ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

МАНДРИКА АРТЕМ ГРИГОРОВИЧ

УДК 661.682.2:628.161

ДИСЕРТАЦІЯ

ОДЕРЖАННЯ МОНОМЕРНОЇ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ ЯК МОДИФІКАТОРА АЛЮМІНІЙВМІСНИХ КОАГУЛЯНТІВ

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття ступеню доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А. Г. Мандрика

Науковий керівник: Верещак Віктор Григорович, доктор технічних наук, професор.

Дніпро-2023

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.

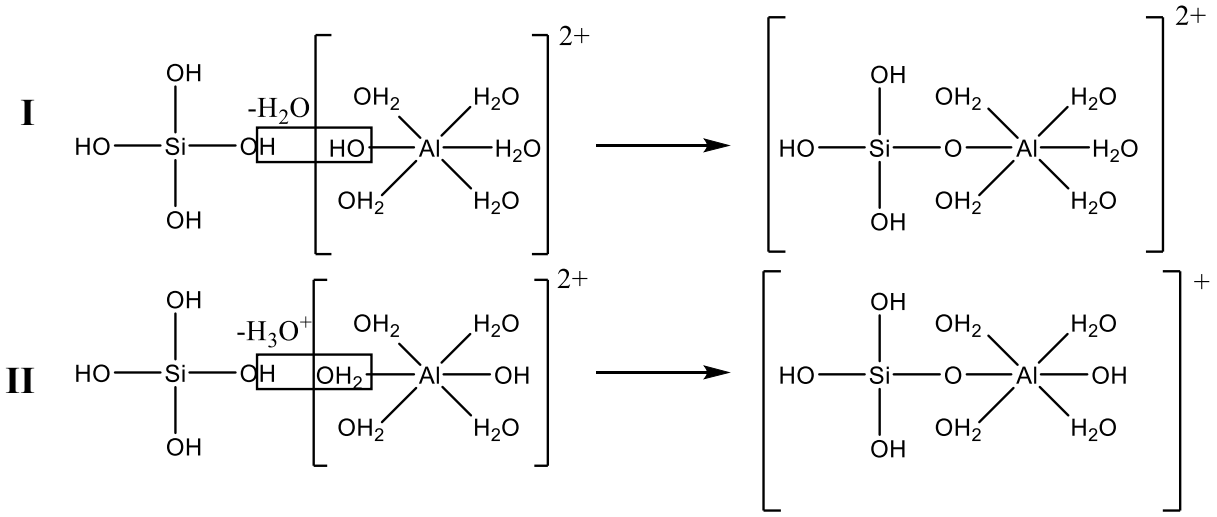
У **другому розділі** наведено дані щодо використаних сировинних матеріалів, реактивів для синтезу та аналізу, методах виготовлення

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.

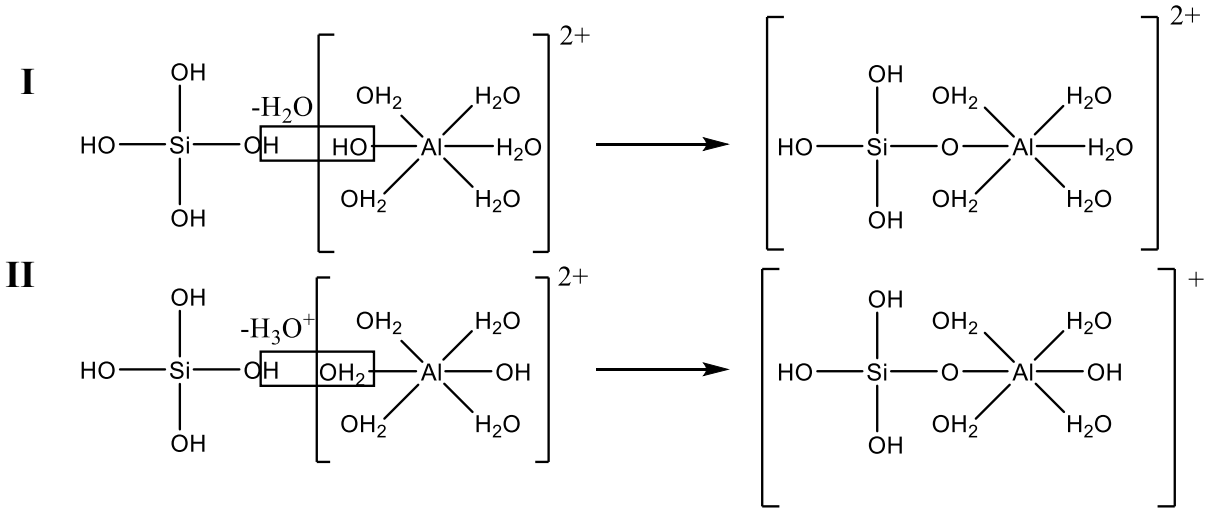
Chapter 2 presents data on the raw materials used, reagents for synthesis and analysis, methods of manufacturing experimental samples, methods of analysis, and methods of statistical processing of experimental results.

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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., & Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 4*, 56–60. http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2022/4/Pasenko.pdf

(*Здобувачем виконано експерименти з одержання зразків ортокремнієвої кислоти з деякими неорганічними кислотами, досліджено змінення концентрації мономеру ортокремнієвої кислоти в часі в залежності від типу кислоти (аніону) та силікатного модуля рідкого скла*.)

2. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry & Technologies, 30*(2), 159–165. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938

(*Здобувачем виконано пошук та систематизацію даних різних джерел щодо стабілізації мономерної форми ортокремнієвої кислоти у водних розчинах в присутності деяких неорганічних кислот, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання процесів взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти з деякими кислотами та вплив на стабільність молекули* H_4SiO_4*, проаналізовані результати моделювання та визначені технологічно доцільні до використання кислоти для стабілізації ортокремнієвої кислоти у водному розчині.).*

3. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2023). Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies, 31*(1), 44–50. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537

(*Здобувачем виконано експерименти по взаємодії ортокремнієвої кислоти та гідроксихлоридів алюмінію у водному розчині, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання взаємодії ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію, проаналізовані результати моделювання, підготовлений текст згідно вимог редакції*.)

4. Mandryka, A., Pasenko, O., Vereschak, V., & Osokin, Y. (2023). Influence of the monomer form of orthosilicic acid on the stability of polyalumosilicon coagulants

and their efficiency in the treatment of drinking water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 123*(10), 6–14. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.282696

(*Здобувачем виконані експерименти по одержанню модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, вивчена їх стабільність протягом часу. Сплановані та проведені експерименти по оцінці коагуляційної ефективності одержаних зразків, проаналізовані результати та зроблені висновки по вибору методу одержання модифікованих коагулянтів, співвідношення Al/Si та основності).*

5. Верещак В. Г., Пасенко О. О., Мандрика А. Г. (2020). Отримання метансульфонату срібла для модифікації біоактивних сполук кремнію. *V Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*, Харків, 12–14 квітня, 173.

(*Здобувач виконав експериментальні дослідження по отриманню та вивченню властивостей метансульфонату срібла*).

6. Пасенко О. О., Мандрика А. Г., Мала М. А., Голіченко Ю. О. (2020). Отримання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти. *VII Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*,Харків, 7–9 липня, 271.

(*Здобувач виконав експерименти по отриманню розчинів ортокремнієвої кислоти, провів аналіз результатів та зроблені висновки по впливу типу аніону*).

7. Хрупчик Є.С., Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г. (2021). Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти. *VIII Міжнародна науково-технічна конференція 29 вересня–01 жовтня, «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Львів.*

(Здобувачем отримані експериментальні дані та виконан аналіз науково-технічної літератури).

8. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Стабілізація ортокремнієвої кислоти розчинами деяких кислот, ab initio дослідження. *I Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та*

експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету, Дніпро, 214–216.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень, проаналізовані результати та підготовлені тези доповідей).*

9. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Квантово-хімічне моделювання реакцій за участю низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатною кислотою.*ІІ Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю. «Пріоритетні напрями досліджень у науковій та освітній діяльності: проблеми таперспективи»,* 12–13 жовтня. Рівне, 273–276.

(Здобувачем розроблені вихідні умови для проведення квантово-хімічних моделювань, проаналізовані результати, підготовлені тези).

10. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Електронна будова комплексу $[Al(H_2O)_5(OSi(OH)_3)]$ у водному розчині. *Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум»*, м. Харків, 426–429.

(Здобувачем розроблено умови та завдання проведення квантово-хімічного моделювання, проведений аналіз науково-технічної літератури, підготовлені тези).

11. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Порівняння інфрачервоних спектрів комлексів низькосновного оксихлориду алюмінію з орто- та піросилікатною кислотою. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23)*, м. Харків, 197–198.

(Здобувачем виконано експерименти по отриманню зразків модифікованих коагулянтів, проаналізовані отримані результати, підготовлені тези).

12. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Отримання сухого композитного коагулянту на основі полігідроксихлориду алюмінію та мономеру ортокремнієвої кислоти. *XXI Міжнароднанауково-практична конференція "Ресурси природних вод карпатського регіону"*, м. Львів.

(Здобувачем розроблені умови отримання сухих зразків алюмокремнієвих коагулянтів, проведені експерименти по його отриманню та вивченню його властивостей, підготовлені тези та текст доповіді).

13. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Верещак, В.Г., Осокін, Є.С. (2023). QAIM-аналіз кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. м. Харків*: *Друкарик*, 59.

(Здобувачем виконаний аналіз науково-технічної літератури, розроблені вихідні умови та проаналізовані результати, підготовлені тези).

14. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Осокін, Є.С., Верещак, В.Г. (2023). Енергетичні ефекти утворення кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *IV Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023»,* 14

(Здобувачем розроблені вихідні умови для моделювання, проаналізовані результати, зроблені висновки та підготовлені тези).

ЗМІСТ

ВСТУП 21

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ 28

1.1Моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти 28

1.2 Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти 29

1.3 Одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів шляхом сумісного гідролізу гідроксихлорида алюмінію та силікату натрію та шляхом кислотного вилуговування алюмокремнієвої сировини 35

1.4 Одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів способом змішування з розчином ортокремнієвої кислоти 41

1.5 Постановка задачі досліджень 48

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ 51

2.1 Вихідні речовини 51

2.2 Експериментальні установки і методики проведення експериментів 52

2.3 Методологія квантово-хімічних розрахунків 54

2.4 Методи аналізу 56

2.5 Статистична обробка результатів експериментів 59

РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНІВ МОНОМЕРУ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТОДИ СТАБІЛІЗАЦІЇ 60

3.1 Квантово-хімічне моделювання утворення ортокремнієвої кислоти в присутності метансульфонової кислоти та деяких інших кислот 60

3.2 Одержання ортокремнієвої кислоти у водному розчині у присутності метансульфонової кислоти та деяких інших кислот 75

3.3 Вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти 81

РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ МОДИФІКОВАНОГО ОРТОКРЕМНІЄВОЮ КИСЛОТОЮ 84

4.1 Моделювання комплексів гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвими кислотами у водному розчині 84

4.2 Модифікація гідроксихлоридів алюмінію ортокремнієвою кислотою 90

4.3 Стабільність гідроксихлориду алюмінію модифікованого ортокремнієвою кислотою в залежності від методу одержання 93

4.4Дослідження коагуляційної ефективності по видаленню каламутності та органічних речовин на модельних розчинах води 95

4.5 Дослідження сорбційної активності модифікованого гідроксихлорида алюмінію 97

4.6 Одержання сухого алюмокремнієвого коагулянту його властивості та ефективність 100

4.7 ІЧ аналіз зразку модифікованого алюмокремнієвого коагулянту 105

4.8 Визначення ефективної дози модифікованого коагулянту для річкової води Кам’янського водосховища 107

4.9 Визначення швидкості осадження флокул модифікованого гідроксихлорида алюмінія для річкової води Кам’янського водосховища 115

4.10 Ефективність очищення модельного розчину води від важких металів на прикладі Pb. 116

4.11 Застосування модифікованого коагулянту для очищення річкової води Кам'янського водосховища в умовах ПрАТ «ДКПК» 118

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ТА ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ 121

5.1 Технологічна схема одержання 121

5.2 Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнти по сировині та допоміжним матеріалам 129

5.3 Оцінка затрат на виробництво 130

ВИСНОВКИ 132

СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ 134

ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації 149

ДОДАТОК Б. Акт про впровадження технології модифікованого алюмокремнієвого коагулянту у виробництво 151

Додаток В. Акт випробувань модифікованого коагулянту для очищення технологічної води металургійного виробництва 152

ВСТУП

Актуальність теми.

Коагуляція це найпоширеніший процес очистки води у процесах підготовки як питної так і стічної чи технологічної води. Коагуляційна обробка води при низький температурі (нижче 5 °C), низькій каламутності (менше 10 NTU) та високій кольоровості (вище 40 балів) є досить складною задачею. Це пов'язано з тим що, низька температура пригнічує гідроліз металів у воді, а низька каламутність не дає можливості укрупненню пластівців гідроксидів металів при гідролізі, що призводить до утворення дрібних флокул з низькою гідравлічною крупністю, виносу їх з відстійників та підвищенню концентрації залишкового алюмінію у питній воді. Для вирішення цієї проблеми використовуються органічні флокулянти на основі сополімерів акриламіду та акрилової кислоти. Проте масове їх використання призводить до їх викиду у поверхневі джерела води разом з промивними водами механічних фільтрів. У зв'язку з їх низькою здатністю до біодеградації, це веде до їх накопичення у річках та підвищення концентрації потенційно канцерогенних сполук у питній воді. Також використання органічних флокулянтів часто призводить до так званого «заліплення» насипних фільтрів, що ускладнює їх використання при обробці поверхневої води в період паводку. Це призводить до погіршення якості питної води в Україні у весняний період.

З метою заміщення потенційно канцерогенних флокулянтів були розроблені та використовуються флокулянти на основі хітозану, гідролізованого крохмалю та інших природних полімерів. Їх використання обмежене їх високою вартістю (в 4–5 разів вище за флокулянти на основі поліакріламідів) та складністю виробництва.

Використання в якості неорганічних флокулянтів активної кремнієвої кислоти відомо ще з початку XX сторіччя, коли активний кремній гель використовувався як допоміжний агент при обробці води коагулянтами чи простим освітленням. Використання активної кремнієвої кислоти ускладнено її

схильністю до швидкого гелеутворення, що обмежує її широке промислове використання.

З літературних джерел відомо про високу ефективність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів-флокулянтів в процесах очищення питної та стічної води. Переважно кремнієва кислота у різних формах вводиться у хлорид, гідроксихлорид чи сульфат алюмінію. Проте одержання зразків модифікованих коагулянтів які б мали успішне промислове використання досі є дискусійним. Існуючі дослідження присвячені обробці різних типів вод сумішевими алюмокремнієвими коагулянтами, ефективності коагуляції в залежності від співвідношення Al/Si та використанню різних видів алюмокремнієвої сировини. Дослідження проводились з різними коагулянтами та різними прекурсорами ортокремнієвої кислоти, проте не розкриті питання одержання концентрованих та стабільних розчинів модифікованих коагулянтів.

Таким чином дослідження направлені на вивчення процесів та методів одержання стабілізованих форм ортокремнієвої кислоти, а також вивчення методів модифікації гідроксихлоридів алюмінію з метою одержання алюмокремнієвих коагулянтів та вивчення їх властивостей є актуальними задачами. Вирішення яких дозволить одержати нові зразки алюмокремнієвих коагулянтів, що зменшить екологічне навантаження на водні ресурси України та знизить собівартість процесів підготовки питної води.

Метою дисертаційної роботи є одержання мономерної ортокремнієвої кислоти як модифікатора алюмінійвмісних коагулянтів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Провести теоретичні дослідження процесів утворення та стабілізації мономерної форми кремнієвої кислоти неорганічними кислотами у водних розчинах.

2. Експериментально дослідити процеси одержання мономеру ортокремнієвої кислоти та методів її стабілізації.

3. Вивчити вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти.

4. Провести квантово-механічні розрахунки для визначення термодинамічної вірогідності взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти та гідроксихлоридів алюмінію у водному розчині.

5. Дослідити вплив способу модифікації гідроксихлоридів алюмінію та типу кислотного стабілізатора ортокремнієвої кислоти на стабільність одержаного модифікованого коагулянту.

6. Перевірити коагуляційну ефективність модифікованих коагулянтів по видаленню забруднючих речовин та концентрації залишкового алюмінію на модельних та реальних зразках води.

7. Визначити основні технологічні параметри синтезу модифікованого алюмокремнієвого коагулянту шляхом змішування водного розчину ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) з розчином гідроксихлориду алюмінію.

8. Розробити принципову технологічну схему, оцінити економічні витрати на реагентну обробку води запропонованим методом.

Об'єкт досліджень: водні розчини ортокремнієвої кислоти та модифіковані алюмокремнієві коагулянти.

Предмет досліджень: умови одержання стабільних промислово придатних алюмокремнієвих коагулянтів.

Методи дослідження: квантово-хімічні розрахунки (визначення термодинамічної ймовірності одержання та стабілізації ортокремнієвої кислоти, механізму взаємодії ортокремнієвої кислоти та гідроксихлориду алюмінію); спектрофотометричний аналіз (визначення вмісту мономеру ортокремнієвої кислоти, загального вмісту ортокремнієвої кислоти, залишкового алюмінію у воді); рентгенодифракційний метод (визначення фазового складу сухого алюмокремнієвого коагулянту); ІЧ спектрофотометрія (визначення взаємодії гідроксихлориду алюмінію та ортокремнієвої кислоти); багатофакторний експеримент (планування експерименту і дослідження математичної моделі).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено, що стабільність мономерної форми H_4SiO_4 одержаної при кислотному гідролізі силікату натрію підвищується в ряду аніонів HSO_4^-< $CH_3SO_3^-$< $H_2PO_4^-$< SO_4^{2-}< PO_4^{3-}< HPO_4^{2-}. Вперше визначено енергію активації перехідного стану $H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$ (115 кДж/моль).

2. Вперше досліджена стабільність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів одержаних змішуванням з використанням ортокремнієвої кислоти одержанної гідролізом силікату натрію з кислотами H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3SO_3H та методами сумісного гідролізу. Встановлено, що застосування метансульфонової кислоти для синтезу ортокремнієвої кислоти дозволяє одержувати алюмокремнієві коагулянти зі співвідношенням Al/Si від 250 до 20 з терміном зберігання не менше ніж 180 днів при 20 ± 5°C.

3. Квантово-механічними розрахунками вперше підтверджений переважний механізм взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти. Запропоновані механізми утворення комплексів: $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ ($\Delta G_r =$ –48,38 кДж/моль), $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ ($\Delta G_{r=}$ −32,94 кДж/моль) та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ ($\Delta G_r = -41{,}86$ кДж/моль).

4. Експериментально встановлено, що модифікація гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з вмістом мономеру вище 50% мас. забезпечує одержання широкого переліку стабільних розчинів коагулянтів зі співвідношенням Al/Si від 100 до 20 та відносною основністю від 38 до 81 %, Al_2O_3 від 8 до 24 % мас.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати роботи вирішують задачу одержання концентрованих водних розчинів ортокремнієвої кислоти та її використання для модифікації гідроксихлоридів алюмінію. Розроблені умови процесу одержання модифікованого алюмокремнієвого коагулянту. Синтез коагулянту проводиться

шляхом змішування гідроксихлорида алюмінію високої основності з водним розчином ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) одержаної з використанням метансульфонової кислоти. Також показана доцільність одержання середньоосновних коагулянтів методом сумісного гідролізу. Досліджені умови одержання та стабілізації водного розчину ортокремнієвої кислоти дозволили досягти високої стабільності, не менше 180 днів, модифікованих коагулянтів, що дозволяє впровадити одержані коагулянти в промислове використання, підвищити ефективність очистки питної води, зменшити екологічне навантаження на природні гідроресурси та встановлено, що їх використання дозволяє відмовитись від застосування флокулянтів на основі поліакриламідів та зменшити витрати на реагентну обробку води на не менш ніж 10 %.

Запропонований процес одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів методом змішування складається з двох етапів:

1. Синтез ортокремнієвої кислоти в водному розчині шляхом гідролізу силікату натрію з силікатним модулем від 1,7 до 2,1 за допомогою метансульфонової кислоти з одержанням розчину ортокремнієвої кислоти з концентрацією 5–20 г/дм^3, pH 2,8–3,5 та вмістом мономеру не менше 50 % загалом.

2. Змішування водного розчину ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію в співвідношенні 1 : 1 по масі при температурі 10-25 °С протягом 30 хв.

Ефективність модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів підтверджена випробуваннями по очистці технологічної води металургійного виробництва від зважених часточок та нафтопродуктів, що підтверджується актом випробувань від ТОВ «Екопюр» (м. Київ) (ДОДАТОК А).

Технологія одержання модифікованих коагулянтів впроваджена у виробництво ТОВ «Хімефект» (м. Кам’янське) та відповідні зміни внесені в технологічний регламент (ДОДАТОК Б).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та систематизації літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Плануванні та виконанню

експериментальних та теоретичних досліджень, виконанні розрахунків, аналізу та обрахунку отриманих результатів, формування висновків, підготовці статей, тез та презентацій. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та висновків проведені спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Верещаком В. Г.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в вибору методики експериментів та аналізів, проведенні теоретичних розрахунків в спеціалізованих програмних комплексах та обговоренні результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювалися на V International Scientific and Practical Conference (Kharkiv, 2020); VII International Scientific and Practical Conference (Kharkiv, 2020); VI International Scientific and Practical Conference (Madrid, 2021); "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження" (Львів, 2021); I Міжнародній науковій конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів” присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету (м. Дніпро, 2022); II Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю. «Пріоритетні напрями досліджень у науковій та освітній діяльності: проблеми та перспективи» (м. Рівне, 2022), Шостій міжнародній конференції молодих учених «Харківський природничий форум» (м. Харків, 2023); Двадцять першій Міжнародній науково-практичній конференції Ресурси природних вод карпатського регіону «Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, 2023). XIV Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2023), IV Всеукраїнській конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023» (Київ, 2023).

Публікації

Наукові результати дисертації викладено у 14 друкованих роботах, серед яких: 4 наукові статті (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою

даних Scopus; 10 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій. Індекс цитування (h-індекс) здобувача згідно бази даних Scopus – 2.

Структура і обсяг дисератції

Робота представлена на 155 сторінках, містить 55 рисунки та 18 таблиць, складається зі вступу та чотирьох розділів: літературного огляду, методики досліджень, шість розділів, висновків, двох додатків, переліку посилань, що містить 119 найменувань.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1 Моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти

У роботі [1] досліджували дисоціацію ортокремнієвої кислоти у кластерах води (рис.1.1) з використанням квантово-хімічного метода Хартрі-Фока, теорією функціоналу густини з функціоналами B3LYP і M06-2X, а також за допомогою теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку з базисним набором 6-311++G(d,p). Розраховано термодинамічні та кінетичні характеристики переносу протона від молекули ортокремнієвої кислоти до води, а також константу рівноваги (pK_a) цього процесу. Показано, що значення константи дисоціації для ортокремнієвої кислоти у воді є найближчими до експериментальних даних у випадку розрахунків DFT із застосуванням ефекту розчинника (PCM).

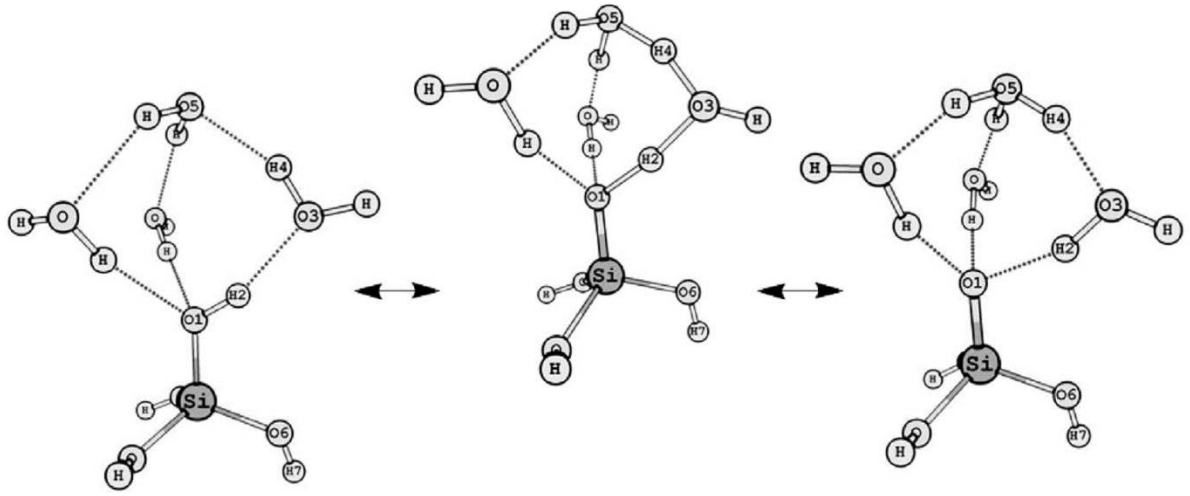


Рисунок 1.1 – Рівноважні структури нейтральної (а), перехідної (б) та депротонованої (в) форм молекули ортокремнієвої кислоти за участю молекул води

У роботі [2] проводили теоретичні передбачення для частот комбінаційного коливання Рамана та ^{29}Si ЯМР за допомогою статичних квантово-хімічних методів з використанням програми Gaussian 03. Усі ланцюгові структури від мономерів до октамерів і деяких циклосилікатів (три- та чотирикільцеві) були оптимізовані у вакуумі на теоретичному рівні B3LYP/6-31G(d). Було показано, що функціонал електронної густини B3LYP найкраще підходить для оптимізації

геометрії кластерів на основі Сіліцію. Тому був використаний і в інших дослідженнях. Наприклад у роботі кластери ортокремнієвої кислоти з молекулами води де ефект розчинника враховувався за допомогою моделі COSMO [3] та в роботі [4], де з використанням функціоналу B3LYP досліджували олігомери ортокремнієвої кислоти.

