АНОТАЦІЯ

Мандрика А. Г. Одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеню доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено розробці фізико-хімічних засад одержання мономерної ортокремнієвої кислоти у водних розчинах та її використання для модифікації алюмінійвмісних коагулянтів, які мають покращені властивості в процесах водопідготовки питної та технологічної води.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об’єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Першій розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури, що стосується питань одержання та стабілізації водних розчинів ортокремнієвої кислоти, а також методам одержання та модифікації алюмокремнієвих коагулянтів.

За результатами аналізу літературних джерел встановлено, що основний напрям досліджень спрямований на встановлення біологічної ролі ортокремнієвої кислоти, її біодоступності та методам стабілізації органічними лігандами. При цьому відомо, що органічні ліганди стабілізують не мономерну форму ортокремнієвої кислоти, а її олігомерні форми або ж утворюють кремній-органічні сполуки. Мономерну ортокремнієву кислота розглядають лише в якості прекурсору в процесах її полімеризації з утворенням полімерних

структур з утворенням гелів чи адсорбентів. Відповідно, в існуючих роботах не розглянуті методи одержання саме мономерної водорозчинної форми ортокремнієвої кислоти у відносно концентрованих розчинах (2–20 г/дм^3) та методів її стабілізації. В той же час відомо, що використання полімерної (олігомерної) ортокремнієвої кислоти для модифікації коагулянтів призводить до одержання каламутних продуктів, схильних до гелеутворення та з дуже коротким терміном зберігання. Використання ж ортокремнієвої кислоти стабілізованої органічними сполуками недоцільно через високу вартість, а також олігомерну форму існування в розчині, що призводить до зниження терміну придатності та підвищення собівартості модифікованого коагулянту. Відомі методи одержання розчинів ортокремнієвої кислоти за допомогою Н-катіонування на іонообмінних смолах, проте промислове використання даного методу ускладнене, через наявність домішок багатозарядних катіонів в розчинах рідкого скла, що призводить до «отруєння» смоли та короткого терміну її використання.

В більшості наявних літературних джерелах показано одержання алюмокремнієвих коагулянтів у вигляді дуже розбавлених розчинів, що унеможливлюють їх промислове використання, також не досліджені питання стабільності модифікованих коагулянтів, що не дозволяє впроваджувати їх у виробництво.

Показано, що основною проблемою впровадження модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів у промислове використання є недостатнє вивчення умов одержання стабільних та більш ефективних зразків, через недостатню увагу до впливу форми знаходження кремнієвої кислоти в процесі синтезу. Це призводить до використання ортокремнієвої кислоти в різних формах (моно-, ди-, олігомерів) для модифікації різних коагулянтів і відповідно до одержання непередбачуваних результатів, які не можуть бути використані в процесі промислового впровадження технології.

На підставі аналізу науково-технічної літератури обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

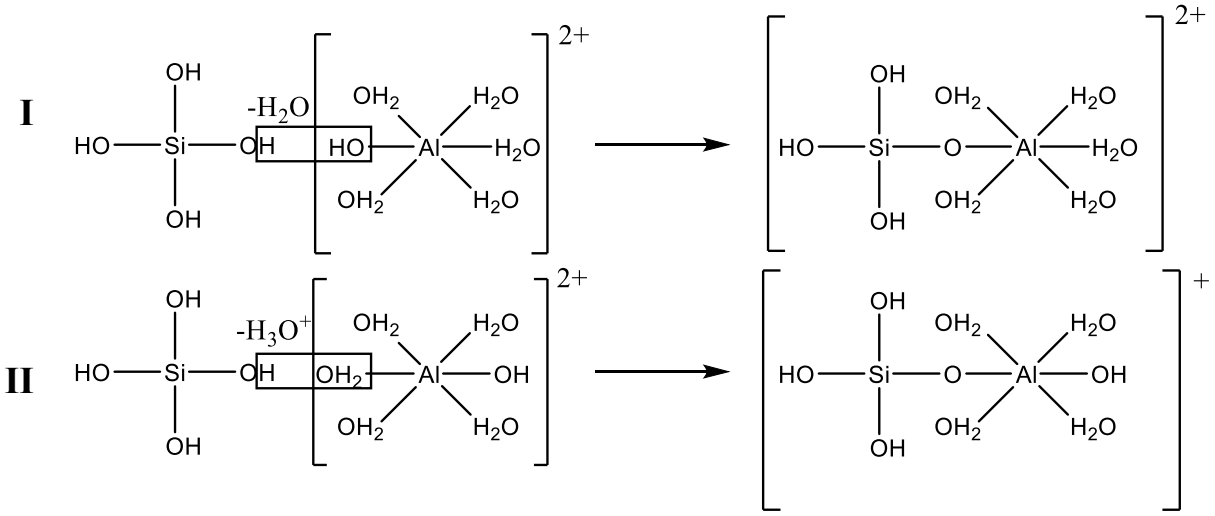
У **другому розділі** наведено дані щодо використаних сировинних матеріалів, реактивів для синтезу та аналізу, методах виготовлення експериментальних зразків, методах аналізу та методах статистичної обробки результатів експериментів.

