

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2016  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

---

УДК 544.77.023.523

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

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ  
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ ДИСПЕРСИЙ**

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,  
e-mail: grinshpan@bsu.by*

Изучено влияние состава промышленно выпускаемых алюминийсодержащих коагулянтов и интенсивности перемешивания на характеристики образующихся при гидролизе коагулянтов. Установлено, что средний размер коагулянтов и скорость их седиментации пропорциональна содержанию полиядерных форм комплексов алюминия в коагулянте, которое определяется в свою очередь его исходным химическим составом. Показано, что наиболее быстро формирование крупных коагулянтов происходит при интенсивности перемешивания со значением скоростного градиента  $40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин). Уменьшение (до  $9 \text{ с}^{-1}$ ; 50 об/мин) или увеличение (до  $210\text{--}370 \text{ с}^{-1}$ ; 500–750 об/мин) интенсивности перемешивания приводит к уменьшению размеров коагулянтов и снижению скорости их роста.

*Ключевые слова:* коагулянты, сульфат алюминия, полигидрохлориды алюминия, основность, скорость седиментации, скоростной градиент.

*A. V. ZYHMANT, T. A. SAVITSKAYA, N. G. TSYGANKOVA, D. D. GRINSHPAN*

**THE EFFECT OF ALUMINIUM COAGULANTS COMPOSITION AND MIXING CONDITIONS  
ON CHARACTERISTICS OF DISPERSIONS FORMED**

*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,  
e-mail: grinshpan@bsu.by*

The effect of industrial aluminium coagulants' composition and stirring intensity on characteristics of coagulates formed by hydrolysis, has been studied. Coagulates diameter and sedimentation rate have been established to be proportional to the aluminium polymeric species content in the coagulant, which is determined by its initial chemical composition. Formation of large coagulates has been shown to take place more rapidly at stirring intensity with velocity gradient value equal to  $40 \text{ s}^{-1}$  (150 rpm). Both decreasing (to  $9 \text{ s}^{-1}$ , 50 rpm) and increasing (to  $210\text{--}370 \text{ s}^{-1}$ , 500–750 rpm) of stirring intensity led to coagulates' size decrease and their growth rate reduction.

*Keywords:* coagulants, aluminium sulphate, polyhydroxoaluminium chlorides, basicity, sedimentation rate, velocity gradient.

**Введение.** Коагуляция является широко распространенным реагентным методом очистки воды [1, 2]. В качестве коагулянтов используют минеральные соли с гидролизующимися катионами, чаще всего соединения алюминия или железа. Эффективность процесса коагуляции во многом обусловлена коллоидно-химическими характеристиками дисперсий, которые образуются в результате гидролиза коагулянтов и последующей агрегации продуктов гидролиза [3]. В свою очередь размер, структура и прочность коагулянтов зависят от химического состава исходных коагулянтов и условий их синтеза. К сожалению, несмотря на большое количество проведенных исследований, сегодня нет теоретического обоснования подбора коагулянтов и отсутствует единое мнение о механизмах процессов, протекающих при гидролизе коагулянтов разного состава и свойствах, образующихся при этом коагулятов [4, 5]. Цель настоящей работы – изучение влияния состава и условий диспергирования алюминийсодержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использовали промышленно выпускаемые коагулянты: сульфат алюминия (СА) (Sigma-Aldrich, Германия), «Аква-Аурат 30» (АА30) и «Аква-Аурат 10» (АА10) (ОАО «Аурат», РФ), «Бриллиант–50» (Б50) (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», РФ). Коагулянты отличались химическим составом и относительной основностью ( $B$ ) [6]:

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

где  $N(\text{OH})$  – число гидроксильных групп в брутто формуле коагулянта;  $N(\text{Al})$  – количество атомов алюминия; 3 – валентность алюминия. Условные обозначения, формула и основность исследуемых коагулянтов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Характеристики исследуемых коагулянтов

Коагулянт	Форма выпуска	Содержание основного вещества (в расчете на $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), %	Химическая формула	$B$ , %
СА	Твердый порошок	17±2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $n = (14 \div 18)$	–
АА30	Твердый порошок	30±3	$\text{Al}(\text{OH})_{1,3}\text{Cl}_{1,7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $n = (2 \div 4)$	43
АА10	Раствор	10,0±0,6	$\text{AlCa}_{0,26}(\text{OH})_{2,2}\text{Cl}_{1,3}$	73
Б50	Твердый порошок	48±4	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	83