За допомогою квантово-хімічного методу МО ЛКАО SCF у валентному наближенні MNDO показано [5], що можлива ефективна взаємодія двох молекул $Si(OH)_4$ за участю молекули води, яка відіграє зв'язуючу роль в утворенні шестицентрового комплексу.

В роботі [6] було проведене квантово-хімічне моделювання різних легованих модифікованих матеріалів на основі Силіцію та Алюмінію з використанням теорії функціоналу густини (DFT) на рівні M06–2X/6–311++G**. Був проведений аналіз заселеності з використанням теорії натуральних орбіталей (NBO) і квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM).

Використовуючи теорію функціоналу густини, в роботі [7] було передбачувано ймовірне існування цвіттеріонного ізомеру ортокремнієвої кислоти для пояснення деяких властивостей кремнезему у воді з нейтральним pH. Явна гідратація та явне додавання солі використовуються для моделювання цвітеріону та реакції димеризації.

В роботі [8] було проведено ab initio дослідження адсорбції фосфатних груп на поверхні кремнезему. Було встановлено наявність водневих зв'язків дигідроген- та диметилфосфат-аніонів з ортокремнієвою кислотою.

1.2 Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти

Кремній є другим за поширенням елементом на Землі, він складає більшість мінералів в земній корі, у воді його концентрація коливається від 0,03 мг/л в океанах до 4 мг/л у прісних джерелах [9]. В той же час максимальна розчинність кремнію у прісній воді складає 120 мг/л за SiO_2 [10]. В природних джерелах кремній знаходиться переважно у формі ортокремнієвої кислоти H_4SiO_4 [11]. При

більш високих концентраціях ортокремнієва кислота схильна до олігомеризації та полімеризації з укрупненням часточок, виділенням їх у тверду фазу та утворенням гелів чи осадів [12]. В промисловості широко поширене одержання ортокремнієвої кислоти як проміжного продукту у виробництві сорбентів, аерогелей та інших матеріалів [13]. А також в якості композитів для клінічної та біомедичної промисловості [14].

Ортокремнієва кислота є основною формою знаходження кремнію у розчиненому вигляді в природних водах. В більшості випадків вона знаходиться у воді в мономерній своїй формі з огляду на низьку концентрацію. Використання кремнієвої кислоти в процесах водопідготовки почалося з 30х років XX сторіччя і в деяких випадках використовується і на цей час в якості неорганічного флокулянта. Для такого застосування використовується полімерна кремнієва кислота, яка одержується на місці використання з рідкого скла та зазвичай сірчаної кислоти, з огляду на високу швидкість гелеутворення, втрати флокуляційних властивостей та неможливості використання. Також з 90х років XX сторіччя набуло поширене використання ортокремнієвої кислоти в якості компонента модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів-флокулянтів. В цій якості використовувалась або ортокремнієва кислота невстановленої структури або ж вона заздалегідь піддавалась полімеризації. При цьому одержані продукти мали або низький термін зберігання без гелеутворення або низьку концентрацію діючих речовин, що унеможливлювало їх широке промислове використання. Таким чином для одержання концентрованих модифікованих коагулянтів з терміном зберігання не менше ніж у звичайних алюмінієвих коагулянтів необхідно дослідити вплив стабілізованої мономерної форми ортокремнієвої кислоти на термін зберігання та коагуляційні властивості.

Також відоме використання активованої кремнієвої кислоти в якості неорганічного флокулянту в процесах водоочистки [15]. Основним методом одержання кремнієвої кислоти для використання в якості флокулянта в процесах водопідготовки є кислотний гідроліз розчинів рідкого скла, як найбільш доступної та дешевої форми розчиненого кремнію [16].

Для стабілізації розчинів ортокремнієвої кислоти використовуються методи стабілізації розчинами кислот, розведенням до наднизьких концентрацій, регулюванням іонної сили розчину та використанням органічних лігандів.

Проте в науково-технічної літературі не вивчено методи одержання розчинів мономеру ортокремнієвої кислоти з використанням деяких кислот, вплив на вихід мономеру кислоти використаної для гідролізу силікату натрію та силікатного модулю рідкого скла.

В роботі [17] досліджували методи одержання мономерної форми ортокремнієвої кислоти шляхом взаємодії пульпи метасилікату натрію з іонообмінною смолою в Н-формі в присутності низьких концентрацій сірчаної кислоти. Ступінь полімеризації аналізувався шляхом визначення молекулярної ваги ортокремнієвої кислоти кріоскопічним методом визначення зсуву точки замерзання розчину. В процесі синтезу одержували 0,1 М розчини мономерної ортокремнієвої кислоти (0,6 % за SiO_2) в присутності як стабілізатора 0,05 М сірчаної кислоти, pH одержаних розчинів коливався від 2 до 3, температура синтезу 0 °С. Отримані результати показали, що в кристалічному метасилікати іони силікату знаходяться переважно у мономерній формі, проте при кислотному гідролізі відбувається часткова полімерізація розчину. Рівень полімеризації ортокремнієвої кислоти склав 1,1 при використанні кристалічного метасилікату та 1,5 при використанні розчину метасилікату натрію.

В роботі [18] вивчалось розчинення природних та синтетичних твердих сполук кремнію у воді підкисленої сірчаною кислотою до pH 3,0. В якості джерел кремнію використовувались мінерали (альбіт, ортоклаз, діопсид, мусковіт, сепіоліт, магадіт, канеміт, опал, тощо) та синтетичні матеріали (метасилікат натрію, аморфний кремній, силікагель). Концентрація твердого матеріалу складала 1 г/л для мінералів та нерозчиннх сполук кремнію і 0,1 г/л для метасилікату натрію, канеміту, для запобігання перевищення розчинності аморфоного кремнію (приблизно 120 мг/л за SiO_2) у воді. Ступінь полімеризації (співвідношення атомів кремнію на одну молекулу) визначалось за константою швидкості реакції та її зв’язок з діаметром молекули полікремнієвої кислоти.

Отримані результати показали, що при розчиненні природних силікатів в розчині утворюються поліортокремнієва кислота з високим ступенем полімерізації (від 20 до 145), при розчиненні штучних або легкорозчинних силікатів утворюються розчини ортокремнієвої кислоти з ступенем полімеризації не більше 2, більшість поліортокремнієвої кислоти представлена її олігомерами. В обох випадках вміст мономеру ортокремнієвої кислоти складав приблизно 50 %, що підтверджує незалежність форми знаходження мономеру ортокремнієвої кислоти від структури вихідного силікату. В усіх зразках загальна концентрація ортокремнієвої кислоти в перерахунку на SiO_2 складала менше 100 мг/л.

В роботі [19] одержували розчин ортокремнієвої кислоти шляхом кислотного гідролізу холодного розчину силікату натрію (27 % SiO_2 та 14 % NaOH) змішаного з рівним об’ємом гліцерину (чда, 100 %). Суміш силікату натрію та гліцерину перемішують до одержання гомогенної маси. Після чого в одержану суміш при температурі 0–10°C доливалась охолоджена концентрована соляна кислота при інтенсивному перемішуванні. Після чого в суміш додавався карбонат кальцію для досягнення pH 1–3. В подальшому суміш змішували з мікрокристалічною целюлозою та різними типами цукрів, для одержання сухих препаратів, що містять водорозчинну кремнієву кислоту у вигляді олігомерів. Форму знаходження ортокремнієвої кислоти в препаратах досліджували за допомогою ЯМР за ^{29}Si.

В роботі [20] досліджували форму знаходження ортокремнієвої кислоти в водних розчинах при кислотному гідролізі та поліконденсації тетраметилсілоксану. Зразки для дослідження одержувались шляхом розчинення ТМС в метанолі та додаванні концентрованої сірчаної кислоти при інтенсивному перемішуванні. Мольне співвідношення складало ТМС : CH_3OH : H_2SO_4 – 1 : 3,07 : 0,35. Також додавалась вода до досягнення мольного співвідношення H_2O : ТМС – 0,5 чи 1,0. Одержані зразки зберігались в герметично закритих пляшках для старіння та полімеризації.

В роботі [21] був проведений МАС-спектроскопічний аналіз різних форм ортокремнієвої кислоти. Показано, що тример і тетрамер не з'являються в мас-

спектрі. Появу цих піків можна пояснити дегідроксилюванням цих видів у мас-спектрометрі (рис. 1.2). Представлені результати показують, що ESI-MS є потужним інструментом для аналізу частинок у розчині, наприклад, для силікатних олігомерів спостерігається низька фрагментація під час процесу десорбції, особливо при високих співвідношеннях маси до заряду.

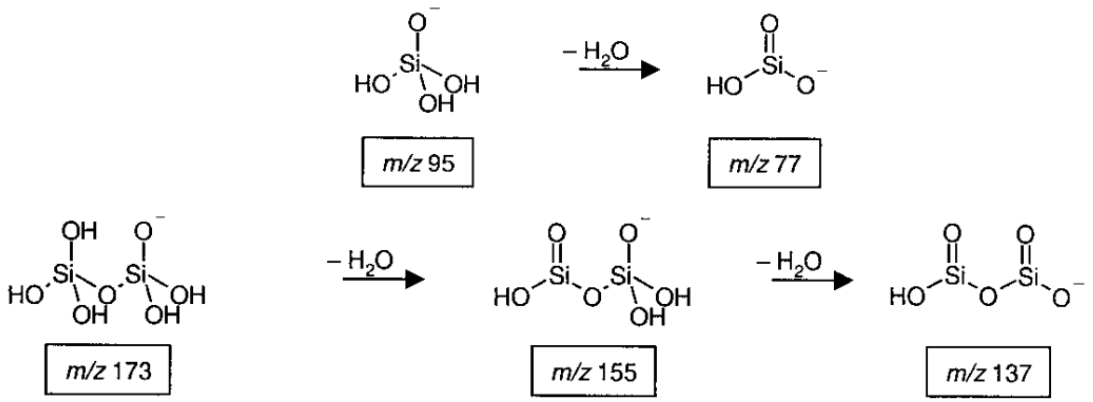


Рисунок 1.2 – Значення m/z для частково дегідроксильованих силікатних олігомерів

В роботі [22] досліджувався вплив ряду амінів у глобально недонасичених кремнієвих середовищах. Наведено результати впливу аміновмісних молекул на утворення кремнезему з недонасичених розчинів ортокремнієвої кислоти та глобально недонасичених кремнієвих середовищ. В роботі продемонстровано, що жодна з досліджених біологічно активних добавок (таких як полі(аліламін гідрохлорид), пентаетиленгексамін і пропіламіни) не впливає на ортокремнієву кислоту в недостатньо насичених концентраціях. Встановлено, що ортокремнієва кислота, присутня в перенасичених концентраціях (рис. 1.3, угорі), піддається полімеризації з утворенням олігомерів і частинок в присутності або за відсутності добавок, а в недостатньо насичених системах (рис. 1.3, внизу) кремнієва кислота не конденсується навіть у присутності біоінспірованих добавок.

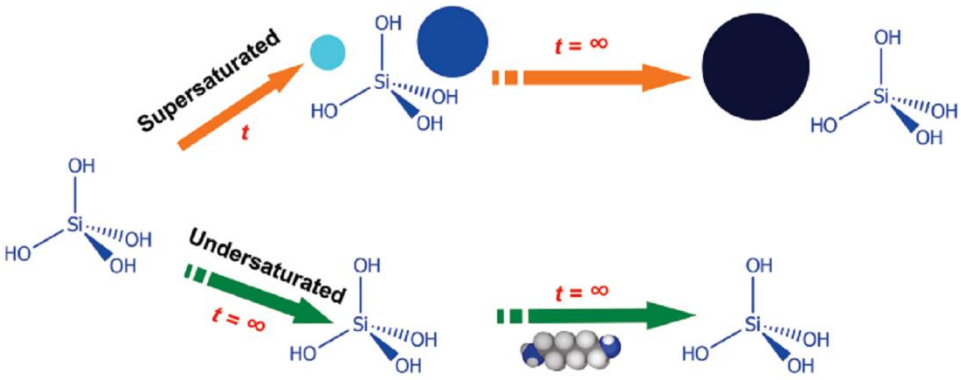


Рисунок 1.3 – Стабілізація та дестабілізація мономерної форми ортокремнієвої кислоти

В роботі [23] ортокремнієву кислоту стабілізовували шляхом розчинення наночасток SiO_2 шляхом каталізованого гідролізу при кімнатній температурі або під мікрохвильовим опроміненням з використанням калій гідроксиду (KOH : SiO_2 = 1,2), замінюючи стабілізуючі фуоридні іони на OH^- і використовуючи стабільність мономеру ортокремнієвої кислоти в сильнолужному середовищі (pH > 12).

Також є відомості [12], про те, що ортокремнієва кислота стабільна у водному розчині при кімнатній температурі до тих пір, поки її концентрація залишається нижчою межі розчинності аморфної фази (зазвичай 100 p.p.m, 1 мм). Однак вище цієї концентрації вона піддаватиметься автополіконденсації, щоб знизити концентрацію ортокремнієвої кислоти в розчині, при цьому кожна реакція конденсації між двома молекулами ортокремнієвої кислоти додатково генерує одну молекулу води. Крім того, навіть при pK_a 9,8 невелика кількість молекул ортокремнієвої кислоти буде іонізована при нейтральному pH (0,18 %), і вони дуже легко реагуватимуть з нейтральними молекулами ортокремнієвої кислоти з утворенням олігомерів (рис. 1.4). Процес конденсації відбувається спонтанно, спочатку утворюється ряд малих олігомерів. Вони служать ядрами для утворення стабільних частинок, які згодом агрегують/сливаються, утворюючи гель або мережу агрегатів.

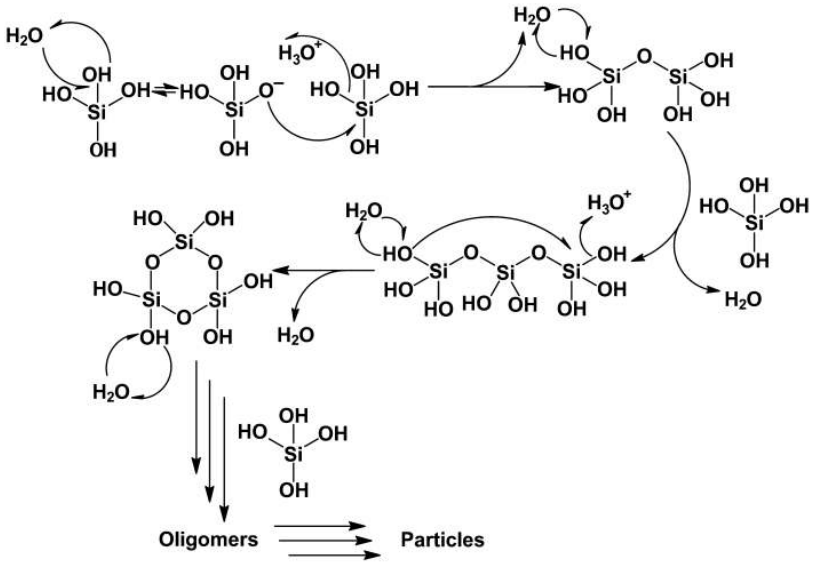


Рисунок 1.4 – Поліконденсація ортокремнієвої кислоти в нейтральному середовищі

Також є відомості про те, що ортокремнієва кислота у водному розчині може стабілізовуватись в присутності холіну [24].

1.3 Одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів шляхом сумісного гідролізу гідроксихлорида алюмінію та силікату натрію та шляхом кислотного вилуговування алюмокремнієвої сировини

Використання сполук кремнію в процесах водопідготовки в промислових масштабах почалось з початку 20го сторіччя, фактично з початком реагентної обробки води. Переважно використовувалась активована кремнієва кислота, а також можливо перші модифіковані коагулянти у вигляді неочищеного сульфату алюмінію, який виготовлявся шляхом сірчанокислотного вилуговування каоліну, при цьому частина кремнію знаходилась у формі полімерної кремнієвої кислоти.

На сьогоднішній день використання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів обмежено специфічними галузями такими як видалення нафтопродуктів з технологічної води підприємств, очищення стічних вод з високою концентрацією електролітів, паперова промисловість, тощо. Більш широке їх використання обмежує короткий термін зберігання, відсутність

відпрацьованої технології одержання алюмокремнієвих коагулянтів та непостійність їх складу.

Проте переваги їх використання порівняно з звичайними алюмінієвими коагулянтами призводять до постійного пошуку методів вдосконалення та теоретичного обґрунтування складу алюмокремнієвих коагулянтів.

На сьогодні існують два основних методи одержання алюмокремнієвих коагулянтів: змішування готових прекурсорів (гідроксихлориду чи сульфату алюмінію та водного розчину кремнієвої кислоти) та сумісний гідроліз (частковий гідроліз хлориду чи сульфату алюмінію за допомогою силікату натрію чи сумісний частковий гідроліз хлориду алюмінію та ортокремнієвої кислоти за допомогою лужних компонентів). Метод кислотного вилуговування алюмокремнієвої сировини з одержанням модифікованих коагулянтів має дуже обмежене використання і більше застосовується для утилізації відходів виробництв.

Метод одержання алюмокремнієвих коагулянтів шляхом сумісного гідролізу солей алюмінію (кислої чи лужної) та силікату натрію відомий з кінця 80х років. Вперше був показаний в патенті [25] де було розкрито метод одержання поліалюміній кремній сульфату (ПАКС) з основністю до 50 %, вмістом по Al_2O_3 до 10 % і співвідношенням Al_2O_3/SiO_2 від 38 : 1 до 60 : 1. В роботі автори використовували сульфат алюмінію, силікат натрію, алюмінат натрію та хлорид алюмінію як компоненти модифікованого коагулянту. Одержаний продукт показував високу ефективність при очистці води різного характеру, високу концентрацію по діючій речовині та достатньо високу основність. Проте розчини мають досить високу каламутність, вище 30 NTU, що свідчить про те що ортокремнієва кислота знаходиться в полімерній формі та продукт буде схильний до гелеутворення протягом короткого періоду часу. Дослідили процес сумісного гідролізу сульфату алюмінію, алюмінату натрію та силікату натрію з одержанням поліалюміній кремній сульфату з наступними параметрами: основність до 60%, концентрацією Al_2O_3 до 10%, співвідношенням Al/Si до 0,05. За допомогою мембранної фільтрації було визначено молекулярну вагу сполук ПАКС і показано

що істотна частина алюмінію зв'язана у сполуки з молекулярною вагою вище 100 000. Така висока молекулярна вага призводить до утворення пластівців великого розміру, аналогічно як при використанні синтетичних органічних флокулянтів. Одержаний коагулянт краще за сульфат алюмінію освітлює воду, видаляє залишкове залізо та має більшу гідравлічну крупність пластівців. Проте сильніше знижує pH води та має більший залишковий алюміній порівняно з гідроксихлоридами алюмінію, особливо в холодній воді.

В роботі [26] досліджували процеси очистки води від нафтопродуктів за допомогою алюмокремнієвого коагулянту в твердій формі. Синтез коагулянту відбувається шляхом змішування сухого сульфату алюмінію, сульфату натрію та висушеного силікату натрію. Готовий продукт є кристалічною сумішшю вихідних компонентів з концентрацією по Al_2O_3 до 10 %, SiO_2 до 10 % і певною основністю. Завдяки одержанню і зберіганню в сухому вигляді коагулянт може зберігатись до 12 місяців без зміни коагуляційних властивостей. Характер роботи сухого коагулянту при обробці води схожий на модифіковані цеоліти і скоріш за все носить адсорбційних характер.

Було досліджено [27] ефективність видалення синтетичних барвників з води за допомогою алюмокремнієвого коагулянту одержаного сумісним кислотним гідролізом алюмінату натрію та силікату натрію в розчині сульфату алюмінію. Вивчався вплив силікатного модуля на характеристики та стабільність модифікованого коагулянту. Було показано що використання силікату натрію з модулем 1,11 значно підвищує стабільність коагулянту типу ПАКС та покращує його здатність по видаленню барвників з води. Також показано, що введення кремнію покращує коагуляційну здатність при pH 11. Проте одержані зразки мають підвищену каламутність (вище 10 NTU) що свідчить про наявність полімерної кремнієвої кислоти та схильність до гелеутворення.

В роботі [28] було показано сумісний гідроліз силікату натрію та сульфату алюмінію з одержанням коагулянту типу ПАКС та його модифікація за допомогою крохмалю. Одержаний органо-мінеральний модифікований коагулянт має вміст по Al_2O_3 до 6 %, вміст SiO_2 до 0,2 %, вміст крохмалю до 0,1 %, pH 1,5,

основність до 30 %. Продукт показує високу ефективність по видаленню каламутності та забарвленості води, 99 % та 98 % відповідно.

Також досліджували [29] метод одержання модифікованого коагулянту шляхом комбінації методів вилуговування (кислотного та лужного) та сумісного гідролізу. Золу від спалювання сланців піддавали солянокислому вилуговуванню для вилучення іонів алюмінію та заліза, після чого залишок вилуговували за допомогою гідроксиду натрію з одержанням розчину силікату натрію. Розчин силікату натрію додавали до розчину сірчаної кислоти при перемішуванні, температура синтезу 20 °C, фінальний pH 4,0. Після чого в одержаний водний розчин полікремнієвої кислоти додавали розчин солей алюмінію та заліза та підвищували основність за допомогою гідроксиду натрію. Автори показали, що оптимальне співвідношення (Al+Fe)/Si є від 6 до 8 : 1 та встановили що доза 60–80 мг/л по товарній речовини є найбільш ефективною по видаленню каламутності з води. одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів шляхом сумісного гідролізу представляється перспективним процесом з точки зору можливості реалізації процесу в одну стадію та синтезу при низьких температурах та атмосферному тиску, можливості підвищувати основність алюмінієвих коагулянтів за рахунок гідролізу силікату натрію, а також потенційне використання алюмінієвих відходів різних виробництв у вигляді розчинів кислих чи лужних солей з подальшою їх нейтралізацією силікатом натрію чи водним розчином ортокремнієвої кислоти. До недоліків даного методу можна віднести складність контролю процесу гідролізу. Так як він залежить від вихідних параметрів коагулянту (концентрація по Al_2O_3, основність, наявність вільної кислоти, наявність буферних катіонів, алюмінатного модулю, ступені полімеризації у випадку гідроксихлориду алюмінію) та кремнієвого прекурсору (концентрації по SiO_2, силікатному модулю, pH розчину ортокремнієвої кислоти, співвідношення орто та метасилікатів в розчині, ступеню полімерізації ортокремнієвої кислоти, типу кислотного прекурсору взятого для гідролізу силікату натрію, тощо). Також недоліком є складність апаратурного оформлення – гідроліз одного з компонентів коагулянту (алюмінату натрію чи

сульфату/хлориду алюмінію) буде призводити до утворення гідроксиду алюмінію, який укрупнюючись дуже швидко «старіє» та втрачає хімічну активність, а також забиває насосне обладнання та реактори. Для запобігання цього необхідно використовувати змішувачі з високим зусиллям здвигу які миттєво подрібнюють часточки гідроксидів до мікронних розмірів та утворюють текучу пульпу, в якій проходить реакція з утворення розчинів полігідроксісилікатів алюмінію. Проте робота з абразивними матеріалами призводить до швидкого виходу з ладу дорого вартісного обладнання. Істотним недоліком є одержання коагулянтів з невеликим терміном зберігання. Більшість авторів не досліджують стабільність одержаних коагулянтів, проте в властивостях продукту вказують легку каламутність розчинів, що свідчить про наявність полімерної кремнієвої кислоти схильної до гелеутворення навіть при низьких концентраціях. Використання коагулянтів з терміном придатності менше 6 місяців представляється малоймовірним і вимагає його виробництва на або поблизу споживача, що враховуючі складність апаратурного оформлення економічно недоцільно.

