

Próba oceny możliwości zastosowania szkieł wodnych do usuwania glinu z mediów

We wcześniejszej pracy [1] zaproponowano wykorzystanie metody turbidymetrycznej, opartej na otrzymaniu rozpuszczalnego, koloidalnego krzemianu badanej soli w wyniku reakcji rozpuszczalnych form krzemianowych z badaną solą oraz pomiarze natężenia promieniowania rozpraszanego przez utworzony krzemian badanej soli, do usuwania wybranych toksycznych metali (Zn, Ni, Co, Cu) w celu poprawy stanu środowiska.

W kontynuacji podjętych badań wykorzystano wybrane sole innego toksycznego metalu tj. Al do oceny reagowania ze szkłem wodnym i ewentualnego wskazania metody jego usuwania z mediów.

Glin: występowanie, właściwości i zastosowanie

Glin należy do grupy najpospolitszych pierwiastków występujących w skorupie ziemskiej. Stanowi on element struktury większości skał i minerałów pierwotnych oraz wtórnych. Najczęściej występuje w formie glinokrzemianów zwykle trudnorozpuszczalnych. W środowisku kwaśnym glin stopniowo uwalnia się i przechodzi do wody w postaci jonów o różnej strukturze, które są toksyczne dla korzeni roślin. W wyniku wpływu powierzchniowego glin przedostaje się również do wód powierzchniowych, stanowiąc zagrożenie dla fauny i flory wód płynących, zbiorników wodnych a także dla człowieka wykorzystującego wody powierzchniowe i gruntowe do celów konsumpcyjnych [2].

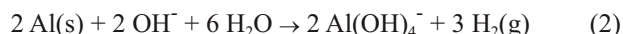
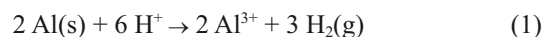
Wydzielenie glinu z kompleksowych glinokrzemianów jak np. skałek KAlSi_3O_8 jest ekonomicznie niewykonalne. Istnieją jednak naturalne złoża tlenku w postaci boksytu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, z którego przez redukcję elektrolityczną stosunkowo łatwo otrzymać czysty glin [3–8].

Glin jest metalem zupełnie miękkim i mało wytrzymałym pod względem mechanicznym, lecz jego stopy z innymi metalami odznaczają się dużą wytrzymałością. Ponieważ metal ten jest bardzo lekki (gęstość $2,7 \text{ g/cm}^3$), znajduje szerokie zastosowanie jako tworzywo konstrukcyjne. Pomimo aktywności chemicznej jest on odporny na korozję ze względu na powstawanie ochronnej warstewki tlenku. Jest również dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności, dzięki czemu jest stosowany do wyrobu garnków do gotowania oraz do produkcji sprzętu elektrycznego [4–7].

Glin jest typowym pierwiastkiem amfoterycznym i w środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 5,5$) dominująca jest forma kationowa (Al^{3+}), a w warunkach alkalicznych ($\text{pH} > 7,7$) przeważa forma anionowa (AlO_2^- , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$). W zakresie odczynu słabo kwaśnego, obojętnego i słabo alkalicznego dominuje nieaktywny, słabo dy-

sojujący wodorotlenek glinu. W kwaśnych glebach stanowi istotny składnik kompleksu sorpcyjnego, a jego wolne jony są szkodliwe dla wegetacji [2,5,9,10].

Ze względu na właściwości amfoteryczne glin rozpuszcza się w mocnych kwasach i w mocnych zasadach:



Pierwsze z tych równań mogłoby oznaczać, że glin roztwarza się w każdym kwasie, co jednak nie zachodzi. Wprawdzie glin łatwo roztwarza się w kwasie solnym, lecz w kwasie azotowym reakcja nie zachodzi. Pasywność tę można przypisać powstającej mikroskopijnej warstewce tlenku. Pokrycie warstewką tlenku powinno być zupełnie trwałe ze względu na dużą moc wiązania glinu z tlenem [3–8].

Podczas stopniowego dodawania zasady do wodnych roztworów związków glinu tworzy się biały, galaretowaty osad. Osad ten, któremu przypisuje się wzór $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, łatwo rozpuszcza się w kwasie lub w nadmiarze zasady, lecz tylko zaraz po wytrąceniu. Po pewnym czasie rozpuszczalność wodorotlenku glinu stopniowo się zmniejsza. Wytlumaczenie tego „starzenia” polega na tym, że między sąsiadującymi atomami glinu tworzą się mostki tlenowe. W roztworach zasadowych glin tworzy jon glinianowy $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ oznaczany również jako AlO_2^- [11–15].

Podobnie do większości jonów trójwartościowych, jon glinu może krystalizować z roztworów wodnych zawierających siarczany i pojedynczo naładowane kationy, tworząc aluny. Są one solami podwójnymi o ogólnym wzorze $\text{MeMe}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, gdzie Me jest pojedynczo naładowanym kationem, jak K^+ , Na^+ lub NH_4^+ , a Me' jest potrójnie naładowanym kationem np. Al^{3+} , Fe^{3+} lub Cr^{3+} . Popularnym alunem jest $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Kryształy alunu są zwykle dużymi ośmiościanami i odznaczają się wielką czystością chemiczną. Wskutek tej czystości $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ jest stosowany w przemyśle barwników jako źródło Al^{3+} nie zanieczyszczonych jonami Fe^{3+} . Jon Al^{3+} wytrąca się w tkaninie w postaci wodorotlenku, który działa jako czynnik wiążący barwniki (zabarwia). Nieobecność jonów Fe^{3+} jest konieczna do otrzymania czystych wybarwień.

Po ogrzaniu do wysokiej temperatury wodorotlenek glinu traci swą wodę i w końcu tworzy Al_2O_3 . Jest to bardzo nieczynna chemicznie substancja, zwana korundem, o wysokiej temperaturze topnienia (ok. 2000°C), znajdująca zastosowanie do budowy reaktorów pracujących w wysokich temperaturach [3].