Определение содержания в коагулянте различных по молекулярной массе моно- и полиядерных форм соединений алюминия проводили спектрофотометрическим методом по данным кинетики взаимодействия растворов коагулянтов с ферроном (8-гидрокси-7-идохинолин-5-сульфонокислотой, Fluka, Франция). Измерения проводили на спектрофотометре Metertech SP–8001 по методике, описанной в [7]. Согласно литературным данным [7, 8], время реакции мономерных комплексов ( $\text{Al}_a$ ) с ферроном составляет 1 мин, полиядерных комплексов со средней молекулярной массой ( $\text{Al}_b$ ) – около 2 ч. Полиядерные комплексы с высокой молекулярной массой ( $\text{Al}_c$ ) реагируют с ферроном крайне медленно и поэтому за время проведения эксперимента в реакцию практически не вступают. Они могут присутствовать в растворе как в виде растворимых соединений, так и в виде коллоидных частиц.

Для исследования коллоидно-химических свойств дисперсий коагулянтов навеску коагулянта, содержащего 71 мг основного вещества в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , добавляли к 1 дм<sup>3</sup> 9 ммоль/дм<sup>3</sup> раствору  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  и затем перемешивали со скоростью 50, 150, 500 и 750 об/мин в течение 1,5 мин. Распределение частиц по размерам и объемную концентрацию образовавшихся дисперсий коагулянтов гидроксида алюминия определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (Malvern Ltd., Великобритания) в течение 30 мин [9]. Значения плотности и скорости седиментации коагулянтов рассчитывали на основании данных лазерной дифракции [10, 11].

Поскольку интенсивность перемешивания системы зависит не только от скорости вращения мешалки, но и от ее конструкции, а также соотношения размеров мешалки и емкости, в которой происходит перемешивание, в качестве параметра, характеризующего интенсивность перемешивания, использовали скоростной градиент  $G$ , который рассчитывали по формуле [12]:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}},$$

где  $P$  – мощность пропеллерной мешалки с диаметром 50 мм, которую определяли по методике, приведенной в [13], для сосуда с диаметром 105 мм и высотой слоя жидкости 135 мм;  $V$  – объем жидкости,  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно полученным данным (табл. 2), СА содержит главным образом мономерные формы  $\text{Al}_a$ , АА30 – как мономерные  $\text{Al}_a$ , так и среднемолекулярные полиядерные структуры  $\text{Al}_b$ , а АА10 и Б50 содержат высокомолекулярные формы  $\text{Al}_c$ . При этом общее содержание полиядерных форм  $\text{Al}_b + \text{Al}_c$  закономерно увеличивается с повышением основности коагулянта.

Таблица 2. Содержание различных моно- и полиядерных форм соединений алюминия в коагулянтах

Коагулянт	В, %	Содержание форм Al		
		Al <sub>a</sub>	Al <sub>b</sub>	Al <sub>c</sub>
СА	–	95±4	5±2	0
АА30	43	74±4	24±3	1,0±0,3
АА10	73	63±4	14±3	23±1
Б50	83	57±4	7±3	36±1

На рис. 1 приведена зависимость среднего диаметра коагулятов, образовавшихся из частиц гидроксида алюминия к 30 мин (конечных коагулятов), от содержания полиядерных форм алюминия в коагулянте (Al<sub>b</sub> + Al<sub>c</sub>) при различной интенсивности перемешивания. Как следует из рис. 1, конечный размер коагулятов коррелирует с содержанием полиядерных комплексов в интервале значений скоростного градиента 9–210 с<sup>-1</sup> (50–500 об/мин). При гидролизе СА, содержащего преимущественно мономерные комплексы Al<sub>a</sub> (табл. 2), образуются мелкие первичные частицы гидроксида алюминия, превращающиеся с течением времени в небольшие по размерам коагуляты. Полиядерные соединения Al<sub>b</sub> и Al<sub>c</sub>, содержащиеся в полигидроксиохлоридах алюминия, формируют значительно большие по размерам первичные частицы гидроксида, что в конечном итоге приводит к образованию и значительно более крупных конечных коагулятов. Только при  $G = 370 \text{ с}^{-1}$  (750 об/мин) данная зависимость нарушается и приобретает нелинейный характер из-за разрушающего действия интенсивного перемешивания на образовавшиеся коагуляты. Отсюда можно сделать вывод, что при значениях скоростного градиента не более 210 с<sup>-1</sup> конечные размеры коагулятов определяются размером первичных частиц, который в свою очередь зависит от содержания полиядерных форм алюминия в исходном коагулянте.