В роботі [30] розробили метод одержання модифікованого алюмокремнієвого-коагулянту шляхом сірчанокислотного вилуговування нефелину з одержанням розчину поліалюміній сульфату, полікремнієвої кислоти та сульфатів лужних металів. Для запобігання гелеутворенню в розчин добавлялись стабілізатори в концентрації 0,005–0,01%. В якості стабілізаторів виступають поліакриламіди та нейтралізований поліакронітрил. Доза для досягнення необхідних параметрів по очищенню питної води для одержаного коагулянту виявилась в 1,5–2 рази менше за комерційний гідроксихлорид алюмінію. Також продукт показав незмінну ефективність в діапазоні температур 6–30 ^{0}C та pH від 3,5 до 8,5. Проте здатність до гелеутворення вимагають розміщення виробництва такого коагулянту безпосередньо на водоочисних станціях.

В роботі [31] розробили метод одержання алюмозалізокремнієвого коагулянту шляхом кислотного вилуговування золи вугільних ТЕЦ. Автори

порівнювали вилуговування золи за допомогою соляної та сірчаної кислоти, а також вплив кальцинації на вихід по Fe та Al, а також вплив концентрації сірчаної кислоти на вилуговування ортокремнієвої кислоти та її вплив на коагуляційну здатність. Одержаний коагулянт мав максимальну концентрацію по Al – 0,21 моль/л, по Fe – 0,04 моль/л при проведенні кальцинації золи з додавання карбонату натрію. Максимальна концентрація ортокремнієвої кислоти склала 1100 мг/л при використанні сильнорозбавлених розчинів сірчаної кислоти. Коагуляційні тести показали ефективність по видаленню зважених речовин та ХСК з стічних вод соєвого виробництва в досить вузькому діапазоні pH, від 6 до 8. Оптимальна доза для вказаних стічних доз склала 20 мл/л.

В роботі [32] досліджували характеристики алюмозалізокремнієвого коагулянту одержаного за допомогою сірчанокислотного вилуговування золи пиловловлювання вугільних електростанцій та його коагуляційну ефективність в залежності від концентрації кислоти взятої на вилуговування. Автори одержали модифікований коагулянт з концентрацією по $Al_2(SO_4)_3$ до 20 г/л по $Fe_2(SO_4)_3$ до 7 г/л. Концентрація ортокремнієвої кислоти встановлена не була, проте автори відзначають її присутність та її дію на підвищення ефективності коагуляції. Одержаний модифікований коагулянт показав високу ефективність в очистці побутових стічних вод в діапазоні pH від 5 до 9 по видаленню ХСК, зважених речовин та фосфатів. Оптимальна доза склала 3,2 мл/л. Як видно метод кислотного вилуговування не дозволяє одержувати модифіковані коагулянти з постійним складом, терміном зберігання більше декількох тижнів, а також розчинів з концентрацією близькою до наявних промислових зразків. Такі коагулянти можуть бути використані при очистці стічних вод, проте тільки тих що не підлягають скиданню в природнє середовище, з огляду на можливість забруднення стічних вод токсичними елементами. Ці недоліки, а також складність апаратурного оформлення процесу вилуговування (обробка абразивних пульп високо корозійними кислотами, фільтрація осадів золи, утворення відходів у вигляді кислих осадів) не дозволяють розглядати цей метод одержання

модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів як придатним до широкого промислового використання.

1.4 Одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів способом змішування з розчином ортокремнієвої кислоти

Метод одержання алюмокремнієвих коагулянтів шляхом змішування готових прекурсорів набув широкого використання з кінця 90х років XX сторіччя на сьогодні є основним методом представленим в науково-технічній літературі по одержанню таких продуктів. З огляду на більший контроль та повторюваність результатів, а також на одержання коагулянтів з більшою концентрацією по діючим речовинам, більшим терміном зберігання та більшою варіативністю основності, роблять цей метод найбільш доцільним до промислового впровадження.

Так автори роботи [33] досліджували вплив методу одержання модифікованого коагулянту на його ефективність по очистці води. Коагулянт одержували двома шляхами: змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти з попередньо одержаним розчином гідроксихлорида алюмінію або змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти з розчином хлориду алюмінію та наступну часткову нейтралізацію хлориду алюмінію за допомогою Na_2CO_3. Ортокремнієву кислоту в обох випадках одержували шляхом нейтралізації розчину рідкого скла за допомогою соляної кислоти до pH 2–2,5, концентрація складала до 1,555 моль/л по SiO_2. Одержаний коагулянт мав наступні параметри: Al_2O_3 – 6,4–7,3%, SiO_2 0,37–0,82%, основність від 40 до 66 %. Коагуляційні тести проводили на штучно забрудненій воді: зважені речовини (в перерахунку на SiO_2) 200 мг/л, каламутність 75 NTU, pH 7,0. Отримані результати показали, що коагулянти одержані обома шляхами мають вищу ефективність по видаленню домішок з води ніж аналогічний гідроксихлорид алюмінію. Алюмокремнієвий коагулянт одержаний шляхом змішування гідроксихлориду алюмінію та ортокремнієвої кислоти показав кращу стабільність при зберіганні

протягом 60 днів. Також було встановлено, що кращу стабільність мають модифіковані коагулянти з основністю 40–50 % та при концентрації кремнію 0,4–0,56 % за SiO_2.

В роботі [34] досліджено розподілення полімерних сполук алюмінію в алюмокремнієвому коагулянті та у звичайному гідроксихлориді алюмінію. Дослідження проводилось шляхом спектрофотометричному аналізу швидкості взаємодії сполук алюмінію з ферроіном, а також методом ЯМР. Модифікований коагулянт одержували шляхом змішування розчину ортокремнієвої кислоти з хлоридом алюмінію та його часткової нейтралізації за допомогою NaOH. Одержаний коагулянт мав наступні параметри: основність від 30 до 83 %, концентрація Al^{3+} 0,1 моль/л, концентрація Si від 0,0067 до 0,05 моль/л. Розчин ортокремнієвої кислоти готувався шляхом нейтралізації 0,5 М розчину рідкого скла за допомогою соляної кислоти до pH 2,0, готовий розчин мав концентрацію 0,3187 моль/л за SiO_2. В одержаному коагулянті автори підтвердили взаємодію між ортокремнієвою кислотою та гідроксихлоридом алюмінію, відмітивши збільшення молекулярної ваги сполук в розчині, а також зменшення швидкості взаємодії алюмінію з фероіном. Також автори відмітили вплив основності на «полімерність» гідроксихлориду алюмінію. Так при основності 33 % вміст «моно» сполук алюмінію складав 59,1 %, а при основності 83 % зменшився до 8,3 %. В той же час додавання ортокремнієвої кислоти зменшувало вміст «моно» форми алюмінію ще більше, що підтверджує їх взаємодію.

Автори роботи [35] досліджували склад та коагуляційну ефективність модифікованого алюмокремнієвого коагулянту одержаного шляхом змішування попередньо приготованого гідроксихлориду алюмінію з основністю від 15 % до 66 %, концентрацією за Al^{3+} 0,2 моль/л та розчину полімерної ортокремнієвої кислоти. Розчин ортокремнієвої кислоти готували шляхом нейтралізації розчину силікату натрію з концентрацією 0,3 моль/л соляною кислотою до pH 1,8, після чого розчин залишали для полімеризації на водяній бані при 30 ^{0}C протягом 60 хвилин. Після чого шляхом змішування розчинів при 20 ^{0}C одержували модифіковані коагулянти з концентрацію до 0,1 моль/л за Al^{3+} та співвідношенням

Si/Al від 0,025 до 0,075. Одержаний коагулянт досліджували шляхом ЯМР аналізу, а також перевіряли його коагуляційну ефективність на штучно забрудненій та природній воді. Модифікований коагулянт мав менше сполук типу $[AlO_4 Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_2]^{7+}$ та меншу здатність по нейтралізації по нейтралізації заряду колоїдних часточок у воді. Проте «розмір» сполук алюмінію та кремнію у одержаному коагулянті виявився значно більшим за звичайний гідроксихлорид алюмінію, що призвело до одержання кращих результатів коагуляційних тестів, особливо для співвідношень Si/Al 0,05 та вище та в широкому діапазоні pH від 4,0 до 10,0.

У роботі [36] був досліджений вплив методу одержання, основності та співвідношення Al/Si на середню молекулярну вагу та коагуляційну ефективність алюмокремнієвого коагулянту. Процес одержання проводився двома шляхами: змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти концентрацією 0,3187 моль/л за SiO_2 з попередньо одержанним розчином гідроксихлорида алюмінію з концентрацією 0,1 моль/л по Al^{3+} або змішування готового розчину ортокремнієвої кислоти аналогічної концентрації з розчином хлориду алюмінію концентрацією 0,25 моль/л по Al^{3+} та наступну часткову нейтралізацію хлориду алюмінію за допомогою розчину NaOH. Ортокремнієву кислоту в обох випадках одержували шляхом нейтралізації розчину рідкого скла за допомогою соляної кислоти до pH 2,0, концентрація складала 0,3187 моль/л по SiO_2. Співвідношення Al/Si в одержаних коагулянтах складало від 5 до 15. Для визначення середньої молекулярної ваги сполук в коагулянтів проводилась фільтрація проб через анізотропну мембрану з номінальною молекулярною вагою фільтруємих сполук 3000, 6000, 10000, 60000 та 100 000 а.о. Одержані результати показали що звичайний гідроксихлорид алюмінію з основністю 66 % має тільки 11,5 % сполук з молекулярною вагою вище 100 000 а.о. та 37 % вище 10 000, в той же час модифікований коагулянт одержаний методом №2 (гідролізом хлориду алюмінію в присутності ортокремнієвої кислоти) мав 68,2 % сполук з молекулярною вагою вище 100 000 та 78,5 % вище 10 000. Коагулянт одержаний методом №1 (змішуванням гідроксихлориду алюмінію та розчину ортокремнієвої кислоти) мав

40,3 % сполук з молекулярною вагою вище 100 000 та 64,4 % вище 10 000. Всі коагулянти мали основність 66 %, концентрацію за Al^{3+} 0,1 моль/л та співвідношення Al/Si – 5. Коагуляційні тести показали кращу ефективність по видаленню каламутності з води за допомогою алюмокремнієвих коагулянтів порівняно з звичайним гідроксихлоридом алюмінію в усьому діапазоні дозувань та співвідношень Al/Si.

В роботі [37] була розроблена технологія одержання модифікованого алюмокремнійкальцієвого коагулянту. Коагулянт виготовлявся шляхом додавання розчину сульфату алюмінію та вапнякового молока у розчин полімерної ортокремнієвої кислоти, після чого коагулянт витримувався при перемішуванні для полімеризації та дозрівання протягом 6 годин. Розчин ортокремнієвої кислоти готувався шляхом нейтралізації розчину рідкого скла концентрованою сірчаною кислотою. Досліджувався вплив фінального pH розчину ортокремнієвої кислоти на ефективність видалення домішок з води, часу полімеризації розчину ортокремнієвої кислоти, концентрації SiO_2, співвідношення Al/Si та співвідношення Ca/Si. Коагуляційну ефективність визначали по лабораторним тестам на стічній воді з наступними параметрами: каламутність 46,4 NTU, ХСК 500 мг/л, зважені речовини 161 мг/л, pH 7–8. Отримані результати показали що найкращі ефективність по видаленню забруднюючих речовин має коагулянт приготований з використанням розчину ортокремнієвої кислоти гідролізованої до pH 2,0, з часом полімеризації від 60 до 100 хв при кімнатній температурі, концентрації по SiO_2 6 %, молярному співвідношенні Al/Si вище 0,6, співвідношенні Ca/Si від 0,2 до 0,4. При таких параметрах ефективність видалення ХСК – 84,3 % та каламутності була 96,2 % відповідно, що є відмінним результатом при очищенні стічних вод коагуляцією. Також коагулянт показав високу ефективність по роботі в діапазоні pH від 5,0 до 10,0 та кращу ефективність по видаленню забруднюючих речовин порівняно з розчином сульфату алюмінію чи гідроксихлориду алюмінію при однакових умовах та дозах.

В роботі [38] автори досліджували вплив складу алюмокремнієвого коагулянту на ефективність очистки питної та стічної води. Модифікований коагулянт готувався шляхом змішування розчину ортокремнієвої кислоти з частково гідролізованим хлоридом алюмінію (полігідроксихлоридом алюмінію) з основністю від 33 до 83 %, концентрація алюмінію в розчині до змішування складала 0,5 моль/л за Al^{3+}, співвідношення Al/Si варіювалось від 5 до 20, а також шляхом змішування розчину ортокремнієвої кислоти з розчином хлориду алюмінію та подальшому гідролізу хлориду алюмінію за допомогою розчину гідроксиду натрію до необхідного рівня основності. Розчин ортокремнієвої кислоти готувався шляхом нейтралізації водного розчину силікату натрію концентрацією 0,37–0,38 моль/л за SiO_2 соляною кислотою до pH 4,0, після чого розчин витримувався 90 хвилин для дозрівання. Через 90 хвилин pH доводився до 2,0 і розчин ще витримувався 60 хвилин перед використанням. Коагуляційні тести проводили на воді штучно забрудненій каоліном (10 мг/л) та гуміновими кислотами (5 мг/л). Проведені тести показали відмінність в ефективності видалення домішок між коагулянтами приготованими різними шляхами, також було показано що співвідношення Al/Si нижче 5 негативно впливає на всі параметри очистки води крім залишкового алюмінію. Найкращим коагулянтом по видаленню каламутності, розчинених органічних речовин та по залишковому алюмінію виявився зразок з співвідношенням Al/Si – 10 та основністю 66%. Також в роботі показано що введення кремнію в алюмінієві коагулянти частково зменшує здатність гідроксихлориду алюмінію до нейтралізації заряду колоїдних часточок. Проте цей негативний ефект компенсується збільшенням розміру алюмокремнієвих сполук в розчині та їх молекулярній масі. Автори показали що коагулянт одержаний шляхом нейтралізації хлориду алюмінію в присутності розчину ортокремнієвої кислоти має краще властивості по видаленню забруднюючих речовин та залишковому алюмінію в воді після обробки, а також ефективно працює в ширшому діапазоні pH від 6,5 до 9,0.

В роботі [39] було досліджено синтез модифікованого алюмінійзалізокремнієвого коагулянту та його ефективність по очистці питної та

стічної води. Коагулянт готувався з використанням хлориду алюмінію, хлориду заліза 3 та розчину ортокремнієвої кислоти. Розчин ортокремнієвої кислоти готувався шляхом нейтралізації силікату натрію концентрацією 0,37–0,38 моль/л за SiO_2 соляною кислотою до pH 4,0, після чого витримувався 90 хвилин для дозрівання. Через 90 хвилин pH доводився до 2,0 і розчин ще витримувався 60 хвилин перед використанням. Зразки коагулянтів готувались наступними методами:

1) Розчин хлориду заліза 3 концентрацією 0,5 моль/л за Fe^{3+} додавався у розчин ортокремнієвої кислоти, після чого змішувались з хлоридом алюмінію та піддавались частковій нейтралізації гідроксидом натрію до необхідного рівня основності.

2) Розчин ортокремнієвої кислоти додавався в розчин хлориду алюмінію концентрацією 0,5 моль за Al^{3+} при інтенсивному перемішуванні після чого змішувався з розчином хлориду заліза і піддавався частковій нейтралізації гідроксидом натрію до необхідного рівня основності.

3) Змішувались розчини хлориду заліза та хлориду алюмінію, після чого додавався розчин ортокремнівої кислоти та проводилась часткова нейтралізація.

В усіх зразках одержаних коагулянтів вимірювались pH, каламутність та електропровідність. Коагуляційні тести проводились на штучно забрудненій воді з додаванням каоліну 10 мг/л та гумінових кислот 5 мг/л. Одержанні модифіковані коагулянти мають високу каламутність (від 100 до 250 NTU), що свідчить про наявність великої кількості полімерної кремнієвої кислоти в розчинах та їх схильність до гелеутворення. Електропровідність одержаних модифікованих коагулянтів майже не відрізнялась від «чистого» гідроксихлориду алюмінію, що свідчить про те що солі алюмінію не приймають участь в створенні полімерних структур, що мало б відобразитись у зменшенні електропровідності при збереженні інших параметрів. Зразки коагулянтів мали основність 50 %, співвідношення $Al + Fe/Si$ – від 10 до 15. Алюмозалізокремнієвий коагулянт показав високу ефективність по видаленню забруднень протягом лабораторних тестів навіть при низьких дозуваннях. Ефективність видалення каламутності

складало вище 90 %, а розчинених органічних речовин вище 80%. Концентрація залишкового алюмінію в усіх тестах складала нижче 0,2 мг/л.

Було виявлено [40], що ортокремнієва кислота у природних водах значно сприяє коагуляції води сульфатом алюмінію. Меншою мірою це стосується коагуляції солями феруму. Крім того, було виявлено, що доданий кремнезем дає більші флокуловані частинки, які не так легко розщеплюються при перемішуванні, як коагульовані частинки, коли кремнезем не використовується. Утворення більших частинок призводить до більш швидкого осідання коагуляції у відстійниках, і, будучи більш жорсткою, вона ефективніше видаляється фільтрами. Коли розчини готують з дистильованої води і лужного карбонату, такого як кальцій, магній або натрій, підготовлена вода, як правило, легко коагулює лише у вузькому діапазоні pH. Додавання дуже невеликої кількості підготовленого кремнезему спричиняє коагуляцію синтетичної води сульфатом алюмінію приблизно за тих самих умов pH і лужності, що й природні води.

В роботі [41] розроблено новий продукт поліалюмосилікат хлорид і, як передбачається, буде він є більш ефективним, ніж поліалюмінієвий хлорид, при застосуванні в процесі коагуляції-флокуляції. Були синтезовані різні похідні поліалюмосилікату хлориду на основі різної основності, вмісту кремнезему (молярне співвідношення Al/Si) і методу одержання (співполімеризація або полімеризація композиту). Загалом було виготовлено 32 коагулянти на основі кремнезему з різними співвідношеннями OH/Al (1–2,5) та Al/Si (5–20). Їхню стабільність досліджували протягом кількох місяців.

З аналізу науково-технічної літератури видно, що метод одержання коагулянтів шляхом змішування готових компонентів дозволяє одержувати модифіковані коагулянти з заданим складом, основністю та співвідношенням Me/Si, де Me – Al, Fe чи Al + Fe. Також показано, що модифікація алюмінієвих гідроксихлоридів ортокремнієвою кислотою підвищує вміст сполук з вищою молекулярною вагою ніж у вихідних коагулянтах. Це призводить до утворення більших та важчих флокул в процесі коагуляції, швидшого їх осадження та більш активної адсорбційної здатності. З проведеного аналізу видно, що одержання

модифікованих коагулянтів, шляхом змішування хлориду чи сульфату алюмінію, хлориду феруму(III) з ортокремнієвою кислотою та подальший частковий гідроліз іонів алюмінію чи заліза за допомогою лужних компонентів, дозволяє одержувати коагулянти з дещо кращою ефективністю по видаленню забруднень з стічної води. Проте висока каламутність одержаних зразків свідчить про те, що одержані коагулянти мало стабільні, схильні до гелеутворення чи виділення твердої фази в осад. В усіх роботах підрозділу 1.2 не розкрито вплив методу одержання розчину ортокремнієвої кислоти та його ступеню полімеризації на стабільність та ефективність алюмокремнієвих коагулянтів. Це не дозволяє визначити технологічно доцільні умови одержання модифікованих коагулянтів та впроваджувати їх у промислове виробництво та використання. Тому цей метод потребую вивчення і вдосконалення.

1.5 Постановка задачі досліджень

Аналіз науково-технічної літератури показав, що методи одержання алюмокремнієвих коагулянтів розвиваються в двох основних напрямках: змішування розчину ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію або змішування розчину ортокремнієвої кислоти з хлоридом чи сульфатом алюмінію та подальший частковий лужний гідроліз алюмінієвої солі до необхідної основності. Очевидно, що форма знаходження ортокремнієвої кислоти в розчині, метод її одержання та наявність стабілізуючих іонів мають вирішальний вплив на стабільність і ефективність одержаних коагулянтів. Переважна більшість модифікованих коагулянтів доступних для промислового використання постачаються у формі порошків, які перед використанням потребують розведення безпосередньо на місці та швидкого (протягом 2–3 діб) використання. Це свідчить про їх нестабільність у рідкій формі, високих енергетичних витратах для висушуванню продуктів з вмістом 60–80 % води та необхідності встановлення додаткового обладнання на станціях водопідготовки (установки приготування розчинів коагулянтів з сухих компонентів). Алюмокремнієві коагулянти

висвітлені в науково-технічній літературі показують мінімально прийнятні терміни зберігання (від 4х місяців) тільки при приготуванні дуже розведених розчинів (концентрація у 5–20 разів менша за комерційні зразки гідроксихлоридів, сульфатів алюмінію), що свідчить про неможливість одержання промислово-придатних зразків коагулянтів з використанням наявної інформації. Водночас, коагуляційні тести показують набагато кращу ефективність по видаленню розчинених речовин, важких металів, каламутності, меншому залишковому алюмінію та нафтопродуктів ніж наявні гідроксихлориди чи сульфати алюмінію. Що робить доцільним вивчення впливу форми знаходження та методу одержання ортокремнієвої кислоти на стабільність та ефективність модифікованих коагулянтів.

Аналіз літератури показав, що автори не визначили точні параметри чи умови які впливають на термін зберігання та ефективність видалення забруднюючих речовин в алюмокремнієвих коагулянтах. Серед факторів, як правило, вивчається метод одержання модифікованого коагулянту (змішування чи лужний гідроліз в присутності ортокремнієвої кислоти), співвідношення Al/Si, наявність додаткових іонів стабілізаторів, основність, тощо. На підставі наявних літературних даних неможливо визначити універсальні оптимальні умови для одержання алюмокремнієвих коагулянтів з концентрацією та терміном зберігання не меншим ніж в наявних комерційних зразках.

Саме тому вивчення впливу методу одержання, складу (ступеню олігомерізації) ортокремнієвої кислоти на стабільність та ефективність модифікованих коагулянтів та перевірка їх ефективності по очистці природної води з низькою каламутністю є актуальною задачею. Вирішення яких дозволить підвищити ефективність водоочисних технологій, зменшить екологічне навантаження на природні водні ресурси та зменшити собівартість очищення питної води.

Мета роботи: експериментальне і теоретичне обґрунтування процесу взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридами алюмінію різної основності та встановлення технологічно доцільних параметрів модифікованих

коагулянтів придатних до використання в процесах очищення питної води з поверхневих джерел України.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Провести теоретичні дослідження процесів утворення та стабілізації мономеру ортокремнієвої кислоти деякими кислотами.

2. Експериментально дослідити методи процеси одержання мономеру ортокремнієвої кислоти та методів її стабілізації.

3. Вивчити вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти.

4. Провести квантово-механічні розрахунки для визначення термодинамічної вірогідності взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти та гідроксихлоридів алюмінію.

5. Дослідити вплив способу модифікації гідроксихлоридів алюмінію та типу кислотного стабілізатора ортокремнієвої кислоти на стабільність одержаного модифікованого коагулянту.

6. Перевірити коагуляційну ефективність модифікованих коагулянтів по видаленню забруднючих речовин та концентрації залишкового алюмінію на модельних та реальних зразках води.

7. Розробити технологічно доцільні умови синтезу модифікованого алюмокремнієвого коагулянту шляхом змішування водного розчину ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру (вище 50 %) з розчином гідроксихлориду алюмінію, розробити принципову технологічну схему, оцінити економічні витрати на реагентну обробку води запропонованим методом.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Вихідні речовини

В експериментах використовували такі речовини: розчин рідкого скла виробництва ПрАТ «Запоріжсклофлюс» [42] з силікатним модулем від 2,0 до 3,7, вміст SiO_2 2 – 224 %, гідроксихлорид алюмінію високоосновний марки Алюмофлок-Cl виробництва ТОВ «Хімефект» [43], основність 80 ± 10%, Al_2O_3 18 ± 5%, гідроксихлорид алюмінію низькоосновний марки PAC FD 18 виробництва Feralco AB, основність 40 ± 2%, Al_2O_3 17 ± 0,5 %, метансульфонова кислота (BASF), сірчана кислота (ч.д.а.), соляна кислота (ч.д.а.), ортофосфорна кислота (ч.) та метиленовий синій (водорозчинний), цинк металевий (ч.д.а.), кислота азотна (ч.д.а.), трилон Б (фіксанал), аміак водний (ч.д.а.), молібдат амонію (ч.д.а), гексафторсилікат натрію (ч.д.а.), танінова кислота (ч).

