

Alumínium sók hidrolízis termékeinek nanorészecskéi és alkalmazásuk a víztisztításban

BÁRÁNY Sándor és MÉSZÁROS Renáta

Miskolci Egyetem, Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

1. Bevezetés

Az alumínium sókat, mint koagulálató-szereket, széleskörűen alkalmazzák az ivóvíz-előkészítés és szennyvíztisztítás folyamataiban a vízben fellelhető legkülönbözőbb lebegő és szerves anyagok eltávolítására. Hatásukat általában két mechanizmussal magyarázzák: a vízben lévő jellemzően negatív kolloidrészecskék felületi töltésének semlegesítésével a kationos hidrolízis termékek adszorpciója következtében, valamint a szennyezők mechanikai befogásával az amorf alumínium-hidroxid üledék-részecskéi között (ún. „sepregető”, angolul: „sweep” koaguláció). Ezen mechanizmusok részaránya és jelentősége a szennyezők eltávolításában olyan paraméterek függvénye, mint a pH, a hozzáadott koagulálató-szer adagja, a vízben lévő elektrolitok összetétele és koncentrációja, a víz lúgossága (hidrokarbonát-ionok koncentrációja) stb. Az utóbbi időben alternatív koagulálató-szerként az alumínium sók előzetesen hidrolizált formáit is kezdték alkalmazni, ugyanis sok esetben (pl. hideg vagy alacsony lúg-tartalmú vízben) ezek lényegesen hatékonyabbak, mint a hagyományos adalékok. Ugyanakkor az utóbbi anyagok hatásmechanizmusa nem teljesen tisztázott.

Az alumínium sók által megvalósított víztisztítás főbb részfolyamatai a következők¹⁻³:

1. a koaguláns hidrolízise monomer és polimer egységek, valamint oldhatatlan hidroxid képződésével:

$$Al^{3+} \rightarrow Al(OH)^{2+} \rightarrow Al(OH)_2^+ \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_4^-$$

$$Al(OH)_2^+ \rightarrow Al_2(OH)_4^{4+} \rightarrow Al_3(OH)_4^{5+} \rightarrow Al_4(OH)_8^{4+} \rightarrow Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$$
 (az utóbbi séma csak az irodalomban fellelhető egységeket, de nem a folyamat lépcsőzetes megvalósulását ábrázolja)
2. az Al^{3+} és polionok adszorpciója a negatív kolloid-részecskéken (töltés semlegesítés),
3. szerves anyagok adszorpciója a frissen kiüleptített $Al(OH)_3$ felületén,
4. a pozitív töltésseljű $Al(OH)_3$ részecskék és a szennyezők negatív részecskéinek heterokoagulációja,
5. a szennyezők mechanikai befogása a növekvő $Al(OH)_3$ üledék részecskéi között („sepregető” koaguláció).

Az $Al(OH)_3$ kicsapódásának optimális pH értéke 4,8-5,0, az üledék legkisebb oldhatósága pH 7,2-7,8-nél figyelhető meg¹⁻³, pH ≥ 8.5 felett a csapadék újraoldódik. Az alumínium sók hidrolíziséről lásd a ³összefoglalót. A hidrolízis termék elsődleges (primer) részecskéinek (HTR) mérete nagymértékben függ a koagulálató só koncentrációjától, adagjától, a molekula OH/Al arányától (elő-hidrolizált minták esetében), valamint a kezelendő víz olyan paramétereitől, mint pH, lúgosság, elektrolit- tartalom, hőmérséklet. Az említett paraméterektől függően a HTR méretei néhány

nanométertől (3-5 nm) több tucat nanométerig vagy akár mikrométer tartományig terjedhetnek ($d=3-50 \text{ nm} \rightarrow 2-3 \mu\text{m}$ $10-30 \mu\text{m}$)². Nagy polimerizációs fokú hidroxokomplexumok nanométer méretű láncszerű egységeket, „cluster”-eket képeznek, pl. az Al_{13} „cluster” sugara eléri a $\sim 40 \text{ nm}$ -t². A hidrolízis eredményeként azonnal megjelenő hidrolízis termék-részecskék gyorsan aggregálódnak. Ennek a folyamatnak sebessége és mechanizmusa (azaz hogy a részecskék a kölcsönhatási energia távolság függvények primer vagy szekunder minimumában koagulálnak), a képződött aggregátumok mérete, formája és mechanikai szilárdsága a rendszer fent említett paramétereinek függvénye. Ezek a paraméterek határozzák meg az aggregálódo részecskék kolloid-kémiai jellemzőit, olyanokat mint a diszpergált fázis mérete, felületi töltéssűrűsége, elektrokinetika potenciálja, a felület hidratációja. Tehát az alumínium sók hidrolízis termék-részecskéinek sajátosságai döntő mértékben befolyásolják a víztisztítás módjait és hatékonyságát. Kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre a HTR kolloid-kémiai paramétereinek szerepéről a víztisztítás folyamataiban.