У **третьому розділі** проведено теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження процесів стабілізації ортокремнієвої кислоти. Проведено квантово-хімічне моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти з неорганічними кислотами. Показано, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніонів HPO_4^{2-}, сума міжмолекулярних водневих зв'язків яких складає –186,27 кДж/моль. Розрахунки показали, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{3-}$ за рахунок утворення двох водневих зв'язків з НО-групами ортокремнієвої кислоти. Також вперше показано, що найстабільнішим кластером ортокремнієвої кислоти з метансульфонат-аніоном є $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$. Даний факт свідчить про те, що метансульфонат-аніон здатний стабілізувати мономер ортокремнієвої кислоти та зменшити можливість її димеризації.

Для одержання розчинів ортокремнієвої кислоти з максимальним вмістом мономеру проаналізували графіки форм існування ортокремнієвої кислоти в залежності від pH розчину, було з'ясовано що в діапазоні pH від 1 до 4 ортокремнієва кислота знаходиться в розчинах у недиссоційованій формі. Для одержання розчинів ортокремнієвої кислоти з максимальним вмістом мономеру було обрано інтервал pH від 1.5 до 3.5. Було досліджено вихід та стабільність розчинів ортокремнієвої кислоти в залежності від виду кислоти взятої для гідролізу, а також від силікатного модулю. Показано, що вихід ортокремнієвої кислоти при меншому силікатному модулі вищий, а стабільність розчинів підвищується в ряду аніонів $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3SO_3^- < HPO_4^{2-}$. Було висунуто пояснення, що це відбувається через меншу полімеризацію в розчинах рідкого скла з нижчим силікатним модулем. Експериментально доведено, що вихід мономеру ортокремнієвої

кислоти залежить від впливу концентрації фонових електролітів та значення pH. Максимальний відносний вміст ортокремнієвої кислоти спостерігався при pH розчину 3,5 та при мінімальній концентрації фонових електролітів.

Четвертий розділ присвячений теоретичному обґрунтування процесу взаємодії гідроксихлориду алюмінію та мономеру ортокремнієвої кислоти методом квантово-хімічного моделювання, а також експериментальним дослідженням по модифікації гідроксихлоридів алюмінію та дослідженню стабільності модифікованих коагулянтів. За допомогою квантово-хімічних розрахунків, були розраховані комплекси гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвою кислотою у її мономерній, димерній та тримерній формах. Були запропоновані два механізму реакцій утворення $AlCl_2OH$ з ортокремнієвою кислотою у водному розчині (на прикладі мономерної форми ортокремнієвої кислоти). За механізмом I відбувається відщеплення молекули гідроксонію з утворенням комплексу $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, а за механізмом II – відщеплення води з утворенням $[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+}$.



Реакції утворення комплексів за різними механізмами ОКК з ГОХА: I – з відщепленням води; II – з відщепленням гідроксонію

Було показано що енергія Гіббса взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти за механізмом I – 48,38 кДж/моль, що дещо вище за енергію взаємодії з димерною та тримерною формою - −32,94кДж/моль та −41,86 кДж/моль відповідно.

Експериментально підтверджено зниження концентрації мономерної форми ортокремнієвої кислоти після її змішування з гідроксихлоридом алюмінію, що підтверджує утворення сполуки між ними.

Були досліджені два методи модифікації гідроксихлоридів алюмінію: шляхом кислотного гідролізу рідкого скла за допомогою низькоосновного гідроксихлориду алюмінію та шляхом змішування попередньо одержаного розчину ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) з гідроксихлоридами алюмінію різної основності. Також вперше була вивчена стабільність одержаних модифікованих коагулянтів. Експериментально підтверджено, що сумісний кислотний гідроліз рідкого скла та гідроксихлориду алюмінію приводить до одержання каламутних малостабільних розчинів, проте змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти одержаного з використанням метансульфонової кислоти з високоосновними гідроксихлоридами алюмінію в діапазоні співвідношень Al/Si 250–50 призводить до одержання стабільних прозорих розчинів з терміном зберігання 6 місяців і вище.