В експериментах по одержанню ортокремнієвої кислоти робочі розчини силікату натрію (рідкого скла) готували шляхом розведення концентрованого розчину рідкого скла в дистильованій воді до необхідної концентрації. При кислотному гідролізі, одержанню та стабілізації ортокремнієвої кислоти використовували товарні розчини кислот – соляної кислоти, сірчаної, метансульфонової та ортофосфорної.

В експериментах по одержанню модифікованих коагулянтів використовували гідроксихлорид алюмінію Алюмофлок-Cl та PAC FD 18, попередньо одержані розчини ортокремнієвої кислоти.

При вивчені коагуляційної та сорбційної ефективності модифікованих коагулянтів використовували гідроксихлориди алюмінію Алюмофлок-Cl, PAC FD 18 та попередньо одержані модифіковані алюмокремнієві коагулянти різного складу та основності.

Сірчана кислота (ч.д.а. 96 %), цинк металевий, Трилон Б, аміак водний, молібдат амонію були використані при аналізі вихідних реагентів, одержаних проміжних продуктів та модифікованих коагулянтів.

2.2 Експериментальні установки і методики проведення експериментів

Одержання ортокремнієвої кислоти проводили в скляному реакторі з сорочкою при постійній температурі, що контролювалась масляним термостатом (Shini STM-60) при постійному перемішування якірною мішалкою, pH розчинів контролювався pH метром (pH-метр іономер MP 523). Об'єм реактору – 250 мл, температура синтезу 20°С, обороти мішалки100 хв$^{-1}$, pH розчинів 2,8-3,5, витримка при перемішуванні після додавання кислотного агенту – 30 хв. Концентрація за ортокремнієвою кислотою складала від 2 до 20 г/л.

Експерименти по одержанню модифікованих коагулянтів проводили в термостатованому скляному реакторі об'ємом 250 мл з сорочкою. Перемішування за допомогою фрезерної мішалки з високим зусиллям зсуву при 500 об/хв. (рис. 2.1).

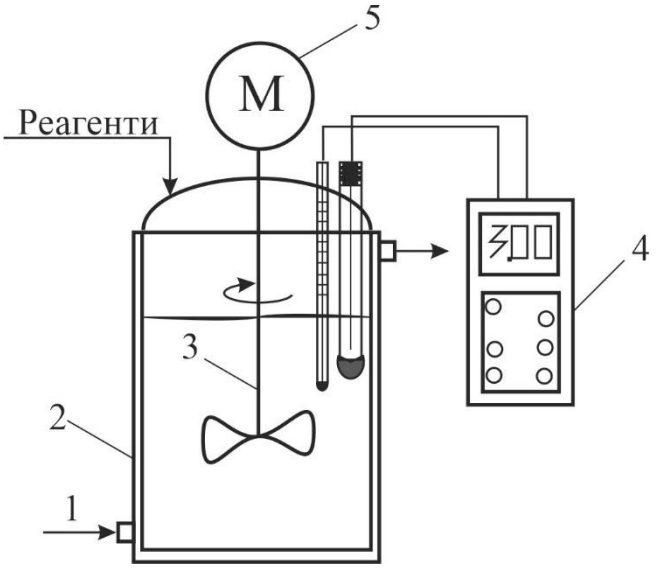


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення установки по одержанню ортокремнієвої кислоти та синтезу алюмокремнієвих коагулянтів

Температура в експериментах складала 20 °С, співвідношення Al/Si від 250 до 20, вихідний гідроксихлорид алюмінію та розчин ортокремнієвої кислоти змішувались в співвідношенні 1 : 1 по масі. При одержанні модифікованих коагулянтів шляхом змішування низькоосновного гідроксихлориду алюмінію з силікатом натрію експеримент проводився шляхом змішування вихідного гідроксихлориду алюмінію з попередньо розбавленим розчином рідкого скла до

необхідної концентрації в перерахунку на H_4SiO_4 при 20 °С та оборотах мішалки 500 хв$^{-1}$. Після внесення розчину силікату натрію у гідроксихлорид алюмінію розчин витримувався при перемішуванні 30 хв, після чого температура піднімалась до 60 °С та коагулянт ще витримувався протягом 40 хв до розчинення активної гідроокису алюмінію та прозорості.

Вивчення стабільності проводили шляхом витримки зразків модифікованих та вихідних коагулянтів, а також ортокремнієвої кислоти при 20 °С в термостаті (ТС-20, Україна). Аналіз стабільності модифікованих коагулянтів проводили шляхом вимірювання каламутності розчинів та в'язкості. Аналіз стабільності розчинів ортокремнієвої кислоти проводили методом вимірювання вмісту моно і дімеру ортокремнієвої кислоти за жовтим силікомолібденовим комплексом при 400 нм. Модифікований коагулянт вважався стабільним за умови збереження в'язкості розчину не більше ніж 2х кратного по відношенню до початкової в'язкості у сСт (збільшення в'язкості свідчить про полімеризацію ортокремнієвої кислоти та втрату коагуляційних та транспортних характеристик) та не утворенню осаду.

Вивчення властивостей ортокремнієвої кислоти, а також алюмокремнієвого коагулянту проводили методом ІЧ-спектроскопії, виконану на установці Perkin Elmer spectrumone FT-IR.

Коагуляційну ефективність перевіряли шляхом обробки води з поверхневого джерела (Кам'янське водосховище) на флокуляторі (Flocculator 2000). Дозування коагулянту виконували за допомогою піпетдозатору у воду при перемішуванні 140–150 об/хв, після чого зразок води витримувався при перемішуванні 2 хв, після чого оберти зменшувались до 40 хв$^{-1}$ для укрупнення флокул і витримувався ще 5 хв. Після чого вода переливалась в мірний циліндр для відстоювання, вимірювання гідравлічної крупності флокул та щільності осаду. Зразок води для аналізу відбирався через 15 хв з верхньої частини циліндру на глибіні 20 мм.

2.3 Методологія квантово-хімічних розрахунків

Квантово-хімічне моделювання виконувалось з використанням програмних пакетів Gaussian [44], AIM2000 [45] та та AIMALL [46]. Оптимізація геометрії кластерів виконувалась за допомогою DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP [47–49]. Всі атоми в системах описувались за допомогою базисного набору 6-311++G(d, p) [50], який був обраний нами, оскільки є досить точним при розрахунках кластерних сполук на основі кремнію або алюмінію. Вплив водного розчинника був врахований за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [51, 52]. За допомогою методу QTAIM [53] було проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$. В цьому методі електронна густина задавала скалярне поле в тривимірному просторі, яке може бути охарактеризоване його сукупністю екстремальних точок (ліній, поверхонь, особливих точок і т. д). Для з'ясування топології електронної густини (тобто функції ρ(r)) був використаний градієнт електронної густини. Точка де розв'язок диференційного рівняння (градієнта електронної густини) дорівнює нулю, є критичною точкою (КТ). Тип КТ обумовлюється знаками власних значень матриці Гессе. Власні значення матриці матриці Гессе визначають тип КТ, і записуються – (ω; λ), де ω – ранг матриці (число ненульових власних значень), а λ – алгебраїчна сума знаків власних значень. В даній роботі розраховувалися КТ типу (3; −1), оскільки ця КТ виступає індикатором хімічного зв'язку, і представляє собою сідлову точку, яка знаходиться між двома максимумами електронної густини (тобто атомами), які утворюють міжмолекулярний водневий зв'язок (ВЗ). Цей метод успішно використовується для міжмолекулярних взаємодій кластерних та комплексних сполук [54, 55]. Енергія ВЗ розраховувалась за допомогою рівняння Еспінози (2.1) [56]:

$$E_b = 0{,}5 \cdot v(\mathrm{r}) \cdot 2625{,}5 \qquad (2.1)$$

де E_b – енергія зв'язування, v(r) – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3; –1), а 2625,5 – коефіцієнт переводу одиниці вимірювання

Хартрі у кДж/моль. Константи утворення кластерів розраховувались за формулою (2.2) [57]:

$$pK = \Delta G / 2{,}303 \cdot R \cdot T \qquad (2.2)$$

Вільна енергія Гіббса реакцій утворення кластерів розраховувалась за результатами коливального спектру. Критерієм того, що після оптимізації система кластеру досягла мінімуму електронної енергії була відсутність негативних коливальних частот. Всі розрахунки виконувались для стандартної температури.

Для можливості порівнювати енергії кластерів між собою підтримувалась однакова кількість атомів в системі у вигляді кластеру загального складу $[H_4SiO_4 \cdot nMS](MS)_{(4-n)}$, де умовна зовнішня сфера це молекули MS, які не утворюють жодних зв'язків з молекулою ОКК, а внутрішня сфера відповідно навпаки. Для оптимізованих систем виконувався розрахунок коливального спектру, за результатами якого визначались термодинамічні енергетичні параметри такі як сума повної електронної енергії системи з відповідними термодинамічними поправками: до нульових коливань (E_{ZPE}); до вільної енергії Гібса (E_G); та ентальпії системи (E_H). Для розрахунків енергетичних ефектів утворення (ΔE) кластерів використовувалась повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до нульових коливань (E_{zpe}) або повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до вільної енергії Гібса (E_G). Для оптимізованих систем (зокрема для $[H_4SiO_4 \cdot nMS]$) був проведений розрахунок ефективного заряду атомів Силіцію за теорією натуральних орбіталей (NBO) [58] та розрахунком граничних орбіталей за тією ж методикою, що і оптимізація геометрії систем, але з використанням іншого базисного набору – 6-311G(d, p) [59, 60].

Потім виконувались розрахунки розподілу електронної густини $\rho(r)$ за методом QTAIM.

Для кластеру $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ вивчався механізм утворення кислотних центрів Бренстеда [61, 62], де було розраховано енергію активації та особливості будови водневих зв'язків.

2.4 Методи аналізу

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра Thermo Scientific ARL EQUINOX 1000 в монохроматичному Cu-K_α випромінюванні, з довжиною хвилі $K_{\alpha 1}$ = 1,54056 Å, забезпеченого системою лінійної корекції з довжиною хвилі $K_{\alpha 2}$ = 1,5433 Å.

Дослідження елементного складу коагулянтів та осадів проводили за допомогою метода атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP) на оптичному спектрофотометрі Bruker.

Визначення вмісту алюмінію та відносної основності у вихідних та модифікованих коагулянтах вимірювали такими методами [63]:

- Алюміній – шляхом зворотного титрування Трилону Б розчином солей цинку;
- Відносна основність – шляхом зворотного титрування надлишкової кислоти розчином NaOH.

Визначення масової частки алюмінію в перерахунку на Al_2O_3.

В процесі визначення протікають наступні реакції:

1) руйнування гідроксокомплексів алюмінію надлишком сірчаної кислоти;

2) зв’язування катіонів Al^{3+} в комплексонат надлишком трилону Б;

3) нейтралізація вільної кислоти аміаком;

4) зворотне титрування надлишку трилону Б сіллю цинку.

Піпеткою переносять 2,5 см^3 (Al_2O_3 більше 16 %) або 10см^3(Al_2O_3 до 16 %) робочого розчину гідроксихлориду алюмінію в колбу для титрування на 250 мл, додають при перемішування 0,1 см^3 сірчаної кислоти, додають 25 см^3 (Al_2O_3 до 16 %) або 40см^3 (Al_2O_3 більше 16 %) Трилону Б, розчин кип’ятять 5 хв,накривши його годинниковим склом.

Після гарячий розчин нейтралізують аміаком в присутності однієї краплі індикатора метилового помаранчевого до переходу забарвлення розчину в жовтий колір, після охолодження додають 15 мл буферного розчину, додають індикатор ксиленоловий помаранчевий і титрують розчином цинку до переходу жовтого забарвлення аналізованого розчину в рожево-помаранчевий колір

Паралельно проводять неробоче визначення с тією ж кількістю реактивів, узявши замість робочого розчину таку ж кількість дистильованої води.

Масова доля основної речовини у % у перерахунку на Al_2O_3 (2.3):

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0{,}002549 \cdot 250 \cdot 100}{V_p \cdot m} \qquad (2.3)$$

Де V_1 – об'єм розчину цинку, використаного на титрування холостої проби,мл.

V_2 – об'єм розчину цинку, використаного на титрування проби,мл.

К – коефіцієнт поправки для 0,05 М розчину солі цинку

0,002549 – кількість Al_2O_3 , що відповідає 1 $см^3$ 0,05 М розчину цинку, г

m – маса навіски гідроксихлориду алюмінію, г

250 – об'єм приготованого робочого розчину.

V_p – об'єм аліквоти,мл.

Визначення відносної основності. В процесі визначення протікають наступні хімічні реакції:

1) руйнування гідроксокомплексів алюмінію надлишком кислоти;

2) зв'язування катіонів Al^{3+} в оксалатний комплекс;

3) зворотне титрування надлишку кислоти розчином гідроксиду натрію.

В конічну колбу переносять 5 $см^3$ аліквоти доливають при перемішуванні 10 $см^3$ до 50% або 20 $см^3$ до 80% з бюретки 0,1 М HCl і 20 мл оксалату калію. Колбу накривають годинниковим склом та кип'ятять 5–10 хв. Охолоджують до кімнатної температури і титрують 0,1 М розчином NaOH у присутності 4–5 крапель індикатору фенолфталеїн до переходу з знебарвленого розчину в рожевий колір .

Паралельно проводять неробоче визначення в колбу для титрування переносять 10 $см^3$ (або 20 $см^3$ відповідно) 0,1 М HCl, 20 $см^3$ оксалату калію(відміряємо циліндром) і титрують розчином NaOH у присутності 4–5 крапель індикатору фенолфталеїн до переходу з знебарвленого розчину в рожевий колір

Обробка результатів. Відносна основність, виражена у % (2.4):

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2)K * 0{,}0017 * 250 * 100 * 100}{V_p * m * X_1} \qquad (2.4)$$

Де V_1 – об'єм титрованого розчину NaOH, що пішов на холосте титрування, $см^3$.

V_2 – об'єм титрованого розчину NaOH, що пішов на титрування проби, $см^3$.

К – коефіцієнт поправки титрованого 0,1 М розчину гідроксиду натрію.

0,0017 – титр 0,1 М розчину NaOH по гідроксилам, $г/см^3$.

m – маса навіски гідроксихлориду алюміні, г.

250 – об'єм приготованого робочого розчину.

V_p – об'єм аліквоти, $см^3$.

X_1 – масова доля Al_2O_3 у продукті, %.

Вміст мономеру та дімеру ортокремнієвої кислоти визначали з оптичною густиною розчину жовтого комплексу кремній молібденової кислоти при 400 нм.

В мірну колбу об'ємом 50 $см^3$ вносили 4 $см^3$ аналізованого зразку, приливаємо 5 $см^3$ розчину молібдату амонію і 1 $см^3$ розчину сірчаної кислоти 5 М, інтенсивно перемішуємо, доливаємо дистильованою водою до мітки і через 1 хв вимірюємо оптичну густину при 400 нм в кюветах з товщиною вимірюваного шару 50 мм. Холоста проба – дистильована вода з додаванням всіх реактивами які використовуються для додавання в робочу пробу. Після чого концентрацію ортокремнієвої кислоти вимірювали за калібрувальним графіком.

Концентрацію залишкового алюмінію у воді визначали за [64] методом взаємодії катіонів Al^{3+} за алюміноном з утворенням комплексу червоно-помаранчевого кольору при pH 4,50–4,65 в присутності сульфату амонію.

В мірну колбу об'ємом 50 $см^3$ додають 25 $см^3$ проби води після чого додають 1 $см^3$ розчину сульфату амонію, додають 30 мг аскорбінової кислоти. Розчин перемішують і додають 2 $см^3$ розчину алюмінону. Розчину знову ретельно перемішують і доводять до мітки ацетатним буферним розчином. Через 25 хв розчин спектрофотометрують при 525 нм в кюветах з товщиною шару 30 мм.

Каламутність вихідної та очищеної води визначали на нефелометрі HACH 2100Q IS.

2.5 Статистична обробка результатів експерименту

Визначення похибки в об'ємному аналізі при розрахунку концентрацій речовин в розчині виконували згідно з виразом (2.5):

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_\upsilon}{\upsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_f}{f}\right)^2}, \qquad (2.5)$$

де σ_p – похибка аналізу;

p – кількість аналізів;

σ_υ – похибка вимірювання об'єму, мл;

υ – витрата реагенту, мл;

σ_f – похибка встановлення титру;

f – нормуючий множник.

Дані графіків лінеаризації і калібрування обробляли методом найменших квадратів [65]. Приймаючи достовірність фактору кореляції не менше 0,99. В процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів [65]. При цьому визначали довірчу вірогідність вимірів (2.6):

$$P_D = P[a \leq x_D \leq b], \qquad (2.6)$$

де x_D – довірчий інтервал.

Стандартне відхилення S (2.7) і стандартну похибку S_m (2.8), що виражає відтворюваність методу, розраховували за формулами:

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i)^2 - [(\sum \overline{x}_i)^2/N]}{N-1}} \qquad (2.7)$$

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}} \qquad (2.8)$$

Де, x_i – значення експериментальної величини;

$\overline{x}_i$ – середнє значення експериментальної величини;

N – кількість дослідів.

РОЗДІЛ 3

ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНІВ МОНОМЕРУ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТОДИ СТАБІЛІЗАЦІЇ

В цьому розділі було вивчені методи одержання концентрованих розчинів ортокремнієвої кислоти з використанням метансульфонової, соляної, сірчаної та ортофосфорної кислот, виконане квантово-хімічне моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти з вище наведеними кислотами та вивчено вплив силікатного модулю на стабільність розчинів.

3.1 Квантово-хімічне моделювання утворення ортокремнієвої кислоти в присутності метансульфонової кислоти та деяких інших кислот

В роботах [66] та [67] показано моделювання кластерів ортокремнієвої кислоти в присутності деяких кислот. Методика квантово-хімічного моделювання детально наведена.

С початку виконувалось моделювання та оптимізація мономерної ($Si(OH)_4$ або H_4SiO_4), димерної ($Si_2O(OH)_6$ або $H_6Si_2O_7$), тримерної ($Si_3O_2(OH)_8$) форми ортокремнієвої кислоти, а також кластери типу [$H_4SiO_4 \cdot L$], де L – H_2O, CH_3SO_3H, $CH_3SO_3^-$, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}. та кластери більш складної будови [$H_4SiO_4 \cdot nMS$], де MS – метансульфонат-аніон ($CH_3SO_3^-$), який утворює водневі зв’язки з молекулою ортокремнієвої кислоти (ОКК), n – кількість молекул MS. Для можливості порівнювати енергії кластерів між собою підтримувалась однакова кількість атомів в системі у вигляді кластеру загального складу [$H_4SiO_4 \cdot nMS$]$(MS)_{(4-n)}$, де умовна зовнішня сфера це молекули MS, які не утворюють жодних зв’язків з молекулою ОКК, а внутрішня сфера відповідно навпаки.

Результати розрахунків показали, що всі досліджувані кислоти утворюють по два водневі зв’язки з ОН-групами ортокремнієвої кислоти (табл. 3.1). Кластер [$H_4SiO_4 \cdot H_2O$] був розрахований для можливості порівняння з іншими лігандами. За табл. 3.1 видно, що [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H$] утворюють E_b близькі за енергією до

молекул води –53,16 та –50,95 кДж/моль, відповідно. При цьому в депротонованому вигляді [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] значення енергії E_b в майже двічі більше та становить –96,24 кДж/моль.

Таблиця 3.1 – Енергії водневих зв'язків мономерних кластерів складу [$H_4SiO_4 \cdot L$]

Кластери	ΔG_r, кДж/моль	pK	Міжатомні відстані, Å		E_b, кДж/моль		
			H-bond$_1$	H-bond$_1$	H-bond$_1$	H-bond$_1$	Σ(H-bond)
[$H_4SiO_4 \cdot H_2O$]	24,20	4,24	1,859	2,042	–33,03	–20,13	–53,16
[$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H$]	24,88	4,36	1,908	1,911	–25,61	–25,34	–50,95
[$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$]	–2,51	–0,44	1,729	1,731	–48,21	–48,03	–96,24
[$H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4$]	–9,82	–1,72	1,670	1,726	–58,74	–48,22	–106,96
[$H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4^-$]	–13,98	–2,45	1,686	1,684	–56,48	–56,78	–113,26
[$H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}$]	–45,71	–8,01	1,539	1,544	–93,96	–92,31	–186,27
[$H_4SiO_4 \cdot PO_4^{3-}$]	–97,79	–17,13	1,593	1,653	–86,23	–79,06	–165,30
[$H_4SiO_4 \cdot HSO_4^-$]	6,79	1,19	1,780	1,781	–40,24	–40,18	–80,42
[$H_4SiO_4 \cdot SO_4^{2-}$]	–22,75	–3,99	1,626	1,634	–69,95	–67,95	–137,90

Було встановлено, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії E_b в залежності від природи самого ліганду. Так для кластерів з метансульфонофою та сульфатною кислотами сума енергій E_b підвищується зі зростанням ступеня їх дисоціації, а для ортофосфорної спостерігається з початку підвищення (–106,96 → –113,26 → –186,27), а потім зниження (–186,27 → –165,30) енергії E_b у кластері [$H_4SiO_4 \cdot PO_4^{3-}$].

Показано, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніонів HPO_4^{2-}, сума міжмолекулярних ВЗ, складає –186,27 кДж/моль (рис. 3.1). Таким чином, стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{3-}$.

Проводились розрахунки вільної енергії Гіббса реакцій утворення кластерів за стандартних умов (3.1):

$$H_4SiO_4 + L = [H_4SiO_4 \cdot L], \qquad \Delta G_r \ (3.1)$$

За табл. 3.1, видно, що кластери $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$, $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ та $[H_4SiO_4 \cdot HSO_4^-]$ мають позитивні значення ΔG_r, тобто самовільний процес утворення таких кластерів термодинамічно ускладнений.

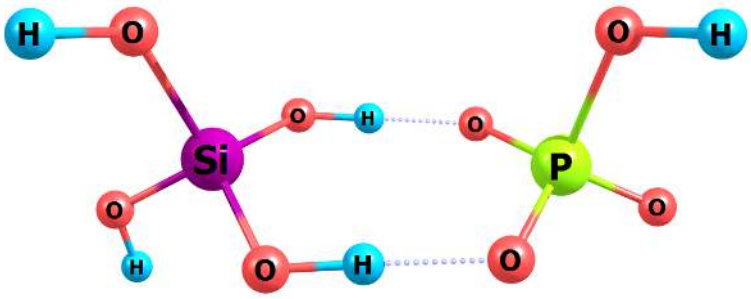


Рисунок 3.1 – Структура кластеру $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}]$

На рис. 3.2 видно, що для дисоційованих кластерів $[H_4SiO_4 \cdot H_nPO_4]^{n-3}$ спостерігається лінійна залежність значень вільної енергії ΔG_r від сумарного заряду ортофосфатної кислоти (але $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$ не входить в цю залежність). При цьому ΔG для $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$ та $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4]^-$ має близькі значенняв порівняні з дисоційованими формами.

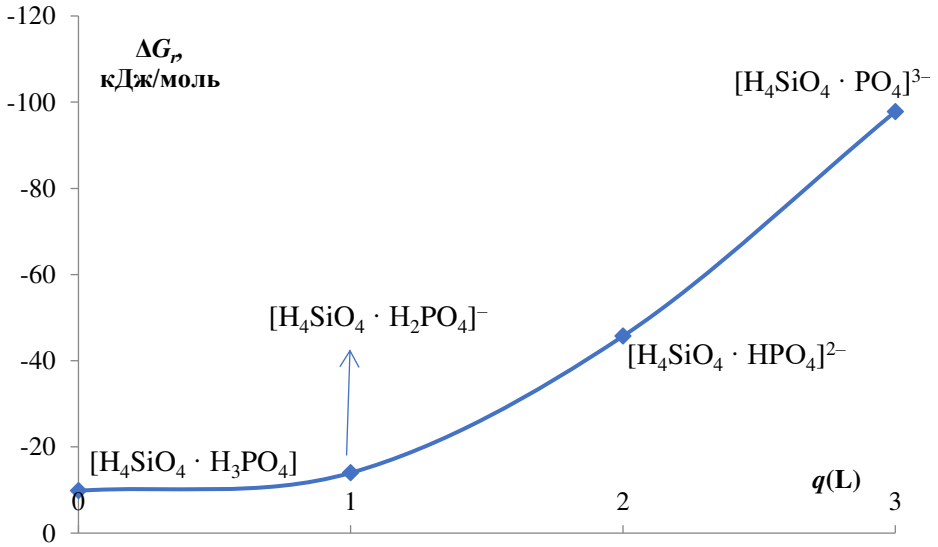


Рисунок 3.2 – Залежність вільної енергії Гібса від сумарного заряду ортофосфатної кислоти

Аналіз залежності сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гібса реакцій утворення кластерів показав (рис. 3.3), що кластери $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$, $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4]^-$ та $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ мають лінійну залежність, але кластер $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4]^{2-}$ не попадає до цього списку і як зазначалося вище має найвище значення сумарної енергії зв'язування воднених зв'язків. При цьому ефективний заряд Малілкена на атомах Si в ряду $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$, $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4]^-$, $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4]^{2-}$, $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ зменшується закономірно 1,377 → 1,320 → 1,293 → 1,246, відповідно.