В табл. 3 приведены параметры конечных коагулятов гидроксида алюминия (средний диаметр  $\langle d \rangle$ , плотность  $\rho_{\text{част}}$ , скорость седиментации  $u_{\text{седим}}$ ), полученных из разных коагулянтов при различной интенсивности перемешивания. Из этих данных следует, что полигидроксиохло-

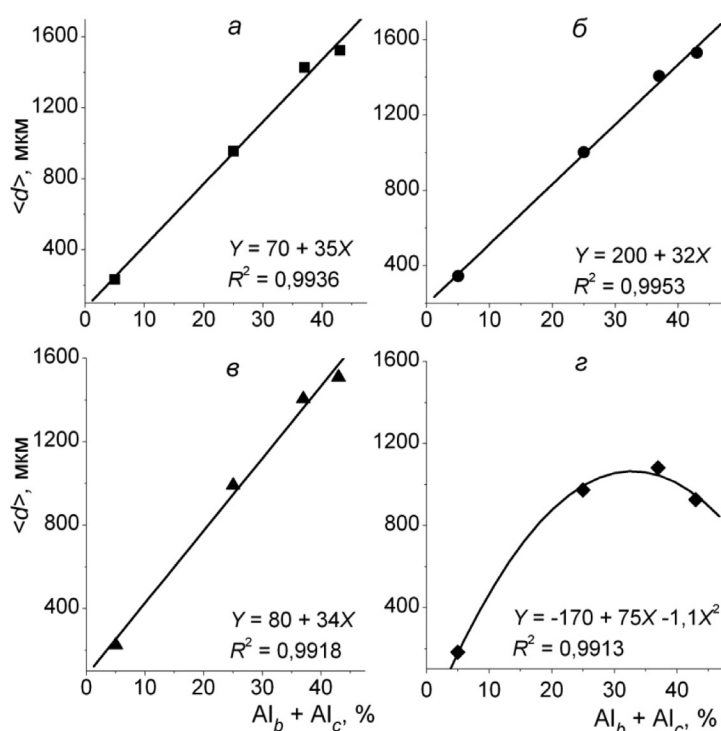


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра  $\langle d \rangle$  конечных коагулятов гидроксида алюминия от содержания полиядерных форм соединений алюминия (Al<sub>b</sub> + Al<sub>c</sub>) в исходных коагулянтах при разной интенсивности перемешивания:  $G = 9 \text{ с}^{-1}$ , 50 об/мин (а);  $G = 40 \text{ с}^{-1}$ , 150 об/мин (б);  $G = 210 \text{ с}^{-1}$ , 500 об/мин (в);  $G = 370 \text{ с}^{-1}$ , 750 об/мин (г)

риды алюминия с высокими значениями относительной основности образуют самые крупные коагуляты, которые осаждаются с высокой скоростью, даже несмотря на то, что их плотность несколько ниже, чем у коагулятов, образующихся из СА. Именно этим фактом можно объяснить большую эффективность высокоосновных полигидроксохлоридов по сравнению с сульфатом алюминия в большинстве процессов удаления загрязнений из воды [14].

