryzowanych. Dlatego też wydaje się, że uzyskane wyniki należy interpretować uwzględniając

w większym stopniu zmiany w kinetyce reakcji związków glinu z feryonem. Powyższe uwagi zostały uwzględnione w obecnie stosowanej interpretacji wyników feryonometrii, do której wprowadzono rozróżnienie spolimeryzowanych form glinu (Al_b) na formy szybko (Al_{b1}) i wolno (Al_{b2}) reagujące z feryonem [3].

Artykuł przedstawia wyniki badań nad określeniem stopnia spolimeryzowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych przeprowadzonych metodą feryonometrii. Dokonano także porównania najczęściej stosowanych w praktyce wodociągowej koagulantów pod względem występowania w nich spolimeryzowanych form glinu, które mają wpływ na skuteczność procesu koagulacji.

Metodyka badań

Do badań wytypowano cztery koagulanty, tj. siarczan glinu i trzy koagulanty spolimeryzowane. Siarczan glinu, pomimo wad związanych z pogarszaniem stabilności wody oraz ograniczonym zakresem pH, w którym może być stosowany, jest najczęściej spotykanym koagulantem w zakładach oczyszczania wody, gdyż jest najtańszy. Poddane badaniom koagulanty spolimeryzowane są reagentami wprowadzanymi w miejsce siarczanu glinu. Ich przewaga w stosunku do tego koagulantu hydrolizującego wynika nie tylko z faktu, że nie zwiększają agresywności i właściwości korozyjnych wody, ale pozwalają też na znaczne zmniejszenie dawki koagulantu. Charakterystykę reagentów wykorzystanych podczas badań przedstawiono w tabeli 1. Źródłem danych były informacje producentów koagulantów oraz wykonane oznaczenia analityczne.

Tabela 1. Charakterystyka badanych koagulantów

Parametr	Flokor 1ASW	Flokor 1A	PAX XL 19	Siarczan glinu
Gęstość, kg/dm ³	1,24	1,27	1,35	1,59
pH	3,9	4,2	3,5	3,4
Glin, % wag.	9,3	11,5	12,5 (9,1)*	9,2
Chlorki, % wag.	5,5	5,7	9,0	0,0
[Al]/[Cl]	1,7	2,0	1,4 (1,0)*	0,0
Żelazo, % wag.	0,010	0,010	–	0,004
Zasadowość, %	85,7	77,8	85,0	0,0

*wyniki uzyskane podczas badań własnych; wyższe wartości pochodzą z karty charakterystyki produktu

Do oznaczeń feryonometrycznych wykorzystano 0,2% roztwór feryonu stabilizowany roztworem buforowym przygotowanym na bazie kwasu solnego oraz octanu sodu [3,5,6,8]. Badany koagulant rozpuszczono w wodzie redestylowanej, uzyskując stężenie glinu w przedziale 1,0–1,5 mmol/dm³. Do tak przygotowanej próbki roztworu koagulantu dodano feryon i próbkę umieszczono w spektrofotometrze SPEKOL UV/VIS (Carl-Zeiss). Pomiary absorbancji prowadzono przy długości fali 365 nm do momentu zakończenia reakcji z feryonem, nie dłużej jednak niż 24 godz. Zastosowany do stabilizacji feryonu bufor zapewniał wymagane pH reakcji (5,0 ± 0,2) w całym zakresie stosowanych stężeń koagulantów.

Omówienie wyników badań

Wyniki pomiarów absorbancji poddano analizie dwiema metodami. Pierwsza z nich polegała na specjacji form glinu w oparciu o podstawowe założenia reakcji feryonometrii (Al_a , Al_b i Al_c) z wykorzystaniem pomiarów absorbancji po czasie 2 min i 120 min. Wyniki uzyskane przy takim sposobie interpretacji wyników przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki pomiaru stopnia polimeryzacji wg klasycznej feryonometrii

Forma glinu	Siarczan glinu	Flokor 1ASW	Flokor 1A	PAX XL 19
Al_a , %	92	4	4	38
Al_b , %	8	28	53	39
Al_c , %	0	68	43	23