В процесі оптимізації кластеру $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ виявилось, що PO_4^{3-}-аніон депротонує молекулу H_4SiO_4, таким чином утворюється кластер $[H_3SiO_4^- \cdot HPO_4^{2-}]^{3-}$ (рис. 3.4).

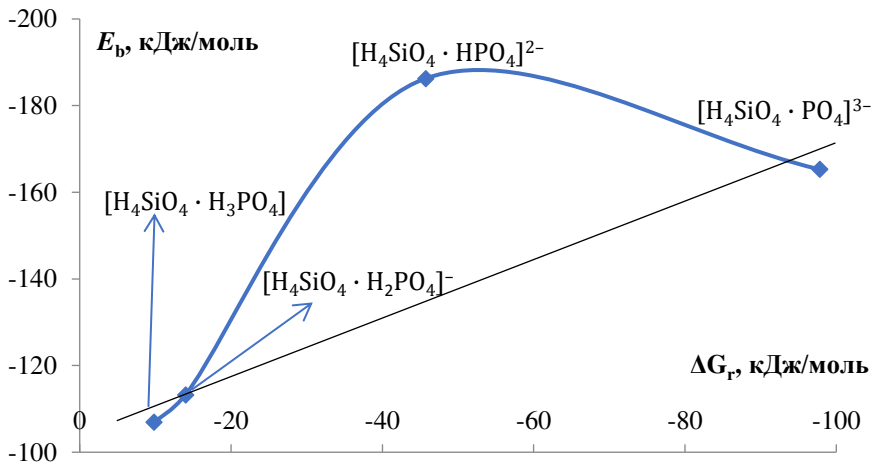


Рисунок 3.3 – Аналіз залежності сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гібса реакцій утворення кластерів $[H_4SiO_4 \cdot H_nPO_4]^{n-3}$

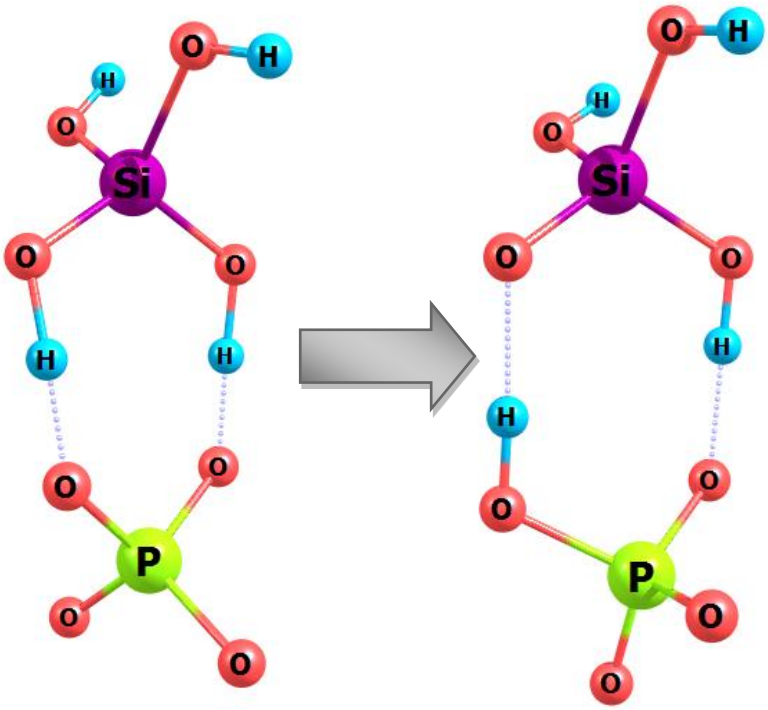


Рисунок 3.4 – Міжмолекулярний перехід протону у кластері $[H_3SiO_4^- \cdot HPO_4^{2-}]^{3-}$

Досліджувались реакції обміну кластерів з ортокремнієвою кислотою (ΔG_{ex} – вільна енергія Гіббса реакцій обміну). Було показано, що ΔG_{ex}приєднання молекулярної форми метансульфонату до $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$ (3.2) має близьке до нуля значення, це говорить про рівноважність процесу, тобто молекули H_2O та CH_3SO_3H можуть рівновірогідно витісняти один одного:

$$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + CH_3SO_3H = [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H] + H_2O \qquad 0{,}68 \text{ кДж/моль} \quad (3.2)$$

При цьому депротонована форма метансульфонату при взаємодії з $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$ (3.3) вже самовільно вступає в реакцію:

$$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + CH_3SO_3^- = [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-] + H_2O \quad -26{,}71 \text{ КДж/моль} \quad (3.3)$$

Нижче наведені реакції обміну кластерів $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$ з аніонами сульфатної кислоти:

$$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + HSO_4^- = [H_4SiO_4 \cdot HSO_4^-] + H_2O \qquad -17{,}41 \text{ кДж/моль} \quad (3.4)$$

$$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + SO_4^{2-} = [H_4SiO_4 \cdot SO_4^{2-}] + H_2O \qquad -46{,}95 \text{ кДж/моль} \quad (3.5)$$

Видно, що реакція (3.4) за участі аніону HSO_4^-протікає в 1,5 рази менш термодинамічно вірогідно ніж з аніоном $CH_3SO_3^-$ (3.3), термодинамічний ефект реакції з SO_4^{2-}-аніоном (3.5) майже в двічі більший ніж з $CH_3SO_3^-$. Аналогічно були розраховані ΔG_{ex} для реакцій обміну з молекулою та аніонами ортофосфорної кислоти:

$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + H_3PO_4 = [H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4] + H_2O$ –34,02 кДж/моль (3.6)

$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + H_2PO_4^- = [H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4^-] + H_2O$ –38,18 кДж/моль (3.7)

$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + HPO_4^{2-} = [H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}] + H_2O$ –69,91 кДж/моль (3.8)

$[H_4SiO_4 \cdot H_2O] + PO_4^{3-} = [H_4SiO_4 \cdot PO_4^{3-}] + H_2O$ –121,99 кДж/моль (3.9)

Процеси приєднання H_3PO_4 (3.6) або $H_2PO_4^-$ (3.7) до $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$ мають, близькі значення ΔG_{ex}: –34,02 та –38,18 кДж/моль, відповідно. Кожна наступна за ступенем дисоціації молекула аніону ортофосфатної кислоти приєднується в 1,7–1,8 більшим ΔG_{ex}ніж попередня (реакції (3.8) та (3.9)). І для аніону $PO_4^{3-}\Delta G_{ex}$ становить найбільше значення серед досліджуваних кислот: –123 кДж/моль.

Досліджувався механізм рівноваги: $H_4SiO_4 + CH_3SO_3H \Leftrightarrow [H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-] \Leftrightarrow [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$, а також особливості зв'язування перехідного стану. Молекула метансульфонової кислоти в процесі взаємодії з ортокремнієвою кислотою віддає протон останній, з утворенням так званого центру Бренстеда (рис. 3.5). Який є перехідним станом, що підтверджується наявністю однієї негативної коливальної частоти. Енергія Гібса переходу $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-] \Leftrightarrow [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ склала 107,95 кДж/моль, а енергія активації утворення перехідного стану $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$ склала 114,88 кДж/моль. Також були розраховані енергії водневих зв'язків для $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3]$, які склали –31,27 та –31,56 кДж/моль.

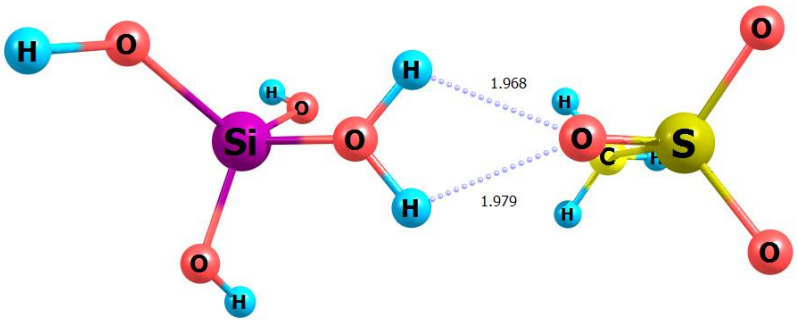


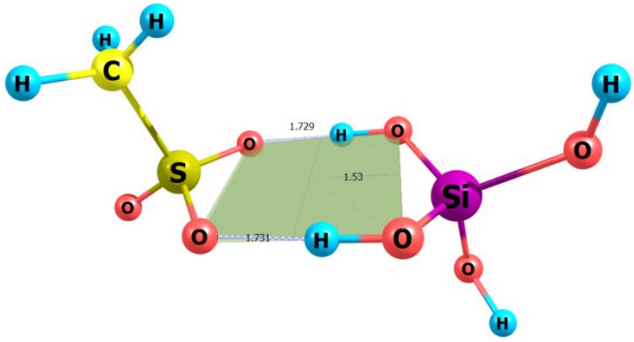
Рисунок 3.5 – Структура кластеру [$H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$]

Одержані результати свідчать, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$. Встановлено, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніону HPO_4^{2-}, в якості ліганду. Аналіз розрахунків показав, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії E_b в залежності від природи самого ліганду. Показано, що всі досліджувані кислоти утворюють по два водневі зв'язки з ОН-групами ортокремнієвої кислоти. У роботі були розраховані вільні енергії Гібса та відповідні константи рівноваги для кластерів [$H_4SiO_4 \cdot L$]. Показані залежності вільної від сумарного заряду ортофосфатної кислоти $\Delta G_r(q)$)та сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гіббса реакції утворення кластерів з аніонами ортофосфатної кислоти $E_b(\Delta G_r)$.Було розраховано вільну енергію Гібса реакцій обміну досліджуваних кислот з кластером [$H_4SiO_4 \cdot H_2O$]. Визначено енергію активації перехідного стану (115 кДж/моль [$H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$] і показано особливості зв'язування центру Бренстеда.

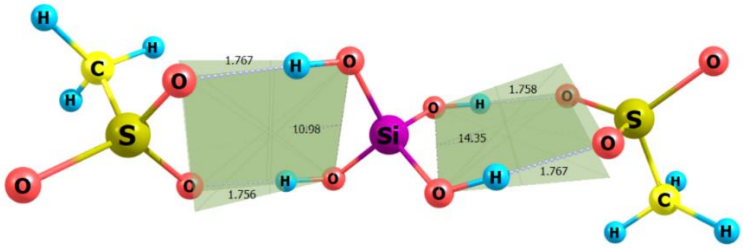
Для пошуку методів підвищення виходу мономеру та стабільності було проведено квантово-хімічне моделювання взаємодії ортокремнієвої та метансульфонової кислот [68, 69].

В процесі моделювання кластерів типу [$H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-$] були розглянуті дві конформації ОКК. Перша конформація (А) утворює по два водневі зв'язки між Гідрогеном ОН-груп ортокремнієвої кислоти (ОКК) та атомом Оксигену з кожною молекулою MS. Наприклад для [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] (А) (рис. 3.6, а) утворюються водневі зв'язки з міжатомними відстанями 1,729 та 1,731 Å з енергіями зв'язування –48,21 та –48,03 кДж/моль, відповідно. А для [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$] (А) (рис. 3.6,

б), з першою молекулою MS утворюється два водневі зв’язки 1,767 та 1,756 Å, а з другою 1,767 та 1,758 Å. При цьому торсіонний кут ОКК H–O–O–H для конформації (А) має невеликі значення. Наприклад, для [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] (А) (рис. 3.6, а) – 1,53°; для [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$] (А) (рис. 3.6, б) – 10,98 та 14,35°. Для кластерів конформації (А) у внутрішній сфері максимально може утримуватись до двох молекул метансульфонат-аніонів через обмежену кількість ОН-груп ОКК. Будь-які спроби приєднати третю або четверту молекулу MS до внутрішньої сфери призводили до відштовхування MS у зовнішню сферу (рис. 3.7).



а



б

Рисунок 3.6 –Геометрична будова кластерів конформації (А): а – [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$]; б – [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$]

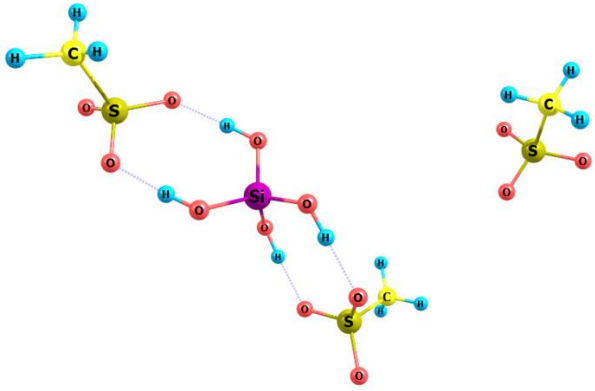
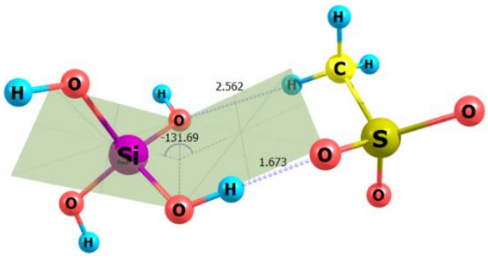


Рисунок 3.7 – Модель кластеру: [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$) (А)

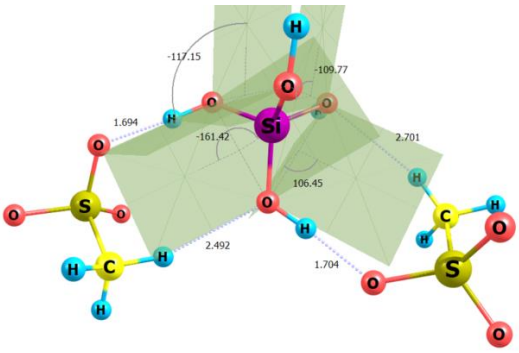
Друга конфігурація (B) утворює по одному водневому зв'язку з Гідрогеном ОН-групи та Оксигеном метансульфонат-аніоном, а другий більш слабкий водневий зв'язок утворюється між Оксигеном ОКК та Гідрогеном метильної групи метансульфонат аніону. Для кластеру [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] (B) значення торсіонного кута НО–ОН (на місці утворення ВЗ) складає 131° (рис. 3.8, а). При переході до кластеру [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$] (B) торсіонні кути НО–ОН складають від 106° до 161°; для [$H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-$] (B) від 110° до 151° (рис. 3.8, б); а для [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$] (B) від 105° до 150°, відповідно.

Видно, що для конфігурації (B) утворюються водневі зв'язки різної міцності. Наприклад, для [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] (B) (рис. 3.8, а) утворюються водневі зв'язки 1,673 та 2,562 Å з відповідними енергіями зв'язування –58,42 та –5,91 кДж/моль. В порівнянні з [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$] (B) у [$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$] (B) (рис. 3.8, б) середнє значення міжатомних відстаней першого та другого водневого зв'язку збільшується, при цьому відповідно зменшується значення енергії зв'язування водневих зв'язків: для E_b(SO···H) –54,37 та –52,74 кДж/моль; для E_b(CH···OSi) –6,87 та –4,15 кДж/моль.

І така ж сама тенденція зменшення енергії зв'язування зі збільшенням молекул MS спостерігається і для всіх інших кластерів (рис. 3.9): для [$H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-$] (B) – $E_b^{average}$(SO···H) = –49,84 та $E_b^{average}$(CH···OSi) = –6,29 кДж/моль; для [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$] (B) – $E_b^{average}$(SO···H) = –46,40 та $E_b^{average}$(CH···OSi) = –6,42 кДж/моль.

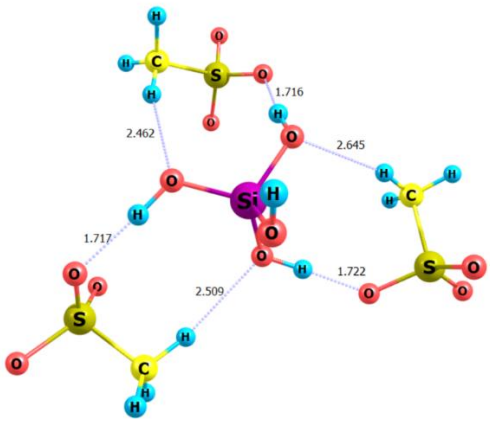


а

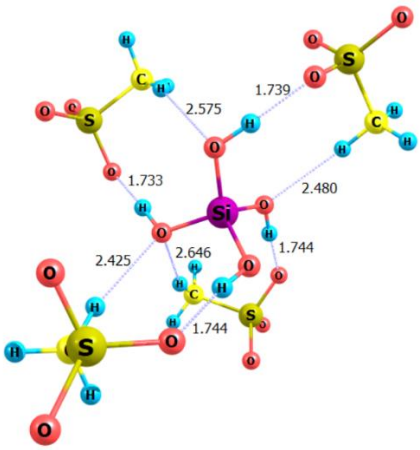


б

Рисунок 3.8 – Геометрична будова кластерів конформації (В): а – $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$; б – $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$



а



б

Рисунок 3.9 – Геометрична будова кластерів конформації (В): а – $[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$; б – $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$

Було встановлено, що характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу (S–O···H–O–Si–O–H···O) для всіх конформацій (A) та цикл (S–O···H–O–Si–O···H–C) для всіх конформацій (B). Цей факт підтверджує наявність критичної точки (3; +1), яка відповідає мінімуму електронної густини у центрі циклу. На прикладі кластеру [H_4SiO_4 · $CH_3SO_3^-$] (B), видно (рис. 3.10), що у площині восьмичленного циклу утворюється (зображена червоним) критична точка (3; +1), а зелені точки відповідають сідловим критичним точкам (3;–1), і являються ідентифікатором хімічного зв'язку між атомами в кластері.

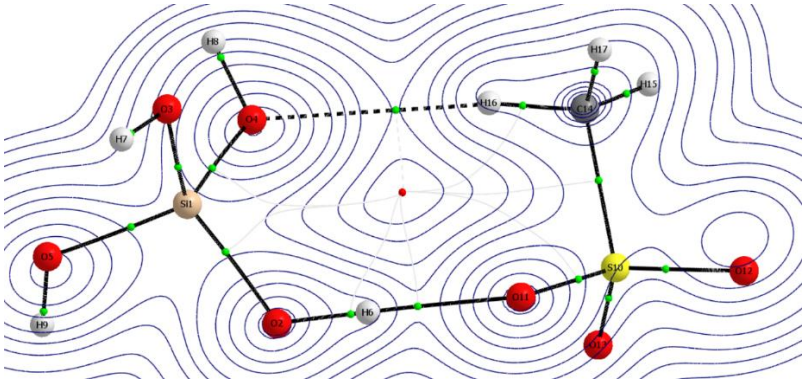


Рисунок 3.10 – Молекулярний граф кластеру [H_4SiO_4 · $CH_3SO_3^-$] (B)

Розрахунки енергетичних параметрів для кластерів [H_4SiO_4 · $nCH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$)$_{(4–n)}$ показали (табл. 3.2), що кластер [H_4SiO_4 · $4CH_3SO_3^-$] має найнижчі значення E_{ZPE}, E_G, E_H (виділені зеленим), тому є найбільш стабільною системою в порівнянні з іншими досліджуваними кластерами.

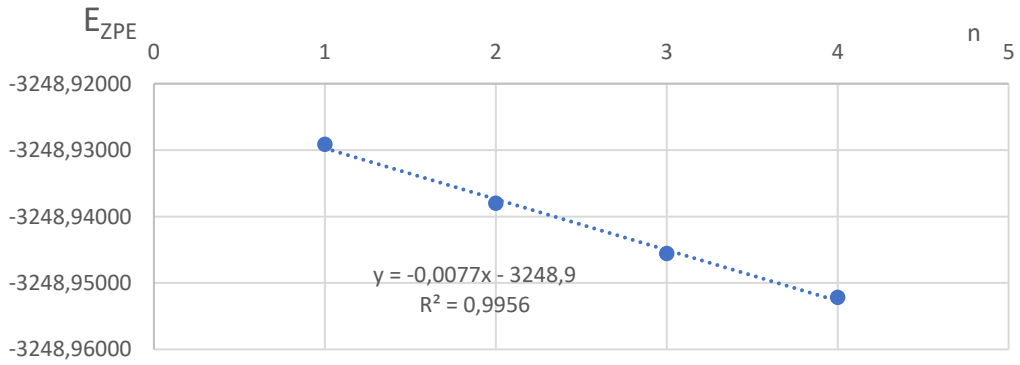
Таблиця 3.2 – Енергетичні параметри кластерів [H_4SiO_4 · $nCH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$)$_{(4–n)}$ конформації (B)

Кластери	–E_{ZPE}, кДж/моль	–E_G, кДж/моль	–E_H, кДж/моль
[H_4SiO_4 · $CH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$)$_3$	3248,92913	3248,97241	3248,91420
[H_4SiO_4 · $2CH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$)$_2$	3248,93800	3248,99372	3248,91640
[H_4SiO_4 · $3CH_3SO_3^-$]($CH_3SO_3^-$)	3248,94556	3249,01424	3248,91727
[H_4SiO_4 · $4CH_3SO_3^-$]	3248,95214	3249,02230	3248,92074

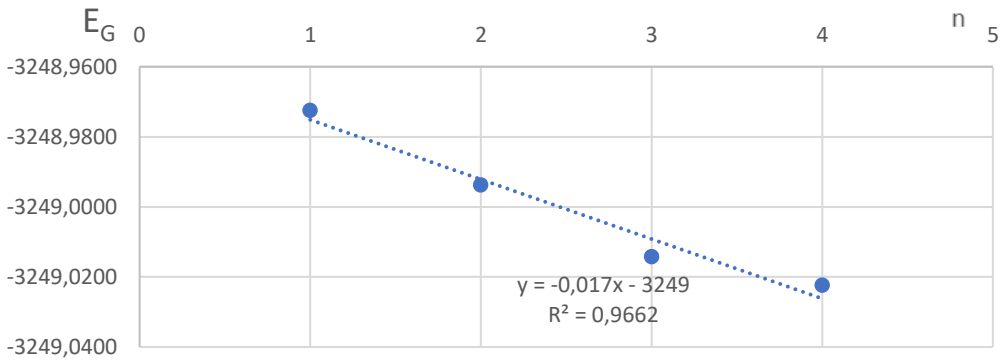
При цьому спостерігається лінійна залежність для усіх розрахованих енергетичних параметрів від кількості молекул MS. Коефіцієнт довірчої вірогідності для різних енергетичних параметрів спадає в ряду $E_{ZPE} \rightarrow E_G \rightarrow E_H$, і становить 0,9956; 0,9662; 0,9469, відповідно (рис. 3.11). Тому подальші розрахунки енергетичних ефектів аналізувались з використанням саме E_{ZPE} (рис. 3.11, а).

Енергетичний ефект послідовного приєднання молекул MS має незначне зменшення. Так приєднання першої молекули MS до ОКК має найбільше значення –27,48 кДж/моль (3.10), а енергетичний ефект приєднання другої, третьої та четвертої молекули MS має значення –23,28 та –19,85 та –17,28 кДж/моль, відповідно.

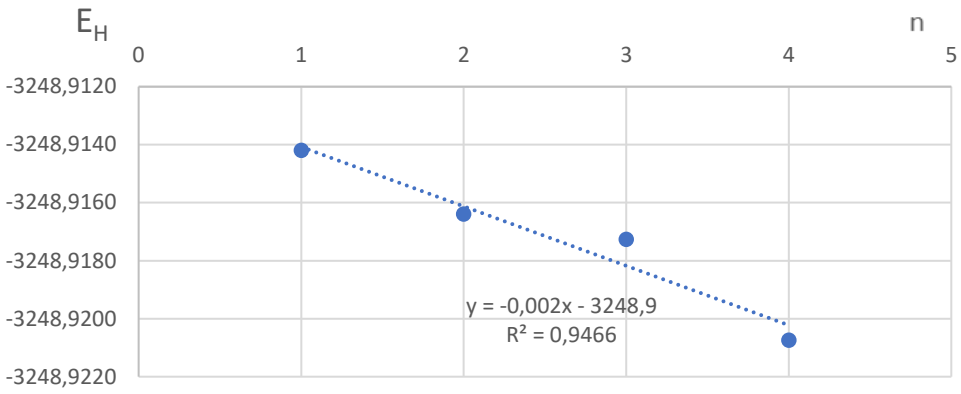
Загальний енергетичний ефект приєднання всіх чотирьох молекул MS становить –87,89 кДж/моль, що є лише в три рази більше ніж енергетичний ефект приєднання однієї молекули MS.