Kutatásunk célja az alumínium szulfát (AS) és különböző OH- tartalmú bázikus alumínium szulfát (BAS) és bázikus alumínium klorid (BAC) hidrolízis termék- részecskéi kolloid-kémiai tulajdonságai és aggregálódásának mechanizmusa, az aggregátumok stabilitása közötti összefüggések feltárása. Vizsgáltuk továbbá a fenti sók természetének és koncentrációjának hatását a vizekben lévő szerves és biológiai szennyezők eltávolításának mértékére. Ez a megközelítés lehetővé teszi a koagulálatási folyamat megtervezett szabályozását a HTR tulajdonságait meghatározó legfontosabb paraméterek, azaz a pH és lúgosság értékének, a hozzáadott só adagjának, az elektrolitok összetételének és koncentrációnak megválasztásával. A hidrolízis termékek jellemzésére komplex vizsgálatok keretében meghatároztuk a részecskék méretét, fajlagos felületét, elektrokinetika potenciálját, hidratáció-fokát és aggregálódásának mértékét az említett paraméterek függvényében. Kutatásunk eredményeink egy részét a⁴⁻⁶ cikkeinkben publikáltuk.

2. Anyagok és módszerek

A kutatásban alkalmazott- részben gyári termék, részben speciálisan a kutatásunk céljaira szintetizált- sók összetétele az alábbi:

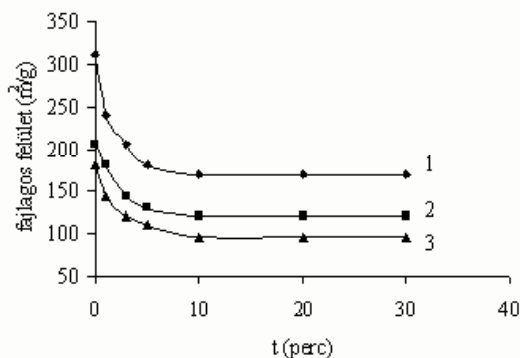
Alumínium szulfát/bázikus alumínium szulfát (AS/BAS) OH/Al mól. aránya: 0 (1.minta), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4) és 1,0 (5). Alumínium klorid (BAC) OH/Al mól. aránya: 1,0 (1), 2,0 (2) és 2,5 (3).

A HTR paramétereinek, az aggregáció időbeni lefolyásának és mértékének, valamint a víztisztítás hatékonyságának meghatározása alkalmazott módszereket röviden az alábbi fejezetekben ismertetjük.

3. A hidrolízis termék-részecskék mérete és fajlagos felülete.

A HTR méreteinek és fajlagos felületének meghatározására két módszert alkalmaztunk: 1. a metilénkék adszorpcióját, ami jellemzi a részecskék felületének hozzáférhetőségét az elsődleges (primer) aggregátumok képződése során, és 2. az Ukrán TA Kolloidkémiai Intézetében kifejlesztett ún. lézardiagnózis (különböző szögek alatti fényszóráson alapuló) eljárást, ami információt nyújt a részecskék/aggregátumok méret és sűrűség szerint eloszlásáról⁷.

Az első módszert úgy módosítottuk, hogy a festék-oldatot a hidrolizáló só előtt adtuk a vizsgálandó vízhez. Ebből a célból a megfelelő pH, lúgosság, ionerősség értékre beállított vízhez növekvő mennyiségű metilénkék-oldatot, majd egyforma mennyiségű koagulátó- szert adagoltunk és a rendszert 3 percig kevertük. Az adszorpciók egyensúly beállta után (kinetikai kísérleteink alapján ennek időtartama általában 7-10 perc) a diszperziót 20 percig centrifugáltuk 18.000 ford/perc sebességnél, majd foto-elektro-koloriméter segítségével meghatároztuk az oldatban maradt festék koncentrációját. A felület nagysága számításánál az ismert 1 mg adszorbeált metilénkék = 1 m² összefüggést alkalmaztuk. Illusztrációként az 1. ábrán bemutatjuk a bázikus alumínium szulfátokból képződött hidrolízis-termék részecskék aggregátumai fajlagos felületének időbeni változását. Látható, hogy a kiinduló HTR fajlagos felülete a só OH/Al arányának növekedésével lényegesen, az aggregáció során pedig kb. 40-50%- al csökken.



1. Ábra. Bázikus alumínium szulfát hidrolízis termékei fajlagos felületének aggregáció által előidézett időbeni változása. 1- OH/Al mól. arány=0,25, 2- OH/Al=0,5 és 3-OH/Al=1,0

A táblázat bemutatja a kiinduló pH (pH_0) és lúgosság hatását különböző OH-tartalmú BAC hidrolízis termékei primer részecskéinek átlag-sugarára (a_0) és fajlagos felületének csökkenésére az aggregáció során (ΔS_{rel} %). A részecske-sugarakat a fajlagos felület nagyságából számoltuk gömb alakú, pórus-nélküli részecskéket feltételezve. Látható, hogy a víz pH_0 -nak és lúgosságának, valamint a só OH-tartalmának növekedése egyre nagyobb méretű részecskék képződéséhez vezet. Az ΔS_{rel} paraméter az aggregáció előtt (metilénkék-adszorpció módszerrel) meghatározott fajlagos felület és az

aggregáció 10-ik percében meghatározott fajlagos felület értékeinek különbözete. Az S csökkenése a folyamat kb. első 10 percében valósul meg, azaz a HTR primer aggregátumai ebben az időintervallumban képződnek a néhány nanométer méretű primer részecskékből (Táblázat). Azt is megfigyeltük, hogy a pH_0 és lúgosság növelése az ΔS_{rel} növekedésével párosul. Ezek az adatok jó összhangban vannak azzal a megfigyelésünkkel^{4,5}, hogy a pH növekedése csökkenti a BAC HTR elektrokinetikai potenciáljának értékét és növeli a felület hidratációját. Nézetünk szerint ebben az esetben a hidrolízis termékek fajlagos felületének erőteljesebb csökkenését a kisebb ζ -potenciállal rendelkező primer részecskék növekvő aggregációja idézi elő. Ugyanakkor az OH/Al arány csökkenésével bekövetkező ΔS_{rel} növekedés a vizsgált pH és lúgosság tartományban (Táblázat) a primer aggregátumok sűrűségének növekedésével magyarázható. Ennek lehetőségét alátámasztja az a megfigyelésünk, hogy a BAC HTR ζ -potenciálja és hidratációja a koaguláns OH-tartalmának csökkenésével szintén csökken (lásd alább). Ez elősegíti a kevésbé diffúz, laza aggregátumok képződését.