Шляхом висушування модифікованого алюмокремнієвого коагулянту та подальшого його розчинення з утворенням прозорих концентрованих розчинів доведено взаємодію між гідроксихлоридом алюмінію та ортокремнієвою кислотою та збереження цього зв’язку після повторного розчинення.

У **п’ятому розділі** проведені дослідження ефективності модифікованого алюмокремнієвого коагулянту по очищенню природної води та було доведено його вищий на 12% ступінь видалення каламутності та нижчу на 8% концентрацію залишкового алюмінію при низьких температурах. Висунуто пояснення, що це відбувається за рахунок збільшення середньої молекулярної ваги комплексів алюмінію при взаємодії з ортокремнієвою кислотою. Експериментально підтверджено більшу гідравлічну крупність флокул модифікованого коагулянту. Експериментально встановлено, що модифікація гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з вмістом

мономеру вище 50% та у співвідношенні Al/Si від 100 до 20 дозволяє одержувати стабільні розчини коагулянтів.

У **шостому розділі** на основі теоретичних та експериментальних результатів розроблена технологічна схема та виконана оцінка витрат на одержання водного розчину ортокремнієвої кислоти з використанням метансульфонової кислоти та модифікації гідроксихлоридів алюмінію різної основності. З метою зменшення витрат кислотного компоненту, максимального виходу мономеру ортокремнієвої кислоти та одержання модифікованих коагулянтів з довгим терміном зберігання було прийнято, що найбільш доцільним є одержання розчину ортокремнієвої кислоти при pH 3,5 та модифікації високоосновних гідроксихлоридів шляхом змішування їх з розчином ортокремнієвою кислотою у співвідношенні 1 : 1 по масі розчинів. Використання яких дозволяє відмовитись від застосування флокулянтів на основі поліакриламідів, зменшити дозу використовуваного коагулянту не менше ніж на 12 % порівняно з гідроксихлоридами алюмінію та зменшити загальні витрати на реагентну обробку води на не менш ніж 10 %.

Таким чином в роботі теоретично та експериментально обґрунтовані закономірності процесу одержання розчину мономеру ортокремнієвої кислоти для синтезу алюмокремнієвих коагулянтів з покращеними коагуляційними властивостями в процесах очистки питної води, встановлені технологічно доцільні співвідношення Al/Si, основності та умов синтезу алюмокремнієвих коагулянтів.

Ключові слова: ортокремнієва кислота, гідроксихлорид алюмінію, коагулянти, флокулянти, сорбційна ефективність, питна вода, квантово-хімічні розрахунки, коагуляція, очистка води.

ABSTRACT

Mandryka A. H. Preparation of monomeric orthosilicic acid as a modifier of aluminum-based coagulants.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 Chemical Technology and Engineering (field of knowledge 16 Chemical Engineering and Bioengineering) – State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2023.

The dissertation is devoted to the development of physicochemical principles of obtaining monomeric orthosilicic acid in aqueous solutions and its use for modification of aluminum-containing coagulants that have improved properties in the processes of drinking and process water treatment.

The **introduction** substantiates the relevance of the dissertation, formulates the purpose, objectives, object, subject, and methods of the study, defines the scientific novelty and practical significance of the results, the personal contribution of the applicant, and the work's validation.

The **first Chapter** is devoted to the analysis of scientific and technical literature on the preparation and stabilization of aqueous solutions of orthosilicic acid, as well as methods for the preparation and modification of aluminosilicon coagulants.

Based on the results of the literature analysis, it was found that the main research focus is on establishing the biological role of orthosilicic acid, its bioavailability, and methods of stabilization with organic ligands. It is known that organic ligands stabilize not the monomeric form of orthosilicic acid, but its oligomeric forms or form silicon-organic compounds. Monomeric orthosilicic acid is considered only as a precursor in the processes of its polymerization to form polymeric structures to form gels or adsorbents. Accordingly, the existing works do not consider methods for obtaining the monomeric water-soluble form of orthosilicic acid in relatively concentrated solutions (2–20 g/dm^3) and methods for its stabilization. At the same time, it is known that the use of polymeric (oligomeric)

orthosilicic acid to modify coagulants leads to cloudy products prone to gelation and with a very short shelf life. The use of orthosilicic acid stabilized with organic compounds is impractical due to its high cost and oligomeric form of existence in solution, which leads to a decrease in shelf life and an increase in the cost of the modified coagulant. Methods of obtaining solutions of orthosilicic acid by H-cationization on ion exchange resins are known, but the industrial use of this method is complicated due to the presence of impurities of multicharged cations in liquid glass solutions, which leads to "poisoning" of the resin and short usage terms.

