

УДК 544.576; 628.31

А. В. ЗЫГМАНТ, Т. А. САВИЦКАЯ,
Н. Г. ЦЫГАНКОВА, Д. Д. ГРИНШПАН

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Изучено влияние температуры на эффективность действия соединений алюминия как коагулянтов. В качестве показателя эффективности действия коагулянта выбрана скорость седиментации частиц, образующихся в его водном растворе в результате гидролиза. Показано, что главной характеристикой коагулянта, определяющей его поведение при различных температурах, является относительная основность B (отношение количества OH-групп в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия, умноженному на валентность алюминия). При этом среднеосновные коагулянты ($B = 67\%$) наиболее эффективны при низких (275 и 280 K) и высоких (313 K) температурах, а высокоосновные ($B \geq 80\%$) — при температурах 293–303 K.

In this study, the effect of temperature on aluminum compounds efficiency as coagulants was examined. Aluminium hydroxide is formed in coagulant water solution as the result of hydrolysis process. Hydroxide particles sedimentation rate was chosen as coagulant efficiency parameter. Relative basicity B (the ratio of hydroxyl groups number in the simplest coagulant formula to the quantity of aluminium atoms multiplied by aluminium valency) was found to determine coagulants behavior at different temperatures. Coagulants with medium basicity ($B = 67\%$) were the most effective at low (275 and 280 K) and high (313 K) temperatures, while coagulants with high basicity ($B = 80–83\%$) demonstrated the highest efficiency at temperatures 293–303 K.

Ключевые слова: коагулянты; сульфат алюминия; полигидроксохлориды алюминия; основность; мутность; очистка воды.

Keywords: coagulation; aluminium sulphate; polyhydroxoaluminium chlorides; basicity; turbidity; water treatment.

Коагуляция — один из основных процессов, используемых для очистки природных и сточных вод. В качестве коагулянтов применяют соли металлов, которые подвергаются гидролизу с образованием аморфных осадков мало-растворимых гидроксидов [1]. Наиболее часто используют сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6–18$), а также полигидроксохлориды алюминия, являющиеся продуктами неполного гидролиза хлорида алюминия. Различные марки полигидроксохлоридов отличаются содержанием гидроксильных групп и хлорид-ионов в составе коагулянта. Преимуществами полигидроксохлоридов

являются незначительное снижение рН и щелочности воды в процессе очистки, более полное удаление взвешенных и органических веществ, сокращение расхода коагулянтов [2]. Коагулирующая способность полигидроксохлоридов алюминия меньше зависит от температуры, но они значительно дороже сульфатов алюминия и железа [3].

Проведено большое количество исследований процесса коагуляции соединениями алюминия, однако многие вопросы до сих пор остаются невыясненными: природа активных частиц, роль ионов растворенных солей, в особенности анионов, природа образующихся коагулятов, механизм коагуляции, а также причины уменьшения эффективности действия коагулянтов с понижением температуры [4–7].

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры на поведение различных коагулянтов на основе соединений алюминия и определение факторов, обуславливающих это влияние, а также выработка на основании полученных данных практических рекомендаций по проведению процесса коагуляции в промышленных условиях.

В качестве показателя эффективности действия коагулянта была выбрана скорость седиментации частиц гидроксида алюминия, образующегося в водном растворе коагулянта в результате его гидролиза. Такой выбор является обоснованным, поскольку скорость седиментации определяется размером и плотностью частиц, а также вязкостью среды, которая в свою очередь зависит от температуры. Удаление примесей в процессе очистки воды происходит в результате взаимодействия частиц загрязнений с продуктами гидролиза коагулянта, поэтому свойства и размер образующихся при гидролизе частиц определяют эффективность действия коагулянта и всего процесса очистки в целом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки влияния температуры на поведение коагулянтов исследовали изменение мутности их растворов при отстаивании и определяли размеры частиц гидроксида алюминия, образовавшихся при гидролизе коагулянтов. В экспериментах использовали коагулянты с разным химическим составом и различных производителей: сульфат алюминия (Sigma-Aldrich), «Аква-Аурат 30» и «Аква-Аурат 10» (ОАО «Аурат»), «Полвак-68» и Pro-AQUA SB (Пологовский химический завод «Коагулянт»), «Бриллиант 18» и «Бриллиант 50» (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). В табл. 1 приведены химические формулы, содержание основного вещества и относительная основность использованных коагулянтов. Относительную основность B определяли как отношение количества OH-групп $N(OH)$ в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия $N(Al)$, умноженному на валентность алюминия [8]:

$$B = \frac{N(OH)}{3N(Al)} \cdot 100 \, \%$$

Таблица 1
Характеристики исследуемых коагулянтов

Название	Сокращенное название	Формула	Содержание основного вещества (в расчете на Al_2O_3), %	<i>B</i> (теоретически рассчитанная), %
Сульфат алюминия	СА	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)^3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	17 ± 2	—
Аква-Аурат 30	AA30	$\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$	30 ± 3	33
Аква-Аурат 10	AA10	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	$10,0 \pm 0,6$	67
Полвак-68	П68	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	$13,0 \pm 0,5$	67
Pro-AQUA SB	Pro-А	$\text{Al}_5(\text{OH})_{12}\text{Cl}_3$	$13,0 \pm 0,5$	80
Бриллиант 18	Б18	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	20 ± 2	83
Бриллиант 50	Б50	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	48 ± 4	83

Эксперимент проводили при температурах 275; 280; 293; 303; 313 К. В сосуд, помещенный в термостат и содержащий 250 см³ раствора щелочного реагента (7,5 мг/дм³ NaHCO_3) с $\text{pH } 8,4 \pm 0,1$, добавляли раствор коагулянта в таком количестве, чтобы его концентрация в конечном растворе во всех случаях составляла 0,6 г $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$. Через 1, 5 и 10 мин после введения коагулянта определяли мутность верхнего слоя образовавшейся суспензии. Для этого в кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм вносили хорошо взболтанный исследуемую пробу и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм на фотометре КФК-3-01. Мутность в мг/дм³ определяли по градуировочному графику, построенному путем измерения оптической плотности суспензий формазина с различными концентрациями. Измерение pH проводили с помощью pH -метра Thermo Orion 310.

Размеры частиц гидроксида алюминия, образовавшихся в результате гидролиза коагулянтов, определяли с помощью оптического блока лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания), соединенного посредством перистальтического насоса Masterflex I/P (Millipore, США) с сосудом, снабженным механической мешалкой, в котором проводили процесс гидролиза. На первом этапе проведения эксперимента дистиллированную воду пропускали через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм под давлением 0,1–0,2 МПа. Значение pH системы $8,5 \pm 0,1$ создавали с помощью KHCO_3 (8 ммоль/дм³), для регулирования ионной силы использовали NaCl (8 ммоль/дм³). К полученному раствору добавляли коагулянты СА, Б50, AA30 и AA10 (концентрация коагулянта в конечном растворе составляла 71 мг $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$). Систему перемешивали в течение 1,5 мин со скоростью 500 об/мин, затем отключали насос и через 30 мин определяли размеры частиц. Поскольку при этом движения жидкости через измерительную ячейку не осуществлялось, рост частиц происходил в статических условиях.

Значения внешней удельной поверхности $S_{\text{внешн. уд.}}$ рассчитывали на основании данных о распределении частиц по размерам, полученных методом лазерной дифракции. В ходе вычислений полагали, что частицы имеют сферическую форму и не обладают пористой структурой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены значения pH растворов коагулянтов после образования и осаждения гидроксида алюминия. Следствием протекания процесса гидролиза коагулянтов является снижение pH среды, так как гидролиз солей алюминия сопровождается образованием ионов гидроксония. В случае сульфата алюминия наблюдается наибольшее снижение pH, поскольку гидролиз данного коагулянта протекает в 3 стадии, в результате каждой из которых образуются ионы гидроксония. Полигидроксохлориды алюминия уже являются продуктами частичного гидролиза хлорида алюминия, поэтому процесс коагуляции с их участием сопровождается меньшим снижением pH. Различия в степени гидролиза полигидроксохлоридов определяются основностью коагулянтов. Чем выше относительная основность, тем меньшего снижения pH следует ожидать в результате коагуляции. Поэтому определение конечного pH среды может быть использовано в качестве метода оценки основности коагулянтов.