Glin jest metalem użytkowym o stale wzrastającym znaczeniu. Szczególnie ważne są jego liczne stopy, które jako tworzywa metaliczne o niskim ciężarze właściwym w bardzo szerokim zakresie wykorzystuje się w przemyśle lotniczym i samochodowym. Najbardziej znany stop glinu, duraluminium, zawiera obok glinu:

Dr W. Koźlak: Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej, 09–400 Płock, ul. Łukasiewicza 17, e-mail: ich@pw.plock.pl

2,5–5,5% Cu, 0,5–2% Mg, 0,5–1,2% Mn oraz 0,2–1% Si. Daje się dobrze walcować i kuć, wykazuje wysoką wytrzymałość. Skleron zawiera ok. 12% Zn i 3% Cu. Magnalium i hydronalium zawierają dodatki magnezu [4–8].

Czysty glin służy do wyrobu licznych przedmiotów codziennego użytku (naczynia kuchenne) oraz przewodów elektrycznych, których z powodzeniem używa się zamiast przewodów miedzianych. Folia aluminiowa znajduje zastosowanie jako materiał na opakowania. Szczególnie cienkie gatunki folii aluminiowej są spalane w lampach błyskowych używanych w technice fotograficznej. W postaci granulowanej aluminium wykorzystuje się do sporządzenia termitu oraz wydzielania innych metali z tlenków (aluminoteria). Sproszkowany metal stanowi składnik licznych farb, ma także zastosowanie w technice materiałów wybuchowych i w pirotechnice. Warstwy aluminium nanoszone na powierzchnię żelaza chronią ją skutecznie od wpływów atmosferycznych, naparowane na szkło stanowią znakomite zwierciadła używane do specjalnych celów optycznych (lustra do teleskopów) [4–7, 16, 17].

Toksyczność glinu, jego wpływ na organizmy i środowisko

Jeszcze do niedawna glin był uważany za pierwiastek całkowicie nieszkodliwy. Chociaż już pod koniec dziewiętnastego i na początku dwudziestego wieku pojawiły się prace podważające ten pogląd, a oparte na obserwacji związku między obecnością glinu w wodach a żywotnością oraz rozrodczością ryb [2].

Mimo tych sygnałów, nie kojarzono ze szkodliwym działaniem glinu faktów zaobserwowanych w jeziorach południowej Skandynawii (lata 50. ub. w.), gdzie gwałtownie zmniejszyła się ilość ryb oraz nastąpił zupełny zanik niektórych gatunków. Dopiero w latach 60. ub. w. ubiegłego wieku powiązano te skutki z tzw. kwaśnymi deszczami i udowodniono toksyczność glinu uwalnianego z zakwaszonych gleb. Prace dotyczące tego tematu, nabrały większego rozmachu w latach osiemdziesiątych, z tendencją wzrostu utrzymującą się do dnia dzisiejszego. Obejmują one badania nad toksycznością różnych form glinu, nad warunkami ich powstawania i migracji w środowisku [18–23].

Uwolniony glin, w glebach kwaśnych, jest główną przyczyną obniżenia plonu roślin. Stanowi to trudny i narastający problem dla rolnictwa, szczególnie w rejonach narażonych na oddziaływanie kwaśnych opadów.

Stężenie toksycznych związków glinu zależy głównie od typu i rodzaju gleby, przy czym duże ilości glinu zawierają głównie gleby z terenów górskich i podgórszych. Pierwszym objawem toksyczności jest zahamowanie wzrostu i uszkodzenie systemu korzeniowego. Korzenie skręcają się, a ilość włosków zmniejsza się. Powstałe defekty wpływają ujemnie na pobieranie wody i odżywanie mineralne roślin. W korzeniach zmniejsza się zawartość azotu, wzrasta natomiast ilość fosforu i glinu. Następują także zmiany lepkości i przepuszczalności cytoplazmy. W wypadku sosny szkodliwy wpływ glinu łączy się także z zakłóceniem gospodarki azotowej i magnezowej, nie stwierdzono natomiast wiązania fosforu w korzeniach [24, 25].

Do gatunków najbardziej wrażliwych na glin należą sałata, buraki, jęczmień, tymotka, a do najbardziej odpornych kukurydza, rzepa a szczególnie mietlica biała.

Zakwaszenie gleby poniżej pH = 4,8 powoduje uwolnienie do

roztworu glebowego glinu wymiennego (ruchomego) znajdującego się w kompleksie sorpcyjnym. Przy dalszym zakwaszeniu, glin w postaci jonowej dostaje się do wód gruntowych, a stąd do powierzchniowych. Podstawowe formy glinu w wodach to kompleksy wodorotlenkowe, fluorkowe, siarczanowe i organiczne.

Bezpośrednie działanie różnych form glinu jest przyczyną eksterminacji całych grup organizmów wodnych w tym ryb, przede wszystkim łososiowatych. Zakwaszenie środowiska spełnia zatem pośrednią rolę w toksycznym oddziaływaniu glinu na organizmy wodne.

Za najbardziej toksyczne uważane są kationy $Al(OH)^{2+}$ i $Al(OH)_2^+$. Z jednej strony są one bardzo ruchliwe z drugiej łatwo polimeryzują. W związku z tym przenikają one przez błonę komórkową blokując działanie niektórych ważnych enzymów. Ponadto wymienione jony, po przejściu w postaci wodorotlenków, tlenowodorotlenków i polimerów, osadzają się na skrzelach ryb blokując proces oddychania. Procesy te spowodowały zanik łososia w południowej Skandynawii. Również rozmnażanie się żab wzdłuż brzegów zakwaszonych jezior jest zaburzone. Stwierdzono ponadto, że jaja niektórych ptaków, np.: muchołówek i piecuszków, mają dużo cieńszą skorupkę. Dzieje się tak dlatego, że wskutek odżywiania się owadami znad zakwaszonych zbiorników wodnych do organizmu ptaków dostało się zbyt dużo glinu.