Т а б л и ц а 3. **Параметры конечных коагулятов гидроксида алюминия (средний диаметр  $\langle d \rangle$ , плотность частиц  $\rho_{\text{част}}$  и скорость седиментации  $u_{\text{седим}}$ ), полученных из коагулянтов различного химического состава при различных значениях скоростного градиента  $G$  (различных скоростях перемешивания)**

Коагулянт	$G = 9 \text{ с}^{-1}$ (50 об/мин)		
	$\langle d \rangle$ , мкм	$\rho_{\text{част}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$u_{\text{седим}} \cdot 10^3$ , м/с
СА	230±20	1069±8	2,0±0,4
АА30	990±50	1004±1	3,1±0,4
АА10	1430±80	1001±1	3,2±0,4
Б50	1520±80	1002±1	4,5±0,5
	$G = 40 \text{ с}^{-1}$ (150 об/мин)		
СА	350±30	1036±2	2,5±0,5
АА30	1080±80	1003±1	2,9±0,5
АА10	1410±80	1001±1	2,9±0,3
Б50	1530±70	1001±1	3,9±0,4
	$G = 210 \text{ с}^{-1}$ (500 об/мин)		
СА	230±20	1080±10	2,3±0,5
АА30	990±40	1006±1	3,8±0,5
АА10	1410±70	1002±1	3,8±0,4
Б50	1510±70	1003±1	5,3±0,6
	$G = 370 \text{ с}^{-1}$ (750 об/мин)		
СА	180±10	1110±20	1,9±0,4
АА30	970±50	1005±1	3,6±0,6
АА10	1080±70	1004±1	3,7±0,6
Б50	920±40	1006±1	3,7±0,6

Другим фактором, влияющим на параметры образующихся коагулятов, являются условия перемешивания. Наиболее крупные коагуляты получены при интенсивности перемешивания  $40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин). Увеличение интенсивности до  $210\text{--}370 \text{ с}^{-1}$  (500–750 об/мин), как и уменьшение до  $9 \text{ с}^{-1}$  (50 об/мин) приводят к снижению размеров коагулятов либо в результате их механического разрушения, либо из-за уменьшения числа столкновений между первичными частицами. Максимальная скорость седиментации коагулятов достигается при скоростном градиенте  $G = 210 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин).

Это следует также из зависимости среднего диаметра  $\langle d \rangle$  коагулятов гидроксида алюминия от времени  $t$  при различных значениях  $G$  (рис. 2). На графике этой зависимости можно выделить два участка: период роста, для которого характерно быстрое увеличение размеров коагулятов, и выход зависимости на плато, соответствующее равновесию между процессом роста и процессом разрушения коагулятов. Время, за которое коагуляты достигают равновесного размера, также зависит от интенсивности перемешивания. Для коагулятов, полученных из СА, выход на плато за время эксперимента, т. е. в течение 30 мин, не происходит, а наблюдается только медленный рост размеров коагулятов. В случае полигидроксохлоридов алюминия коагуляты достигают конечных размеров значительно быстрее (за 3–5 мин). Наиболее быстро это происходит при  $G = 40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин), несколько медленнее – при  $G = 9 \text{ с}^{-1}$  (50 об/мин). При более высокой интенсивности перемешивания  $210\text{--}370 \text{ с}^{-1}$  (500–750 об/мин) конечный размер достигается за более длительное время, поскольку при перемешивании происходит частичное разрушение коагулятов.

Рис. 3 иллюстрирует изменение распределения частиц по размерам для коагулятов, полученных из разных коагулянтов, во времени. Из приведенных данных следует, что в первые 0,2 мин происходит распределение коагулянтов в объеме жидкости, их растворение и гидролиз. В последующие 0,2 мин образуются коагуляты, однако их рост за это время не существен, так как при

