

УДК 544.576; 628.315

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

## КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ, ОБРАЗУЕМЫХ ВЫСОКО- И НИЗКООСНОВНЫМИ КОАГУЛЯНТАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КОАГУЛИРОВАНИЯ

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

Изучено влияние способа введения регулятора pH NaOH на характеристики коагуляционных агрегатов продуктов гидролиза  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , что важно для повышения качества очистки воды. Установлено, что переход от одно- к трехстадийному введению NaOH в случае  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{AlCl}_3$  приводит к увеличению размеров агрегатов, а в случае  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  – к экстремальной зависимости размеров агрегатов от времени. Это обусловлено тем, что при постадийном добавлении NaOH в растворы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{AlCl}_3$  происходит увеличение молекулярной массы гидроксокомплексов алюминия, а в растворах  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  их состав остается неизменным. Трехстадийное введение NaOH позволило при использовании  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  получить коагуляционные агрегаты, близкие по характеристикам к агрегатам, образуемым высокоэффективным  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ . Для интерпретации полученных данных привлечены результаты квантово-химических расчетов.

Regulation of coagulation aggregates characteristics is often used to simplify and reduce the cost of the treatment process. The effect of the mode of NaOH introduction as a regulator of the pH on the colloid characteristics of aluminium hydroxide dispersions formed during the hydrolysis of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  was studied. That is important to improve the quality of water purification. The transition from one- to three-stage NaOH addition in case of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{AlCl}_3$  has been established to lead to the increase in aggregates size, and in case of  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  it causes an extreme dependence of the aggregate size on time. This is due to the fact that with the stepwise NaOH addition to  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{AlCl}_3$  solutions molecular weight of aluminium hydroxycomplexes increases, while in  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  solutions their composition remains unchanged. In case of using  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  it was found that the three-stage NaOH dosing leads to the

formation of coagulation aggregates similar to those of highly basic  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ . The results of quantum chemical calculations were used to interpret the data obtained.

*Ключевые слова:* коагулянты; сульфат алюминия; хлорид алюминия; полигидрохлориды алюминия; основность; регулятор pH; очистка воды.

*Keywords:* coagulant; aluminium sulphate; aluminium chloride; aluminium polychlorides; basicity; pH regulator; water treatment.

Процесс реагентной коагуляции широко применяется для очистки воды. Основная цель коагуляции — дестабилизация дисперсных систем, имеющих в природных и сточных водах [1]. В качестве коагулянтов наибольшее распространение получили соединения многовалентных металлов, таких как  $\text{Al}^{3+}$ , например, в виде сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и полигидрохлоридов алюминия — продуктов частичного гидролиза хлорида алюминия [2, 3]. При синтезе полигидрохлоридов одновременно протекают процессы частичного гидролиза и поликонденсации гидроксокомплексов алюминия, что приводит к образованию полиядерных продуктов, определяющих коагулирующую способность этих соединений [4].

При добавлении коагулянтов в очищаемую воду происходит их диссоциация с образованием ионов металлов, которые сразу же подвергаются гидролизу и полимеризации с образованием положительно заряженных моно-, ди- и полиядерных гидроксокомплексов металлов [5]. Затем происходят осаждение аморфного гидроксида алюминия и агрегация коллоидных частиц с образованием флокул [4, 6]. При этом кинетика протекания процессов гидролиза сульфата, хлорида и полигидрохлоридов алюминия и агрегации образующихся гидроксидов существенно различается [7].

В работе [8] на основании данных спектров ЯМР сделан вывод о том, что твердые фазы, получаемые из  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , отличаются от образуемых из полигидрохлоридов, поскольку только в последнем случае обнаружены фрагменты структуры полиядерных гидроксокомплексов алюминия состава  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  [9, 10, 11]. В то же время в составе дисперсии, получаемой при гидролизе сульфата алюминия, присутствует только смесь аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и основного сульфата с условной формулой  $\text{Al}(\text{OH})_{2,36}(\text{SO}_4)_{0,32}$  [12].

Помимо химического состава коагулянта на характеристики коагуляционных агрегатов оказывают влияние и внешние условия: температура, концентрация частиц дисперсной фазы, pH среды и ее буферная емкость [2]. На практике для получения требуемых значений pH в очищаемую воду вводят различные регуляторы кислотности среды: гидроксиды, карбонаты или гидрокарбонаты натрия, калия, кальция. При этом конкретные данные о влиянии способа введения регулятора pH на коллоидно-химические параметры коагуляционных агрегатов в литературных источниках отсутствуют.