Stężenia glinu w wodzie są silnie, dodatnio skorelowane ze stężeniem jonów wodorowych. Są one największe w zbiornikach śródlądowych w okresach spływu wód roztopowych i po większych opadach deszczu [21, 23–25].

Istnieją uzasadnione podejrzenia, że glin w postaci jonowej powoduje chorobę Alzheimer'a (demencja, przyspieszenie procesu starzenia). W mózgu osób chorych na Alzheimer'a występują płytki starcze i sploty nerwowo-włókniste zawierające glin [26, 27].

W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku w wyniku zakwaszenia środowiska odnotowano epidemię choroby, zbliżonej objawami do choroby Alzheimer'a, wśród mieszkańców wyspy Guam na Oceanie Spokojnym. W tamtejszych glebach stwierdzono bardzo wysoką zawartość aluminium, którą można by określić mianem anomalii geochemicznej. Obecność glinu stwierdzono w mózgu ludzi dotkniętych tym schorzeniem. Nie może być wątpliwości, że jest to zjawisko natury środowiskowej gdyż chorują nie tylko odwieczni mieszkańcy wyspy, ale także imigranci z Filipin. Być może, że niedobór w glebie wapnia i magnezu wpływa na większą rozpuszczalność aluminium, a tym samym na większą jego toksyczność.

W miastach położonych wzdłuż południowego wybrzeża Norwegii, gdzie stwierdza się obfite opady kwaśnego deszczu, zauważono, że poziom aluminium w wodzie pitnej jest do dziesięciu razy wyższy niż w głębi łądu. Na wybrzeżu liczba zgonów wywołanych starczą demencją jest około trzykrotnie wyższa. Informacje te potwierdziło Centralne Biuro Statystyczne Norwegii, ale sceptycznie do tego podeszli przedstawiciele Uniwersytetu w Trondheim. Ci ostatni są zdania, że w szpitalach na szwiadectwach zgonu często podaje się demencję jako przyczynę śmierci, gdy bezpośrednią przyczyną jest odoskrzelowe zapalenie płuc. Podobną interpretację podawali przedstawiciele Wielkiej Brytanii. Tak więc kwalifikacja przyczyn zgonu utrudnia wykrycie czynnika powodującego prawdopodobnie wzrost liczby osób dotkniętych demencją [2].

Toksyczne działanie glinu, wywołane dużą zawartością tego pierwiastka w wodzie stosowanej do hemodializ chorych z przewlekłą niewydolnością nerek, jest znane od ponad 10 lat. Obecnie większość chorych jest dializowana przy zastosowaniu wody ze znacznie obniżonym stężeniem glinu. Postępowanie to w istotny sposób zmniejszyło, lecz nie zapobiegło występowaniu schorzeń wywołanych działaniem tego pierwiastka.

Badania ostatnich lat wykazały, że Alusal stosowany jako lek hamujący wchłanianie fosforanów z przewodu pokarmowego u chorych z przewlekłą mocznicą, a także inne związki glinu podawane jako „antycyda” wchłaniając się z przewodu pokarmowego, nadmiernie podnoszą stężenie glinu w surowicy krwi i prowadzą do osteomalacji, niedokrwistości, a nawet stanów ołepiennych. Stosunkowo duże ilości glinu mogą przenikać również do ustroju drogą kroplówek dożylnych, np. przy podawaniu albumin i odżywianiu parenteralnym. Wchłanianie glinu z przewodu pokarmowego oraz jego toksyczne działanie nasila się szczególnie przy równoczesnym doustnym podawaniu cytrynianów i mleczanów, a także u chorych z cukrzycą lub po usunięciu przytarczyc. W tych sytuacjach nawet niewielkie ilości glinu uważane dotąd za bezpieczne mogą prowadzić do zaburzeń czynności centralnego układu nerwowego, zwiększonej chorobowości i śmiertelności. Osteomalacja w przewlekłym zatruciu glinem, u chorych z przewlekłą mocznicą, jest zwykle oporna na leczenie aktywnymi preparatami jak witamina D3, natomiast niedokrwistość nie poddaje się leczeniu erytropetyną.

Glin w żywności

Coraz częściej pojawia się także problem oceny toksykologicznej glinu zawartego w żywności. Problem ten wystąpił szczególnie wyraźnie w ostatnich latach i wiąże się z szerokim zastosowaniem opakowań aluminiowych np. folii do przechowywania a także do obróbki kulinarnej żywności.

Obróbka kulinarna jak i przechowywanie żywności powoduje przenikanie do niej różnych ilości aluminium. Jakkolwiek poziom glinu w żywności nie stanowi zagrożenia bezpośredniego, to jednak ze względu na powszechne występowanie jego związków w żywności, obok innych szkodliwych substancji chemicznych, należy go ściśle kontrolować.

Poziom glinu w produktach spożywczych jest związany z naturalną obecnością tego pierwiastka w tkankach roślinnych i zwierzęcych, zależy także od charakteru i ilości dodatków takich jak stabilizatory czy środki konserwujące [18].

Najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące oddziaływania szkieł wodnych z kationami Al³⁺

Techniką spektroskopii ²⁷AlMRJ badano układy krzemian-glinian zawierające cztery połączenia mostkowe -Al-O-Si-. Uzyskano różne wartości temperatur co pozwala wnioskować o przebiegu procesów wymiany zachodzących pomiędzy tymi ugrupowaniami. Zarówno analiza widm otrzymanych tą techniką dla mieszanin krzemian-glinian, jak i dwuwymiarowych widm EXSY w funkcji temperatury potwierdza, że w tych układach zachodzą procesy wymiany chemicznej, której kinetyka jest trudna do określenia [28–31].

W celu scharakteryzowania rozcieńczonych, alkalicznych wodnych roztworów glinokrzemianów tetrametyloamonu (TMA)

i tetrapropylamonu (TPA) wykorzystano dwie metody badań spektroskopowych ²⁹SiMRJ i ²⁷AlMRJ. Stwierdzono różnorodność składów molekularnych, ale wkomponowanie jonów Al³⁺ w struktury polianionów w obu roztworach było porównywalne [32, 33].