Uzyskane wyniki wskazują, że koagulanty z grupy Flokor charakteryzowały się bardzo małą ilością form monomerycznych, reagujących z feryonem w czasie 2 min, w porównaniu zarówno z koagulantem PAX XL 19, jak i siarczanem glinu. Według danych literaturowych na stopień polimeryzacji ma wpływ wiele czynników, z których jako najważniejszy podaje się stosunek OH do Al. Uzyskane wyniki badań nie odzwierciedlały tego. W przypadku koagulantu PAX XL 19, pomimo jego dużej zasadowości, ilość form monomerycznych była bardzo duża (38%) w stosunku do koagulantów Flokor 1A i Flokor 1ASW, ale porównywalna z typowymi koagulantami PACI o zbliżonej zasadowości [2,3,8].

Przeprowadzone dodatkowe analizy potwierdziły, że w stosowanym w badaniach zakresie stężeń koagulantów nie doszło do strącenia glinu. Oznacza to, że w reakcji z feryonem biorą udział jedynie formy rozpuszczone, czyli zgodnie z nomenklaturą klasycznej feryonometrii glin oznaczany jako Al_a i Al_b . Dlatego też stopień spolimeryzowania koagulantu należy ocenić innymi metodami. W celu opracowania uzyskanych pomiarów feryonometrycznych analizowano nie bezwzględną zmianę wartości absorbancji ($A_{365\text{ nm}}^{\text{cm}}$), ale jej zmianę jednostkową (ΔA_j). Parametr ten zdefiniowano na dwa sposoby.

Pierwsza z definicji w postaci:

$$\Delta A_{j1} = (A_t - A_0)/t \quad (1)$$

w której:

ΔA_{j1} – jednostkowa zmiana absorbancji wg definicji I, 1/s

A_t – wartość absorbancji po czasie reakcji t

A_0 – początkowa wartość absorbancji w chwili $t=0$

t – czas trwania reakcji, s

określa sytuację, kiedy przez cały czas reakcja przebiega przy tych samych parametrach kinetycznych, a stężenie związków glinu, które przereagowały z feryonem zależy głównie od czasu, jako zmiennej niezależnej w określonych warunkach reakcji. Równanie to pozwala na sprawdzenie rzędowości reakcji, co daje możliwość weryfikacji prawidłowości przebiegu reakcji poszczególnych form glinu z feryonem.