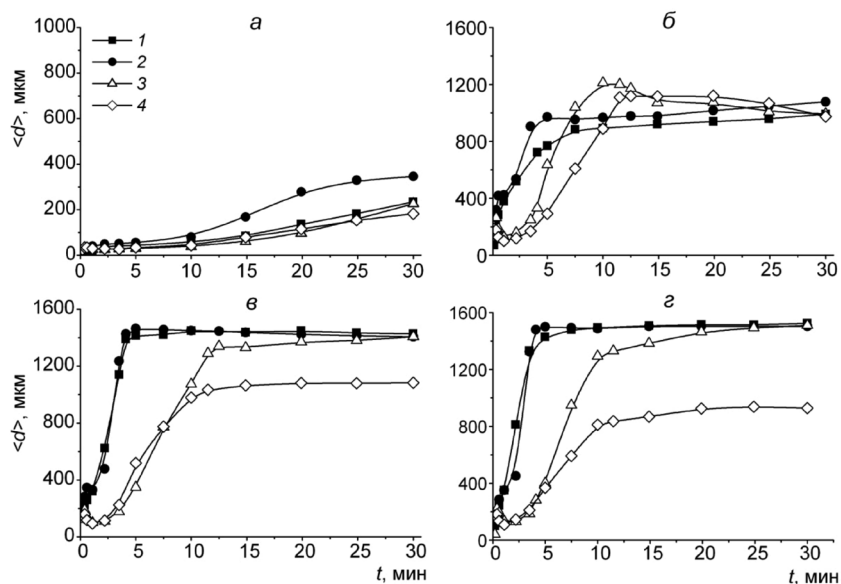


Рис. 2. Зависимость от времени  $t$  среднего диаметра  $\langle d \rangle$  частиц дисперсий коагулятов гидроксида алюминия, полученных из СА (а), АА30 (б), АА10 (в), Б50 (г) при различной интенсивности перемешивания: 1 –  $G = 9 \text{ с}^{-1}$  (50 об/мин); 2 –  $G = 40 \text{ с}^{-1}$ , 150 об/мин; 3 –  $G = 210 \text{ с}^{-1}$ , 500 об/мин; 4 –  $G = 370 \text{ с}^{-1}$ , 750 об/мин

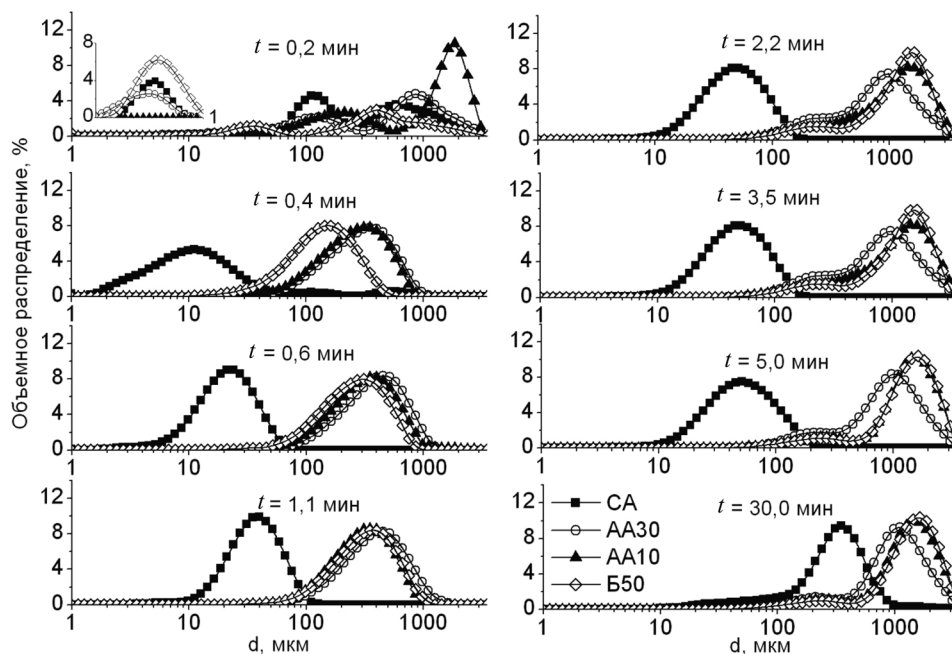


Рис. 3. Объемное распределение по размерам частиц дисперсий коагулятов гидроксида алюминия, полученных из СА (1), АА30 (2), АА10 (3), Б50 (4) при значении скоростного градиента  $G = 40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин), в различные моменты времени  $t$

этом продолжается перемешивание жидкости. Только через 1,5 мин, когда перемешивание прекращается, коагуляты начинают интенсивно расти. Коагуляты из полигидроксохлоридов достигают своих максимальных размеров по истечении 5 мин от начала введения коагулянта в воду, т. е. сам процесс роста размеров коагулятов из полигидроксохлоридов занимает  $\sim 3,5$  мин. Скорость роста коагулятов, определенная по графику на рис. 2, при значении скоростного градиента  $40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин) для СА составляет 10 мкм/мин, для АА30 – 120 мкм/мин, АА10 – 250 мкм/мин, Б50 – 290 мкм/мин. Таким образом, скорость роста коагулятов значительно выше в случае полигидроксохлоридов. Она, как и размер конечных коагулятов, определяется основностью коагулянта.