Значение pH при всех температурах устанавливается в течение минуты после начала процесса гидролиза и в дальнейшем практически не изменяется. Следовательно, гидролиз всех исследуемых коагулянтов в указанных условиях протекает быстро и не является лимитирующей стадией процесса, а значит, и уменьшение скорости гидролиза при понижении температуры не может быть основной причиной снижения эффективности процесса коагуляции.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, с ростом температуры конечное значение pH для одного и того же коагулянта закономерно уменьшается. Это может быть объяснено как увеличением степени гидролиза коагулянтов, так и изменением ионного произведения воды при росте температуры.

Таблица 2

Средний размер и удельная внешняя поверхность частиц гидроксида алюминия, полученного из различных коагулянтов

Коагулянт	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$
Б50	1500 ± 300	8 ± 2
AA10	1500 ± 300	8 ± 2
AA30	1000 ± 300	11 ± 4
СА	250 ± 40	60 ± 10

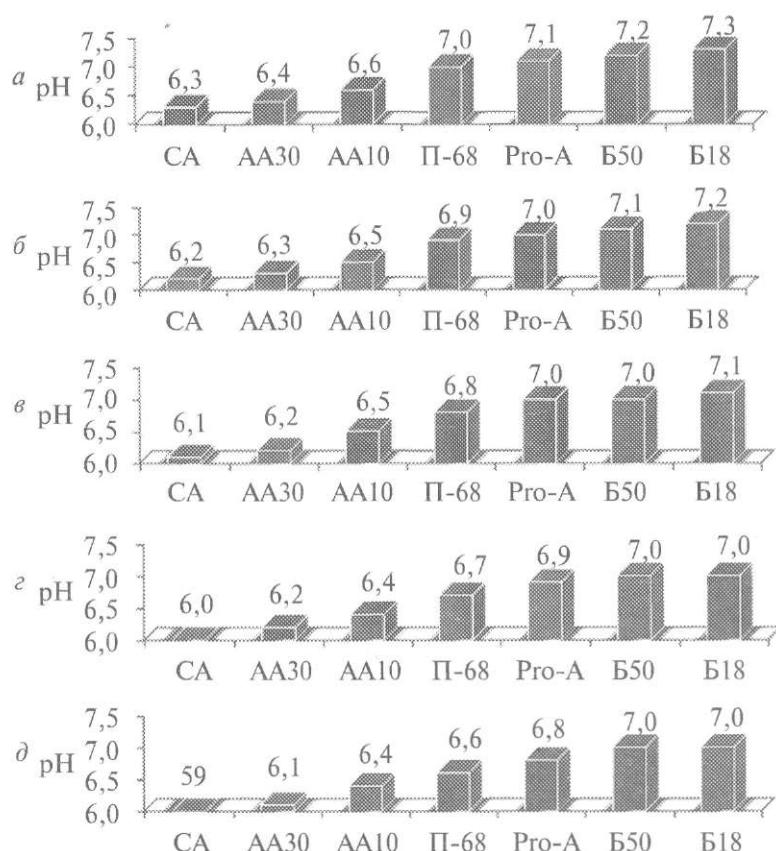


Рис. 1. Значение pH растворов коагулянтов после гидролиза при разных температурах: а – 275 К; б – 280 К; в – 293 К; г – 303 К; д – 313 К

На рис. 2 представлены зависимости значений мутности дисперсных систем, образующихся в растворах всех исследованных коагулянтов, от времени отстаивания при различных температурах. Как следует из рис. 2, наибольшие величины мутности характерны для коагулянтов СА и АА30. Высокие значения обусловлены образованием большого количества мелких частиц и, как следствие, их большой удельной поверхностью. При гидролизе стальных коагулянтов образуются более крупные частицы гидроксида алюминия, которые характеризуются меньшими значениями удельной поверхности, что отражено в табл. 2.