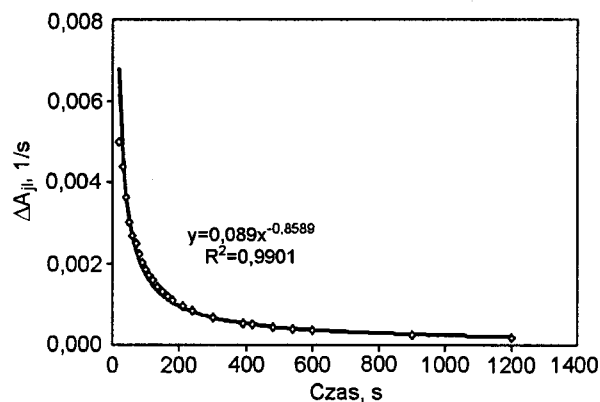
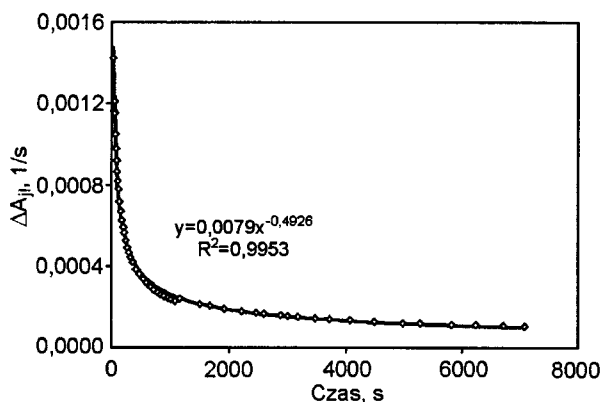
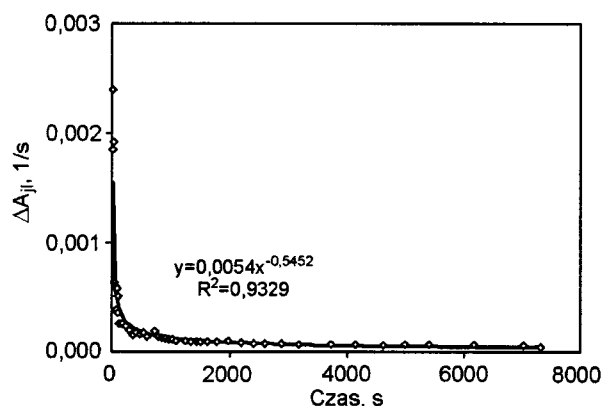
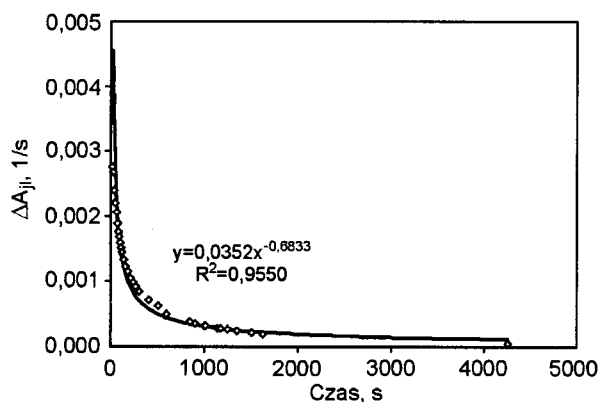
Na rysunkach 1–4 przedstawiono wykresy ilustrujące zmianę wartości absorbancji jednostkowej (ΔA_{j1}) roztworów badanych koagulantów. Można zauważyć, że we wszystkich przypadkach miały one taki sam przebieg. Zależność zmiany wartości ΔA_{j1} w czasie można aproksymować z dużą dokładnością (współczynniki korelacji w przypadku wszystkich badanych koagulantów były większe od 0,97) za pomocą modelu typu wykładniczego w postaci:

$$\Delta A_{j1} = k_1 t^{k_2} \quad (2)$$

w którym:

k_1 i k_2 – stałe reakcji

Oznacza to, że obserwowane reakcje były reakcjami pierwszego rzędu.

Rys. 1. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku siarczanu glinuRys. 2. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku koagulantu Flokor 1ARys. 3. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku koagulantu Flokor 1ASWRys. 4. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku koagulantu PAX XL 19

Druga definicja jednostkowej zmiany absorancji zakłada określenie zmiany wartości absorancji ($A_{365\text{ nm}}^{\text{cm}}$) w przedziale czasu dążącym do minimum (w praktyce jest on ograniczony możliwościami pomiarowymi) w postaci:

$$\Delta A_{II} = (A_{t_2} - A_{t_1}) / (t_1 - t_2) = \Delta A / \Delta t \quad (3)$$

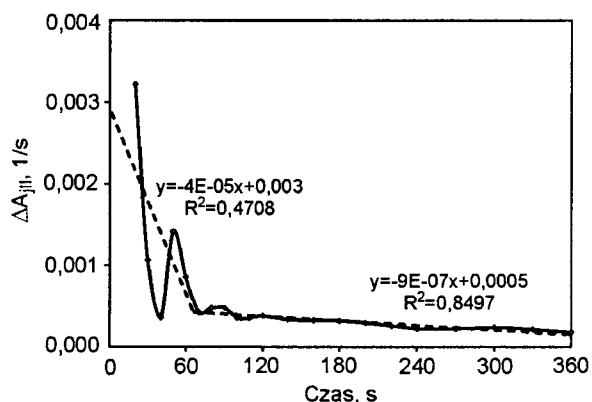
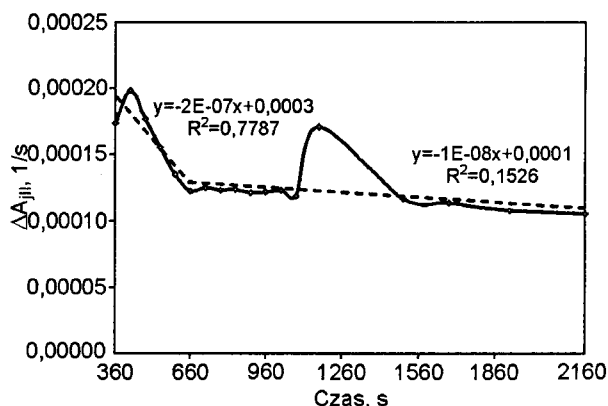
w której:

ΔA_{II} – jednostkowa zmiana absorancji wg definicji II, 1/s

A_{t_x} – wartość absorancji w chwili t_x

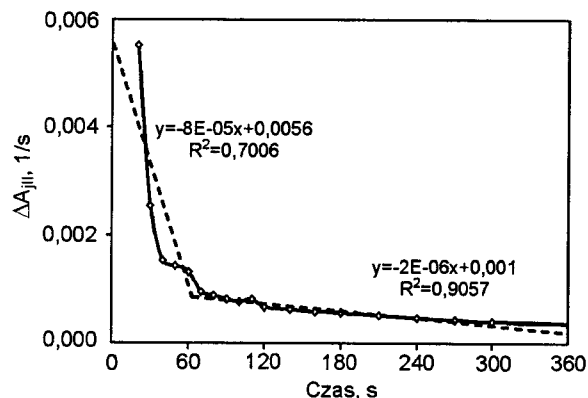
Takie zdefiniowanie wartości jednostkowej zmiany absorancji pozwala na identyfikację momentu reakcji, w którym szybkość przyrostu wartości absorancji ulega znaczącej zmianie. Określenie chwili zmiany szybkości reakcji pozwala na etapowanie okresu reakcji na przedziały czasowe, w których z ferromem reagują poszczególne formy glinu. Naniesienie tych przedziałów na prostą zależność zmiany absorancji w czasie pozwala – przy założeniu, że jest to reakcja pierwszego rzędu – na określenie procentowych udziałów poszczególnych form glinu.

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono przebieg zmian wartości ΔA_{II} w przypadku koagulantu Flokor 1A. Analizując te wykresy można zauważyć trzy zakresy o zróżnicowanym przebiegu szybkości reakcji, zobrazone punktami przełamania krzywej. Pierwszy to czas od początku reakcji do około 60÷70 s, który określa ilość związków monomerowych (rys. 5). Drugi punkt przełamania występuje w czasie około 700 s i określa zakończenie czasu reakcji z prostszymi formami hydrokompleksów glinu (prawdopodobnie di- i trimery) (rys. 6). Trzeci dotyczy reakcji z formami oligo- i polimerowymi, która trwa począwszy od czasu 700 s aż do zakończenia reakcji glinu z ferromem.

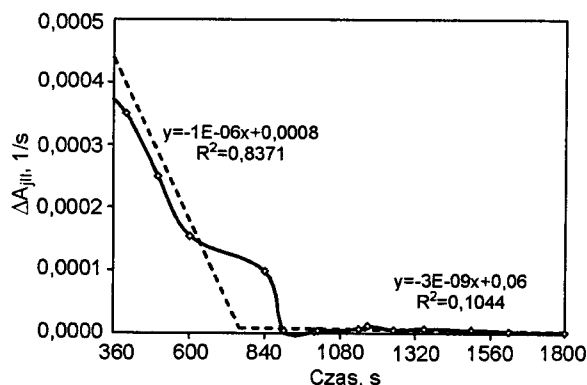
Rys. 5. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku koagulantu Flokor 1A (czas reakcji 20÷360 s)Rys. 6. Jednostkowa zmiana absorancji (ΔA_{II}) w przypadku koagulantu Flokor 1A (czas reakcji 360÷2200 s)

Podobne zależności uzyskano w przypadku koagulantu Flokor 1 ASW, zmieniły się natomiast lokalizacje punktów przełamania krzywych (po 70 s i 1100 s) dzieląc przebieg reakcji na trzy obszary, w których kinetyka reakcji była określona przez różne formy glinu.

