

УДК 544.576, 628.315

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕГУЛЯТОРА pH НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

А. В. ЗЫГМАНТ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом лазерной дифракции исследовано влияние различных регуляторов pH и способов их введения на физико-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, образовавшихся из алюминий-содержащих коагулянтов при очистке воды. Выявлено, что при одностадийном введении регуляторов pH скорость седиментации коагуляционных агрегатов увеличилась в ряду $\text{KHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaClO}$ от $3,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,7 \cdot 10^{-3}$ м/с. Переход к трехстадийному введению в случае с NaOH вызвал повышение скорости седиментации коагуляционных агрегатов в 1,5 раза, в случае с KHCO_3 – ее снижение в 2,1 раза. Коагуляционные агрегаты, сформировавшиеся

Образец цитирования:

Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Гриншпан ДД. Влияние состава и способа введения регулятора pH на физико-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, образующихся при очистке воды. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;2:3–11.
EDN: KENAJK

For citation:

Zyhmant AV, Savitskaya TA, Hrynshpan DD. Influence of composition and method of introduction of the pH regulator on the physico-chemical properties of aluminium hydroxide dispersions formed during water treatment. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;2:3–11. Russian.
EDN: KENAJK

Авторы:

Алеся Владимировна Зыгмант – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Татьяна Александровна Савицкая – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Authors:

Alesia V. Zyhmant, PhD (chemistry), senior researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment. alesiazyhmant@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0002-4922-5203>

Tatsiana A. Savitskaya, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

savitskayata@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-4151-3614>

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

grinshpan@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8937-3396>

в присутствии NaClO, являются наименее чувствительными к способу введения регуляторов pH. Показано, что переход к трехстадийному введению регуляторов pH увеличил скорость роста коагуляционных агрегатов. Полученные результаты открывают возможность упрощения и удешевления процесса очистки воды.

Ключевые слова: коагуляция; регулятор pH; сульфат алюминия; дисперсии гидроксида алюминия; седиментация; фрактальная размерность.

INFLUENCE OF COMPOSITION AND METHOD OF INTRODUCTION OF THE pH REGULATOR ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM HYDROXIDE DISPERSIONS FORMED DURING WATER TREATMENT

A. V. ZYHMANT^a, T. A. SAVITSKAYA^a, D. D. HRYNSHPAN^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. V. Zyhmant (alesiazymant@gmail.com)

Abstract. The laser diffraction method was used to study the influence of the various pH regulators and their introduction methods on the physico-chemical properties of aluminium hydroxide dispersions formed from aluminium-containing coagulants during water treatment. It was found that by a one-stage introduction of pH regulators the sedimentation rate of coagulation aggregates increased in the $\text{KHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{NaClO}$ series from $3.0 \cdot 10^{-3}$ to $5.7 \cdot 10^{-3}$ m/s. Transition to a three-stage introduction in the case of NaOH causes an increase in the sedimentation rate of coagulation aggregates by 1.5 times while in the case of KHCO_3 it decreased by 2.1 times. Coagulation aggregates formed in the presence of NaClO are the least sensitive to the introduction method of pH regulators. It is shown that the transition to three-stage introduction of pH regulators increased the growth rate of coagulation aggregates. The obtained results open the possibility of simplifying and reducing the cost of water treatment process.

Keywords: coagulation; pH regulator; aluminium sulfate; aluminium hydroxide dispersions; sedimentation; fractal dimension.

Введение

Гидролизующиеся соли алюминия широко используются в качестве коагулянтов для очистки воды. Они эффективны при удалении нерастворимых частиц неорганической природы, а также многих органических веществ [1]. При добавлении коагулянтов в форме солей металлов в очищаемую воду они диссоциируют с образованием ионов металлов, которые сразу же подвергаются гидролизу и частичной поликонденсации с формированием положительно заряженных гидроксокомплексов металлов [2]. В растворах полигидроксохлоридов алюминия обнаружены мооядерные комплексы (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$), димеры ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$), тримеры ($[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$), октамеры ($[\text{Al}_8\text{O}_4(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$), тридекамеры ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) и поликатионы, содержащие более 13 атомов алюминия ($[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$) [3]. По величине молекулярной массы и скорости взаимодействия комплексов алюминия с ферроном (8-гидрокси-7-иод-5-хинолинсульфоновая кислота) [4] выделяют следующие группы гидроксокомплексов алюминия: группу комплексов типа Al_a (мооядерные комплексы, такие как Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$); группу полиядерных комплексов типа Al_b ; группу полиядерных комплексов с молекулярной массой более 3 кДа и гидроксид алюминия в коллоидном виде типа Al_c [5]. После протекания гидролиза и полимеризации происходят осаждение аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и агрегация коллоидных частиц с образованием флокул [6].