Hasonló összefüggéseket, azaz a hidrolízis során keletkezett primer részecskék méretének növekedését a víz pH értékének és lúgosságának növekedésével és az OH/Al arány csökkenésével, állapítottunk meg bázikus alumínium szulfát esetében is. A BAS-ból képződött hidrolízis termék-részecskék jellemzően nagyobbak, mint a BAC-ból keletkezett részecskék. Pl. a vizsgált pH és lúgosság tartományban a BAS HT primer részecskéinek mérete 3,1 és 11,8 nm között, míg a BAC esetében ezek az értékek 3,0 és 8,7 nm között mozognak, ami nagyjából megfelel az alumínium-hidroxid minimális méreteinek^{2,3}.

4. A hidrolízis termék-részecskék elektrokinetikai potenciálja és hidratációja

Részletesen vizsgáltuk az alkalmazott koagulátó-szer adagjának, a víz pH_0 -jának és lúgosságának, valamint az ionerősség hatását az AS, BAC és BAS sók hidrolízis termék-részecskéinek elektrokinetikai potenciáljára és hidratációnak mértékére. Az elektroforetikus mozgékonyaságot mikroelektroforézis módszerrel mértük.

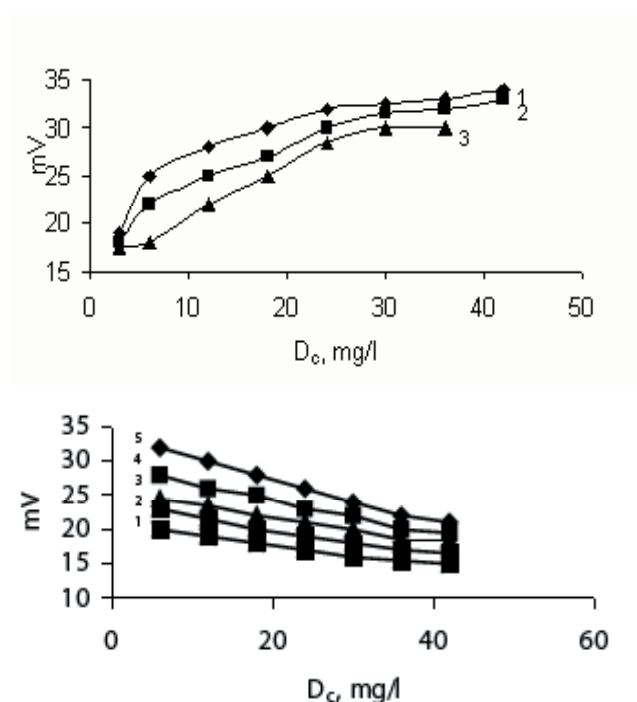
A HTR felületének hidratációját az adszorbeált, illetve a felületen immobilizált vízréteg protonjainak T_1 spin-spin relaxációjának idejével jellemeztük. Az utóbbit NMR relaxációs módszerrel mértük⁸. A kapott eredmények az alábbiakban összegezhetők: (táblázat)

1. A hozzáadott BAS dózisának növekedésével a kolloid alumínium-hidroxid ζ -potenciál értéke csökken (2. ábra), míg a BAC esetében, ellenkezőleg, a só-koncentráció 3 mg/l-től 40 mg/l-ig való növelése a részecskék ζ -potenciáljának kb. megduplázódását idézi elő. Ezek az összefüggések minden vizsgált BAS mintánál hasonlóak azzal a különbséggel, hogy nagyobb OH/Al arányú sóknál az elektrokinetikai potenciál értékek alacsonyabbak. Vizsgálataink azt mutatják, hogy a BAC hidrolízis termékek hidratálása a só dózisának növekedésével csökken és ez kisebb mértékű, mint a BAS HTR hidratációja. Ez a hasadási sík felület felé való eltolódáshoz és ennek következtében a ζ -potenciál

Táblázat. A víz pH_0 -nak és lúgosságának hatása különböző OH-tartalmú BAC HT primer részecskéinek méretére és felületének csökkenésére az aggregáció első tíz percében

pH_0	Lúgosság, mmol/l	OH/Al = 2.5		OH/Al = 2.0		OH/Al = 1.0	
		a_o , nm	ΔS_{rel} , %	a_o , nm	ΔS_{rel} , %	a_o , nm	ΔS_{rel} , %
7,5	2,33	3,1	18,0	3,8	24,2	5,0	29,6
8,3	2,33	3,7	22,5	4,3	27,0	5,6	32,0
9,1	2,33	5,1	28,0	5,7	31,0	6,5	35,5
10,4	2,33	7,7	32,3	8,0	42,6	8,7	44,4
9,1	1,17	3,1	27,3	3,9	29,7	4,9	34,5
9,1	2,33	5,1	28,0	5,7	31,0	6,5	35,5
9,1	3,50	5,8	31,4	6,3	34,3	7,5	37,6
9,1	5,35	6,9	34,2	7,4	37,4	8,1	40,3