W przypadku koagulantu PAX XL 19 zaobserwowano odmienny przebieg reakcji z ferronem, niż w przypadku reagentów z grupy Flokor. Na rysunkach 7 i 8, podobnie jak w przypadku koagulantów Flokor, można zauważyć dwa punkty zmiany szybkości reakcji, pozwalające wyróżnić trzy grupy form związków glinu. Jednak w odróżnieniu od powyższych koagulantów spolimeryzowanych, w przypadku trzeciego obszaru, którego kinetyka była określona przez formy oligo- i polimerowe, prędkość reakcji wynosi zero. Oznacza to, że w przypadku tego koagulantu należy sądzić, iż występowały w nim jedynie formy monomerowe i niskospolimeryzowane. Przebieg zmian wartości ΔA_{III} w przypadku koagulantu PAX XL 19 był bardziej podobny do zależności obserwowanych w testach z siarczanem glinu, niż w przypadku koagulantów z grupy Flokor. W przypadku tego koagulantu następował bardzo silny spadek wartości ΔA_{III} w czasie pierwszych 60+70 s (pierwszy punkt przełamania krzywej reakcji – rys. 7). Następnie wartość ta stabilizowała się na mniej więcej stałym poziomie. Taki przebieg wskazuje, że reagent ten zawierał znaczną przewagę form monomerowych glinu, które po około 60+70 s całkowicie przereagowały z ferronem. Ilość hydrokompleksów glinu w postaci dimerów lub trimerów była zdecydowanie mniejsza, a efekt ich reakcji z ferronem można było zaobserwować począwszy od 70 s aż do około 600 s trwania reakcji. Po tym czasie reakcja kompleksowania ustąpiła, czego znakiem była zerowa wartość ΔA_{III} począwszy od 600 s (rys. 8).



Rys. 7. Jednostkowa zmiana absorpcji (ΔA_{III}) w przypadku koagulantu PAX XL 19 (czas reakcji 20+360 s)



Rys. 8. Jednostkowa zmiana absorpcji (ΔA_{III}) w przypadku koagulantu PAX XL 19 (czas reakcji 360+1800 s)

W oparciu o powyższe obserwacje, obliczenia i dane literaturowe określono stopień polimeryzacji badanych koagulantów z uwzględnieniem następujących form glinu:

– formy monomerowe (Al_1), których obecność w roztworze określona jest w zakresie od początku reakcji aż do pierwszego punktu przełamania, który we wszystkich wypadkach wystąpił w czasie 60+70 s reakcji; ich odpowiednikiem w klasycznej interpretacji wyników ferronometrii są formy monomerowe oznaczane jako Al_a ,

– formy niskospolimeryzowane (Al_2), głównie w postaci dimerów i prawdopodobnie trimerów, odpowiedzialne za przebieg reakcji w obszarze pomiędzy pierwszym i drugim punktem przełamania krzywej reakcji ferronu z roztworami koagulantu; ich odpowiednikiem w klasycznej ferronometrii są formy oznaczane jako Al_{b1} , czyli formy glinu szybko reagujące z ferronem,

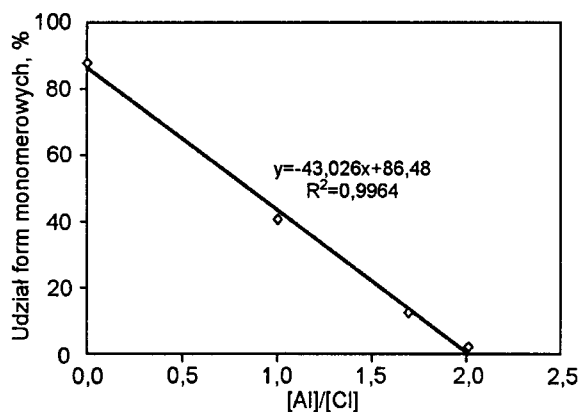
– formy średnio- i wysokospolimeryzowane (Al_3), występujące w postaci tridekamerów oraz oligomerów glinu, odpowiedzialne za przebieg reakcji w obszarze za drugim punktem przełamania krzywej reakcji; w klasycznej interpretacji wyników ferronometrii odpowiadają one formom glinu oznaczanym jako Al_{b2} oraz Al_c , w przypadku gdy reakcja nie zakończyła się w czasie 2 godz.