Одним из важнейших факторов, влияющих на ход коагуляции, является уровень pH очищаемой воды. Величина pH оказывает значительное воздействие на процесс отделения примесей в целом и на эффективность коагуляции и способность агрегатов к фильтрации в частности [7]. Известно, что pH влияет на состав комплексов алюминия, участвующих в процессе коагуляции, а также на поверхностный заряд осаждающихся частиц [8]. Авторы исследования [9] установили, что содержание низкомолекулярных комплексов типа Al_a резко снижается при повышении уровня pH с 4 до 6, остается неизменно низким при уровне pH от 6 до 7 и резко возрастает только при увеличении уровня pH с 7 до 9. Комплексы со средней

молекулярной массой типа Al_b , преобладают при уровне pH от 5,0 до 7,5, при понижении и повышении уровня pH их содержание уменьшается. Содержание коллоидной фракции Al_c является относительно устойчивым при уровне pH от 4 до 9 и определяется видом коагулянта.

Действие гидролизующихся коагулянтов на загрязнители обычно описывается в рамках таких основных механизмов, как нейтрализация отрицательного заряда коллоидных частиц примесей катионными продуктами гидролиза коагулянтов и включение частиц примесей в седиментирующие агрегаты гидроксида алюминия (механизм захвата) [10]. Значение pH влияет и на механизм протекания коагуляции. В исследовании [11] показано, что в кислой среде преобладает коагуляция за счет нейтрализации заряда частиц, при этом повышение уровня pH ускоряет коагуляцию. Данный факт связан со значительной подавленностью гидролиза Al^{3+} при низких значениях pH, что препятствует эффективной нейтрализации заряда [7]. При уровне pH выше 7 коагуляция протекает не только за счет механизма нейтрализации заряда, но и за счет захвата частиц дисперсной фазы образующимися частицами гидроксида алюминия. Авторы работы [11] высказали предположение о том, что конечный уровень pH, при котором происходит формирование агрегатов, более значительно влияет на коагуляцию, чем исходный уровень pH, при котором начинается гидролиз коагулянта. Ученые, выполнившие исследование [12], показали, что предварительный гидролиз полигидроксохлоридов алюминия в присутствии гидроксида натрия снизил эффективность коагуляции по механизму нейтрализации заряда частиц, однако он не оказал существенного воздействия на коагуляцию по механизму захвата и предварительный гидролиз коагулянта.

Следует отметить, что исследователи проанализировали влияние pH среды на структуру коагуляционных агрегатов. В работе [13] на примере суспензии каолина и гуминовых соединений показано, что агрегаты, образовавшиеся в кислой среде, обладали большей прочностью и способностью к восстановлению после разрушения, но характеризовались более низкой скоростью роста, меньшим размером и более рыхлой структурой по сравнению с агрегатами, сформировавшимися при уровне pH более 6 независимо от вида используемого коагулянта.

Значение pH оказывает влияние на поверхностный заряд коагуляционных агрегатов и способность к удалению примесей различной природы. Удаление неорганических частиц каолина, создающих мутность, происходит наиболее эффективно в нейтральной и слабощелочной областях pH [14]. Водоросли, клетки цианобактерий и гуминовые соединения удаляются лучше в слабокислом диапазоне pH.

Небольшая часть работ посвящена изучению влияния химического состава регуляторов pH на гидролиз, коагуляцию и очистку воды гидролизующимися коагулянтами. Например, в результате проведения исследования [15] установлено различное воздействие $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ на кинетику протекания гидролиза Al^{3+} . Установлено, что $Ca(OH)_2$ наиболее эффективно ускоряет гидролиз за счет присутствия OH^- и дополнительного протекания реакции между $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)^{4-}$.