Цель данной работы – установление зависимости коллоидно-химических характеристик дисперсий гидроксида алюминия, образующихся в результате гидролиза алюминийсодержащих коагулянтов различного состава, от способа введения регулятора рН.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали коагулянты, которые широко применяют в процессах очистки природных и сточных вод: порошкообразный сульфат алюминия (СА)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 14 \div 18$  (содержание основного вещества  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $17 \pm 2$  %, производитель Sigma-Aldrich, Германия), порошкообразный хлорид алюминия (ХА)  $\text{AlCl}_3$  (содержание основного вещества в расчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $23 \pm 2$  %, производитель Sigma-Aldrich, Германия) и порошкообразный пентагидрохлорид алюминия «Бриллиант 50» (Б50)  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  (содержание основного вещества  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $48 \pm 4$  %, производитель ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия).

Для исследования коллоидно-химических свойств коагуляционных агрегатов, образующихся в результате гидролиза, отбирали навески коагулянтов, содержащие 71 мг основного вещества в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Их растворяли в 9 М растворе NaCl объемом 1 дм<sup>3</sup> при перемешивании со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. В ходе перемешивания в систему вводили 0,1 М раствор NaOH одним или тремя приемами с интервалом в 20 с до достижения значения рН 8,5–9,5. Время отсчитывали от момента введения коагулянта. Распределение частиц по размерам, внешнюю удельную поверхность и объемную концентрацию образующихся в течение 30 мин агрегатов определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности Master Sizer 3000 (Malvern Pananalytical, Великобритания) [13].

Расчет средней плотности частиц  $\rho_{\text{ч}}$  проводили по формуле

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{m_{\text{ТВ}}}{0,01\rho_{\text{ТВ}}C_{\text{г}}V_{\text{сист}}}(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{в}}), \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, в условиях проведения эксперимента ( $t = 293$  К)  $\rho_{\text{в}} = 998,23$  кг/м<sup>3</sup>;  $m_{\text{ТВ}}$  – масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта, которую рассчитывали исходя из навески коагулянта;  $\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м<sup>3</sup>;  $V_{\text{сист}}$  – объем исследуемой системы, равный 1 дм<sup>3</sup>.

Скорость седиментации  $u$  рассчитывали по формуле

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}})\left(\frac{\langle d \rangle}{2}\right)^2}{9\eta}, \quad (2)$$

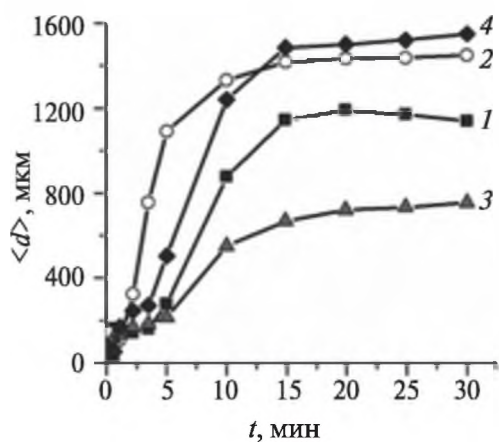
где  $g = 9,80665$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения;  $\langle d \rangle$  – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции;  $\eta = 1004,0 \cdot 10^{-6}$  Па · с – вязкость воды при 293 К.

Определение содержания в коагулянте различных по молекулярной массе моно- и полиядерных гидроксокомплексов алюминия осуществляли спектрофотометрическим методом по данным кинетики взаимодействия растворов коагулянтов с ферроном (8-гидрокси-7-йодохиолин-5-сульфо кислотой, Fluka, Франция). Измерения проводили на спектрофотометре Metertech SP-8001 (Тайвань) по методике, описанной в [14, 15].

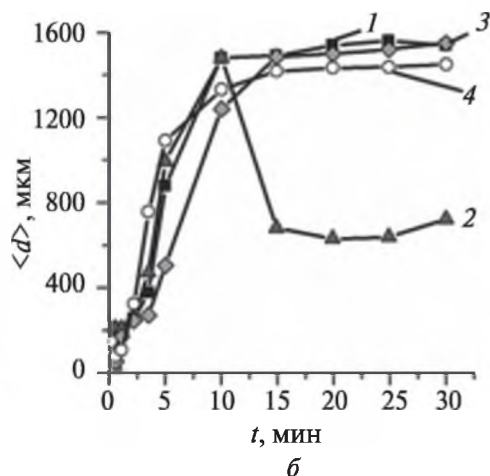
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости от времени  $t$  среднего диаметра  $\langle d \rangle$  коагуляционных агрегатов, полученных в результате гидролиза СА, ХА и Б50 при одно- и трехстадийном введении гидроксида натрия.