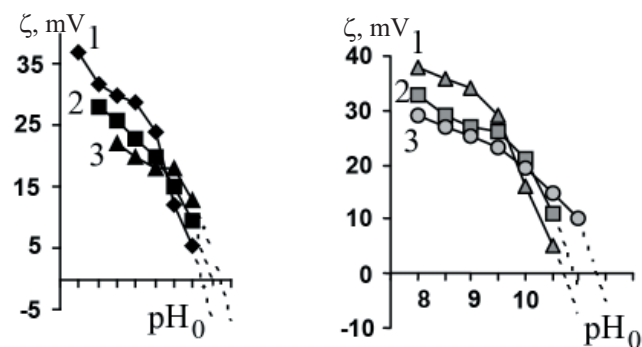
növekedéséhez vezet. A jobban hidratált BAS hidrolízis termék-részecskék ζ -jának csökkenése a hasadási sík oldat felé való eltolódásával hozható összefüggésbe.



2.Ábra. BAC (a) és BAS (b) HTR elektrokinetikai potenciáljának függése a vízhez hozzáadott só adagjától. A BAC molekula OH/Al aránya: 2,5 (1), 2,0 (2), 1,0 (3), ugyanez a BAS molekulánál: 0 (5), 0,25 (4), 0,5 (3), 0,75 (2) és 1,0 (1). pH 8,3

2. A rendszer pH -ja szintén jelentősen befolyásolja a BAS és BAC HTR elektrokinetikai potenciálját (3. ábra). Az AS hidrolízis termékek ζ -potenciálja a pH 6,5-től 8,7-ig történő növelésével 40 mV-tól 22 mV-ig csökken, míg nagy OH-tartalmú BAS esetben pH 7,5 és 8,7 között ez a csökkenés pedig 23 mV-14 mV. Különböznek a BAS és BAC hidrolízis termékeinek izoelektromos pontjai is. Az első só hozzáadásakor a ζ -potenciál-előjel változása nagyobb pH értéknél figyelhető meg, mint BAC esetében. Mikroszkóppal látható gömb alakú primer aggregátumok BAS esetben pH 6,5-nél, míg BAC HTR-nél pH 7,5-nél figyelhető meg.

3. A hidrolízis termékek ζ -potenciálja és az ionerősség (I) között nem triviális összefüggést állapítottunk meg: a BAS HTR ζ -nak fokozatos növekedését az elektrolit-koncentráció emelésével $-\log I$ 3,5 és 1,5 között és ettől eltérően a BAC HTR zéta-potenciáljának az ionerősségtől maximumot mutató függését. A BAS és BAC közötti eltérések két tényező hatásával magyarázhatók: 1. a hidrolizáló só hatására bekövetkező pH változásokkal mind a só-oldatban, mind a kezelendő vízben, és 2. a szulfát-ionok preferenciális adszorpciójával a Stern-rétegben (ez csökkenti a ζ -potenciál értékét és növeli a hidratációt) és/vagy "kisózás" effektussal, amely során a részecskék hidratációja csökken és a hasadási sík a felület felé tolódik el.



3. Ábra. BAS (a) és BAC (b) HTR elektrokinetikai potenciáljának változása a rendszer pH_0 -val

A HTR hidratációja. A fent említett tényezők mindegyike befolyásolja a T_1 értékét, ami a felület-közeli víz állapotának változását jellemzi. Az alumínium sók hidrolízis termékei többnyire adszorbeált alumínium-hidroxil-komplexumokat tartalmazó $Al(OH)_3$ részecskék, tehát a T_1 változásai a felületen lévő hidrofil centrumok természetének és számának változásával hozható összefüggésbe. Kimutattuk^{4,5}, hogy minden esetben a víz protonjainak spin-spin relaxációs ideje a koagulátó-szer OH-tartalmának növelésével csökken, ami a részecske-felület növekvő hidratációjának eredménye. A koagulátó só adagjának emelésével a BAS HTR felületéhez kötődő víz T_1 nagysága - akárcsak a részecskék ζ -potenciál értéke - növekszik. Ez a hasadási sík felülethez való elmozdulásával magyarázható, ami a poli-hidroxil-komplexumok csökkenő adszorpciójának, azaz kevésbé

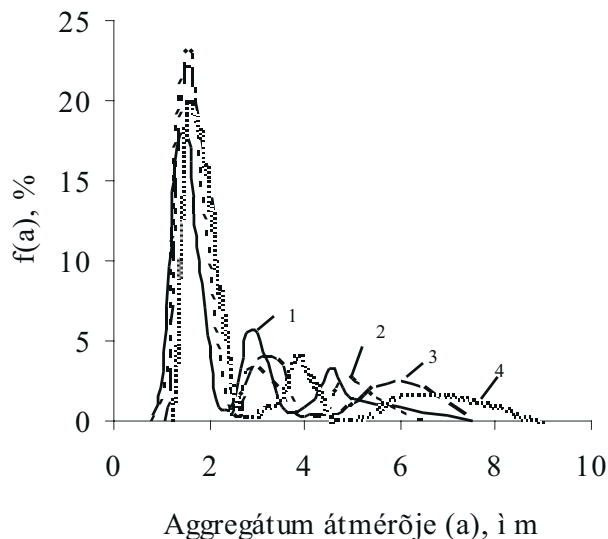
hidratált hidrolízis termékek képződésének következménye. A pH 7,0-tól 9,3-ig való növekedése a T_1 értékek fokozatos csökkenésével párosul, ami a felület növekvő hidratációjára utal a hidroxil- komplexumok növekvő adszorpciója eredményeként. Ez a ζ -potenciál csökkenésével párosul. Az ionerősség 10^{-3} mol/l-től 10^{-1} mol/l-ig való növelése jelentősen csökkenti a hidrolízis termék-részecskék felületének hidratációját.