Na podstawie porównawczych badań wiskozymetrycznych roztworów wybranego krzemianu sodu ($M_k = 2,9$) pod wpływem dodatku elektrolitów nieorganicznych: KCl, NaNO₃, MgCl₂, Ca(NO₃)₂, K₂SO₄, FeSO₄, Al(NO₃)₃, K₃PO₄, Cr₂(SO₄)₃, w zakresie temperatur 293–323 K i w różnych zakresach stężeń stwierdzono, że do opisu zmian lepkości utworzonych krzemianów w funkcji stężenia w roztworach o stężeniach powyżej 7·10⁻² mol/dm³ może być wykorzystane empiryczne równanie Jones–Dole’a, natomiast dla roztworów rozcieńczonych (poniżej 7·10⁻² mol/dm³) – równanie Vanda [34].

Zaproponowano wykorzystanie wodnego roztworu krzemianu – otrzymanego z dowolnego krzemianu metali alkalicznych, krzemianu amonu, szkła wodnego, kwasu krzemowego lub krzemionki – w ochronie antykorozyjnej na podstawie analizy reagowania różnych form krzemianowych z wybranymi jonami cztero- i trójwartościowymi np. Al³⁺, B³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺. Zasada metody była oparta na pokryciu powierzchni chronionego metalu objętym roztworem krzemianu (po zakwaszeniu). Badania prowadzono dla stosunku metalu do krzemu w zakresie od 1:1 do 1:50 [35–37].

Ostatnio zaproponowano kompozycje glinowo-krzemianowe (-Al-O-Si-) o zawartości 20–40% krzemianu sodu i 550 ppm Al do ochrony zbiorników służących do magazynowania niektórych substancji chemicznych [32].

Część doświadczalna

Badaniami objęto szkła wodne sodowe produkcji szwedzkich zakładów Eka-Chemicals w Bohus Div PK Sektor CS. Zakres badań obejmował fabryczne roztwory stężone szkieł wodnych oraz roztwory wodne następujących soli: Al(NO₃)₃, AlCl₃ oraz AlJ₃.

Ich charakterystyki przedstawiono w tabelach 1 i 2.

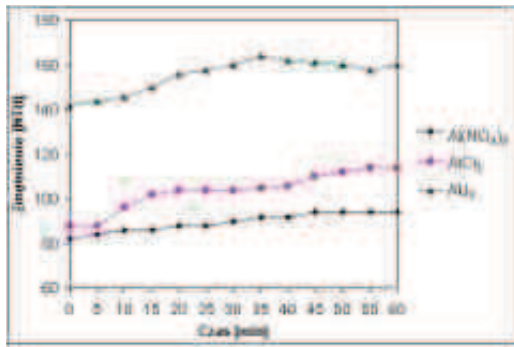
Tab. 1. Skład chemiczny i wzory badanych krzemianów sodu

Rodzaj szkła wodnego	Zawartość Na ₂ O % wag	Zawartość SiO ₂ % wag	M _k *	Wzór krzemianu
1	9,2	29,1	3,264	Na ₂ O · 3,264 SiO ₂
2	9,6	120	12,112	Na ₂ O · 12,112 SiO ₂
3	9,1	29,0	3,289	Na ₂ O · 3,289 SiO ₂
4	9,8	31,0	3,264	Na ₂ O · 3,264 SiO ₂
5	7,0	22,0	3,243	Na ₂ O · 3,243 SiO ₂
6	8,5	27,2	3,302	Na ₂ O · 3,302 SiO ₂
7	8,5	28,1	3,412	Na ₂ O · 3,412 SiO ₂

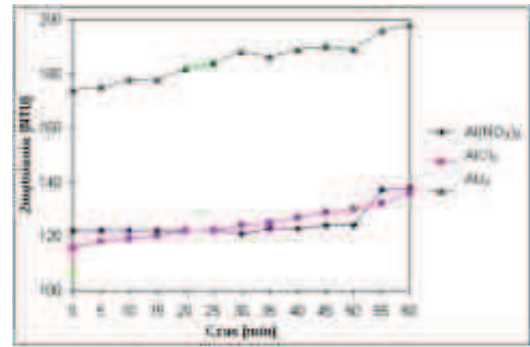
* $M_k = x_{SiO_2} / x_{Na_2O} \cdot 1.032$, gdzie x_{SiO_2} i x_{Na_2O} - procent wagowy SiO₂ i Na₂O

Tab. 2. Charakterystyka wybranych do badań soli

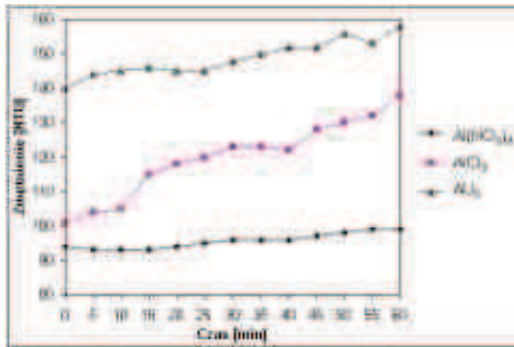
Rodzaj soli	Masa molowa g/mol	Odważka g	Stężenie molowe soli /kationu/ mmol/dm ³
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	375,13	3,0010	8
AlCl ₃	133,34	1,0667	8
AlJ ₃	410,69	3,2855	8