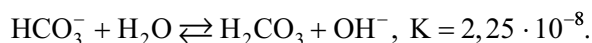
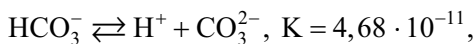
При обработке вод гидролизующимися коагулянтами важна буферная емкость среды. Если значение буферной емкости будет небольшим, то введение гидролизующейся соли вызовет существенное снижение уровня pH среды. Возможно достижение значения pH ниже уровня, при котором происходит осаждение гидроксида алюминия, причем коагуляция по механизму захвата будет затруднена. Присутствие гидрокарбонат-ионов, сульфатов и хлоридов не оказывает значительного влияния на диапазон pH, в котором происходит осаждение, но оно может влиять на способность гидроксида к образованию агрегатов и их быстрому осаждению [10].

Несмотря на большой объем исследований о воздействии значения pH на различные аспекты очистки воды гидролизующимися коагулянтами, литературные данные о влиянии природы регулятора pH и присутствия различных ионов на гидролиз и коагуляцию являются немногочисленными и недостаточно системными. Цель настоящей работы – установление влияния природы регулятора pH и способа его введения на такие физико-химические характеристики коагуляционных агрегатов, определяющие эффективность удаления загрязнителей при очистке воды, как дисперсный состав, плотность, структура и скорость седиментации.

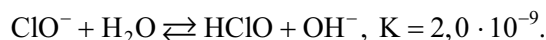
Материалы и методы исследования

Объектом исследования стал наиболее широко применяемый при очистке поверхностных и сточных вод коагулянт – сульфат алюминия с формулой $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (*Sigma-Aldrich*, Германия), где $n = 14, \dots, 18$ и содержание основного вещества в пересчете на Al_2O_3 составило $(17 \pm 2) \%$. Для изучения физико-химических характеристик коагуляционных агрегатов использовали водный раствор сульфата алюминия, содержащий 71 мг основного вещества в пересчете на Al_2O_3 и 9 ммоль/дм³ (526 мг/дм³) $NaCl$. В приготовленный раствор вводили три вида регуляторов pH в количествах, необходимых для достижения уровня pH от 6 до 9 [5].

1. Гидрокарбонат калия (KHCO_3) марки «ч. д. а.» – слабощелочной реагент с буферными свойствами, которые обусловлены равновесиями



2. Гипохлорит натрия (NaClO) марки А (ГОСТ 11086-76; ОАО «Беларуськалий», Беларусь) – сильнощелочной реагент с буферными свойствами, обусловленными равновесием



3. Гидроксид натрия (NaOH) марки «ч. д. а.» – сильнощелочной реагент без выраженных буферных свойств в исследуемом диапазоне pH.

Указанные выше регуляторы pH вводили в систему следующими способами: одной порцией или тремя одинаковыми порциями с промежутком в 20 с. После введения регулятора pH систему перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. Распределение частиц по размерам, величину внешней удельной поверхности и объемную концентрацию образовавшихся коагуляционных агрегатов устанавливали с использованием лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в течение 0,1–30,0 мин от момента введения коагулянта [5]. Измерение уровня pH производили с помощью pH-метра Thermo Scientific Orion 310 (*Thermo Fisher Scientific*, США) после завершения отстаивания раствора. Эксперимент для каждой комбинации условий повторяли не менее 3 раз. Статистическую обработку данных производили с помощью вычисления распределения Стьюдента и доверительного интервала полученных значений.

Расчет средней плотности частиц ($\rho_{\text{ч}}$), образовавшихся в результате гидролиза коагулянта, проводили по формуле

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

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, равная 998,23 кг/м³ при температуре 293 К; $m_{\text{тв}}$ – рассчитанная исходя из навески коагулянта масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта; $\rho_{\text{тв}}$ – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м³; $C_{\text{в}}$ – объемная концентрация частиц в системе, об. %; $V_{\text{сист}}$ – объем исследуемой системы, равный 1 дм³. Скорость седиментации коагуляционных агрегатов (u) вычисляли с помощью выражения

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

где g – ускорение свободного падения, равное 9,807 м/с²; $\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции; η – вязкость воды, равная $1004,0 \cdot 10^{-6}$ Па · с при температуре 293 К. Значения фрактальной размерности коагуляционных агрегатов рассчитывали на основании данных, полученных с использованием лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (*Malvern Panalytical*), по углу наклона зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма момента рассеяния (q) в соответствии с информацией из исследования [5] и рекомендациями производителя прибора по следующей формуле:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где n – показатель преломления дисперсионной среды; λ – длина волны излучения лазера, нм; θ – угол рассеяния, рад.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены основные параметры коагуляционных агрегатов, образовавшихся в результате гидролиза сульфата алюминия в присутствии различных регуляторов pH: средний размер ($D_{\text{v}50}$), внешняя удельная поверхность ($S_{\text{внеш. уд}}$), объемная концентрация частиц в системе, плотность и скорость седиментации. Как следует из табл. 1, увеличение среднего размера агрегатов приводит к ожидаемому снижению величины внешней удельной поверхности, а также к повышению объемной концентрации частиц в системе. Данный факт обусловлен сохранением прослойки среды между агрегатами при их объединении. Согласно формуле (1) между средней плотностью агрегатов и величиной, обратной объемной