5. Hidrolízis termék-részecskék aggregációja

A részecskék által áteresztett fény amplitúdó-fluktuációjának mérése, amellyel az aggregáció mértékét jellemeztük (metodikát lásd a^{4,7}-cikkekben) azt mutatja, hogy a hidrolizáló só vízhez való hozzáadása után a HTR aggregálódása azonnal, másodperceken belül, beindul: a komponensek keverése után 30-60 mp-el már nagyszámú 1-2 μm sugarú primer aggregátumot regisztráltunk. Az aggregátumok számának mind időbeni függése, mind méret szerinti eloszlása maximumot mutat. A hisztogramokon jellemzően néhány, különböző kiterjedéssel és magassággal jellemezhető maximum található (4.ábra). Ez ugrásszerű aggregálódási folyamatra utal, amely során minden adott idő-intervallumban a rendszerben néhány domináns frakció képződik.

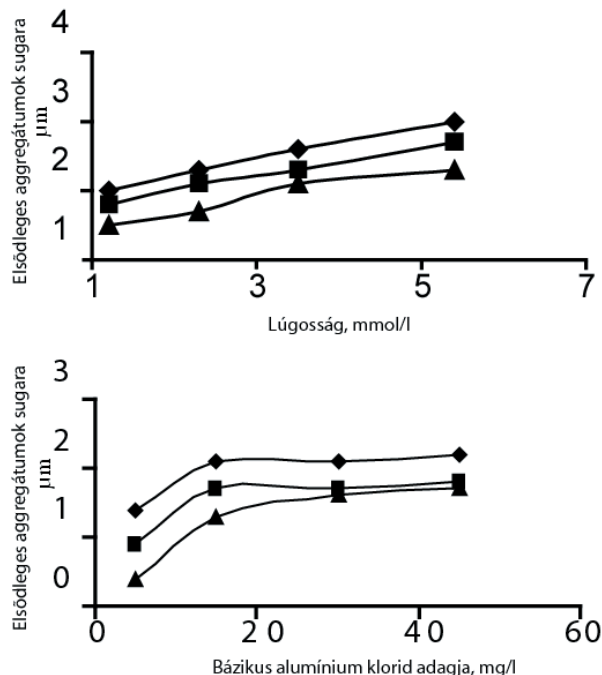
Méréseink azt is mutatják, hogy BAS hidrolízis termék-részecskék aggregátumokban való elrendezése tömörebb, mint a BAC-ból képződött részecskék esetében.

Az ugrásszerű aggregációs folyamatban később képződött aggregátumok tömörsége (sűrűsége) egyre kisebb. Ez a részecskének az aggregátumban való nem egyenletes eloszlásával, a sűrűség mozaik-szerű fluktuációjával hozható összefüggésbe. Ez annak a következménye, hogy a kiinduló részecskék különbözőképpen, különböző számú és típusú kötőerő révén egyesülnek primer aggregátumokban, a primer aggregátumok szekunder aggregátumokba, a szekunder aggregátumok tercier aggregátumokba és így tovább. Ebben az esetben az aggregátumok tömörebb és lazább frakciókat tartalmaznak.



4. Ábra. Alumínium szulfát HTR méret szerinti eloszlása képződésük különböző ideje alatt (min): 1-1,0; 2-3; 3-10; 4-20

A részecskék méret-eloszlási görbéiből derivatív függvényeket szerkesztettük meg, melyek a primer aggregátumok domináns frakciója sugarának változását jellemzik az oldat pH_0 -val és lúgosságával, a hozzáadott só dózisával és az ionerősséggel (példa-5. ábra). Ezek az eredmények az alábbiakban összegezhetők:



5. Ábra. Az elsődlegesen képződött BAS HPP aggregátumok átlag-sugarának függése a hozzáadott só mennyiségétől és a rendszer lúgosságától. BAC OH/Al aránya: 2,5 (1); 2,0 (2); 1,0 (3).

- az összes vizsgált esetben - igen nagy koagulálató-szer adagok kivételével - a BAS-ból képződött aggregátumok kisebbek, mint a BAC-ból létrejött aggregátumok (lásd részletesebben^{4,5}),
- a BAS sók OH/Al arányának növelésével a primer és további aggregátumok mérete növekszik,
- a víz lúgosságának és pH-nak növelése a hidrolízis termék-aggregátumok méretének növekedésével párosul,
- az ionerősség emelésével a primer aggregátumok domináns frakciójának sugara maximumot mutató görbe szerint változik,
- a koagulálató-szer adagjának növelése a BAS hidrolízis termék aggregátumainak növekedéséhez, de a BAC HTR méreteinek csökkenéséhez vezet (szintén lásd^{4,5}). Ez a megfigyelés jó összhangban van a hidrolízis termék-részecskék elektrokinetikai potenciáljának változásával a reagens dózisának növekedésével (l. fent): a BAS HTR elektrokinetikai potenciálja csökken, míg a BAC HTR potenciálja pedig növekszik.