а



б



в

Рисунок 3.11 – Залежності енергетичних параметрів від кількості молекул MS у кластері $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_{(4-n)}$: а – E_{ZPE}, б – E_G, в – E_H

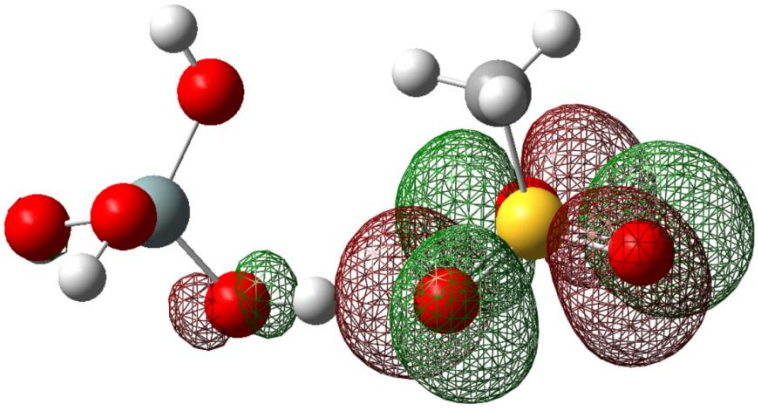
$H_4SiO_4 + CH_3SO_3^- \rightarrow [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ –27,48 кДж/моль (3.10)

$[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-] + CH_3SO_3^- \rightarrow [H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$ –23,28 кДж/моль (3.11)

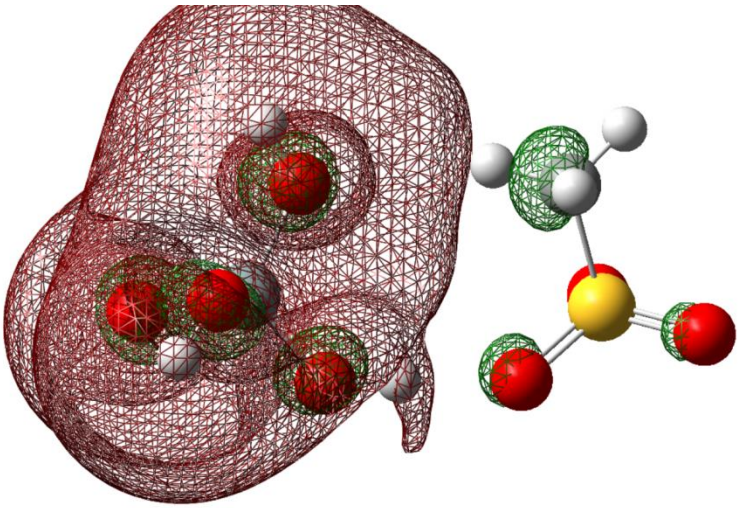
$[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-] + CH_3SO_3^- \rightarrow [H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$ –19,85 кДж/моль (3.12)

$[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-] + CH_3SO_3^- \rightarrow [H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ –17,28 кДж/моль (3.13)

Розраховані ефективні заряди на атомах Силіцію показали, що останні суттєвим чином не змінюються в залежності від кількості зв'язаних молекул MS, і коливаються в діапазоні від 2,318 до 2,320. За розрахунками граничних молекулярних орбіталей видно, що вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) зосереджена на метансульфонат-аніонах, в той час як нижча вакантна молекулярна орбіталь (НВМО) зосереджена у центрі кластеру де знаходиться молекула ОКК (рис. 3.12). За табл. 3.3 видно, що значення E_{gap} зростають зі збільшенням зв'язаних молекул MS. Таким чином, розрахунки граничних молекулярних орбіталей показують, що кластер $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ є найстабільнішою структурою у водному розчині серед досліджуваних кластерів, що співпадає з даними порівняння по розрахункам енергій систем.



а



б

Рисунок 3.12 – Граничні молекулярні орбіталі [$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$]: а – ВЗМО, б – НВМО

Таблиця 3.3 – Розрахунки граничних МО для кластерів [$H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-$] конформації (В)

Кластери	E_{HOMO}, еВ	E_{LUMO}, еВ	E_{GAP}, еВ
[$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$]	–0,24929	0,01965	0,26894
[$H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-$]	–0,24728	0,02618	0,27346
[$H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-$]	–0,24507	0,03477	0,27984
[$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$]	–0,24296	0,03874	0,28170

Були проведені розрахунки енергетичних ефектів димеризації ОКК та кластерів на її основі. Видно, що за реакцією (3.16) димеризація ОКК у складі

кластеру [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$] є досить енергетично ускладненою в порівняння з димеризацією (3.15) кластеру [$H_4SiO_4 \cdot 4H_2O$] на 60 кДж/моль.

$H_4SiO_4 + H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O$ –23,40кДж/моль (3.14)

[$H_4SiO_4 \cdot 4H_2O$] + [$H_4SiO_4 \cdot 4H_2O$] → $H_6Si_2O_7 + 9H_2O$ 91,87 кДж/моль (3.15)

[$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$] + [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$] → $H_6Si_2O_7 + 8CH_3SO_3^- + H_2O$

152,38 кДж/моль (3.16)

Показано, що метансульфонова кислота утворює по два водневі зв'язки з молекулою ортокремнієвої кислоти, в незалежності від конформації самого кластеру (були показані дві конформації з умовними позначками (A) та (B)). Для конформації (A) максимально може зв'язуватися до двох аніонів метансульфонату, а для (B) – до чотирьох. Вказані конформації відрізнялись один від одного різними значеннями торсіонного кута (H–O–O–H) ортокремнієвої кислоти у складі кластерів. За результатами розрахунків енергетичних параметрів систем та граничних молекулярних орбіталей, було встановлено, що найстабільнішим кластером ортокремнієвої кислоти з метансульфонат-аніоном є [$H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-$]. Також було встановлено, що характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу (S–O···H–O–Si–O–H···O) для всіх конформацій (A) та цикл (S–O···H–O–Si–O···H–C) для всіх конформацій (B). Показана лінійна залежність різних енергетичних параметрів від кількості зв'язаних аніонів метансульфонату. Також встановлено відсутність суттєвої залежності ефективного заряду від атома Сіліцію від кількості аніонів метансульфонату у внутрішній сфері. Таким чином, теоретично продемонстровано, що метансульфонат-аніон здатний стабілізовувати ортокремнієву кислоту та зменшувати можливість її димеризації.

3.2 Одержання ортокремнієвої кислоти у водному розчині у присутності метансульфонової кислоти та деяких інших кислот

Існування тих чи інших форм ортокремнієвої кислоти, а також полімеризація мономерів залежить в першу чергу від pH розчину, і лише потім від природи аніону та наявності стабілізаторів [70].

Процеси полімеризації описуються схемою наведеною на рис. 3.13. На першому етапі утворюються димери, тримери та більш довгі чи розгалужені полімери, з яких формуються структури сферичної форми. Після утворення сферичних частинок починається повільне гелеутворення.

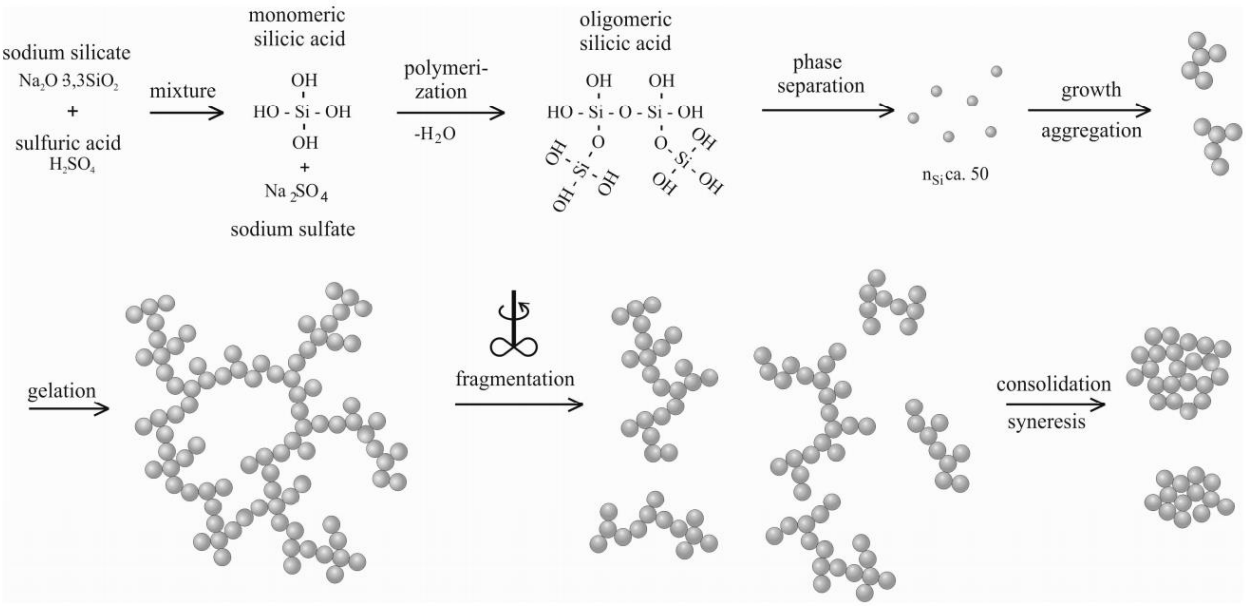


Рисунок 3.13 – Механізм полімеризації ортокремнієвої кислоти в розчині [70]

Для можливості передбачити поведінку ортокремнієвої кислоти в розчині були проаналізовані графіки форм існування ортокремнієвої кислоти в залежності від pH розчину [71]. З графіку на рис. 3.14 видно, що при значенні pH вище 7 ортокремнієва кислота починає втрачати протони та переходити в димерну форму, що в подальшому призводить до полімеризації та гелеутворенню. Для одержання розчинів ортокремнієвої кислоти було обрано діапазон pH від 2,0 до 3,5, так як цей діапазон відповідає рівню pH гідроксихлоридів алюмінію.

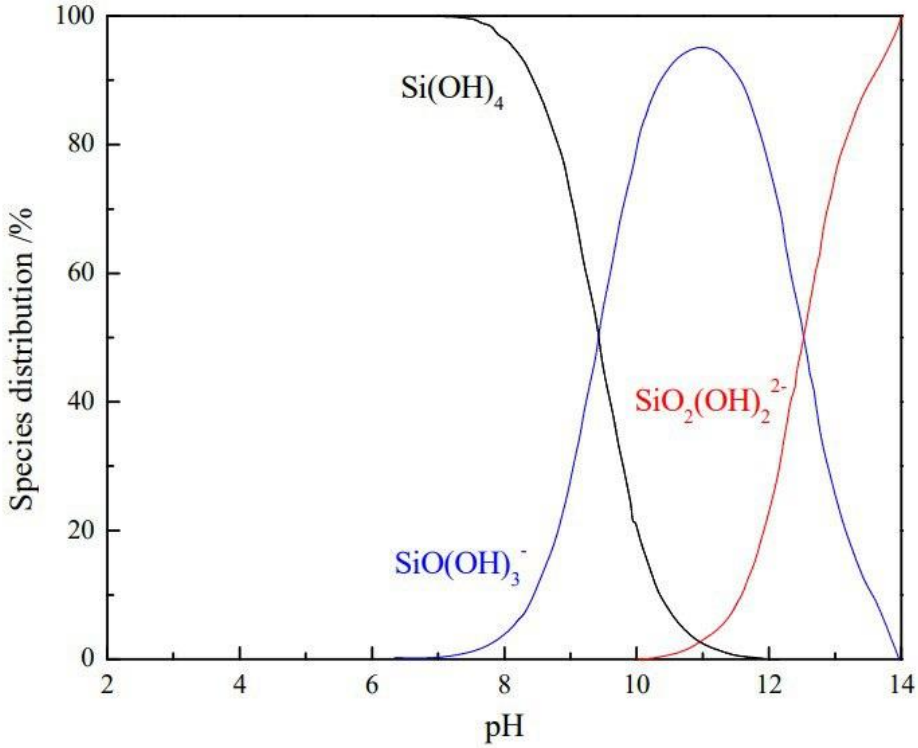


Рисунок 3.14 – Розподіл часточок ортокремнієвої кислоти в залежності від pH розчину [72]

Загальновідомо, що кремнієві кислоти утворюються при дії сильних кислот на розчин рідкого скла. В науковій літературі відсутні дані щодо ступеню перетворення рідкого скла в ортокремнієву кислоту в залежності від силікатного модуля та типу (виду) неорганічної кислоти.

В роботі [73], [74] та [75] показано вплив деяких кислот та органічних стабілізаторів, а також силікатного модулю на стабільність розчину ортокремнієвої кислоти в часі.

В якості робочої концентрації ортокремнієвої кислоти було обрано 2 г/дм^3. Дана концентрація являє собою компроміс між вмістом ортокремнієвої кислоти та швидкістю полімеризації.

Використання сірчаної кислоти для одержання ортокремнієвої кислоти дозволяє одержувати зразки з вмістом мономеру вище 50 % майже для всіх значень рідкого скла (рис. 3.15). Максимальний початкий вміст ортокремнієвої кислоти спостерігається для зразку з силікатним модулем 1,96 що складає ~67 % від очікуваної максимальної концентрації (2 г/дм^3). Проте використання сірчаної

кислоти призводить до утворення мало стабільних розчинів, через 40 днів концентрація ортокремнієвої кислоти знизилась в 2–7 разів.

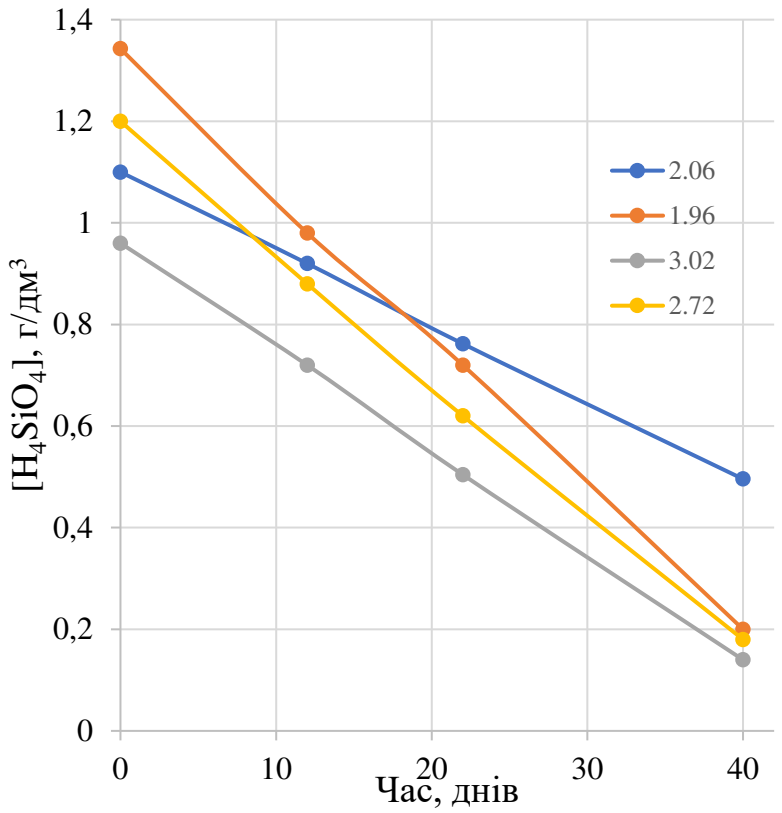


Рисунок 3.15 – Залежність концентрації H_4SiO_4 від часу при використанні H_2SO_4 при різних силікатних модулях рідкого скла

Використання соляної кислоти призводить до утворення мало стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти (рис. 3.16). Максимальну початкову концентрацію H_4SiO_4 57 % від розрахункової можна одержати тільки використовуючи рідке скло з модулем 3,02. Через 40 днів, незалежно від силікатного модуля, концентрація ортокремнієвої кислоти складає 10–20 % від максимального значення (2 г/дм^3).

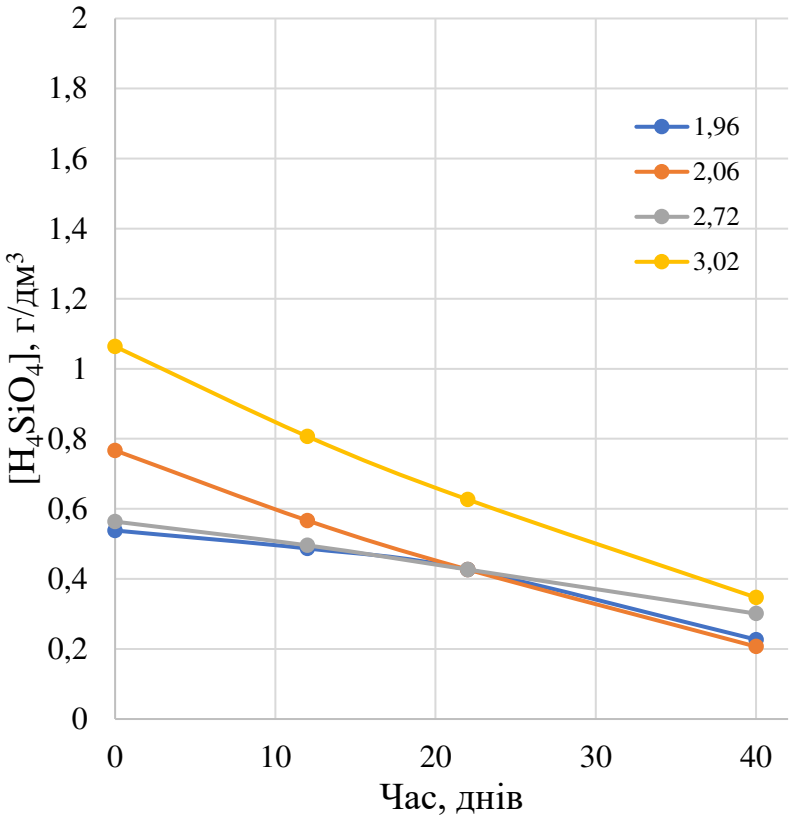


Рисунок 3.16 – Залежність концентрації H_4SiO_4 від часу при використанні HCl при різних силікатних модулях рідкого скла

З даних, зображених на рис. 3.17, можна зробити висновок, що використання ортофосфорної кислоти дозволяє одержувати стабільні, протягом довгого часу (40 днів), розчини ортокремнієвої кислоти. Зменшення концентрації H_4SiO_4 для рідкого скла з модулем 2,06 та 1,96 складає ~8 %. Варто відмітити, що початкова концентрація ортокремнієвої кислоти також є високою і складає більше 90 % від запланованої при використанні H_3PO_4.

Метансульфонова кислота є біорозкладною та біосумісною, тому використали її для одержання ортокремнієвої кислоти. Характер залежностей носить симбатний характер. Початкова концентрація ортокремнієвої кислоти складає 40–55 % від запланованої, а через 40 днів – 9–27 % в залежності від силікатного модуля рідкого скла.

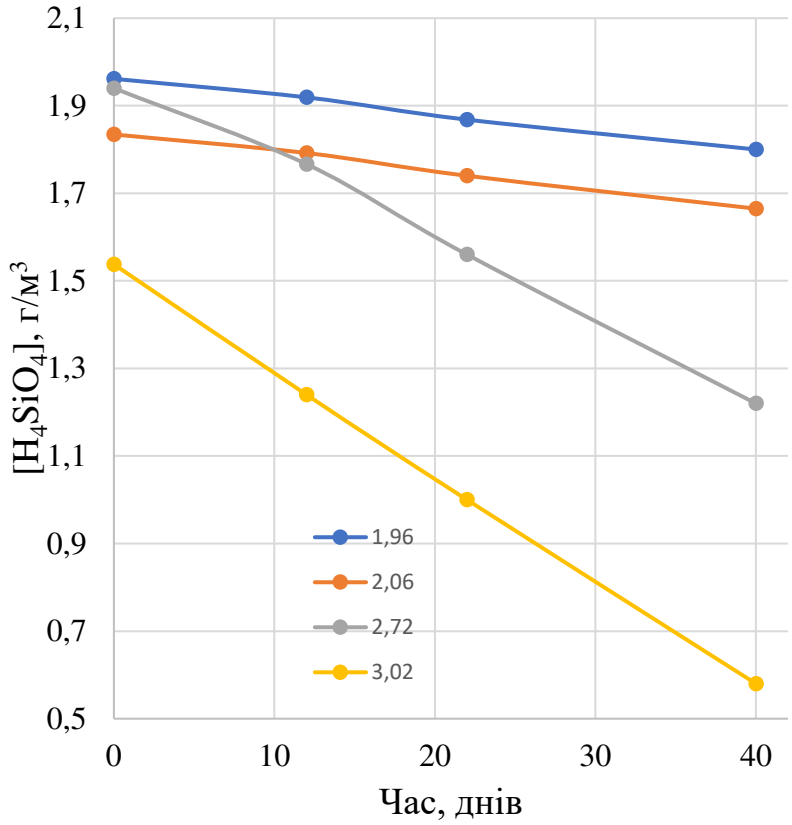


Рисунок 3.17 – Залежність концентрації H_4SiO_4 від часу при використанні H_3PO_4 при різних силікатних модулях рідкого скла

З результатів наведених на рис. 3.18. можна зробити висновок, що використання метансульфонової кислоти є недоцільним для одержання ортокремнієвої кислоти з метою їх тривалого зберігання, проте початкова концентрація мономеру ортокремнієвої кислоти знаходиться на достатньо високому рівні щоб можна було використовувати її як прекурсор для одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів на основі її мономеру.

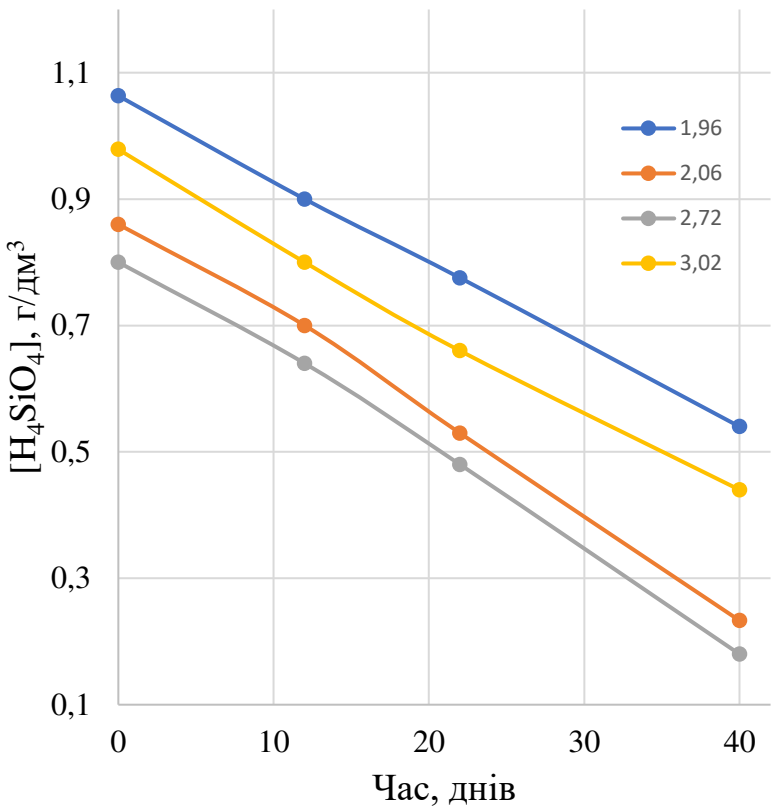


Рисунок 3.18 – Залежність концентрації H_4SiO_4 від часу при використанні CH_3SO_3H при різних силікатних модулях рідкого скла

Результати вказують, що одержання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти із заданою концентрацією залежить як від аніона кислоти так і від силікатного модуля. В ряду аніонів $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3SO_3^- < HPO_4^{2-}$ збільшується стабільність розчинів ортокремнієвої кислоти, проте вихід ортокремнієвої кислоти збільшується в ряду $Cl^- < CH_3SO_3^- < SO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$, а при зменшені силікатного модулю спостерігається збільшення виходу ортокремнієвої кислоти. Згідно з [76] вища іона сила негативно впливає на стабільність мономеру ортокремнієвої кислоти, проте вищій вихід мономеру при використанні рідкого скла з нижчим силікатним модулем, може бути пов’язана з тим, що при нижчому силікатному модулю (більшій лужності) силікати знаходяться в менш полімеризованому стані, що підтверджується меншою в’язкістю розчинів рідкого скла з нижчим силікатним модулем [77].