Из данных, представленных на рис. 1, *a*, следует, что изменение способа введения регулятора рН по-разному влияет на характеристики агрегатов низко- (СА, ХА) и высокоосновных (Б50) коагулянтов, поэтому они будут рассмотрены отдельно. В случае низкоосновных коагулянтов при переходе от одно- к трехстадийному введению NaOH происходит увеличение размеров коагуляционных агрегатов и скоростей их роста, что более заметно при использовании СА (рис. 1, *a*, кривые 3 и 4) в сравнении с ХА (рис. 1, *a*, кривые 1 и 2). При гидролизе СА образуются агрегаты меньшего размера, чем в случае ХА, что свидетельствует о различном влиянии анионов на способность частиц гидроксида к агрегации. Различия между поведением СА и ХА, наблюдаемые при трехстадийном введении щелочи, к моменту времени  $t = 15$  мин нивелируются.



ХА: 1 – одностадийное;  
2 – трехстадийное  
СА: 3 – одностадийное;  
4 – трехстадийное



Б50: 1 – одностадийное;  
2 – трехстадийное  
СА: 3 – трехстадийное;  
ХА: 4 – трехстадийное

Рис. 1. Зависимость среднего диаметра  $\langle d \rangle$  коагуляционных агрегатов от времени  $t$  при использовании разных коагулянтов и способов введения регулятора рН

Из зависимостей, приведенных на рис. 1, б, следует, что при трехстадийном введении NaOH размеры и скорости роста коагуляционных агрегатов, полученных из СА и ХА (рис. 1, б, кривые 3 и 4), сопоставимы с таковыми для высокоосновного Б50 при одностадийном введении (рис. 1, б, кривая 1). Полученные результаты можно объяснить повышением склонности к агрегации коллоидных частиц, образующихся в результате гидролиза СА и ХА, при увеличении числа стадий введения регулятора рН до трех. Таким образом, трехстадийное введение NaOH позволяет значительно повысить коагулирующую способность СА и ХА и получить агрегаты, близкие по своим коллоидно-химическим свойствам к агрегатам из высокоосновных коагулянтов.

При трехстадийном введении NaOH в случае Б50 (рис. 1, б, кривая 2) наблюдается нетипичная для других коагулянтов зависимость размеров коагуляционных агрегатов от времени. На кривой появляется экстремум в области  $t = 7,5$  мин. Экстремум можно объяснить тем, что после достижения агрегатами максимального размера происходит их быстрое осаждение. Лазерный анализатор дисперсности фиксирует лишь фракцию оставшихся во взвешенном состоянии более мелких частиц.

В табл. 1 представлены основные характеристики агрегатов, сформировавшихся после 30 мин гидролиза СА, ХА и Б50 в условиях одно- и трехстадийного введения NaOH: средний диаметр  $\langle d \rangle$ , внешняя удельная поверхность  $S_{\text{внешн. уд.}}$ , объемная концентрация  $C_v$ , плотность  $\rho_c$  и скорость седиментации  $u$ . Из полученных результатов следует, что в случае СА и ХА поэтапное введение гидроксида натрия обеспечивает формирование более крупных агрегатов по сравнению с одностадийным. При этом увеличение размеров, как и следовало ожидать, во всех случаях закономерно сопровождается уменьшением внешней удельной поверхности  $S_{\text{внешн. уд.}}$  частиц дисперсии.