Из данных рис. 2 также видно, что с течением времени отстаивания мутность систем уменьшается в связи с осаждением образовавшихся частиц гидроксида алюминия. Наиболее интенсивное уменьшение мутности происходит в течение первых 10 мин, после чего существенные изменения мутности не наблюдаются.

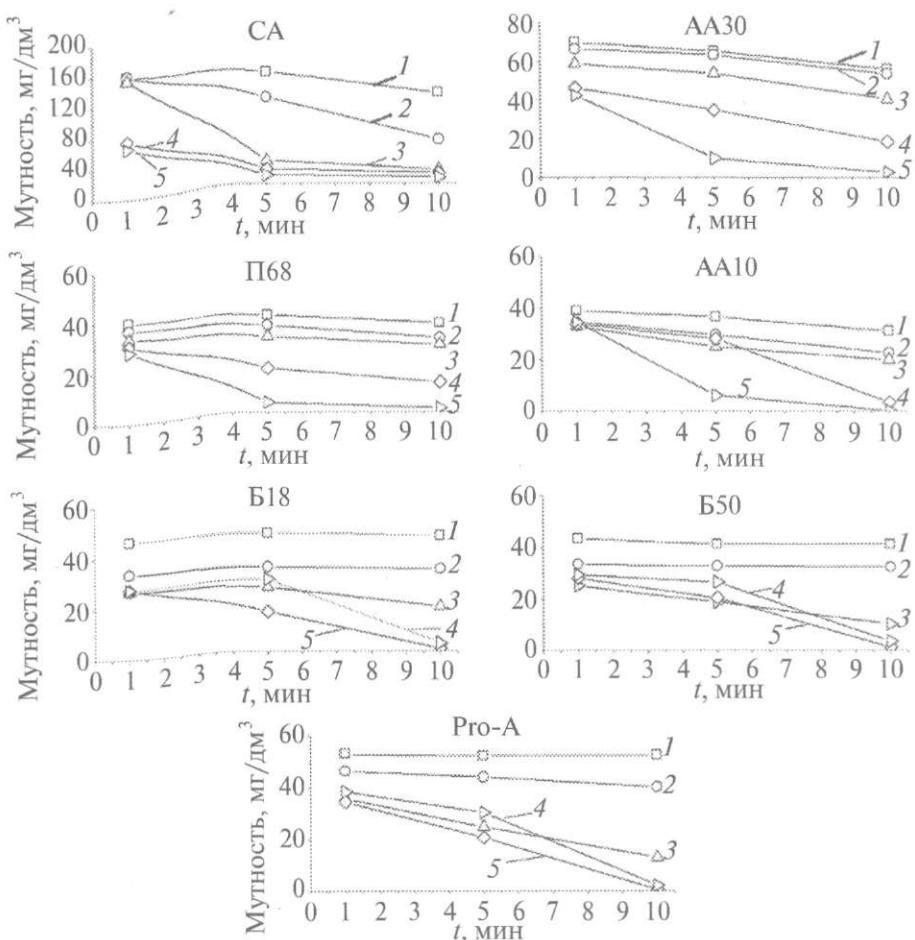


Рис. 2. Зависимость мутности растворов коагулянтов от времени отстаивания при различных температурах:
1 – 275 К; 2 – 280 К; 3 – 293 К; 4 – 303 К; 5 – 313 К

Значение мутности системы после 10 мин отстаивания можно принять в качестве показателя скорости осаждения частиц, характеризующего эффективность действия коагулянта. Чем ниже мутность при $t = 10$ мин, тем выше скорость осаждения частиц и тем эффективнее коагулянт.

В табл. 3 сопоставлены значения мутности при $t = 10$ мин для систем, содержащих различные коагулянты, при температурах 275; 280; 293; 303 и 313 К. Согласно полученным данным при низких температурах (275 и 280 К) наименьшей конечной мутностью обладают растворы полигидроксохлоридов алюминия П68 и AA10 со средней величиной относительной основности ($B = 67\%$). Коагулянты с более высокими значениями основности ($B = 80–83\%$) Pro-A, Б50

и Б18 несколько менее эффективны при данных температурах. При повышении температуры до 293–303 К скорость осаждения частиц гидроксида алюминия, полученного из высокоосновных коагулянтов, больше, чем в случае всех остальных коагулянтов.