концентрации ($\frac{1}{C_v}$), существует линейная зависимость. В результате при увеличении размера агрегатов происходит уменьшение их плотности. В соответствии с формулой (2) величина скорости седиментации зависит от радиуса агрегатов и их плотности. Увеличение размера агрегатов может приводить как к повышению скорости их седиментации, так и к ее снижению вследствие уменьшения плотности агрегатов с ростом их размера. В итоге скорость седиментации агрегатов определяет эффективность удаления примесей и длительность очистки воды.

Таблица 1

Параметры коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном и трехстадийном введении различных регуляторов pH

Table 1

Parameters of coagulation aggregates formed from aluminium sulphate by one-stage and three-stage introduction of various pH regulators

Вид регулятора pH	Dv50, мкм	$S_{\text{внеш. уд}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	$C_v, \text{ об. } \%$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$u \cdot 10^3, \text{ м/с}$	Уровень pH после коагуляции
<i>Одностадийное введение</i>						
KHCO ₃	380 ± 40	30,0 ± 5,0	0,17 ± 0,01	1036 ± 1	3,0 ± 0,5	6,8 ± 0,1
NaClO	1260 ± 70	9,5 ± 1,0	0,96 ± 0,05	1005 ± 1	5,7 ± 0,6	8,2 ± 0,1
NaOH	750 ± 70	14,6 ± 2,0	0,44 ± 0,02	1013 ± 1	4,5 ± 0,6	8,0 ± 0,1
<i>Трехстадийное введение</i>						
KHCO ₃	210 ± 20	58,0 ± 12,0	0,10 ± 0,01	1062 ± 1	1,5 ± 0,5	6,8 ± 0,1
NaClO	1130 ± 60	9,5 ± 1,0	0,61 ± 0,03	1009 ± 1	7,2 ± 0,7	8,0 ± 0,1
NaOH	1550 ± 80	7,6 ± 0,5	1,20 ± 0,05	1004 ± 1	6,9 ± 0,7	8,2 ± 0,1

Наименьший размер агрегатов характерен для дисперсии гидроксида, образовавшейся в результате гидролиза сульфата алюминия в присутствии KHCO₃ (см. табл. 1). Поскольку в этом случае наблюдается самое низкое значение pH дисперсионной среды (6,8 ± 0,1), можно предположить, что применение KHCO₃ в качестве регулятора pH в условиях проведения эксперимента не позволило достичь того значения pH, при котором происходит активная агрегация частиц.

При одностадийном введении регуляторов pH средний размер агрегатов, образовавшихся в присутствии NaClO, в 1,7 раза превышает средний размер агрегатов, сформировавшихся в присутствии NaOH. Скорость седиментации агрегатов в случае с NaClO оказывается в 1,3 раза больше, чем в случае с NaOH. При трехстадийном введении регуляторов pH средний размер агрегатов, образовавшихся под действием NaOH, в 1,4 раза превышает средний размер агрегатов, полученных под действием NaClO, при сопоставимых значениях скорости седиментации.

Переход от одностадийного введения регуляторов pH к трехстадийному в случае с NaOH приводит к росту среднего размера агрегатов в 2,1 раза и скорости их седиментации в 1,5 раза. Изменение параметров агрегатов в рамках перехода к трехстадийному введению KHCO₃ демонстрирует противоположную тенденцию: наблюдается снижение среднего размера агрегатов в 1,8 раза и скорости их седиментации в 2,1 раза. Эксперименты с NaClO показывают, что переход к трехстадийному введению вызывает незначительное снижение среднего размера агрегатов в 1,1 раза и увеличение скорости их седиментации в 1,3 раза. Вероятно, данный результат обусловлен увеличением плотности агрегатов.