Таблица 1

**Характеристики коагуляционных агрегатов, полученных из СА, ХА и Б50 при одно- и трехстадийном введении гидроксида натрия через  $t = 30$  мин после их введения**

Вид коагулянта	Способ введения NaOH	$\langle d \rangle$ , мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$ , м <sup>2</sup> /кг	$C_v$ , об. %	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	$u \cdot 10^3$ , м/с
СА	1 стадия	750 ± 70	15 ± 2	0,44 ± 0,05	1013 ± 1	4,5 ± 0,6
	3 стадии	1550 ± 80	7,6 ± 0,5	1,2 ± 0,1	1004 ± 1	6,9 ± 0,7
ХА	1 стадия	1140 ± 60	9,8 ± 0,8	0,81 ± 0,1	1006 ± 1	5,6 ± 0,7
	3 стадии	1450 ± 60	7,7 ± 0,5	1,9 ± 0,2	1002 ± 1	3,8 ± 0,5
Б50	1 стадия	1540 ± 80	7,1 ± 0,6	1,0 ± 0,1	1004 ± 1	8,0 ± 0,9
	3 стадии	963 ± 60	11 ± 1,6	0,74 ± 0,1	1007 ± 1	4,4 ± 0,7

На основании данных о величине объемной концентрации  $C_v$ , которая определяется как отношение суммарного объема агрегатов к общему объему системы, была рассчитана плотность частиц  $\rho_c$ . Из данных табл. 1 для СА

и ХА следует, что с возрастанием размеров агрегатов наблюдается увеличение значения  $C_v$ . Согласно формуле (1) между средней плотностью агрегатов  $\rho_d$  и величиной  $1/C_v$ , обратной объемной концентрации, существует линейная зависимость. Увеличение объемной концентрации агрегатов сопровождается уменьшением их плотности, что наблюдается для СА и ХА при переходе от одностадийного введения NaOH к трехстадийному (табл. 2).

Таблица 2

## Содержание гидроксокомплексов в образцах коагулянтов

Образец	pH	Al <sub>a</sub> , %	Al <sub>b</sub> , %	Al <sub>c</sub> , %
СА	3,8 ± 0,2	96 ± 1	2,6 ± 0,5	1,0 ± 0,5
СА / NaOH	4,4 ± 0,2	70 ± 10	5 ± 1	23 ± 9
ХА	4,2 ± 0,2	96 ± 3	2,2 ± 0,5	1,6 ± 0,5
ХА / NaOH	4,8 ± 0,2	41 ± 5	19 ± 2	40 ± 5
Б50	5,0 ± 0,1	36 ± 3	3,5 ± 0,5	61 ± 2
Б50 / NaOH	5,6 ± 0,2	33 ± 3	4,5 ± 0,2	62 ± 3

Величина скорости седиментации  $u$ , в соответствии с формулой Стокса (2), зависит от радиуса агрегатов и их плотности. При этом при увеличении размеров агрегатов возможно протекание двух процессов: рост размеров приводит к увеличению скорости седиментации, но увеличение размеров агрегатов вызывает уменьшение их плотности, из-за чего скорость седиментации должна снижаться. В итоге ее конечное значение зависит от того, какая из двух тенденций преобладает. Для СА вклад роста размеров частиц в изменение скорости седиментации преобладает над уменьшением их плотности. Из этого следует, что при трехстадийном введении скорость седиментации выше, чем при одностадийном. В случае ХА, наоборот, решающую роль играет уменьшение плотности агрегатов, и скорость седиментации при трехстадийном введении снижается в сравнении с одностадийным.

Как показано в [16, 17], исходные коагулянты СА и ХА не содержат полиядерных форм комплексов Al. Для них характерны только моно- и димерные формы. В соответствии с данными [18] размер коагуляционных агрегатов пропорционален содержанию полиядерных гидроксокомплексов алюминия в коагулянте. В результате при одностадийном введении NaOH происходит только гидролиз с образованием дисперсии гидроксида алюминия с малым размером первичных коллоидных частиц, из которых затем образуются небольшие агрегаты (750–1140 мкм). При трехстадийном введении гидролиз протекает ступенчато, что вызывает дополнительное поэтапное увеличение молекулярной массы гидроксокомплексов Al. В связи с этим в системе образуется значительное количество гидроксокомплексов алюминия в коллоидной форме.

Эффект перехода от одно- к трехстадийному введению NaOH в случае пентагидроксохлорида Б50 требует отдельного рассмотрения. Б50 относится к высокоосновным коагулянтам с большим содержанием полиядерных гидроксокомплексов в исходном состоянии. Это приводит к образованию при его гидролизе уже при одностадийном введении NaOH максимально крупных агрегатов со средним диаметром 1540 мкм. При трехстадийном введении, напротив, наблюдается резкое уменьшение размеров агрегатов после  $t = 7,5$  мин (рис. 1, б, кривая 2). Это можно объяснить тем, что рост молекулярной массы полиядерных гидроксокомплексов Al, происходящий при поэтапном добавлении NaOH, приводит к быстрому образованию крупных агрегатов, которые поэтому быстро седиментируют. В результате к моменту времени  $t = 30$  мин во взвешенном состоянии остаются лишь агрегаты с существенно меньшими размерами, чем при одностадийном введении, что и фиксирует лазерный анализатор дисперсности.