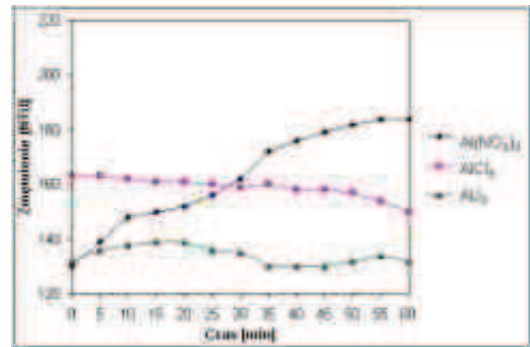
Rys. 1



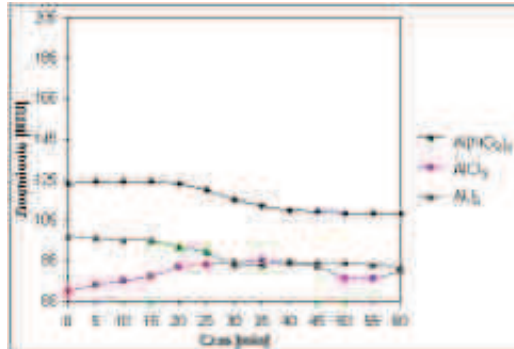
Rys. 2



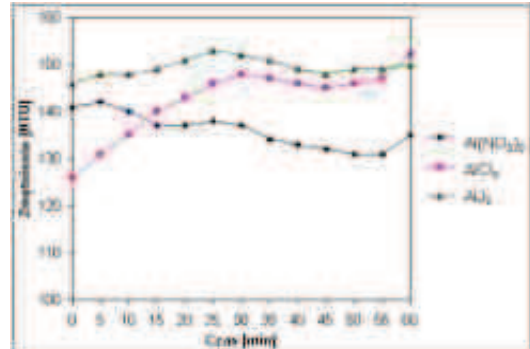
Rys. 3



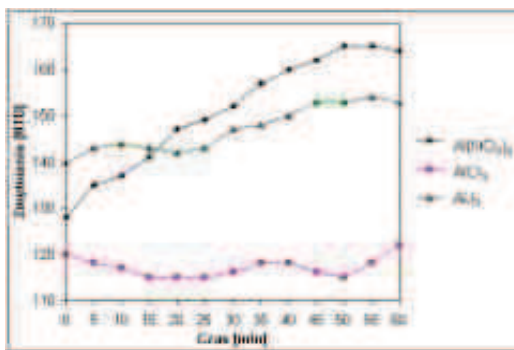
Rys. 4



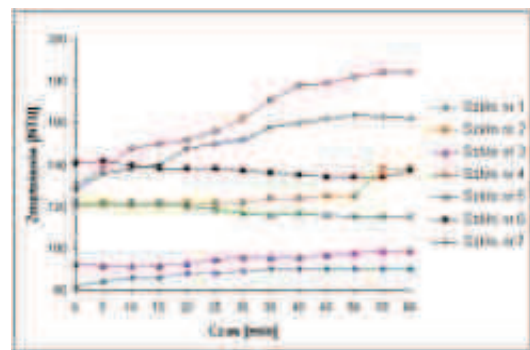
Rys. 5



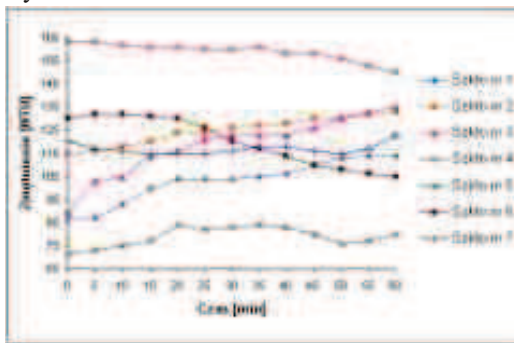
Rys. 6



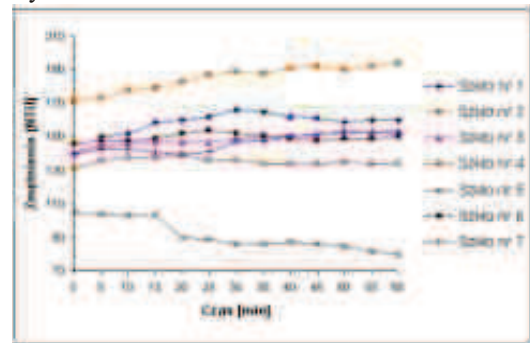
Rys. 7



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

W zasadniczej części badań – metodą turbidymetryczną – dokonano pomiarów układów „szkło wodne sodowe–wybrane sole glinu”. Zasadę tej metody, procedurę wykonywanych pomiarów, metodykę i aparaturę przedstawiono we wcześniejszych pracach [1, 38, 39].

Opis wykonanych pomiarów

Do 100 cm³ wody destylowanej dodano 0,3 cm³ szkła wodnego i mieszano w ciągu 2 min (mieszadło magnetyczne). Do tak otrzymanego roztworu po upływie 15 min wprowadzono, energicznie mieszając przez 0,5 min, 33,2 cm³ roztworu badanej soli danego pierwiastka o stężeniu równym 8 mmol/dm³. Po szybkim napełnieniu kuwety (uprzednio dokładnie oczyszczonej w celu usunięcia z jej powierzchni plam i odcisków palców) pomiary rozpraszania promieniowania, dla różnych długości fali (filtr przezroczysty, 410, 455, 500, 560, 610, 810, 860 nm), prowadzono w ciągu 60 min. Dla każdego rodzaju krzemianu ostateczny wynik był średnią wartością uzyskaną w wyniku trzech pomiarów.

Wyniki badań i ich omówienie

Pomiary zmętnienia dla badanych układów dla długości fali 455 nm przedstawiono na rysunkach 1–10.

Na rysunkach 1–7 zaprezentowano krzywe zmętnienia dla poszczególnych rodzajów szkieł wodnych. Z danych tych wynika, że dodatek soli glinu powoduje tworzenie się koloidalnych krzemianów i w większości wypadków powstają one natychmiast w czasie $t = 0$ tj. w początkowej fazie pomiaru i w zasadzie nie ma dalszego znaczącego przyrostu zmętnienia w czasie.

W przypadku szkła nr 1 (rys. 1) najwyższe wartości zmętnienia otrzymano w układzie z AlI₃, najniższe z Al(NO₃)₃. Zmiany te wynoszą około 80 NTU. Analogicznie szkło wodne nr 2 (rys. 2) daje podobne zależności: najwyższe dla AlI₃, porównywalne

w przypadku AlCl₃ i Al(NO₃)₃. ΔNTU wynosi również około 80. Szkło wodne nr 3 (rys. 3) w oddziaływaniu z solami glinu zachowuje się podobnie jak szkła wodne nr 1 i 2.