6. Keverés hatása a HTR aggregátumainak stabilitására és roncsolására

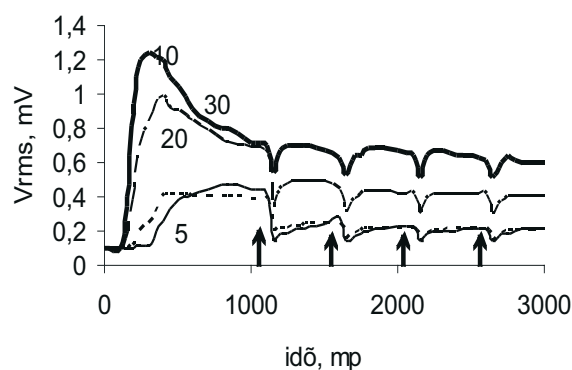
A keverési feltételek nagymértékben befolyásolják a koagulálató-szerek hatékonyságát a víztisztításban. A hozzáadott reagensnek egyenletesen szét kell oszlania a lebegő (diszpergált) részecskék között, amit gyors keveréssel érhetünk el. Továbbá az aggregációhoz szükséges a részecskék ütközése, amit egyfajta lassú keverés segíti elő.

A többértékű kationt tartalmazó sók hidrolízise igen gyorsan játszódik le: a folyamat sebességét és a képződő aggregátumok nagyságát a keverés feltételei, a részecskekoncentráció és az ütközések hatékonysága határozzák meg. Az aggregátumok növekedése, a beindított keverés feltételei mellett, később lelassul. Ennek két oka lehet: a létrejött flokkulumok roncsolása az intenzív keverés által létrehozott "tépő" erők hatására, és/vagy a részecskék közötti ütközések hatékonyságának csökkenése a részecske-méret növekedésével. Az aggregátum-növekedés és roncsolás közötti dinamikus egyensúly egy stabil aggregátum méret-eloszláshoz vezet, amiben a méret határértékét a keverés intenzitása határozza meg. Lassú keverés mellett a jelentős nyíróerők hatására elroncsolt aggregátumok részben újraképződnek. A probléma vizsgálata csak az utóbbi időben kezdődött⁹.

Részletesen tanulmányoztuk a keverés feltételeinek hatását alumínium szulfát és bázikus alumínium szulfátok hidrolízis termék-részecskék aggregátumainak képződésére, roncsolására és újraképződésére a hozzáadott só-mennyiség, pH_0 , lúgosság és ionerősség függvényében. Az aggregációt átfolyásos rendszerben Photometric Dispersion Analyzer (PDA-2000, Rank Brothers, UK) műszer segítségével vizsgáltuk, amely információval szolgál az aggregátumok méreteiről illetően^{10,11}.

Két modell vízmintát vizsgáltunk: I. víz pH_0 9,3 és 3 mmol/l lúgosság (HCO_3^- -ionok koncentrációja) és II. víz pH_0 7,5 és 1 mmol/l lúgosság értékkel.

Az 6. ábra az alumínium szulfátból képződött HTR aggregátumok méretét jellemző V_{rms} paraméter időbeni változását mutatja a koaguláltató só különböző adagjainál az I. modell vízben. A V_{rms} a szuszpenzió áteresztett (elektromos jellel átalakított) fény átlagolt intenzitás - fluktuációjának négyzetgyöke, ami az illuminált zónában előforduló részecskék számának és méretének függvénye¹⁰⁻¹². A folyamat indulásától 50 fordulat/perc keverést alkalmaztunk, majd ezt időnként (az ábrán nyilakkal jelezve) felváltottuk 20 mp-es 500 fordulat/perc intenzív keveréssel. Ezután ismét az előző lassú keverést alkalmaztuk. Látható, hogy az AS koncentrációjának növelésével az első és következő maximumok értéke növekszik és a maximum eléréséhez szükséges idő pedig csökken. A gyors keverés az V_{rms} értékének jelentős csökkenéséhez vezet (6. ábra).



6. Ábra. Alumínium-szulfát hidrolízis termék-részecskék aggregátum-méretét jellemző V_{rms} értékek időbeni változása. Modell víz I. $I=1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. A görbék melletti számok jelölik a hozzáadott alumínium szulfát dózisát. A nyilak az intenzív keverési szakasz kezdetét jelzik.

Az intenzív keverés megszüntetése után az aggregátumok képződése egy új szinten valósul meg: minden újabb gyors keverési szakasz után a következő V_{rms} érték egyre kisebb lesz, különösen kis reagens dózisoknál. Az utóbbi esetben az intenzív keverés elhagyása után az aggregátumok mérete ismét, az újabb gyors keverési periódusig, fokozatosan növekszik, míg nagy só-tartalmaknál először a V_{rms} gyors növekedése, majd fokozatos csökkenése figyelhető meg. Kimutattuk továbbá, hogy a HTR aggregációjának sebessége az ionerősség emelésével növekszik. Ez a gyors keverési szakasz előtt képződött aggregátumokra jellemző.