3.3 Вплив концентрації фонових електролітів на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти

Як відомо підвищення іонної сили розчинів ортокремнієвої кислоти негативно впливає на стабільність її мономеру [78, 79] та призводить до її полімеризації. Гідроксихлориди алюмінію представляють собою концентровані (до 60 % по основній речовині $AlCl_n(OH)_{3-n}$) розчини електролітів з високою іонною силою. Відповідно дослідження її впливу на вихід та стабільність мономеру ортокремнієвої кислоти має велике значення для розробки процесу одержання модифікованих коагулянтів.

Враховуючі, що готові розчини ортокремнієвої кислоти схильні до взаємодії з солями алюмінію [80] вирішальним етапом у модифікації гідроксихлориду алюмінію є одержання розчину ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономеру. Так як змішування компонентів модифікованого коагулянту відбувається через 30 хв після приготування розчину ортокремнієвої кислоти, то стабільність її розчинів не має вирішального значення в рамках розв’язання проблеми, проте значним є вихід мономеру – чим він вищій, тим більша частина ортокремнієвої кислоти буде взаємодіяти з гідроксихлоридом алюмінію з утворенням адукту.

Для вивчення впливу іонної сили були приготовлені розчини ортокремнієвої кислоти концентрацією 2, 5, 10 та 20 г/дм^3 з використанням метансульфонової кислоти та розчину метасилікату натрію з силікатним модулем 1,02. В розчин метасилікату натрію попередньо вносили 0,01, 0,1 та 0,3 моль/дм^3 хлорату натрію (рис. 3.19, 3.20, 3.21, відповідно). Та вивчали вихід мономеру ортокремнієвої кислоти в залежності від pH розчину. Аналіз проводили за жовтим кремніймолібденовим комплексом через 30 хв після досягнення необхідно рівня pH.

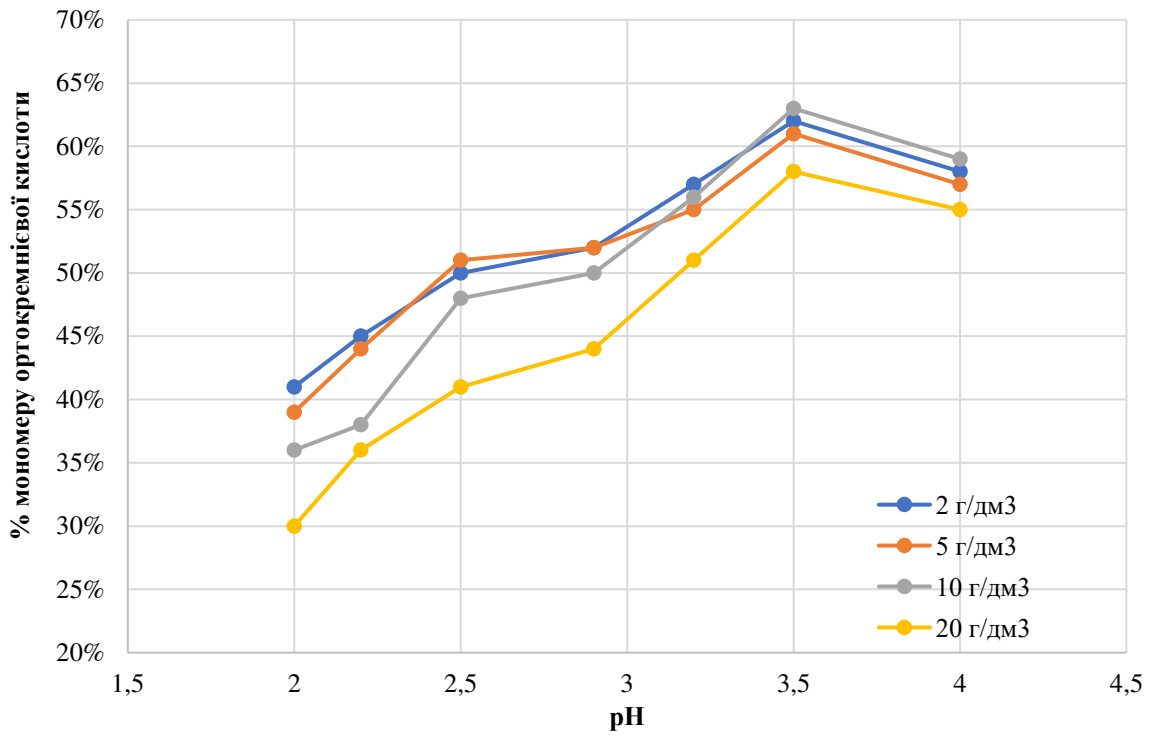


Рисунок 3.19– Вихід ортокремнієвої кислоти в присутності 0,01 M $NaClO_4$ в залежності від pH

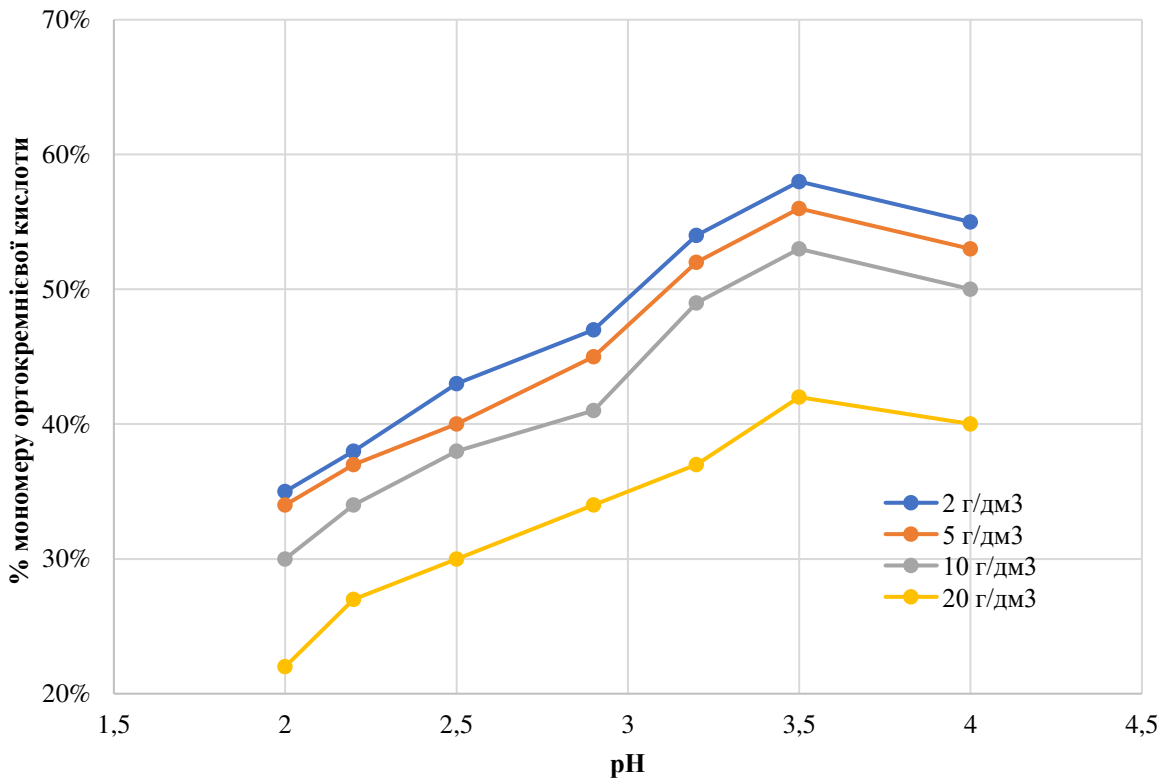


Рисунок 3.20 – Вихід ортокремнієвої кислоти в присутності 0,1 M $NaClO_4$ в залежності від pH

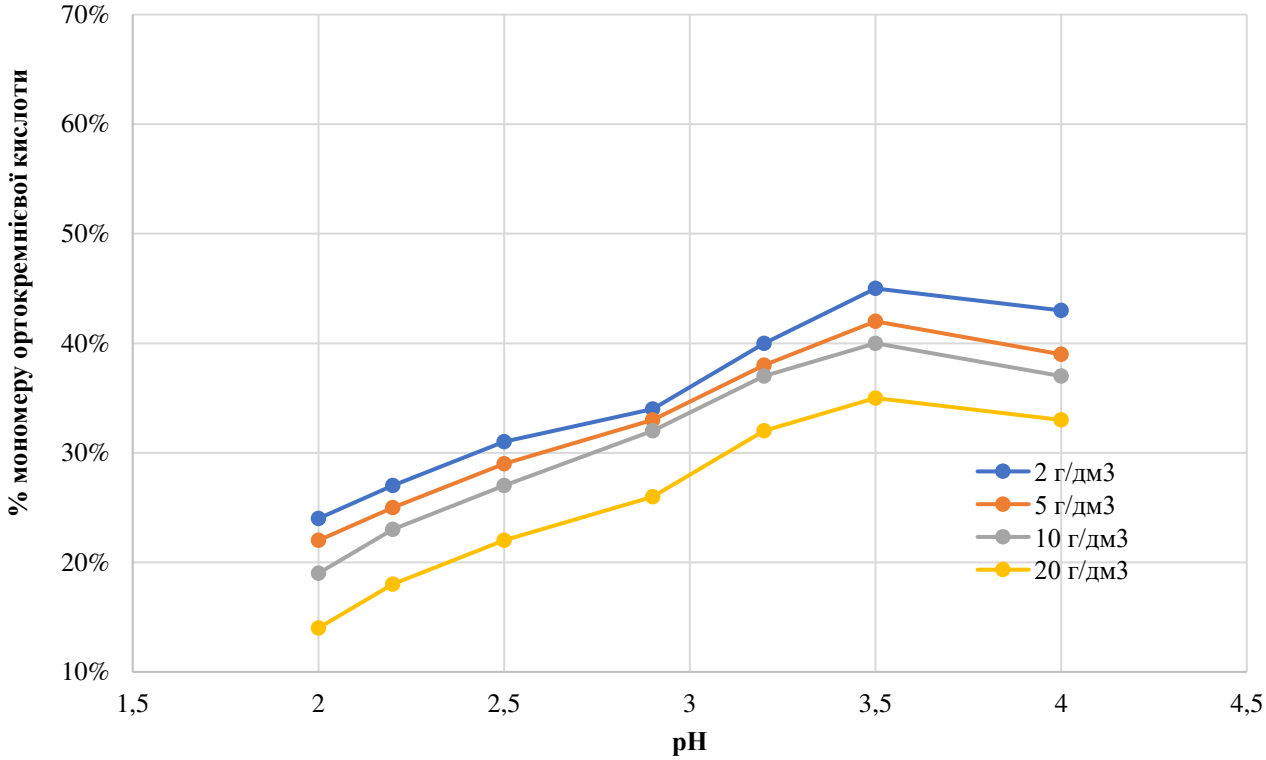


Рисунок 3.21 – Вихід ортокремнієвої кислоти в присутності 0,3 M $NaClO_4$ в залежності від pH

Як видно з одержаних результатів підвищення іонної сили негативно впливає на вихід мономеру ортокремнієвої кислоти, також підвищення концентрації ортокремнієвої кислоти також знижує вихід мономеру. Максимум відносної концентрації мономеру спостерігається для pH 3,5.

РОЗДІЛ 4

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСИХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ МОДИФІКОВАНОГО ОРТОКРЕМНІЄВОЮ КИСЛОТОЮ

Перші дослідження по використанню сполук кремнію в процесах водопідготовки відносяться до початку XX сторіччя [40]. Проте більше розповсюдження отримали синтетичні флокулянти на основі поліакрілової кислоти [81] за рахунок можливості їх виготовлення в сухих формах та меншим витратам на транспортування. В останні роки, у зв'язку з рухом до зменшення екологічного навантаження на природні ресурси, а також у зв'язку з низькою здатністю до біорозкладання полімерів на основі поліакрилової кислоти та поліакриламідів [82, 83] відновився науковий інтерес до використання кремнієвої кислоти в процесах водопідготовки.

В цьому розділі були проведені дослідження по модифікації розчинів гідроксихлоридів алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти, одержанню сухого водорозчинного коагулянту, була вивчена стабільність одержаних модифікованих коагулянтів, та визначені параметри для одержання коагулянтів з терміном зберігання не менше ніж у вихідних гідроксихлоридах алюмінію, також була досліджена коагуляційна ефективність алюмокремнієвих коагулянтів.

4.1 Моделювання комплексів гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвими кислотами у водному розчині

В дисертаційній роботі була досліджена термодинамічна вірогідність взаємодії мономерної форми ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридами алюмінію та структура вірогідних комплексів [84–86].

Гідроксихлорид алюмінію (ГОХА) $AlCl_nOH_{3-n}$ у водному розчині знаходиться у вигляді аквакомплексу $[Al(H_2O)_5)OH_n]Cl_{3-n}$, де іони хлору знаходяться у зовнішній координаційній сфері (рис. 4.1) [87]. Саме ця початкова

форма комплексу була обрана для квантово-хімічного моделювання комплексів з ортокремнієвими кислотами (ОКК).

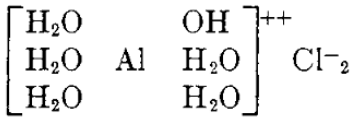


Рисунок 4.1 – Координаційна сфера гідроксихлориду алюмінію $[Al(H_2O)_5)OH]Cl_2$ [87]

Для вивчення взаємодії між гідроксихлоридом алюмінію та ортокремнієвою кислотою був проведений аналіз зразків модифікованого коагулянту (аналогічних зразкам № 4, 5 та 6) на вміст мономеру ортокремнієвої кислоти з моменту змішування. Результати представлені на рис 4.2.

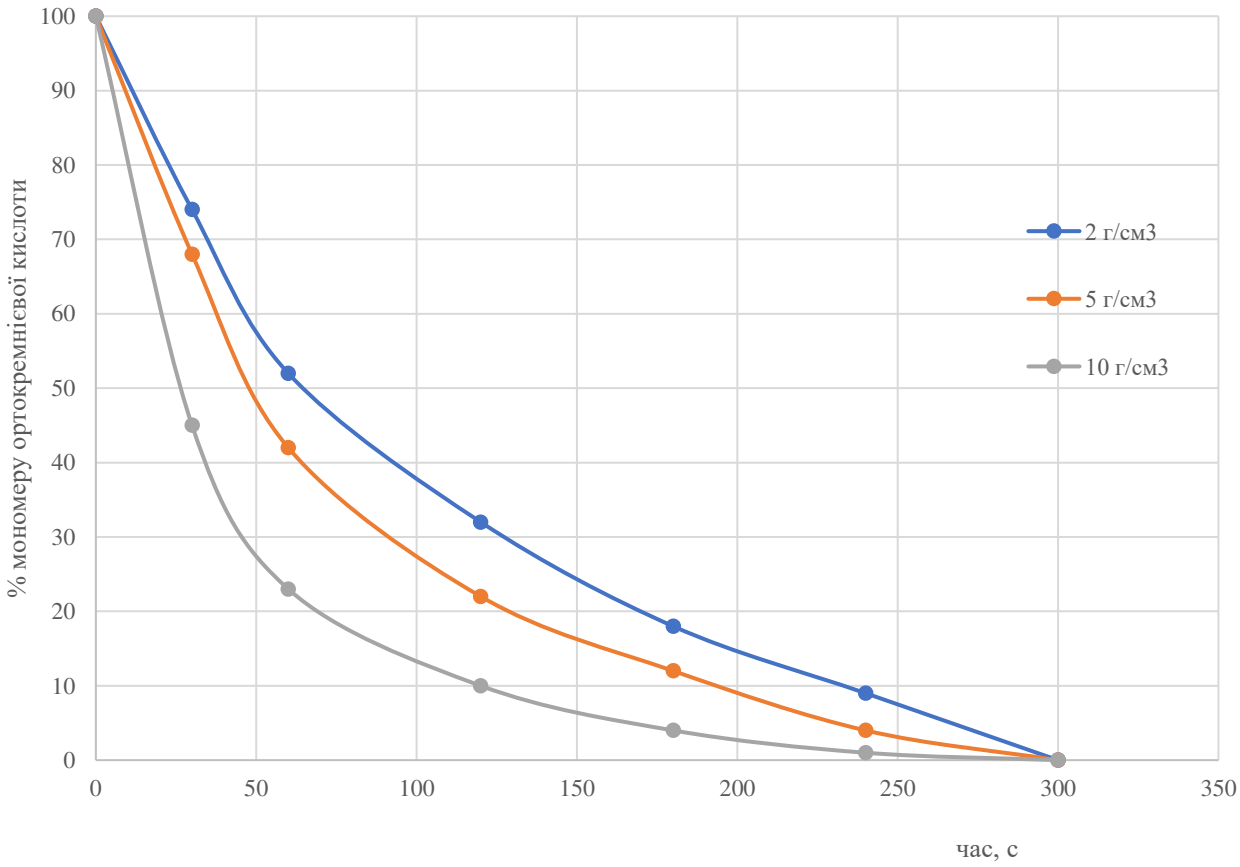


Рисунок 4.2 – Зменшення концентрації ортокремнієвої кислоти в суміші з гідроксихлоридом алюмінію (1 : 1 по масі) в залежності від часу та концентрації ОКК у вихідному розчині

Як видно з представлений даних, практично відразу після змішування концентрація ортокремнієвої кислоти зменшується експонентно. При цьому розчини залишались прозорими – без ознак полімеризації ортокремнієвої кислоти та зниження її реакційної здатності, що свідчить про взаємодію між ортокремнієвою кислотою та гідроксихлоридом алюмінію з утворенням аддукту.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків, були розраховані комплекси гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвою кислотою у її мономерній, димерній та тримерній формах. Параметри повних електронних енергій з корекційною поправкою до вільної енергії Гіббса, ефективні заряди на атомах Al та Si, а також енергії зв'язування Al з ортокремнієвою кислотою та OH-групою наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Енергетичні параметри лігандів та комплексів ортокремнієвої кислоти з ГОХА

Ліганди та комплекси	$-E_G$, кДж/моль	$q(Al^{3+})$	$q(Si)_1$	$q(Si)_2$	$q(Si)_3$	$-E_b(Al^{3+}-L)$, кДж/моль	$-E_b(Al^{3+}-OH)$, кДж/моль
мономер $Si(OH)_4$	593,1188	—	1,435	—	—	—	—
димер $Si_2O(OH)_6$	1109,7817	—	1,463	1,551	—	—	—
тример $Si_3O_2(OH)_8$	1626,4445	—	1,519	1,717	1,535	—	—
$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	700,4106	3,180	—	—	—	—	236,22
$[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$	1217,0843	3,579	1,458	—	—	216,86	—
$[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$	1733,7412	2,584	1,463	1,338	—	219,75	—
$[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$	2250,4075	3,564	1,244	1,609	1,516	215,08	—
$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+}$	1216,6583	3,052	1,461	—	—	195,15	213,62
$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi_2O(OH)_5]^{+}$	1733,3231	2,997	1,518	1,565	—	196,45	217,24
$[Al(OH)(H_2O)_4–OSi_3O_2(OH)_7]^{+}$	2249,9925	3,200	1,848	1,627	1,534	196,81	209,20

Були запропоновані два механізму реакцій утворення $AlCl_2OH$ з ортокремнієвою кислотою у водному розчині (на прикладі мономерної форми ОКК рис. 4.3). За механізмом I відбувається відщеплення молекули води з

утворенням комплексу $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$, а за механізмом II – відщеплення гідроксонію з утворенням $[Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+}$.

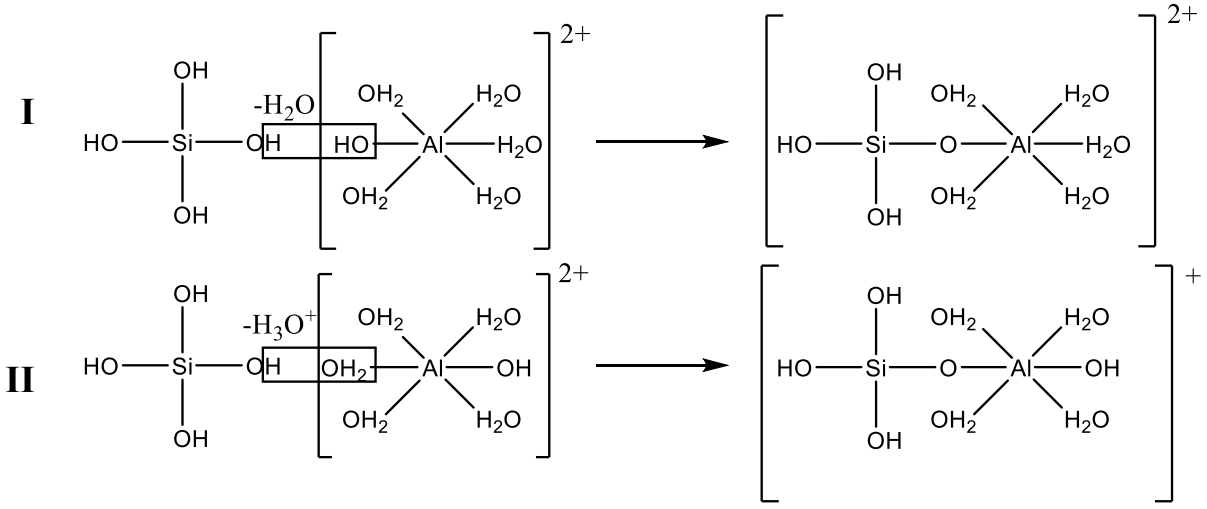


Рисунок 4.3 – Реакції утворення комплексів за різними механізмами ОКК з ГОХА: I – з відщепленням води; II – з відщепленням гідроксонію

За цими даними була розраховані енергії Гібса (ΔE_G) реакцій утворення комплексів НОХА (внутрішньої координаційної сфери) з ОКК у мономерній, димерній та тримерній формах, згідно механізмам на рис. 4.3.