Таблица 3

Значения мутности систем, содержащих различные коагулянты,
при $t = 10$ мин и разных температурах

T, K	Мутность, мг/дм ³						
	AA10 $31,0 \pm 0,1$	П-68 $34,4 \pm 0,3$	Б50 $41,2 \pm 0,1$	Б18 $45,0 \pm 0,3$	Pro-A $52,9 \pm 0,4$	AA30 $56,1 \pm 0,3$	CA $116,9 \pm 0,3$
275	AA10 $22,7 \pm 0,1$	П-68 $28,8 \pm 0,3$	Б50 $31,9 \pm 0,1$	Б18 $32,4 \pm 0,1$	Pro-A $40,4 \pm 0,3$	AA30 $53,6 \pm 0,3$	CA $53,6 \pm 0,3$
280	Б50 $10,3 \pm 0,3$	Pro-A $13,1 \pm 0,3$	Б18 $17,3 \pm 0,1$	AA10 $17,4 \pm 0,2$	П-68 $19,9 \pm 0,2$	AA30 $26,0 \pm 0,3$	CA $40,4 \pm 0,2$
293	Pro-A $18,7 \pm 0,2$	Б50 $24,8 \pm 0,1$	Б18 $24,9 \pm 0,1$	AA10 $25,2 \pm 0,2$	П-68 $29,3 \pm 0,3$	CA $29,5 \pm 0,3$	AA30 $53,7 \pm 0,3$
303	AA10 $0,2 \pm 0,1$	П-68 $1,5 \pm 0,1$	Pro-A $2,2 \pm 0,3$	AA30 $2,7 \pm 0,3$	Б18 $3,2 \pm 0,2$	Б50 $3,6 \pm 0,3$	CA $7,7 \pm 0,3$
313							

Согласно рис. 2 наиболее отчетливо разница в поведении коагулянтов видна при 313 К. При этой температуре для высокоосновных коагулянтов Pro-A, Б50 и Б18 наблюдаются высокие значения мутности при $t = 5$ мин. Они значительно выше, чем при 303 К. При $t = 10$ мин мутность растворов высокоосновных коагулянтов также выше, чем среднеосновных AA10 и П-68. Это свидетельствует о немонотонной зависимости эффективности действия высокоосновных коагулянтов от температуры.

Применение низкоосновного AA30 и CA во всех случаях приводит к высоким значениям мутности при $t = 10$ мин из-за низкой скорости осаждения частиц. Однако следует отметить, что эффективность CA значительно увеличивается с повышением температуры.

Из результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 3, следует, что коагулянты с близкими значениями относительной основности ведут себя одинаковым образом при варьировании температуры. На рис. 3 приведены зависимости мутности растворов коагулянтов при $t = 10$ мин от температуры. По виду полученных температурных зависимостей все исследованные коагулянты можно разделить на 4 группы:

- 1) CA ($B = 0\%$) характеризуется наиболее резкой зависимостью скорости осаждения гидроксида алюминия от температуры;
- 2) низкоосновный AA30 ($B = 33\%$) в сравнении с CA обладает менее резкой температурной зависимостью;
- 3) среднеосновные П68, AA10 ($B = 67\%$), для которых характерно более плавное изменение мутности при повышении температуры;