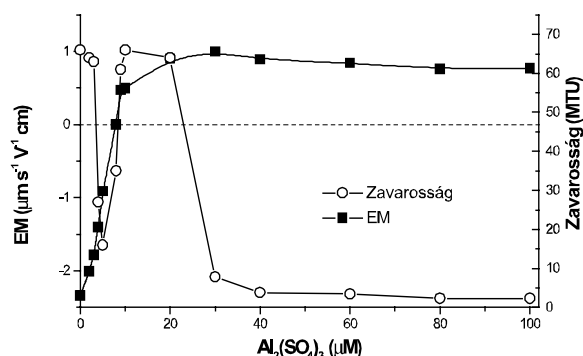
A megfigyelt törvényszerűségek a HTR aggregátumai méretének és szerkezetének a víz paramétereitől és a keverés feltételeitől való erős függésre utalnak. Lassú kiinduló keverésnél az V_{rms} maximális értékei arányosan növekedtek az AS dózisának emelésével, ami azt jelenti, hogy a részecskék elrendeződése az aggregátumokban nagyjából azonos. Más az eredmény, ha a folyamat elején intenzív keverést alkalmazunk: a kezdeti 30 mp-es gyors keverés (500 fordulat/perc) nagyméretű, kis sűrűségű, laza szerkezetű aggregátumok képződéséhez vezet, ami a részecskék gyakori ütközésének következménye. Ez főleg kis AS dózisra (5 mg/l) jellemző, amikor a részecskék közötti távolság viszonylag jelentős. A következő gyors keverési szakaszok során ezek az aggregátumok deformálódnak, de nagyméretűek és diffúzszerkezetűek maradnak. A nagy só-adagok és lassú keverés mellett képződött aggregátumok méretei nagyobbak, de ezek roncsolás elleni ellenállása sokkal erősebb.

Mint fent kimutattuk, a pH növelésével a HTR elektrokinetikai potenciálja csökken, ugyanakkor a felületük hidratációja és a primer részecskék mérete pedig növekszik. Ez növeli a részecskékből képződött aggregátumok sűrűségét. Az ionerősség és lúgosság emelése szintén az aggregátumok sűrűségének növekedéséhez vezet. Komplex kutatásunk összegezéséként elmondhatjuk, hogy az alumínium szulfát hidrolízis termékeinek aggregátumai szilárdak és az intenzív keverés hatására bekövetkező roncsolás után könnyen újraképződnek, ha olyan vízben (pH 7,5, lúgosság 1 mmol/l) jönnek létre, ami elősegíti a kicsi, nagy töltésű és nagy elektrokinetikai potenciállal rendelkező, alacsony hidratáltság-fokú, főleg primer minimumban aggregálódó részecskék képződését. A pH 9,3 és 3 mmol/l lúgosság-tartalmú vízben létrejött, az előzőkhöz képest kisebb töltésű és nagyobb hidratáltság-fokú, nagyméretű, jellemzően szekunder minimumban koaguláló részecskék olyan aggregátumokat képeznek, amelyek keverés hatására könnyebben roncsolódnak és nehezebben rekonstruálhatók.

7. Diszpergált részecskék eltávolítása

Ez elsősorban azon az ismert kolloidkémiai elven alapszik, hogy az elektrolitok hozzáadása csökkenti a kolloidok stabilitását az elektromos kettősréteg zsugorítása és/vagy a nagyvegyértékű ellenionok adszorpciója következtében fellépő felületi töltés-és potenciálcsökkenés következtében. Az alumínium sók hidrolízis termékei pozitív töltéssel jellemezhetők, amelyek jól adszorbeálódnak a szennyezők főleg negatív részecskéin és hatékonyan elősegítik a részecskék második mechanizmus szerinti koagulációját. Kaolin szuszpenzió alumínium szulfáttal pH 7-nél történő koaguláltatásának vizsgálata (7. ábra) azt mutatja, hogy a reagens maximális aggregációt előidéző (optimális) adagja megfelel a részecskék

zéta-potenciálnullaértéke eléréséhez szükséges mennyiségnek. Ez arra utal, hogy az agyagásvány részecskék destabilizációja a felületi töltés-semlegesítés mechanizmusa szerint valósul meg. Ebben az esetben sztöchiometrikus aránynak kell lenni a részecske-koncentráció és optimális reagens-adag között, ami kis részecske tartalmaknál kis adagokat jelent. Ezenél a feltételeknél a koaguláció sebessége kicsi, ami problémát okozhat a víztisztításban. Egy másik gyakorlati nehézséget az okoz, hogy a koaguláló-szer optimális adagjának intervalluma eléggé szűk, ami igen pontos adagolást igényel. Az említett nehézségek leküzdhetők, ha pH 7 körüli tartományban (ahol az alumínium-hidroxid oldhatósága a legkisebb) nagy koaguláló-szer adagokat alkalmazunk, amikor intenzív a hidroxid kicsapódás, azaz létrejönnek a "sepregető" koaguláció feltételei. Ez a mechanizmus általában hatékonyabb részecske-eltávolítást eredményez, mint a töltés-semlegesítésen alapuló koaguláltatás.



7. Ábra. Kaolin szuszpenzió (50 mg/l) részecskék elektroforetikus mozgékonyasága (EM) és zavarossága a hozzáadott alumínium szulfát mennyiségének függvényében, pH=7,0

A fent vázolt mechanizmusok alapján négy koaguláló-szer-adag zónát különböztethetünk meg, ami negatív részecskék esetében a következőkhöz vezet:

1. zóna: nagyon kis só adagok, a részecskék negatívak és továbbra is stabilak,
2. zóna: az adag elég nagy ahhoz, hogy semlegesítse a felületi töltést és koagulálást idézzen elő,
3. zóna: az adag további növelése a részecskék áttöltéséhez és újbóli stabilizációjához vezet,
4. zóna: még nagyobb adagoknál hidroxid- kicsapódás és "sepregető" koaguláció figyelhető meg.