Как следует из данных табл. 1, применение различных регуляторов pH оказывает значительное воздействие на характеристики агрегатов гидроксида, полученных при гидролизе коагулянта. Способ введения регуляторов pH также влияет на параметры агрегатов. Основное отличие в свойствах регуляторов pH заключается в разной величине их буферной емкости и конечном значении pH. Используемые в настоящем исследовании системы обладают следующей буферной емкостью: $6,94 \cdot 10^{-4}$ моль-экв/дм³ для NaOH, $3,01 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/дм³ для KHCO₃ и $2,66 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/дм³ для NaClO. Таким образом, применение NaOH в качестве регулятора pH с минимальной буферной емкостью характеризуется наибольшей чувствительностью к способу введения регулятора pH (замене одностадийного введения на трехстадийное). Наименее чувствительными к изменению способа введения регулятора pH были параметры агрегатов, образовавшихся под действием NaClO, который обладает наиболее высокой буферной емкостью среди использованных реагентов. Результаты экспериментов с KHCO₃ выделяются из этой закономерности, что можно объяснить более низким значением конечного pH среды.

В случае введения сильного основания NaOH в несколько стадий происходит кратковременное повышение уровня pH в ходе гидролиза, что, с одной стороны, может увеличивать его скорость, а с другой – приводить к дополнительному образованию средне- и высокомолекулярных полиядерных гидроксокомплексов алюминия типов Al_b и Al_c в результате поликонденсации мооядерных и низкомолекулярных гидроксокомплексов, как это было показано авторами работы [16]. Согласно данным исследования [17] увеличение молекулярной массы гидроксокомплексов алюминия вызывает рост размера агрегатов. В то же время высокая буферная емкость NaClO в случае трехстадийного введения приводит к сглаживанию скачков уровня pH, что не способствует протеканию поликонденсации гидроксокомплексов алюминия.

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие кинетику роста коагуляционных агрегатов. На этих кривых можно выделить следующие основные участки: участок замедленного роста (0,1–5,0 мин), на котором наблюдается незначительное изменение среднего размера коагуляционных агрегатов; участок активного роста (5,0–20,0 мин), характеризующийся скачкообразным увеличением размера коагуляционных агрегатов; участок-плато (20,0–30,0 мин), на котором размер агрегатов практически не меняется, что можно объяснить установлением равновесия между процессами агрегации и дезагрегации частиц.

Наличие трех участков на кривых может быть обусловлено разным характером коагуляции (перикинетическая коагуляция, ортокинетическая коагуляция и дифференциальная седиментация), протекание которой зависит от движущей силы агрегации частиц [18]. При перикинетической коагуляции перемещение и столкновение частиц происходят только в результате броуновского движения. Теоретические расчеты показывают, что такой тип агрегации характерен для частиц размером не более 2 мкм [19]. Ортокинетическая коагуляция предполагает перемещение частиц и их столкновение ввиду приложенного градиента скорости (например, вследствие механического перемешивания системы). Данный тип агрегации свойствен частицам размером 1–10 мкм [20]. Также рассматривают дифференциальную седиментацию, при которой перемещение и столкновение частиц происходят в результате их осаждения с различной скоростью. Этот процесс характерен для частиц размером более 10 мкм [21].

Можно предположить, что на участке замедленного роста одновременно протекают перикинетическая коагуляция (вследствие малых размеров частиц) и ортокинетическая коагуляция (вследствие перемешивания), а на участке активного роста и участке-плато – ортокинетическая коагуляция и дифференциальная седиментация. Дифференциальная седиментация способствует лавинообразному увеличению размера агрегатов и достижению высокой скорости их седиментации.