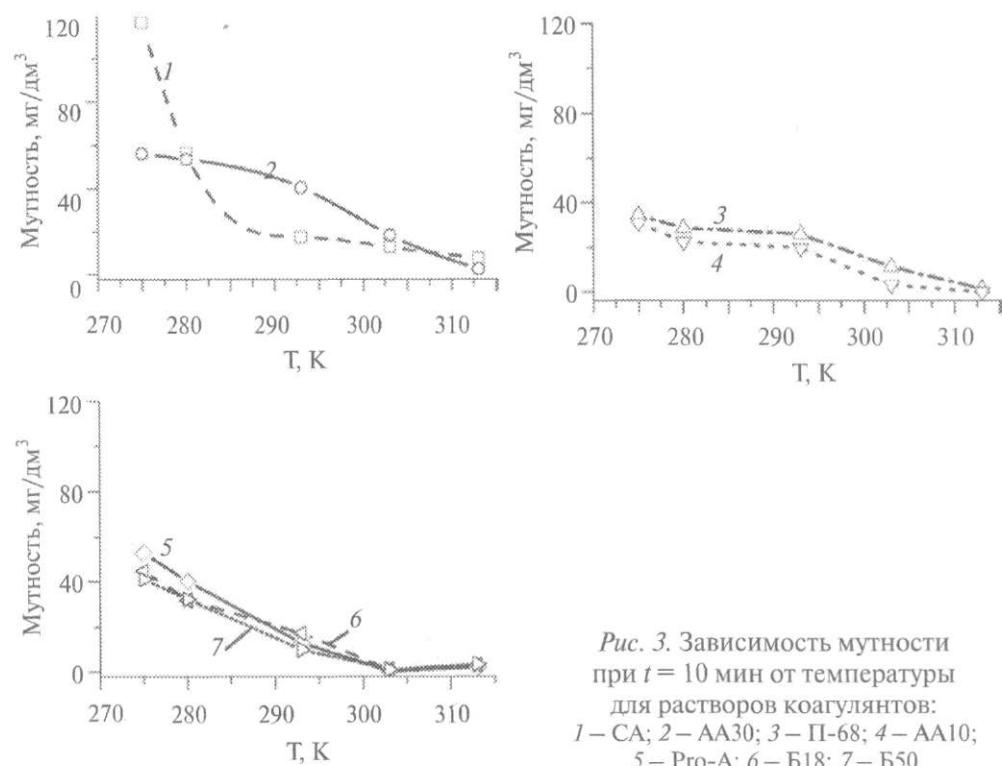


Рис. 3. Зависимость мутности при $t = 10$ мин от температуры для растворов коагулянтов:
1 – СА; 2 – АА30; 3 – П-68; 4 – АА10;
5 – Pro-A; 6 – Б18; 7 – Б50

4) высокоосновные Pro-A, Б18, Б50 ($B = 80\text{--}83\%$) характеризуются в данном температурном интервале немонотонной зависимостью эффективности коагулянта от температуры: от 275 до 303 К эффективность увеличивается с ростом температуры, повышение температуры до 313 К приводит к снижению эффективности коагулянта и, соответственно, к увеличению мутности его раствора.

Таким образом, можно заключить, что относительная основность является главным фактором, определяющим эффективность действия коагулянта при различных температурах. Основность в свою очередь проявляется не только в изменении pH, но и в различном содержании моно- и полиядерных комплексов алюминия. Как известно, растворы солей алюминия при $\text{pH} > 4$ имеют неоднородный состав и могут содержать в малых количествах Al(OH)_3 , моноядерные комплексы $\text{Al}[(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{+}$ и полиядерные комплексы, среди которых одним из наиболее устойчивых и изученных является тридекамер $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ (Al_{13}) [2, 4, 9]. Увеличение основности коагулянта приводит, согласно данным ^{27}Al ЯМР, к увеличению содержания Al_{13} [11]. По литературным данным, растворы сульфата алюминия состоят преимущественно из моноядерных комплексов, полигидроксохlorиды с основностью 33 % содержат от 20 до 50 % Al_{13} , с основностью 67 % – около 80 % Al_{13} [7, 10]. В высокоосновных полигидроксохlorидах алюминия ($B = 80\%$) содержание Al_{13} может достигать 90 %.

Повышение pH приводит к увеличению доли алюминия, присутствующего в растворе в виде полиядерных комплексов [12]. При достижении pH 6 начинается осаждение аморфного гидроксида алюминия. Показано, что снижение температуры приводит к сдвигу минимума растворимости гидроксида в щелочную область на одну единицу pH, т. е. при 275 K осаждение гидроксида алюминия начинается при pH 7. Таким образом, температура оказывает на процесс коагуляции влияние, сходное с pH.