W tabeli 3 przedstawiono udziały poszczególnych form związków glinu w badanych koagulantach.

Tabela 3. Wyniki pomiaru stopnia polimeryzacji wg metodyki zmodyfikowanej

Forma glinu	Siarczan glinu	Flokor 1ASW	Flokor 1A	PAX XL 19
Al_1 , %	88,0	12,7	2,3	40,8
Al_2 , %	12,0	36,7	10,2	59,2
Al_3 , %	0,0	50,6	87,5	0,0

Wyniki badań wykazały, że koagulanty z grupy Flokor charakteryzowały się znacznym udziałem wyżej spolimeryzowanych form glinu w porównaniu z koagulantem PAX XL 19, który teoretycznie jest złożony jedynie z mono- i dimerów. W przypadku koagulantów z grupy Flokor znacznie wyżej spolimeryzowany był Flokor 1A niż Flokor 1 ASW, który co prawda charakteryzował się niższą zasadowością, ale wyższym stosunkiem stężenia glinu do chlorków. Ten parametr – oprócz zasadowości – jest bardzo często wykorzystywany do wstępnej oceny skuteczności koagulantów spolimeryzowanych. Odpowiedź na pytanie, czy ta zależność może być wyznacznikiem stopnia jego spolimeryzowania jest trudna. Z danych przedstawionych w tabelach 1 i 4 taki wniosek nie wynika. Można zauważyć, że najwyższy stopień polimeryzacji miał koagulant o największym stosunku $[Al]/[Cl]$, ale trudno jest znaleźć prostą korelację między tymi czynnikami. Analiza parametrów modelu opisującego przebieg reakcji ferronometrii oraz stosunku $[Al]/[Cl]$ pokazała jednak ścisłą zależność pomiędzy stałymi k_1 i k_2 modelu (2) oraz stosunkiem $[Al]/[Cl]$. Model ten określa stałą kinetyki I etapu reakcji związków glinu z ferronem, co może oznaczać, że istnieje wysoka korelacja pomiędzy tym parametrem a ilością najprostszych form glinu w koagulancie. Na rysunku 9, przedstawiającym zależność pomiędzy tymi parametrami, można zauważyć bardzo silną korelację liniową pomiędzy oznaczonym ferronometrycznie udziałem form monomerowych a stosunkiem $[Al]/[Cl]$. Jednak z uwagi na ograniczoną liczbę przebadanych koagulantów zależność tę należy potwierdzić w dalszych badaniach.



Rys. 9. Zależność udziału form monomerowych związków glinu w badanych koagulantach od stosunku stężenia glinu do chlorków

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania potwierdziły, że możliwe jest zastosowanie reakcji ferronometrii do oceny stopnia spolimeryzowania koagulantów. Z uwagi na wątpliwości, co do oceny strąconych form związków glinu w aspekcie ich reakcji z ferronem, uzyskane dane poddano analizie opierając się na parametrach kinetycznych reakcji. Zastosowana w badaniach procedura umożliwia identyfikację poszczególnych etapów reakcji różnych form glinu z ferronem, dzięki czemu można w dokładniejszy sposób ocenić ich procentowy udział w koagulancie.

◆ Zastosowany w badaniach sposób interpretacji wyników stanowi uzupełnienie modyfikacji klasycznej ferronometrii, rozróżniającej polimerowe formy glinu szybko (Al_{b1}) i wolno (Al_{b2}) reagujące z ferronem. Dzięki wprowadzeniu analizy zmian jednostkowego przyrostu absorbancji można określić rzeczywistą długość trwania poszczególnych etapów reakcji, a nie opierać się o arbitralnie przyjęte przedziały czasowe.