Most of the available literature sources show the production of alumina-silica coagulants in the form of very dilute solutions, which makes their industrial use impossible, and the stability of modified coagulants has not been studied, which does not allow their introduction into production.

It is shown that the main problem of introducing modified aluminosilicon coagulants into industrial use is insufficient study of the conditions for obtaining stable and more efficient samples, due to insufficient attention to the influence of the form of silicic acid in the synthesis process. This leads to the use of orthosilicic acid in various forms (mono-, di-, oligomers) to modify various coagulants and, accordingly, to obtain unpredictable results that cannot be used in the process of industrial implementation of the technology.

Based on the analysis of scientific and technical literature, the main directions and objectives of research are substantiated.

Chapter 2 presents data on the raw materials used, reagents for synthesis and analysis, methods of manufacturing experimental samples, methods of analysis, and methods of statistical processing of experimental results.

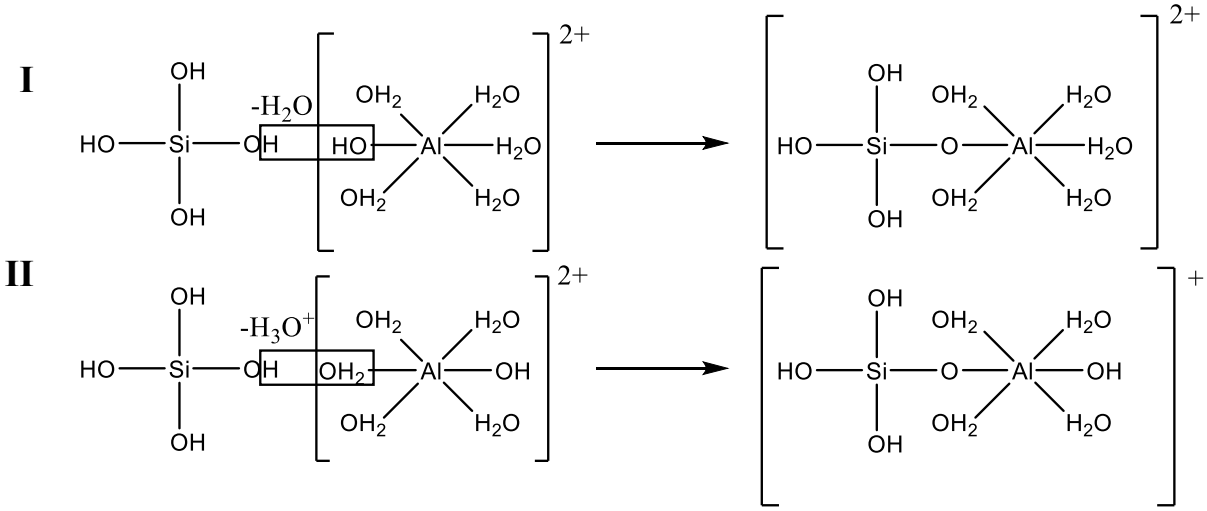
Chapter 3 provides a theoretical justification and experimental confirmation of the processes of stabilization of orthosilicic acid. Quantum-chemical modeling of orthosilicic acid clusters with inorganic acids was performed. It is shown that the highest stability of the H_4SiO_4 molecule is observed in the presence of HPO_4^{2-}, anions, the sum of intermolecular hydrogen bonds of which is –186.27 kJ/mol. Calculations have shown that the stability of the H_4SiO_4 molecule increases in the

series $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$ due to the formation of two hydrogen bonds with HO groups of orthosilicic acid. It was also shown for the first time that the most stable cluster of orthosilicicic acid with methanesulfonate anion is $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$. This fact indicates that methanesulfonate anion is able to stabilize the monomer of orthosilicic acid and reduce the possibility of its dimerization.

To obtain solutions of orthosilicic acid with the maximum monomer content, we analyzed the graphs of the forms of orthosilicic acid depending on the pH of the solution, and found that in the pH range from 1 to 4, orthosilicic acid is in the undissociated form in solutions. To obtain solutions of orthosilicic acid with the maximum monomer content, the pH range from 1.5 to 3.5 was chosen. The yield and stability of orthosilicic acid solutions were investigated depending on the type of acid used for hydrolysis and the silicate module. It was shown that the yield of orthosilicic acid at a lower silicate module is higher, and the stability of solutions increases in the series of anions $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3SO_3^- < HPO_4^{2-}$. It has been suggested that this is due to less polymerization in solutions of liquid glass with a lower silicate module. It has been experimentally proven that the yield of the orthosilicic acid monomer depends on the influence of the concentration of background electrolytes and the pH value. The maximum relative content of orthosilicic acid was observed at a solution pH of 3.5 and at a minimum concentration of background electrolytes.