На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что в случае применения СА наибольшая скорость седиментации достигается при трехстадийном введении NaOH. Этот результат сопоставим со скоростью седиментации агрегатов, полученных из Б50 при одностадийном введении, что подтверждает высказанное предположение о том, что трехстадийное введение NaOH позволяет увеличить коагулирующую способность СА. При этом дополнительно уменьшается содержание остаточного коагулянта в очищенной воде.

Один из наиболее доступных способов исследования состава растворенных солей  $Al^{3+}$  – изучение кинетики их взаимодействия с комплексообразующим реагентом ферроном [14, 15]. Формы комплексов алюминия, которые практически мгновенно реагируют с ферроном, – это моноядерные комплексы  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_4^-$ , их обозначают  $Al_c$ . Формы, которые реагируют с ферроном в течение 2 ч, характеризуются псевдо-первым кинетическим порядком реакции, рассматриваются как полиядерные комплексы и обозначаются  $Al_p$ . Оставшиеся формы  $Al_c$ , которые крайне медленно реагируют с ферроном, представляют собой либо полиядерные комплексы с молекулярной массой более 3000, либо гидроксид алюминия в коллоидном виде [19].

Нами было определено содержание моно- и полиядерных гидроксокомплексов Al в исходных коагулянтах и при добавлении NaOH. Гидроксид натрия добавляли в количестве, не приводящем к образованию осадка гидроксида алюминия. На основании полученных данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что в случае СА и ХА при добавлении NaOH преимущественно происходит превращение моноядерных комплексов  $Al_c$  в коллоидные полиядерные комплексы  $Al_p$ . При трехстадийном введении NaOH наряду с гидролизом может протекать процесс поликонденсации гидроксокомплексов с образованием полиядерных структур с более высокой молекулярной массой. В результате наблюдается значительное увеличение размеров коагуляционных агрегатов в сравнении с одностадийным введением.

В случае пентагидроксохлорида Б50, в отличие от СА, при изменении рН исходный состав гидроксикомплексов практически не изменяется. В этом случае введение NaOH не оказывает влияния на состав гидроксикомплексов Al в Б50, что является главным отличием Б50 от СА и ХА. Именно так можно объяснить причину различного влияния поэтапного введения реагулятора рН на характеристики коагуляционных агрегатов, полученных из коагулянтов с различной основностью.

С помощью квантово-химических расчетов в пакете *GAMESS Interfase* с использованием метода HF 6-31G++ была охарактеризована структура исходного комплекса СА, одного из продуктов его гидролиза, а также полиядерных гидроксохлоридов алюминия. На основании полученных результатов (рис. 2) можно заключить, что после первой стадии гидролиза СА происходит увеличение расстояния между атомами алюминия в продукте гидролиза. Это приводит к образованию моноядерных и димерных гидроксикомплексов Al при гидролизе, что согласуется с экспериментальными данными о содержании моно- и полиядерных комплексов в составе СА (см. табл. 2).