W przypadku szkieł wodnych nr 4, 5, 6 i 7 uzyskano odmienny charakter przebiegu krzywych zmętnienia. Obserwuje się rosnący w czasie ich przebieg dla Al(NO₃)₃ w przypadku szkieł wodnych nr 4 i 7; niezrozumiały jest fakt zachowania się szkła wodnego nr 6 z AlCl₃ – malejący w czasie charakter przebiegu krzywej zmętnienia.

Na rysunkach 8–10 przedstawiono wpływ wybranych soli na powstawanie koloidalnych krzemianów ze wszystkimi badanymi szklami wodnymi.

Zróznicowany charakter przebiegu krzywych zmętnienia (ΔNTU ~ 100) należy powiązać z rodzajem szkła wodnego reprezentowanego przez moduł krzemianowy (M_k) i skład chemiczny jego roztworów wodnych. Taki odmienny charakter przebiegu krzywych zmętnienia wskazuje, że tworzenie się koloidalnych krzemianów zależy również od rodzaju zastosowanej soli. Należy tu uwzględnić zarówno wpływ kationu jak i rodzaj anionu.

Na rysunku 8 przedstawiono zależność zmętnienia od czasu w układzie szkła wodne – sól Al(NO₃)₃. Tworzenie się krzemianów glinu w roztworach szkła nr 4 wywołuje najwyższe zmętnienie, natomiast szkło nr 1 wywołuje najniższe wartości zmętnienia (porównywalne ze szkłem nr 3). Pozostałe roztwory krzemianów glinu dają porównywalne wartości zmętnienia.

Na rysunku 9 (wpływ soli AlCl₃) również roztwory szkła nr 4 wykazują najwyższe wartości zmętnienia. Najniższe wartości wykazuje roztwór szkła nr 5, roztwory pozostałych szkieł dają wartości porównywalne.

Wpływ soli AlI₃ na tworzenie się koloidalnych krzemianów w razie poszczególnych szkieł wodnych (rys. 10) jest najsilniejszy. Uzyskano najwyższe wartości zmętnienia w przypadku

Tab. 3. Wyniki oznaczeń zawartości metali dla badanych krzemianów *

Pierwiastek	Zawartość w poszczególnych szklach wodnych sodowych (szwedzkich) mg/kg						
	Szkło Nr 1	Szkło Nr 2	Szkło Nr 3	Szkło Nr 4	Szkło Nr 5	Szkło Nr 6	Szkło Nr 7
Al	180	330	110	130	230	250	100
As	< 10						
Ca	15	11	< 10	28	< 10	10	16
Cd	< 2						
Co	< 1						
Cr	< 1						
Cu	< 1						
Fe	40	70	38	50	40	50	45
K	< 200						
Mg	8,8	10	9	18	7	9	12
Mn	< 1						
Mo	< 1						
Ni	< 1						
Pb	< 5						
Ti	< 25	65	30	27	30	40	17
V	< 1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Zn	< 2	< 2	< 2	3	< 2	< 2	< 2
Zr	12	25	5	26	20	30	28

* Analizę domieszek szkieł wodnych przeprowadzono w zakładach chemicznych Eka-Chemicals Bohus BMA-fabr. metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz metodą indukcyjną w strumieniu plazmy (Inductivity coupled plasma).

szkła wodnego nr 2, najniższe – analogicznie jak w przypadku soli AlCl_3 – ze szkłem wodnym nr 5. Roztwory pozostałych szkieł dają wartości porównywalne.

Odmienność zachowania się poszczególnych szkieł (np. szkła nr 4, które osiągało najwyższe wartości zmętnienia w roztworach z trzema solami) można powiązać ze śladową zawartością różnych metali w fabrycznych krzemianach (tab. 3). Niezbyt wysoka zawartość glinu w fabrycznym szkłe wodnym nr 4 nasuwa wniosek, że tworzenie się krzemianu wynika z ilości wprowadzonej soli glinu, jednak takiej interpretacji nie potwierdzają krzywe zmętnienia szkieł nr 3 i 7, które w wyjściowym krzemianie mają podobną zawartość glinu, oraz szkło wodne nr 2 posiadające w fabrycznym krzemianie dużo wyższą zawartość glinu a wykazujące wartości zmętnienia niższe niż w przypadku szkła nr 4 (wyjątkiem jest układ z solą AlJ_3).

Podobne wartości zmętnień szkła wodnego nr 5 w układzie z solami AlCl_3 oraz AlJ_3 upoważniają do wnioskowania w tym wypadku o drugorzędym znaczeniu anionu w procesie tworzenia się koloidalnego krzemianu. W wypadku szkła nr 4 ujawnia się natomiast wyraźny wpływ anionu (ten sam kation ale różne wartości zmętnień).

Wyznaczanie względnych rozmiarów i wielkości cząstek koloidalnych krzemianów glinu

Względne rozmiary i wielkość cząstek koloidalnych krzemianów glinu obliczono za pomocą arkusza kalkulacyjnego [40]. Stworzono go na podstawie danych tabelarycznych, wzorów i przybliżeń aproksymacyjnych zamieszczonych w serii artyku-

Tab. 4. Wyznaczone wartości względnych rozmiarów i średniego promienia cząsteczek krzemianów glinu

Zastosowana sól	Względny rozmiar cząsteczki	Średni promień cząsteczki $\cdot 10^4$ [Å]
Szkło nr 1		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,2	1,15
AlCl_3	22,2	1,15
AlJ_3	22,5	1,17
Szkło nr 2		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,2	1,15
AlCl_3	22,3	1,16
AlJ_3	22,6	1,17
Szkło nr 3		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,2	1,15
AlCl_3	22,2	1,15
AlJ_3	22,4	1,16
Szkło nr 4		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,4	1,16
AlCl_3	22,5	1,16
AlJ_3	22,4	1,16
Szkło nr 5		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,2	1,16
AlCl_3	22,3	1,16
AlJ_3	22,5	1,16
Szkło nr 6		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,4	1,16
AlCl_3	22,3	1,15
AlJ_3	22,4	1,16
Szkło nr 7		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	22,4	1,16
AlCl_3	22,2	1,15
AlJ_3	22,4	1,16

łów pt. „Theoretical investigations on the Light scattering of colloidal spheres” opublikowanych w *The Journal of Chemical Physics* przez W. Hellera, H. J. Bhatnagara i M. Nakagaki.