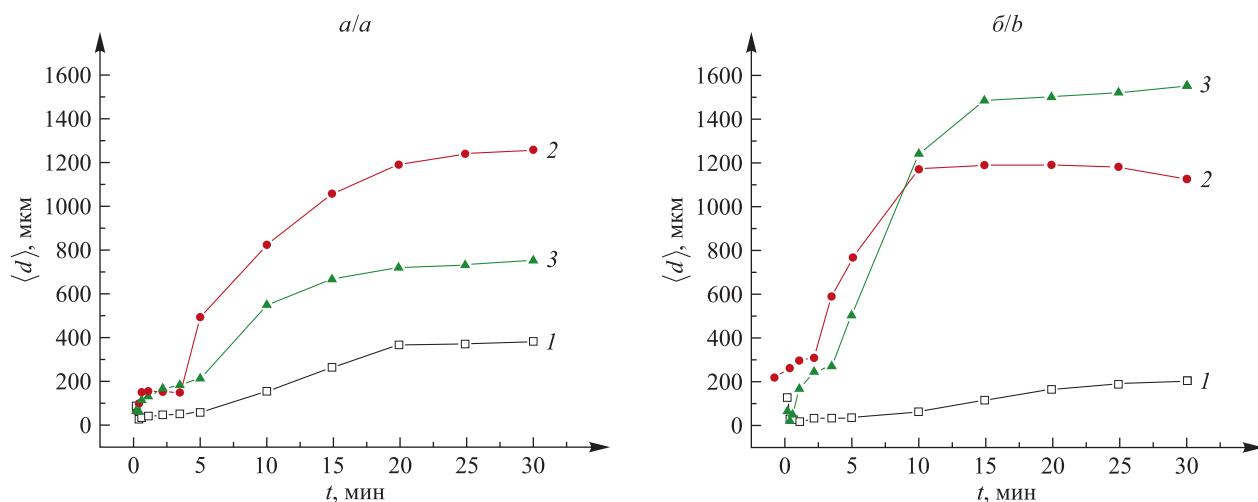


Рис. 1. Кинетические кривые роста коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном (а) и трехстадийном (б) введении различных регуляторов pH: 1 – KHCO_3 ; 2 – NaClO ; 3 – NaOH

Fig. 1. Kinetic curves of coagulation aggregate growth formed from aluminium sulphate by one-stage (a) and three-stage (b) introduction of various pH regulators: 1 – KHCO_3 ; 2 – NaClO ; 3 – NaOH

При одностадийном введении регуляторов pH четкая разница в среднем размере агрегатов проявляется уже в начале периода активного роста ($t = 5$ мин). В ходе дальнейшего роста агрегатов соотношение их размеров сохраняется на приблизительно одинаковом уровне. Выход на плато происходит в диапазоне от $t = 20$ мин до $t = 25$ мин. При трехстадийном введении регуляторов pH кинетические кривые роста агрегатов отличаются более коротким участком активного роста и более быстрым выходом на

плато ($t = 15$ мин). Агрегаты, сформировавшиеся в присутствии NaOH, демонстрируют самую высокую скорость роста размера при трехстадийном введении. Изначально ($t < 5$ мин) они уступали по размеру агрегатам, сформировавшимся под действием NaClO, но на участке активного роста для агрегатов, полученных из NaOH, был выявлен более резкий скачок размера, в результате чего на участке-плато их средний размер оказался выше. Этот факт косвенно подтверждает предположение о дополнительном образовании высокомолекулярных полиядерных гидроксокомплексов при трехстадийном введении NaOH, что способствует агрегации и повышению скорости седиментации агрегатов.

Для более детальной характеристики структуры агрегатов, образовавшихся в ходе коагуляции [20], после обработки данных, полученных с помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer-3000 (Malvern Panalytical), была осуществлена оценка их фрактальной размерности (табл. 2). Также было проведено моделирование структуры агрегатов в приближении диффузионно-лимитированной агрегации с применением программного обеспечения *DLA* (версия 1.13.02) и *POV-Ray* (версия 3.7). Полученные модели агрегатов с различной величиной фрактальной размерности приведены на рис. 2. Фрактальная размерность характеризует плотность упаковки первичных частиц (в данном случае 250 первичных частиц) в агрегате. Авторы исследования [21] показали, что чем более плотно упакованы частицы в агрегате, тем выше значение фрактальной размерности.

Таблица 2

Величина фрактальной размерности коагуляционных агрегатов, образовавшихся из сульфата алюминия при одностадийном и трехстадийном введении различных регуляторов pH

Table 2

Fractal dimension value of coagulation aggregates formed from aluminium sulphate by one-stage and three-stage introduction of various pH regulators

Вид регулятора pH	Фрактальная размерность	
	Одностадийное введение	Трехстадийное введение
KHCO ₃	2,33 ± 0,01	2,29 ± 0,01
NaClO	2,84 ± 0,01	2,84 ± 0,01
NaOH	2,71 ± 0,01	2,71 ± 0,01