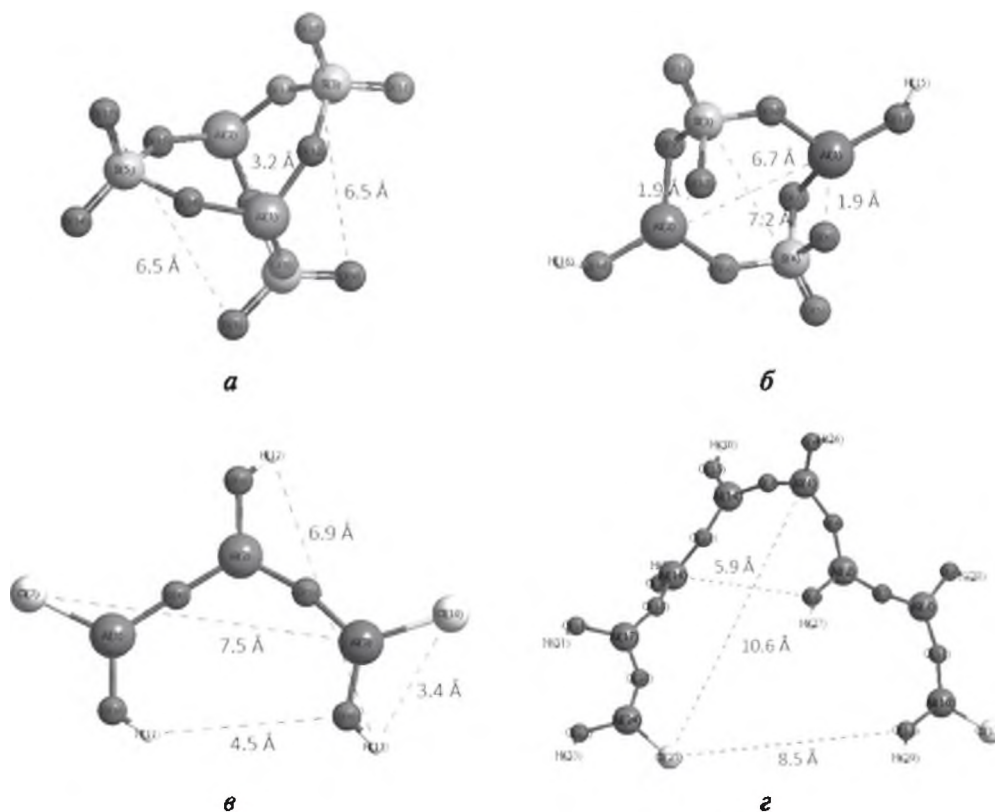


Рис. 2. Структуры сульфата алюминия на различных стадиях гидролиза (а, б) и полиядерных гидроксохлоридов алюминия (в, г)



При расчетах геометрии и специфических внутримолекулярных связей гидроксокомплексов Al, предположительно содержащихся в ХА и полигидроксохлоридах, рассматривали несколько вариантов:  $Al_3O_2(OH)_3Cl_2$  и  $Al_8O_7(OH)_8Cl_2$ . Полиядерный гидроксохлоридный комплекс  $Al_8O_7(OH)_8Cl_2$  может присутствовать в исходном составе высокоосновных коагулянтов. Различия в геометрии приведенных структур позволяют предположить, что в случае образования твердой фазы при участии комплексов, сходных с  $Al_3O_2(OH)_3Cl_2$ , размеры коагуляционных агрегатов будут меньше, а их плотность выше, чем в случае, когда твердая фаза гидроксида образуется при преобладании в растворе комплексов, сходных с  $Al_8O_7(OH)_8Cl_2$ . Высказанное предположение основано, во-первых, на данных о том, что высокое содержание полиядерных гидроксокомплексов приводит к увеличению размеров коагуляционных агрегатов, как было показано в [18]. Во-вторых, согласно расчетам гидроксокомплекс  $Al_8O_7(OH)_8Cl_2$  имеет объемную спиралевидную форму, в которой присутствуют полости, что объясняет уменьшение общей плотности образующейся из него твердой фазы. В отличие от  $Al_8O_7(OH)_8Cl_2$  гидроксокомплекс  $Al_3O_2(OH)_3Cl_2$  характеризуется плоской структурой и способностью к более плотной упаковке при образовании твердой фазы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода лазерной дифракции установлено, что переход от одно- к трехстадийному введению регулятора рН NaOH в случае сульфата и хлорида алюминия приводит к увеличению размеров коагуляционных агрегатов (от 750 до 1550 мкм, от 1140 до 1450 мкм соответственно), что сопровождается закономерным снижением их плотности. В случае пентагидроксохлорида алюминия при трехстадийном введении гидроксида натрия наблюдается экстремальная зависимость размеров агрегатов от времени, что обусловлено их ускоренным осаждением.

На основании данных о кинетике взаимодействия растворов коагулянтов с ферроном установлено, что добавление NaOH к растворам сульфата и хлорида алюминия приводит к значительному увеличению содержания полиядерных гидроксокомплексов алюминия с высокой молекулярной массой (от 1,0 до 23 % и от 1,6 до 40 % соответственно). При этом состав полиядерных гидроксокомплексов в растворе пентагидроксохлорида алюминия при повышении рН остается неизменным. Вероятно, именно этот факт обуславливает различное влияние способа введения регулятора рН на характеристики коагуляционных агрегатов, полученных из коагулянтов разной основности.