Dane liczbowe (tab. 4) uzyskano ze współczynników załamania światła fazy rozpraszającej (roztwór badanej soli) i fazy rozproszonej (roztwór krzemianu glinu) oraz długości fali świetlnej, przy której zostało zmierzone zmętnienie. Współczynniki te wyznaczono za pomocą refraktometru Abbego w temperaturze 25 °C. Pomiary zmętnienia prowadzono dla długości fali 455 nm.

Wyniki obliczeń prowadzą do stwierdzenia, że względne rozmiary cząstek otrzymanych krzemianów glinu są porównywalne, niezależnie od rodzaju zastosowanej soli. Podobne spostrzeżenia można odnieść do średniego promienia tych cząstek. Dla danego rodzaju szkła wodnego wyniki obliczeń są porównywalne. Występujące nieznaczne różnice w wynikach dla różnych krzemianów można przypisać odmiennym składom molekularnym (chemicznym) ich roztworów wodnych.

Wnioski

Wyniki badań prowadzą do następujących wniosków.

- Dodatek soli glinu do szkła wodnego powoduje wytrącanie się koloidalnych krzemianów glinu, które w większości przypadków powstają natychmiast, tj. w początkowej fazie pomiaru, bez dalszego przyrostu zmętnienia w czasie.
- Rodzaj krzemianu, skład chemiczny jego roztworów wodnych wpływają w istotny sposób na tworzenie się krzemianów glinu.
- Względne rozmiary cząstek koloidalnych krzemianów glinu i ich średnie promienie są podobne do siebie, co potwierdza, że jony Al^{3+} reagują z tym samym rodzajem anionów krzemianowych.
- Obecność śladowych ilości różnych pierwiastków w fabrycznych krzemianach nie pozostaje bez wpływu na oddziaływanie krzemianów z badanymi solami.
- Wyróżnia się szkła wodne, które wywołują najwyższe wartości zmętnienia (szkło nr 4), jak również szkła wodne dla których wartości zmętnienia są dwukrotnie niższe (np. szkło nr 5).
- Uzyskanie różnych wartości zmętnień w układach tego samego krzemianu z solą o tym samym kationie, ale różnych anionach (różna sól) (np. szkło wodne nr 4 w układzie z solami AlCl_3 oraz AlJ_3), świadczy że wpływ anionów na reakcję jonów Al^{3+} z krzemianami jest znaczący.
- Szkła wodne można wykorzystać do usuwania jonów Al^{3+} z mediów np. ścieków komunalnych i przemysłowych jak również do oczyszczania stosowanych wód.

Reasumując: sprecyzowany problem oceny możliwości zastosowania szkieł wodnych do usuwania glinu – na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych – upoważnia do stwierdzenia, że krzemiany metali alkalicznych m.in. sodu mogą być wykorzystane w tej dziedzinie ich aplikacji. Z ekologicznego punktu widzenia jest to niezwykle istotne i użyteczne ponieważ szkła wodne są przyjazne środowisku gdyż nie są toksyczne.

Podsumowanie

Prezentowana praca stanowi kontynuację wieloletnich badań z dziedziny szkła wodnego sodowego prowadzonych w Instytucie Chemii WBMiP Politechniki Warszawskiej. Omawiane w niniejszej pracy układy: krzemian sodu – sole glinu, nie były dotąd

w Polsce przedmiotem badań. Również w skali ogólnoswiatowej wpływ jonów metali na szkło wodne badano w nielicznych ośrodkach naukowych, stąd niewielka ilość informacji w literaturze zagadnienia.

Przedstawiona praca powinna pobudzić do dalszych badań. Omawiana tematyka, czyli wpływ różnych soli na proces tworzenia się koloidalnych krzemianów, nie została jeszcze w dostatecznym stopniu poznana. Jest wysoce prawdopodobne, że dalsze prace nad składem molekularnym roztworów szkieł wodnych i ich reakcją z solami wybranych metali stworzą możliwość ich stosowania w nowych dziedzinach przemysłu.