◆ Wyniki obliczeń wykazały, że uzyskane stosunki poszczególnych form glinu w koagulancie, w przypadku typowych reagentów wstępnie zhydrolizowanych (PAX XL 19), były zbliżone z wynikami klasycznej ferronometrii. W przypadku koagulantów Flokor 1A i Flokor 1ASW rozbieżności pomiędzy stopniami polimeryzacji określonymi powyższymi

metodami były znaczne i wynikały z różnic w składzie chemicznym badanych koagulantów oraz dużej zawartości związków silnie spolimeryzowanych w koagulantach z grupy Flokor.

◆ Uzyskane wyniki badań pokazują, że istnieje zależność pomiędzy stosunkiem glinu do chlorków w koagulancie a kinetyką reakcji ferronometrii. Może to oznaczać, że parametr ten pozwala na ocenę udziału form monomerowych (Al_1) i form spolimeryzowanych (Al_2+Al_3). Nie potwierdzono natomiast wpływu tego parametru na udział poszczególnych form spolimeryzowanych.

LITERATURA

1. J. DUAN, J. GREGORY: Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2003, Vol. 100–102, pp. 475–502.
2. B. SHUPING, W. CHENYI, C. QING, Z. CAIHUA: Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlation between the Core-links model and Cage-like Keggin- Al_{13} model. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, Vol. 248, pp. 441–445.
3. Z. WEIZHI, G. BAOYU, Y. QINYAN, L. LILI, W. YAN: Al-Ferron kinetics and quantitative calculations of Al(III) species in polyaluminium chloride coagulants. *Colloids and Surfaces*, 2006, Vol. 278, pp. 235–240.
4. J. VAN BENSCHOTEN, J. EDZWALD: Chemical aspects of coagulation using aluminium salts. 1. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminium chloride. *Water Research*, 1990, Vol. 24, No. 12, pp. 1519–1526.
5. K.N. EXALL, G.W. vanLOON: Effects of raw water conditions on solution-state aluminum speciation during coagulant dilution. *Water Research*, 2003, Vol. 37, No. 14, pp. 3341–3350.
6. S. WANG, M. WANG, Y. TZOU: Effect of temperatures on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces*, 2003, Vol. 231, pp. 143–157.
7. R. SMITH: Relations among equilibrium and no-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxide complexes. *Adv. Chem. Ser.*, 1971, Vol. 106, pp. 250–279.
8. I.M. SOLOMENTSEVA, S. BARANY, J. GREGORY: Surface properties and aggregation of basic aluminium sulphate hydrolysis products. 1. Electrokinetic potential and hydration of BAS hydrolysis product particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004, Vol. 230, pp. 117–129.

Kłos, M., Gumińska, J. Assessing the Degree of Polymerization of Pre-hydrolyzed Alum Coagulants. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 2, pp. 27–31.

Abstract: Ferronometry is one of the methods used in engineering for the characterization of the products obtained from the hydrolysis of alum coagulants. Based on the reaction of aluminum hydrocomplexes with ferron, the colorimetric method makes use of the differences in the kinetics of the reactions between ferron and aluminum hydrocomplexes in the form of monomers, polymers and colloids. The ferronometric method was found to be applicable to the assessment of the polymerization of alum coagulants. The results obtained from assessing the form of the aluminum species (monomeric, polymeric, colloidal) in view of their reaction with ferron were made

subject to verification which involved the kinetic parameters of the reaction. The results of computations have shown that in the case of typical pre-hydrolyzed reagents (PAX XL 19) the proportions of particular aluminum forms in the coagulant were consistent with those attained by conventional ferronometry. This was not so in the case of the other coagulants (Flokor 1A and Flokor 1ASW), as there were considerable differences in the degree of polymerization between the two methods applied. These inconsistencies are attributable to the following two factors: the substantial differences in the chemical composition of the coagulants tested, and the high content of strongly polymerized species in the coagulants of the Flokor group.

Keywords: Pre-hydrolyzed coagulant, ferronometry, aluminium species.