**Выводы.** На коллоидно-химические свойства дисперсий коагулятов гидроксида алюминия оказывает влияние состав коагулянтов, из которых они были получены, и интенсивность перемешивания, при которой происходило диспергирование коагулянта, его растворение, гидролиз и формирование первоначальных частиц гидроксида. Основность коагулянта определяет содержание в нем полиядерных форм соединений алюминия. Размер коагулятов, формирующихся из коагулянтов с различной основностью, пропорционален содержанию полиядерных форм алюминия в коагулянте. Высокоосновные коагулянты с большим содержанием полиядерных форм (до 40 %) образуют наиболее крупные коагуляты, для которых характерна высокая скорость седиментации, что и обуславливает большую эффективность данных коагулянтов в большинстве процессов очистки воды. Оптимальная интенсивность перемешивания соответствует значению скоростного градиента  $40 \text{ с}^{-1}$  (150 об/мин). Как уменьшение, так и увеличение интенсивности перемешивания приводят к уменьшению размеров коагулятов и снижению скорости их роста. На основании сделанных выводов разработаны рекомендации по оптимизации технологии очистки поверхностных вод на очистной водопроводной станции УП «Минскводоканал» и улучшению качества питьевой воды.

### Список использованной литературы

1. *Mikola, M.* Preparation and coagulation performance of solid aluminium formate / M. Mikola, J. Tanskanen // J. of Water Process Engineering. – 2015. – Vol. 5. – P. 1–5.
2. *Zhao, Y. X.* Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: Coagulation performance and floc characteristics / Y. X. Zhao [et al.] // J. of Environmental Management. – 2015. – Vol. 147. – P. 194–202.
3. *Xu, W.* Influence of shear force on floc properties and residual aluminum in humic acid treatment by nano- $\text{Al}_{13}$  / W. Xu [et al.] // J. of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 271. – P. 104–110.
4. *Новаков, И. А.* Наноразмерные алюмоксановые частицы – прекурсоры органо-неорганических гибридных полимерных композиций / И. А. Новаков, Ф. С. Радченко // Известия ВолгГТУ. – 2013. – Т. 107, № 4. С. 5–20.
5. *Feng, L.* Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process / L. Feng [et al.] // Chemical Engineering J. – 2015. – Vol. 262. – P. 1161–1167.
6. *Гетманцев, С. В.* Особенности механизма коагуляции и строения полиоксихлорида алюминия / С. В. Гетманцев. – М.: ВСТ, 2003. – 168 с.
7. *Wang, D.* Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl / D. Wang [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – Vol. 243, is. 1–3. – P. 1–10.
8. *Tang, X.* An alternative method for preparation of polyaluminum chloride coagulant using fresh aluminum hydroxide gels: Characterization and coagulation performance / X. Tang [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – Vol. 104. – P. 208–217.
9. *Feng, L.* Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process / L. Feng [et al.] // J. of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 300. – P. 67–74.
10. *Бабенков, Е. Д.* Свойства коагулированной взвеси / Е. Д. Бабенков // Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – С. 186–187.
11. *Фролов, Ю. Г.* Седиментация и седиментационный анализ дисперсности / Ю. Г. Фролов // Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – С. 220–239.
12. *Mhaisalkar, V. A.* An innovative technique for determining velocity gradient in coagulation-flocculation process / V. A. Mhaisalkar, R. Paramasivam, A. G. Bhole // Wat. Res. – 1986. – Vol. 20, is. 10. – P. 1307–1314.
13. Перемешивание в жидкой среде // Справочник химика / редкол.: Никольский Б. П. [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – М.-Л.: Химия, 1968. – Т. 5. – С. 525–538.
14. *Meghzili, B.* Tests of Coagulation – Flocculation by Aluminium Sulphate and Polycations  $\text{Al}_{13}$  Treatment Skikda (Algeria) / B. Meghzili, M. S. Medjram, M. Zoubida // Eur. J. Sci. Res. – 2008. – Vol. 23, is. 2. – P. 268–277.

Поступила в редакцию 21.09.2015