Показано, что коллоидно-химические характеристики коагуляционных агрегатов, получаемых из сульфата алюминия при трехстадийном введении регулятора рН, сопоставимы с параметрами агрегатов, образующихся при гидролизе высокоосновного пентагидроксохлорида. Выявленная закономерность

указывает на возможность увеличения коагулирующей способности сульфата алюминия, что позволит снизить стоимость процесса очистки воды в результате использования более дешевого в сравнении с высокоосновными коагулянта.

Результаты квантово-химических расчетов подтверждают выводы о том, что структура и основные коллоидно-химические параметры коагуляционных агрегатов, формирующихся при гидролизе алюминийсодержащих соединений, определяются в первую очередь химическим составом исходных коагулянтов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Jiang J. Q.* The role of coagulation in water treatment // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2015. Vol. 8. P. 36–44.
2. *Wu Ch., Wang L., Hua B., Yea J.* Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants // *Journal of Environmental Sciences*. 2013. Vol. 25, № 5. P. 1015–1022.
3. *Gao B., Yue Q.* Effect of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$  ratio and  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  value on the characterization of coagulant poly-aluminum-chloride-sulfate (PACS) and its coagulation performance in water treatment // *Chemosphere*. 2005. Vol. 61. P. 579–584.
4. *Yu W., Gregory J., Campos C. L.* Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles // *Water Research*. 2015. Vol. 68. P. 119–126.
5. *Zhang P., Wu Zh., Zhang G.* [et al.]. Coagulation and characteristics of polyaluminum chloride PAC- $\text{Al}_{30}$  on humic acid removal from water // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Vol. 63. P. 642–647.
6. *Xu W. Y., Gao B., Yue Q., Wang Y.* Effect of shear force and solution pH on flocs breakage and re-growth formed by nano- $\text{Al}_{13}$  polymer // *Wat. Res.* 2010. Vol. 44, № 6. P. 1893–1899.
7. *Sinha Sh., Yoon Y., Amy G., Yoon J.* Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes // *Chemosphere*. 2004. Vol. 57. P. 1115–1122.
8. *Hu Ch., Liu H., Qu J.* [et al.]. Coagulation Behavior of Aluminum Salts in Eutrophic Water: Significance of  $\text{Al}_{13}$  Species and pH Control // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 325–331.
9. *Федотов М. А., Криворучко О. П., Буянов Р. Я.* Исследование гидролитической поликонденсации акваионов алюминия(III) как промежуточного этапа формирования гидрогелей алюминия(III) методом ЯМР на различных ядрах // *Журн. неорган. химии*. 1978. № 9. С. 2326–2331.
10. *Duan J., Wang J., Guo T., Gregory J.* Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms // *Journal of Water Process Engineering*. 2014. Vol. 4. P. 224–232.
11. *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.
12. *Beecroft J. R., Koether M. C., van Loon G. W.* The chemical nature of precipitates formed in solutions of partially neutralized aluminum sulfate // *Wat. Res.* 1995. Vol. 29, № 6. P. 1461–1464.
13. *Feng L., Zhao S., Sun S.* Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process // *Journal of Hazardous Materials*. 2015. Vol. 300. P. 67–74.

14. *Wang D., Sun W., Xu Y.* [et al.]. Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. Vol. 243. Iss. 1–3. P. 1–10.

15. *Tang X., Zheng H., Teng H.* [et al.]. An alternative method for preparation of poly-aluminum chloride coagulant using fresh aluminum hydroxide gels: Characterization and coagulation performance // *Chemical Engineering Research and Design*. 2015. Vol. 104. P. 208–217.

16. *Zouboulis A., Traskas A., Samaras P.* Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant // *Separation Science and Technology*. 2008. Vol. 43. P. 1507–1519.

17. *Shi B., Wei Q., Wang D.* [et al.]. Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 296. P. 141–148

18. *Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.* Влияние состава и условий диспергирования алюминийсодержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 2016. № 1. С. 27–32.

19. *Zhang Zh., Jing R., He Sh.* [et al.]. Coagulation of Low Temperature and Low Turbidity Water: Adjusting Basicity of Polyaluminum Chloride (PAC) and Using Chitosan as Coagulant Aid // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 206. P. 131–139.

Поступила в редакцию 30.07.2020