LITERATURA

- [1] Koźlak W.: Próba oceny możliwości zastosowania szkieł wodnych do usuwania metali ciężkich, *Problemy Ekologii* (w druku)
- [2] Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach środowiska w Polsce, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1994
- [3] Bielański A.: Chemia ogólna i nieorganiczna, PWN, Warszawa 1976
- [4] Lee J. D.: Zwięzła chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1994
- [5] Sienko M. J., Plane R. A.: Chemia. Podstawy i zastosowanie, WNT, Warszawa 1992
- [6] Pauling L., Pauling P.: Chemia, PWN, Warszawa 1983
- [7] Amiel J.: Chemia ogólna, WNT, Warszawa 1975
- [8] Górski A.: Chemia t. II Systematyka związków chemicznych, PWN, Warszawa 1977
- [9] Kabata-Pendias H., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1979
- [10] Jansen W., Block A., Knaack J.: Kwaśne deszcze. Historia, powstawanie, skutki, *Aura*, 4, 18, 1988
- [11] Hem J. D., Roberson C. E.: Aluminum hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems [w:] Melchior D. C., Bassett R. L. (ed.) Chemical modeling of aqueous systems II. American Chem. Soc., Symp. Series 416, Washington, D. C. Mample Press, York, 429, 1990
- [12] Hem J. D., Roberson C. E., Lind C. J., Polzer W. L., Chemical interactions of aluminum with aqueous silica at 25°C, Geol. Survey Water Supply Paper, 1827-E, U.S. Government Printing Office, Washington D.C, 1973
- [13] Lee Y. H.: Aluminium speciation in different water types, *Ecolog. Bull.*, 37, 109, 1985
- [14] Dalal R. C.: Hydrolysis products of solution and exchangeable aluminum in acidic soils, *Soil Sci.*, 119, 127, 1975
- [15] Barnes R. B.: The determination of specific forms of aluminium in natural water, *Chem. Geol.*, 15, 177, 1975
- [16] Lydersen E., Salbu B., Poleo A. B. S., Muniz I. P.: The influences of temperature on aqueous aluminium chemistry, *Water Air Soil Pollut.*, 51, 203, 1990
- [17] Nordstrom D. K.: The effect of sulphate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298 K, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 681, 1982
- [18] PIOŚ, Glin – nowa trucizna środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1992
- [19] Birchall J. D., Exley C., Chappell J. S., Phillips M. J.: Acute toxicity of aluminum to fish eliminated in siliconrich acid waters, *Nature*, 338, 146, 1979
- [20] Cleveland L., Little E. E., Hamilton S. J., Buckler D. R., Hunn J. B.: Interactive Toxicity of aluminum and acidity to early life stages of brook trout., *Trans. Am. Fish. Soc.*, 115, 610, 1986
- [21] Cronan C. S., Walker W. J., Bloom P. R.: Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters, *Nature*, 324, 140, 1986
- [22] Baker J. P., Schofield C. L.: Aluminum toxicity to fish related to acid precipitation and Adirondack Surface Water Quality, [w:] Drablas D., Tollan A.: Ecological impacts of acid precipitation, SNSF – project, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 292, 1980
- [23] Willey J. D.: Reactions which remove dissolved alumina from seawater, *Marine Chemistry*, 3, 227, 1975
- [24] Driscoll C. T.: A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic water, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 16, 267, 1984
- [25] Sullivan T. J., Christophersen N., Muniz I. P., Seip H. M., Sullivan P. D.: Aqueous aluminum chemistry response to episodic increases in discharge, *Nature*, 323, 324, 1986
- [26] Birchall J. D., Chappel J. S.: The chemistry of aluminum and silicon in relation to Alzheimer's disease, *Clin. Chem.*, 34, 265, 1988
- [27] Schueller F. J.: Inorganic additive – containing alkali metal silicate based aqueous binder solution and their use, Ger. Offen. DE 4040153

- [28] Iler R. K.: Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water, *J. Colloid. Interface Sci.*, 43, 399
- [29] Cole I. S., Fullston D., Furman S. A., Muster T. H., Neufeld A. K., Chan F. K. W., Sherman N.: Aqueous silicate solutions for corrosion – resistant coating of zinc – plated steel, PCT Int. Appl. WO 2004053194
- [30] Harris R. K., Samadi-Maybodi A., Smith W.: The incorporation of aluminum into silicate ions in alkaline aqueous solutions studied by aluminum 27 NMR, *Zeolites*, 19, 147, 1997
- [31] Gubasaryan S. M., Avetyan L. E.: Glue containing aqueous solution of sodium silicate, kaolin, aluminum hydroxide, caustic soda and perlite, Patent SU 942417
- [32] Mortlock R. F., Bell A. T., Radke C. J.: Incorporation of aluminum into silicate anions in aqueous and methanolic solutions of TMA silicates, *J. Phys. Chem.*, 95, 7847, 1991
- [33] Modi P. R.: Method for inhibiting corrosion of aluminum components by silicate solution. U.S. Pat. Appl. Publ. 16 pp, Cont. in part U.S. Ser. No. 757,387
- [34] Koźlak W., Pysiak J.: *Chem. Stos.*, 33, 231, 1989
- [35] Takahara A., Yamamoto K., Wada S., Oshita T., Sasaki S.: Metod for producing heat-resistant polymeric aqueous solutions containing aluminium silicate tubes, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 2004323787
- [36] Gerard F., Ranger J., Menetrier G., Bonnard P.: Silicate weathering mechanism determined using soil solutions held at high matric potential, *Chemical Geology*, 202, 443, 2003
- [37] Ansean M. R., Leung J. P., Sahai N., Swaddle T. W.: Interactions of silicate ions with Zinc (II) and Aluminum (III) in *Alkaline Aqueous Solutions Inorganic Chemistry*, 44, 8023, 2005
- [38] Koźlak W.: Badania turbidymetryczne układów: szkło wodne sodowe – wybrane sole żelaza, *Chemik*, 6, 337, 2006
- [39] Koźlak W.: The turbidymetric studies on the sodium water glass – selected iron salt systems, *Annals Pol. Chem. Soc.*, 3 (1), 252, 2004
- [40] Paczuski M., Kukowska E., Miśkiewicz T., Wiśniewski T.: Arkuszk kalkulacyjny, Politechnika Warszawska WBMIp, Płock 2001

Zaprosili nas

Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski wraz z wielu współpracującymi instytucjami na XIV Seminarium Szkoleniowe „Zarządzanie gospodarką odpadami. Techniczno-organizacyjno-prawne aspekty gospodarki odpadami” w Zakopanem, w dniach 5–8 marca 2008 r.

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej na VII Konferencję Naukowo-Techniczną „Nowe Technologie w sieciach i instalacjach wodociągowych i kanalizacyjnych” w Szczyrku, w dniach 11–12 marca 2008 r.

Wydział Zarządzania, Ekonomiki i Usług Uniwersytetu Szczecińskiego na II Ogólnopolską Konferencję Naukową „Transport morski i lotniczy w obsłudze ruchu pasażerskiego. Implikacje dla regionów” w Dźwirzynie, w dniach 13–14 marca 2008 r.

Agencja Rozwoju Lokalnego SA w Sosnowcu, Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego oraz poseł do PE prof. Jerzy Buzek na konferencję „Ocieplenie klimatu – zagrożenie dla nas wszystkich” w Sosnowcu, w dniu 17 marca 2008 r.