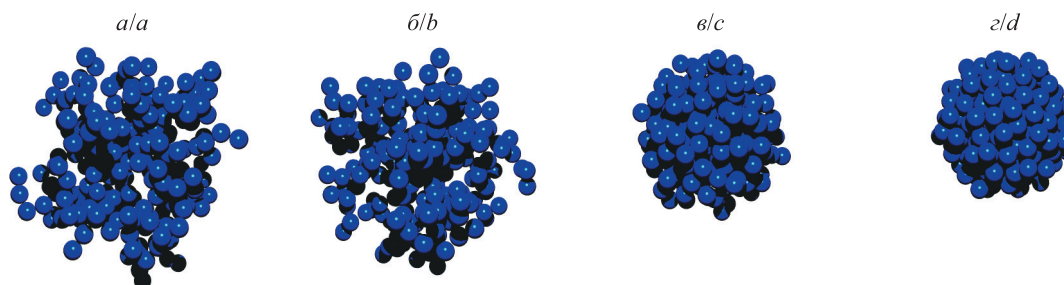


Рис. 2. Структура коагуляционных агрегатов с величиной фрактальной размерности, равной 2,29 (а), 2,33 (б), 2,71 (в), 2,84 (г)

Fig. 2. Structure of coagulation aggregates with a fractal dimension value of 2.29 (a), 2.33 (b), 2.71 (c), 2.84 (d)

На основании величины фрактальной размерности выделяют два механизма агрегации [22]. При значении фрактальной размерности в интервале 1,6–2,3 предполагается протекание агрегации по типу кластер – кластер, т. е. объединение агрегатов с примерно одинаковой степенью агрегации, приводящее к образованию агрегатов с довольно рыхлой разветвленной структурой и низкой плотностью упаковки первичных частиц [23]. Диапазон значений фрактальной размерности 2,5–3,0 характерен для агрегации типа кластер – частица, при которой первичные частицы присоединяются к уже сформировавшимся большим агрегатам. В результате образуются агрегаты с высокой плотностью упаковки (см. рис. 2, б).

Согласно данным табл. 2 в присутствии KHCO₃ формирование агрегатов протекает по механизму кластер – кластер, о чем свидетельствует значение величины фрактальной размерности в интервале 2,29–2,33. В данном случае агрегация происходит преимущественно ввиду столкновения сопоставимых по размеру частиц, поэтому можно предложить преобладание ортокINETической коагуляции.

Величина фрактальной размерности агрегатов, образовавшихся в присутствии NaOH и NaClO, находится в диапазоне 2,71–2,84, что соответствует агрегации по механизму кластер – частица. Вероятно, столкновение крупных агрегатов с меньшими по размеру частицами протекает за счет различной скорости их осаждения при седиментации.

Заключение

Применение различных регуляторов pH оказывает значительное влияние на характеристики агрегатов гидроксида, получаемых при гидролизе коагулянта. При одностадийном введении регуляторов pH скорость седиментации коагуляционных агрегатов в условиях эксперимента увеличивалась в ряду KHCO_3 – NaOH – NaClO от $3,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,7 \cdot 10^{-3}$ м/с, что привело к повышению скорости очистки воды.

Способ введения регуляторов pH влияет на параметры образующихся агрегатов, при этом характер изменения параметров зависит от вида используемого регулятора pH. Наиболее чувствительными к изменению способа введения были агрегаты, получаемые в присутствии NaOH – регулятора pH с низкой буферной емкостью. В данном случае при переходе от одностадийного введения к трехстадийному произошло увеличение среднего размера агрегатов в 2,1 раза и скорости их седиментации в 1,5 раза. При использовании KHCO_3 наблюдалась противоположная тенденция – снижение размеров агрегатов в 1,8 раза и скорости их седиментации в 2,1 раза. Наименее чувствительными к изменению способа введения были агрегаты, образовавшиеся под действием NaClO, который обладает высокой буферной емкостью. В этом случае происходило незначительное снижение среднего размера агрегатов в 1,1 раза и увеличение скорости их седиментации в 1,3 раза.

Переход от одностадийного введения регуляторов pH к трехстадийному не оказал существенного влияния на значение фрактальной размерности, а следовательно, и на механизм агрегации, при этом наблюдалось увеличение скорости роста агрегатов, полученных в присутствии NaOH. Данный факт подтверждается более резким скачком изменения среднего размера агрегатов на участке активного роста кинетических кривых роста агрегатов, а также уменьшением времени выхода кривых на плато.