Ezek a zónák jól megfigyelhetők a 7. ábrán bemutatott kísérleti eredményeken. 8 μM AS mennyiség alatt a kaolin-suszpenzió zavarossága alig csökkent, mert a részecskék még negatívak és stabilak (1. zóna). Kb. 15 μM AS tartalomnál egy szűk intervallumban a zavarosság lecsökkent és az elektroforetikus mozgékonyaság közelít a nullához (2. zóna). Ha a só tartalmát 30-40 μM-ig növeljük, a részecskék pozitív töltésűek és újra stabilak lesznek (3. zóna), majd kb. 60 μM AS adagnál a zavarosság- a "sepregető" koaguláció következtében- újból jelentősen csökken. Ebben a régióban a részecskék pozitívak és elektroforetikus mozgékonyaságuk lassú csökkenést mutat. Fontos megjegyezni, hogy a 4. zónára jellemző zavarosság kisebb, mint a 2. zónára jellemző érték, ami arra utal, hogy a "sepregető" koaguláció hatékonyabb,

mint a semlegesítési mechanizmus esetében megfigyelt tisztítás.

Összefoglaló.

Alumínium szulfát és bázikus alumínium szulfát hidrolízis termék-részecskéinek (HTR) méretét, fajlagos felületét, aggregációja sebességét, valamint a képződött aggregátumok stabilitását, roncsolását és újraképződését vizsgáltuk a modell vizekhez hozzáadott só mennyiségének, a víz pH-nak, lúgosságának és ionerősségének, a bázikus só OH/Al mól arányának és a rendszerben alkalmazott nyíróerők (keverés) intenzitása függvényében. Összefüggéseket állapítottunk meg a HTR aggregációjának mértéke és mechanizmusa, az aggregátumok stabilitása, valamint a részecskék mérete, elektrokinetika potenciálja és hidratálásának foka között. Bemutattuk az alumínium sók alkalmazásának lehetőségét a vizekben előforduló lebegő-anyagok (kaolin) eltávolítására. Kimutattuk, hogy a jelentős koaguláló-szer adagoknál megfigyelhető „sepregető” koaguláció segítségével a kolloidok hatékonyabban távolíthatók el, mint a kis só-koncentrációkra jellemző felületi-töltés semlegesítés mechanizmus esetében.

Köszönetnyilvánítás.

A kutatást részben az OTKA T043360 sz. téma keretében valósítottuk meg. Támogatást köszönjük. Hálaival tartozunk Dr. I. Solomentseva-nak (Ukrán TA) a lézer-diagnosztikai mérések elvégzéséért és az eredmények megvitatásában való részvételéért.

Hivatkozások

1. Kulsky, L. *Theoretical Foundation and Technology of Water Treatment* "Naukova Dumka" Publisher, Kiev, Russian **1983**, 1-565.
2. Amirtharajah, A.; O'Melia, C.R. In: *Water Quality and Treatment*, edited by F.W. Pontius, AWWA, McGraw-Hill, **1990**, 1- 269.
3. Duan, J.; Gregory, J. *Advances in Colloid and Interface Sci.* **2003**, 100-102, 475-502.
4. Solomentseva, I.M.; Gerasimenko, N.G.; Barany, S. *Colloids Surfaces A* **1999**, 151, 113-126.
5. Solomentseva, I.; Barany, S.; Gregory, J. *Colloids Surfaces. A* **2003**, 230 (1-3), 117-131.
6. Barany, S.; Goncharuk, V.; Gregory, J.; Solomentseva, I.; Savluk, O. in: *Role of Interfaces in Environmental Protection*, edited by Barany, S; NATO ARW series, Kluwer Dordrecht, **2003**, 457-470.
7. Solomentseva, I.M.; Teselkin, V.V. *Russian Colloid. J.* **1995**, 57, 407-414.
8. Waxman, A.A.; Pronin, I.S. *Nuclear Magnetic Relaxation and Its Application in Chemical Physics* (in Russian), Nauka: Moscow, **1979**, 1-132.
9. Yukselen, M.A.; Gregory, J. *J. Chem. Tech. Biotech.* **2004**, 79, 782-792.
10. Yukselen, M.A.; Gregory, J. *Environmental Engineering Science* **2002**, 19(4), 229-237.
11. Yukselen, M.A.; Gregory, J. *Int. J. Miner. Process.* **2003**, 1659, 435-436.
12. Gregory, J.; Dupont, V. *Water Sci. Technol.* **2001**, 44, 231-246.

Nanoparticles of aluminium salts hydrolysis product and their use in water treatment

Summary. The size, surface area, electrokinetic potential, degree of hydration, rate of aggregation, stability and break-up of aggregates formed from aluminium sulphate and basic aluminium sulphates hydrolysis product particles (HPP) as a function of the salt dosage, pH, alkalinity and ionic strength of the water, OH/Al ratio in the salt molecule as well as shear conditions of the system has been determined. A relationship between the particles size, degree of their

hydration and electrokinetic potential, and degree and mechanisms of HPP aggregation/stability of aggregates is established. The efficiency of aluminium salts HPP in removal of dispersed particles (kaolin) from water is demonstrated. It has been shown that at sufficiently high coagulant doses the efficiency of colloids removal by “sweep” coagulation is much higher than the purification by charge neutralisation mechanism that is characteristic for low salt doses.