The **fourth Chapter** is devoted to the theoretical substantiation of the process of interaction between aluminum hydroxychloride and orthosilicic acid monomer by quantum chemical modeling, as well as experimental studies on the modification of aluminum hydroxychlorides and the study of the stability of modified coagulants. Using quantum chemical calculations, the complexes of aluminum hydroxychloride with orthosilicic acid in its monomeric, dimeric, and trimeric forms were calculated. Two reaction mechanisms for the formation of $AlCl_2OH$ with orthosilicic acid in aqueous solution were proposed (for example, the monomeric form of orthosilicic acid). According to mechanism I, the hydroxonium molecule is cleaved to form the

complex $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, and according to mechanism II, water is cleaved to form $[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+}$.



Reactions of complex formation by different mechanisms of OCC with GOHA: I – with water scavenging; II – with hydroxonium scavenging

It has been shown that the Gibbs energy of interaction of aluminum hydroxychloride with the monomeric form of orthosilicic acid by mechanism I is 48.38 kJ/mol, which is slightly higher than the energy of interaction with the dimeric and trimeric forms –32.94 kJ/mol and –41.86 kJ/mol, respectively.

A decrease in the concentration of the monomeric form of orthosilicic acid after its mixing with aluminum hydroxychloride was experimentally confirmed, which confirms the formation of a compound between them.

Two methods of modifying aluminum hydroxychlorides were investigated: by acid hydrolysis of liquid glass using low-base aluminum hydroxychloride and by mixing a previously prepared solution of orthosilicic acid with a high monomer content (above 50 %) with aluminum hydroxychlorides of different basicity. The stability of the obtained modified coagulants was also studied for the first time. It has been experimentally confirmed that the combined acid hydrolysis of liquid glass and aluminum hydroxychloride leads to cloudy, unstable solutions, but mixing the finished solution of orthosilicic acid obtained using methanesulfonic acid with highly basic aluminum hydroxychlorides in the range of Al/Si ratios of 250–50 leads to stable, transparent solutions with a shelf life of 6 months and more.

The interaction between aluminum hydroxychloride and orthosilicic acid and the preservation of this bond after re-dissolution was proved by drying the modified alumina coagulant and its subsequent dissolution to form transparent concentrated solutions.

In the **fifth Chapter**, the effectiveness of the modified alumina-silica coagulant in the purification of natural water was studied and its 12 % higher degree of turbidity removal and 8 % lower concentration of residual aluminum at low temperatures were proved. The explanation was put forward that this is due to an increase in the average molecular weight of aluminum complexes in interaction with orthosilicic acid. The larger hydraulic size of the flocs of the modified coagulant was experimentally confirmed. It has been experimentally established that the modification of aluminum hydroxychlorides with solutions of orthosilicic acid with a monomer content above 50 % and in the ratio of Al/Si from 100 to 20 allows obtaining stable solutions of coagulants.

In **Chapter 6**, on the basis of theoretical and experimental results, a technological scheme was developed and the costs of producing an aqueous solution of orthosilicic acid using methanesulfonic acid and modification of aluminum hydroxychlorides of different basicity were estimated. In order to reduce the consumption of the acid component, maximize the yield of the orthosilicic acid monomer, and obtain modified coagulants with a long shelf life, it was assumed that the most appropriate method is to obtain an orthosilicic acid solution at pH 3.5 and modify highly basic hydroxychlorides by mixing them with an orthosilicic acid solution in a 1 : 1 ratio by weight of solutions. The use of which makes it possible to abandon the use of flocculants based on polyacrylamides, reduce the dose of the coagulant used by at least 12 % compared to aluminum hydroxychlorides and reduce the total cost of reagent water treatment by at least 10 %.

Thus, the paper theoretically and experimentally substantiates the regularities of the process of obtaining a solution of orthosilicic acid monomer for the synthesis of alumina coagulants with improved coagulation properties in drinking water

treatment processes, and establishes technologically feasible Al/Si ratios, basicity, and conditions for the synthesis of alumina coagulants.

Keywords: orthosilicicic acid, aluminum hydroxychloride, coagulants, flocculants, sorption efficiency, drinking water, quantum chemical calculations, coagulation, water treatment.