Применение трехстадийного способа введения регуляторов pH открывает возможность получения на основе сульфата алюминия *in situ* в очищаемой воде гидролизованых коагулянтов, аналогов высокоэффективных полигидроксохлоридов и полигидроксосульфатов алюминия. Этот результат позволит упростить процесс получения коагулянта и снизить стоимость очистки воды.

Библиографические ссылки

1. Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review. *Chemosphere*. 2018;190:54–71. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
2. Zhang P, Wu Z, Zhang G, Zeng G, Zhang H, Li J, et al. Coagulation characteristics of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water. *Separation and Purification Technology*. 2008;63(3):642–647. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.07.008.
3. Ye C, Bi Z, Wang D. Formation of Al30 from aqueous polyaluminum chloride under high temperature: role of Al13 aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;436(16):782–786. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.08.013.
4. Smith RW. Kinetic aspects of aqueous aluminum chemistry: environmental implications. *Coordination Chemistry Reviews*. 1996;149:81–93. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90014-4.
5. Zhang Z, Jing R, He S, Qian J, Zhang K, Ma G, 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;206:131–139. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.05.051.
6. Yu W, Gregory J, Campos LC, Graham N. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles. *Water Research*. 2015;68:119–126. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.045.
7. Feng L, Zhao S, Sun S, Wang W, Gao B, Yue Q. Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:67–74. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.034.
8. Cañizares P, Jiménez C, Martínez F, Rodrigo MA, Sáez C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):158–164. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.073.
9. Hu C, Liu H, Qu J, Wang D, Ru J. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al₁₃ species and pH control. *Environmental Science and Technology*. 2006;40(1):325–331. DOI: 10.1021/es051423+.
10. Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003;100–102:475–502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
11. Wei N, Zhang Z, Liu D, Wu Y, Wang J, Wang Q. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015;23(6):1041–1046. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.02.003.
12. Zhang Z, Wang J, Liu D, Li J, Wang X, Song B, et al. Hydrolysis of polyaluminum chloride prior to coagulation: effects on coagulation behavior and implications for improving coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences*. 2017;57:162–169. DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.014.

13. Bo X, Gao B, Peng N, Wang Y, Yue Q, Zhao Y. Effect of dosing sequence and solution pH on floc properties of the compound bioflocculant – aluminum sulfate dual-coagulant in kaolin – humic acid solution treatment. *Bioresource Technology*. 2012;113:89–96. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.029.
14. Naceradska J, Pivokonska L, Pivokonsky M. On the importance of pH value in coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2019;68(3):222–230. DOI: 10.2166/aqua.2019.155.
15. Gai W-Z, Wang L-Y, Lu M-Y, Deng Z-Y. Effect of low concentration hydroxides on Al hydrolysis for hydrogen production. *Energy*. 2023;268:126731. DOI: 10.1016/j.energy.2023.126731.
16. Анушко РА, Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Коллоидно-химические характеристики дисперсий, образуемых высоко- и низкоосновными коагулянтами при различных условиях коагулирования. В: Воробьева ТН, редактор. *Свиридовские чтения. Сборник статей. Выпуск 16*. Минск: Красико-принт; 2020. с. 9–19.
17. Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Влияние состава и условий диспергирования алюминий-содержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2016;1:27–32.
18. Pabst W, Gregorova E. *Characterization of particles and particle systems*. Prague: ICT; 2007. 122 p.
19. Tzoupanos ND, Zouboulis AI, Tsoleridis CA. A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminum silicate chloride). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;342(1–3):30–39. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.03.054.
20. Xiao F, Huang J-CH, Zhang B, Cui C. Effects of low temperature on coagulation kinetics and floc surface morphology using alum. *Desalination*. 2009;237(1–3):201–213. DOI: 10.1016/j.desal.2007.12.033.
21. Thomas DN, Judd SJ, Fawcett N. Flocculation modelling: a review. *Water Research*. 1999;33(7):1579–1592. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00392-3.
22. Sun H, Jiao R, Xu H, An G, Wang D. The influence of particle size and concentration combined with pH on coagulation mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*. 2019;82:39–46. DOI: 10.1016/j.jes.2019.02.021.
23. Tang S. Prediction of fractal properties of polystyrene aggregates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999;157:185–192. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00049-7.

Получена 26.02.2025 / исправлена 23.04.2025 / принята 24.04.2025.
Received 26.02.2025 / revised 23.04.2025 / accepted 24.04.2025.