При температуре выше 283 K моно- и полиядерные комплексы легко превращаются в гидроксид алюминия. При низких температурах 275–280 K данное превращение затруднено, также как и переход метастабильных полиядерных комплексов и их агрегатов в твердую фазу гидроксида. Как следствие, эти процессы происходят при более высоком pH. По этой причине высокоосновные коагулянты уступают среднеосновным по эффективности при низких температурах (275–280 K). В высокоосновных коагулянтах практически весь алюминий присутствует в форме полиядерных комплексов Al_{13} , что приводит к резкому уменьшению количества отдельных активных центров и, соответственно, ухудшению процесса коагуляции. При высоких температурах (293–303 K), когда процесс агрегации Al_{13} и образования из них твердой фазы гидроксида проходит быстро, высокоосновные коагулянты оказываются наиболее эффективными. Однако повышение температуры до 313 K вновь создает препятствия для образования гидроксида алюминия из полиядерных комплексов. Причиной этого является интенсивное тепловое движение при данной температуре.

В соответствии с литературными данными в процессах коагуляции СА полиядерные комплексы не играют значительной роли [11], поэтому он практически сразу превращается в гидроксид алюминия, причем особенно интенсивно при повышенных температурах. Такое поведение характерно и для низкоосновного АА30, в котором содержание полиядерных комплексов алюминия не превышает 50 %.

В растворах среднеосновных коагулянтов присутствует алюминий в составе как моно- (около 20 %), так и полиядерных комплексов (около 80 %). Вероятно, такое соотношение комплексов является оптимальным для образования быстроседиментирующих частиц гидроксида алюминия в широком температурном интервале, поэтому эффективность данного вида коагулянтов наименее подвержена влиянию температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния температуры и времени отстаивания на мутность растворов различных коагулянтов на основе соединений алюминия показало, что основной характеристикой коагулянта, определяющей его поведение при разных температурах, является относительная основность B и соотношение моно- и полиядерных комплексов алюминия. При низких (275 и 280 K) и высоких (313 K) температурах наиболее эффективны среднеосновные коагулянты ($B = 67 \%$), высокоосновные коагулянты ($B \geq 80 \%$) более эффективны при температурах 293–303 K.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при проведении процесса очистки воды в реальных условиях водоочистной станции в теплое время года, когда температура воды составляет около 293 К, лучше использовать высокоосновные коагулянты ($B \geq 80\%$). Для холодного времени года (температура воды до 280 К) более рациональным является применение среднеосновных коагулянтов ($B \geq 67\%$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Воронов В. Н., Ларин Б. М., Сенина В. А. Химико-технологические режимы АЭС с ВВЭР. М. : Издат. дом МЭИ, 2006. С. 151–163.
2. Meghzili B., Medjram M. S., Zoubida M. Tests of Coagulation – Flocculation by Aluminium Sulphate and Polycations Al₁₃ Treatment Skikda (Algeria) // Eur. J. Sci. Res. 2008. Vol. 23, № 2. P. 268–277.
3. Exall K. N., Loon G. W. Effects of raw water conditions on solution-state aluminum speciation during coagulant dilution // Water Research. 2003. Vol. 37. P. 3341–3350.
4. Gregory J., Duan J. Hydrolyzing metal salts as coagulants // Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73, № 12. P. 2017–2026.
5. Sinha Sh., Yoon Y., Amy G. [et al.]. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes // Chemosphere. 2004. Vol. 57. P. 1115–1122.
6. Wu X., Ge X., Wang D. [et al.]. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 305. P. 89–96.
7. Yu W., Gregory J., Campos L. C. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species // Water Research. 2011. Vol. 45. P. 6718–6724.
8. Гетманцев С. В. Особенности механизма коагуляции и строения полиоксихлорида алюминия. М. : ВСТ, 2003.
9. Неорганическая химия в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Издат. центр «Академия», 2004. Т. 2: Химия непереходных элементов.
10. Tzoupanos N. D., Zouboulis A. I., Tsoleridis C. A. A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminium silicate chloride) // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 342. P. 30–39.
11. Zhang P., Hahn H. H., Hoffmann E. [et al.]. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants // Chemosphere. 2004. Vol. 57. P. 1489–1494.
12. Feng X., Baojie Zh., Chery L. Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. P. 907–914.

Поступила в редакцию 08.01.2015