1) Для мономерної форми ОКК:

I. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si(OH)_4 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+} + H_2O$

–48,38 кДж/моль (4.1)

II. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si(OH)_4 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4–OSi(OH)_3]^{+} + H_3O^{+}$

88,62 кДж/моль

2) Для димерної форми ОКК:

I. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_2O(OH)_6 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+} + H_2O$

−32,94 кДж/моль (4.2)

II. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_2O(OH)_6 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4–OSi_2O(OH)_5]^{+} + H_3O^{+}$

83,52 кДж/моль

1) Для тримерної форми ОКК:

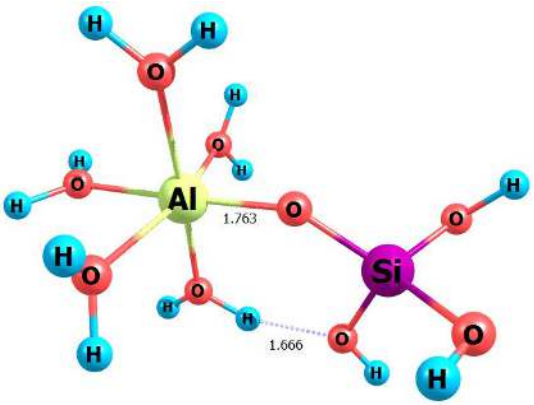
I. $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_3O_2(OH)_8 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+} + H_2O$

−41,86 кДж/моль (4.3)

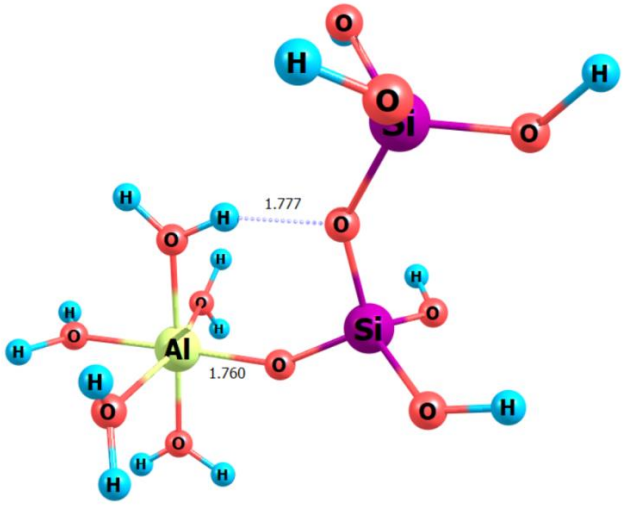
$$\text{II. } [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + Si_3O_2(OH)_8 \rightarrow [Al(OH)(H_2O)_4\text{–}OSi_3O_2(OH)_7]^{+} + H_3O^{+}$$

66,41 кДж/моль

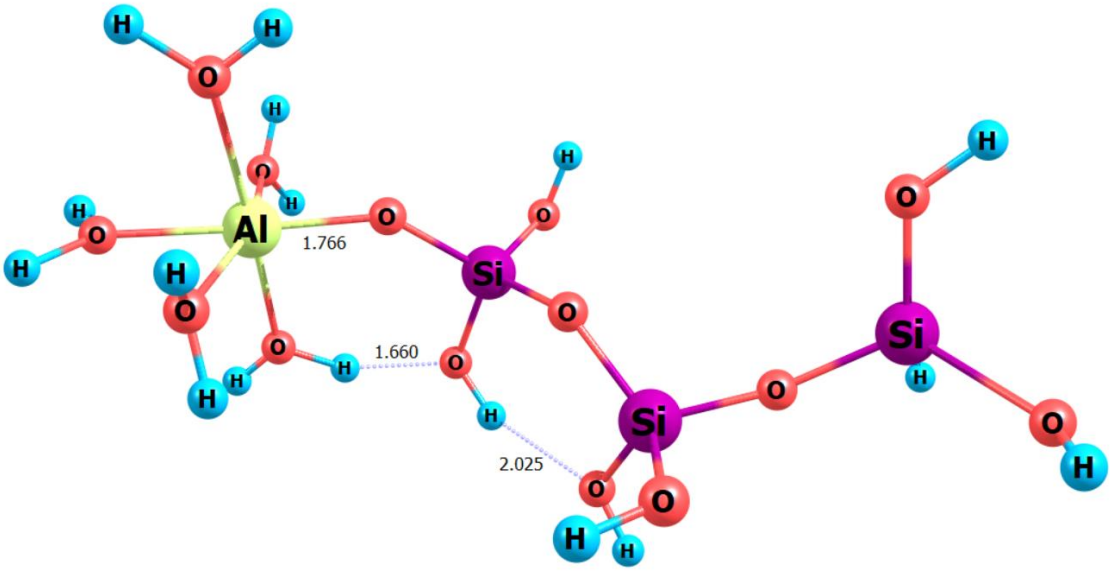
Реакції за механізмом (II) не протікають самовільно за стандартних умов, але добре протікають за механізмом (I). Видно, що з мономерною формою ОКК, тобто $Si(OH)_4$ реакція протікає більш енергетично вигідніше ніж з димерною чи тримерною формою ОКК, оскільки має найнижче значення ΔE_G, −48,38 кДж/моль (4.1). Таким чином, у водному розчині $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ краще зв'язує саме мономерну форму кислоти з утворенням $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi(OH)_3]^{2+}$ (рис. 4.4, а), що підтверджують експериментальні дані по зниженню концентрації ОКК в суміші з гідроксихлоридом алюмінію. Також існування комплексу у водному розчині $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi(OH)_3]^{2+}$ підтверджується в роботах [88, 89]. Було встановлено, що у всіх досліджуваних комплексах утворюються внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки. Комплекс $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi(OH)_3]^{2+}$ (рис. 4.4, а) утворює ВЗ з енергією зв'язування –22,83 кДж/моль (1,666 Å). Комплекс – $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (рис. 4.4, б) утворює ВЗ з енергією зв'язування –43,08 кДж/моль (1,777 Å), а $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ (рис. 4.4, в) утворює ВЗ з енергією зв'язування –62,85 кДж/моль (1,660 Å). Крім того, у останнього комплексу також присутній ВЗ у ліганді між сусідніми ОН-групами кислоти (–21,35 Å). Слід зазначити, що близькість значень ΔE_G корелює зі значеннями енергій зв'язування ВЗ у досліджуваних комплексах. Цей факт можна спостерігати на прикладі комплексів $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi(OH)_3]^{2+}$ та $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$ у яких енергії зв'язування ВЗ та ΔE_Gмають близькі значення між собою, при цьому $[Al(H_2O)_5\text{–}OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ відрізняється за енергетичними показниками від двох попередніх.



а



б



в

Рисунок 4.4 – Модельні структури комплексів: а – $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$; б – $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$; в – $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$

Встановлено, що на енергетичний ефект утворення комплексів ГОХА-ОКК безпосередньо впливає ефективний заряд на атомах Алюмінію. Для комплексів ГОХА-ОКК за реакціями (4.1), (4.2) та (4.3) енергетичний ефект утворення комплексів ГОХА-ОКК складає −48,38, −32,94 та −41,86 кДж/моль, а ефективний заряд Алюмінію на цих комплексах складає 3,579, 2,584 та 3,564, відповідно. Тобто видно, що чим вище ефективний заряд на Алюмінію тим вище

енергетичний ефект утворення комплексів. Слід відмітити, що природа ОКК не впливає на енергію зв'язування Алюмінію з Оксигеном у комплексах ГОХА-ОКК.

4.2 Модифікація гідроксихлоридів алюмінію ортокремнієвою кислотою

З літературних даних відомо [83, 13] про 2 основних методи одержання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, це змішування готових прекурсорів (готової ортокремнієвої кислоти та гідроксихлорида чи сульфату алюмінію) та використання гідроксихлориду чи сульфату алюмінію як кислотного прекурсору для гідролізу метасилікату натрію з одержанням ортокремнієвої кислоти чи її олігомерів безпосередньо в розчині коагулянту. Метод кислотного вилуговування рудної алюмокремнієвої сировини призводить до одержання метастабільних сумішей з невизначеною структурою та змінним хімічним складом і тому не може бути використаний для одержання рідких стабільних коагулянтів для обробки питної води [90].

Було показано [91] вплив мономерної форми ортокремнієвої кислоти на стабільність та ефективність модифікованих коагулянтів.

Тому було використано два основних методи одержання полімерного алюмокремнієвого коагулянту:

– 1-й метод. Концентрований розчин рідкого скла виробництва «Запоріжсклофлюс» (Україна) з вмістом кремнію 23 % по SiO_2, силікатним модулем 2,02 розчинили у підготовлений воді об'ємом 500 мл у розрахунку на одержання концентрації ортокремнієвої кислоти у 2, 5, 10 г/дм^3. Після чого додавали 500 г полігідроксихлориду алюмінію «PAC FD 18» виробництва Feralco AB (Німеччина) середньої основності (38 %). Додавання відбувалось при інтенсивном перемішуванні для запобігання гідролізу. Після чого суміш витримувалась при перемішуванні протягом 2–3 годин та при температурі 45–50 °С до одержання прозорого розчину.

– 2-й метод. Попередньо одержувати розчини ортокремнієвої кислоти (2, 5, 10, 20 г/дм^3 по ортокремнієвій кислоті) з використанням деяких кислот (хлоридна,

сульфатна, ортофосфорна, метансульфонова кислота). Потім стабілізовану ортокремнієву кислоту з високим вмістом мономеру (вище 50 %) змішували з високоосновним полігідроксіхлоридом алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» виробництва ТОВ «Хімефект» у співвідношенні 1 : 1 по масі.

Зразки одержані за наведеними методами мали наступні параметри: Al_2O_3 – 7,5–9,5 %, SiO_2 – 0,05–0,55 %, Al/Si співвідношення 20–250, основність 38,0-80,7 %. Склад одержаних коагулянтів наведений в таблиці 4.2.

При модифікації коагулянту за способом 2, шляхом змішування розчину ортокремнієвої кислоти з полігідроксіхлоридом марки PAC FD 18 середньої основності відбувалось помутніння розчину внаслідок різкого зниження pH (0,8-0,95) та полімерізації кремнієвої кислоти. В той же час модификація гідроксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» високої основністі дозволяє одержувати прозорі розчини без осаду. Використання ж способу 1 з високоосновними гідроксихлоридами алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» призводить до одержання молочно-білих суспензій внаслідок часткового гідролізу з огляду на низьку здатність до кислотного гідролізу високоосновних коагулянтів. Модифікація ж середньоосновного гідроксихлориду алюмінію PAC FD 18 за способом 1 дозволяє одержувати розчині модифікованих коагулянтів придатних для використання.

Таким чином встановлено, що при одержанні алюмокремнієвих коагулянтів способом 1 технологічно доцільно використовувати низько та середньоосновні коагулянти з достатньою кислотністю для гідролізу лужних солей кремнію, а при використанні способу 2 – високоосновні коагулянти з рівнем pH близьким до оптимального для збереження високого ступеню мономерізації ортокремнієвої кислоти та нижчою іонною силою, внаслідок більше високого ступені полімеризації алюмінієвих сполук у вихідному коагулянті.

Таблиця 4.2 – Склад та метод одержання модифікованих алюмокремнієвих

коагулянтів

№	Основність, %	Спосіб одержання	Al/Si	Концентрація Al_2O_3, %	Концентрація SiO_2, %
1	38,1	1	250	8,4	0,058
2	38,48	1	100	8,4	0,148
3	40,4	1	20	8,4	0,725
4	80,7	2 ($CH_3SO_3^-$)	250	8,725	0,063
5	80,7	2 ($CH_3SO_3^-$)	100	8,725	0,153
6	80,7	2 ($CH_3SO_3^-$)	50	8,725	0,312
7	80,7	2 ($CH_3SO_3^-$)	20	8,725	0,781
8	80,7	2 (HPO_4^{2-})	250	8,725	0,063
9	80,7	2 (HPO_4^{2-})	50	8,725	0,312
10	80,7	2 (SO_4^{2-})	250	8,725	0,063
11	80,7	2 (SO_4^{2-})	50	8,725	0,312
12	38,0	2 ($CH_3SO_3^-$)	250	8,4	0,058
13	38,0	2 ($CH_3SO_3^-$)	100	8,4	0,148
14	38,0	2 ($CH_3SO_3^-$)	20	8,4	0,725
15	80,7	Алюмофлок-Cl	n/a	17,45	0
16	80,7	Алюмофлок-Cl		8,725	
17	38,0	PAC FD 18		16,8	
18	38,0	PAC FD 18		8,4	

4.3 Стабільність гідроксихлориду алюмінію модифікованого ортокремнієвою кислотою в залежності від методу одержання

Для визначення терміну зберігання модифікованих коагулянтів зразки зберігались в герметично закритій поліетиленовій тарі при 25 °С в термостаті ТС-20. Основною проблемою зберігання модифікованих коагулянтів є полімеризація ортокремнієвої кислоти, що призводить до помутніння та гелеутворення. Такі продукти не можуть бути використані у промисловому виробництві, так як непрогнозована стабільність може призвести до виходу з ладу дозуючого обладнання і погіршення якості обробки води. В роботі [91] показано що мономерна форма ортокремнієвої кислоти схильна до утворення комплексних сполук з гідроксихлоридом алюмінію. Результати досліджень показані на рис. 4.5.

Відомо [92], що розведення водою гідроксихлоридів алюмінію негативно впливає на стабільність товарних продуктів, тому для порівняння терміну зберігання були також використані вихідні коагулянти розведені дистильованою водою до концентрацій, за Al_2O_3, аналогічно модифікованим коагулянтам.

На рис. 4.5 показано термін зберігання одержаних зразків модифікованих коагулянтів до моменту желатинізації чи утворенню осаду, що унеможливлює його промислове використання. Синім кольором виділено час зберігання зразка при якому розчин був прозорим, без утворення осаду чи зміни в’язкості. Червоним показано момент помутніння зразку, без утворення осаду чи желатинизації, при якому коагулянт може бути ще використаний у підготовці питної води.

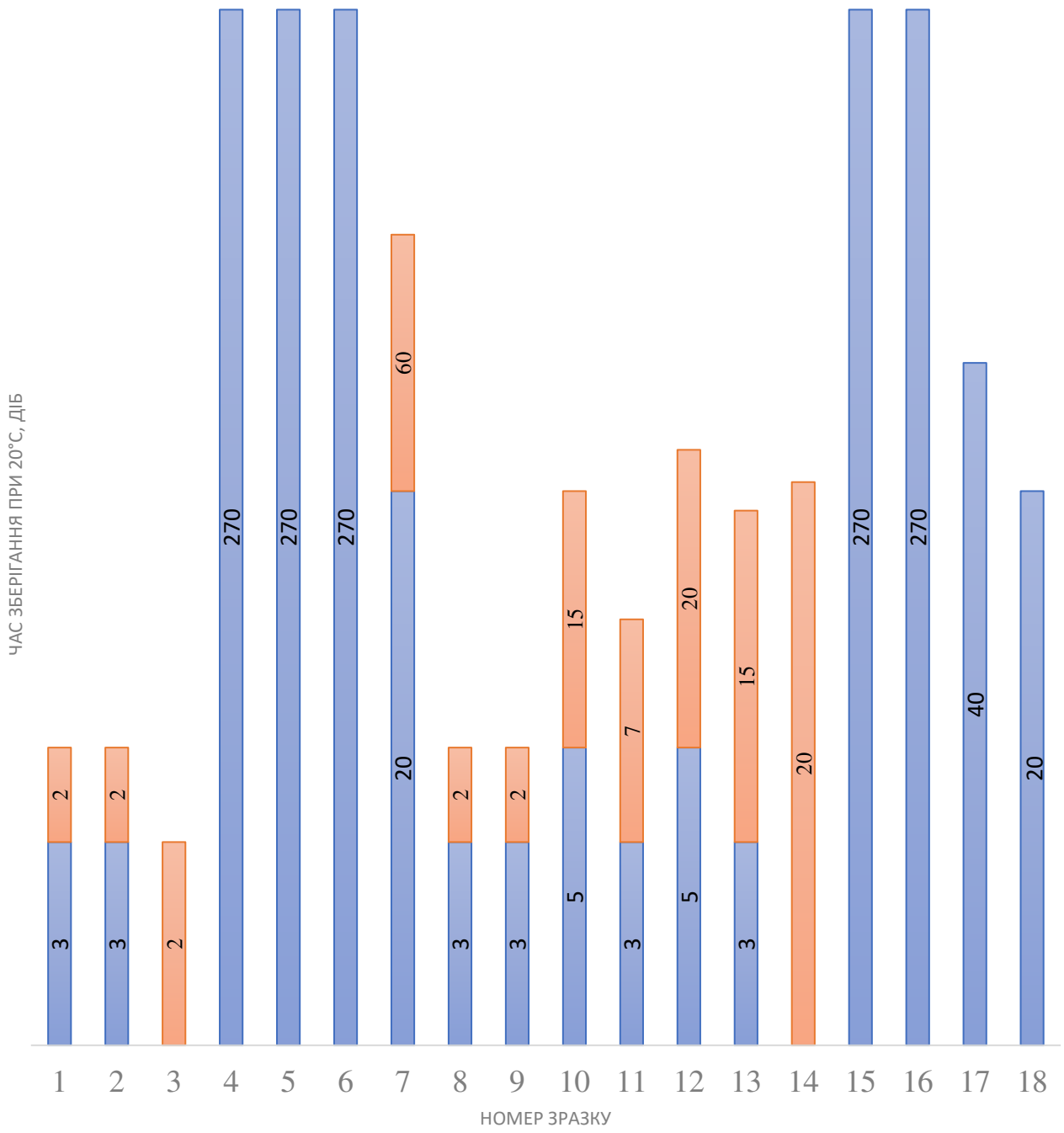


Рисунок 4.5 – Термін зберігання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів

В табл. 4.2 та за рис. 4.5 видно, що коагулянти, одержані за способом № 2, при використанні ортокремнієвої кислоти (одержані з використанням метансульфонової кислоти) мають надзвичайно високу стабільність у широкому діапазоні співвідношень Al/Si. Коагулянти одержані за способом № 2 можуть зберігатися без змін протягом 9 місяців, що перевищує стандартні вимоги до комерційних продуктів (6 місяців). Використання коагулянтів одержаних по способу № 2 з ортокремнієвою кислотою (одержаною за допомогою сульфатної

чи ортофосфорної кислоти) призводить до одержання нестабільних продуктів. Оскільки відомо, що внесення сульфат [93] чи ортофосфат аніонів у всі типи гідроксихлоридів алюмінію призводить до їх руйнації та утворенню осадів.

4.4 Дослідження коагуляційної ефективностіпо видаленню каламутності та органічних речовин на модельних розчинах води

Для перевірки ефективності модифікації гідроксихлоридов алюмінію ортокремнієвою кислотою були проведені лабораторні дослідження по видаленню каламутності та розчинених органічних речовин з модельних розчинів.

Приготування модельного розчину каламутної води проводилось шляхом розчинення бентоніту у дистильованій воді, з попередньо доведеним pH до 7,5 за допомогою гідроксиду натрію, до досягнення каламутності 75 NTU [94]. Приготування модельного розчину води забрудненої розчиненими органічними речовинами відбувалось за допомогою додавання 10 мг/дм^3 танінової кислоти у дистильованій воді, з подальшим вирівнюванням рівня pH до 7,5 за допомогою гідроксиду натрію. Температура води при експериментах складала 20 °C.Результати експериментів наведені на рис. 4.6. та 4.7.

Як видно з результатів експериментів зразки вихідних та модифікованих коагулянтів однаково ефективно видаляють каламутність з модельного розчину. Це пов’язано з тим, що при створенні високих значень каламутності за допомогою різних типів глин, утворений колоїд стабілізується тільки за рахунок подвійного електричного шару і найменші дози електролітів легко руйнуються його та викликають коагуляцію часточок їх укрупнення та осадження. У випадку ж видалення розчинених органічних речовин ключовим фактором є розмір утвореним флокул гідроксиду алюмінію та їх сорбційна здатність.

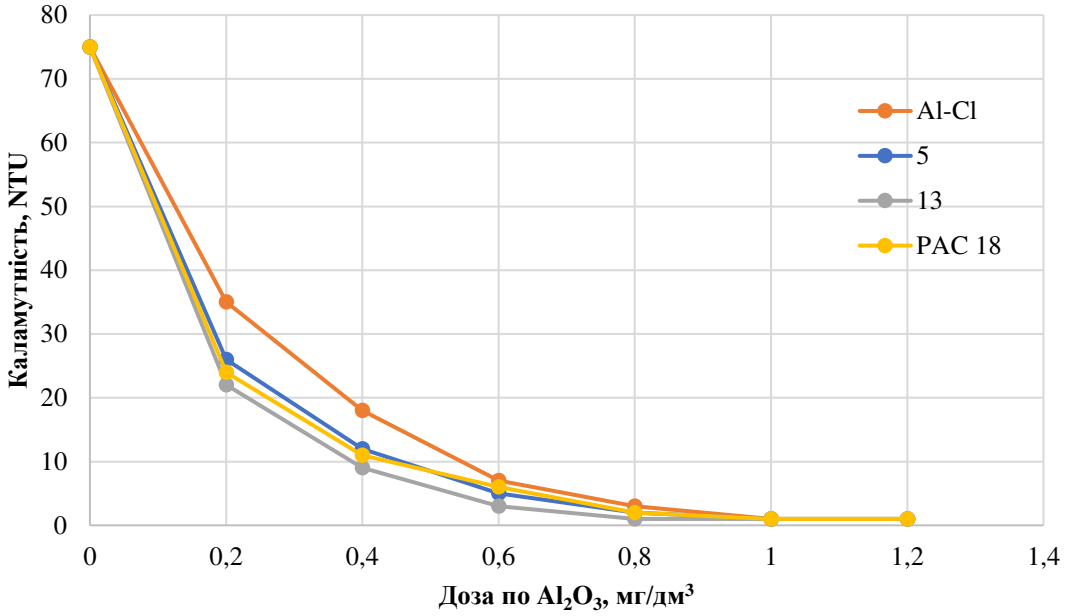


Рисунок 4.6 – Зменшення каламутності в модельному розчині в залежності від дози коагулянту

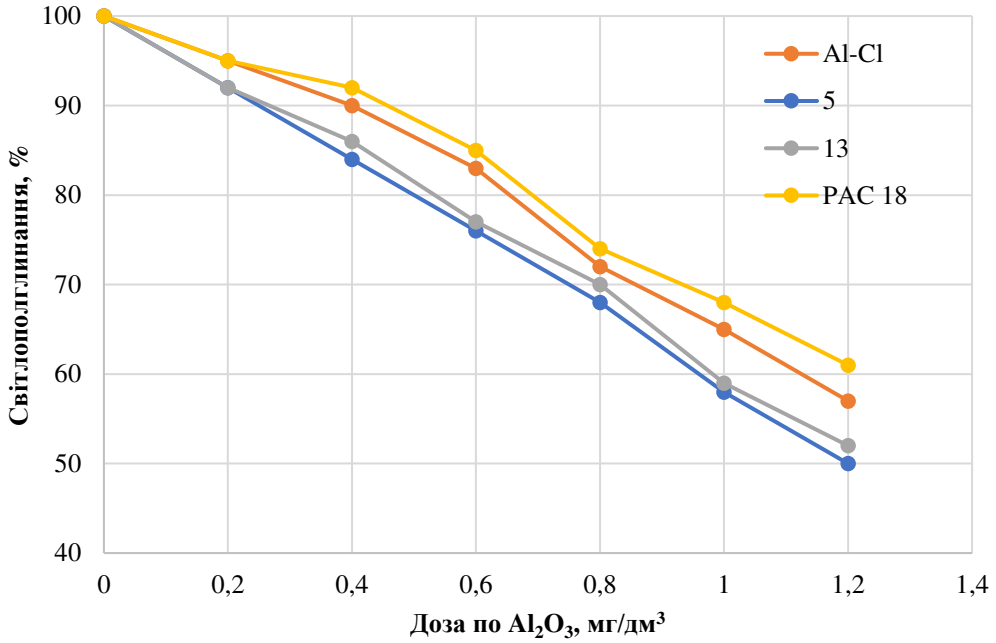


Рисунок 4.7 – Зміна відносного світлопоглинання в модельному розчині в залежності від дози коагулянту при 233 нм

З рис. 4.7 видно, що модифіковані високо та низкоосновні коагулянти діють дещо ефективніше за чисті гідроксихлориди алюмінію, що може свідчить про їх

більше ефективну роботу у випадку реального застосування, особливо при очистці малокаламутних, забарвлених вод.

4.5 Дослідження сорбційної активності модифікованого гідроксихлорида алюмінію

Як відомо, в процесі гідролізу алюмінієвих солей у воді відбувається не тільки коагуляція-флокуляція (руйнування подвійного електричного шару навколо колоїдних часточок та їх агрегація) але й адсорбція розчинених речовин з води [95, 96], що призводить до зменшення забарвленості води, перманганатної окиснюваності, а також видаленню фосфору. Тому сорбційна активність нових коагулянтів має бути не гіршою за існуючі промислові зразки.

Для вивчення сорбційної активності коагулянтів використовували вихідний гідроксихлорид марки «Алюмофлок-Cl» та модифіковані коагулянти приготованими аналогічно зразкам № 4, 5 та 6 (табл. 4.2). Коагулянт вносився з розрахунку дози 25, 50, 100, 150 мг/дм$^{3+}$ в перерахунку на Al_2O_3 в скляний стакан об'ємом 2 дм^3 при перемішуванні. В стакан додавалось 1 дм^3 дистильований води і за допомогою розчину NaOH встановлювався pH на рівні 8,4–8,5. Після чого за допомогою піпет-дозатору вносилась доза відповідного коагулянту при інтенсивному перемішуванні. Через 120 сек, перемішування вимикали, зразок води переносили в мірний циліндр об'ємом 1 дм^3, та відстоювали протягом 15 хв. Після чого освітлену частину декантували, частину з осадом (об'єм від 50 до 120 см^3) збирали та піддавали освітлювальному центрифугуванню для виділення твердої фази.

Модельний розчин води забрудненої фосфором готували шляхом розчинення дігідрофосфату калію в дистильованій воді до одержання концентрації у 10 мг/дм^3 в перерахунку на PO_4^{3-}. Концентрацію фосфатів вимірювали за синім фосфоромолібденовим комплексом [97]. Модельний розчин води забрудненої органічними речовинами готували шляхом розчинення танінової кислоти у дистильованій воді для одержання концентрації 5 мг/дм^3 [98].

В усіх модельних розчинах pH доводився до рівня 7,5 – 7,7 за допомогою 0,1 М розчину NaOH. Концентрацію та ефективність видалення танінової кислоти вимірювали за допомогою УФ спектрофотометра при довжині хвилі 233 нм [99].

Зразок осаду відповідного коагулянту репульпували у дистильованій воді в об'ємі 50 см^3 води на пробу. Після чого пульпу осаду переносили в скляний стакан об'ємом 2 дм^3, де знаходився модельний зразок забрудненої води в об'ємі 1 дм^3. Після інтенсивного перемішування протягом 15 хв, суміш переливали в мірний циліндр об'ємом 1 дм^3 та відстоювали протягом 30 хв. Після чого відбирали зразок води для аналізу.

Результати експериментів по адсорбційному видаленню фосфатів представлені на рис. 4.8.

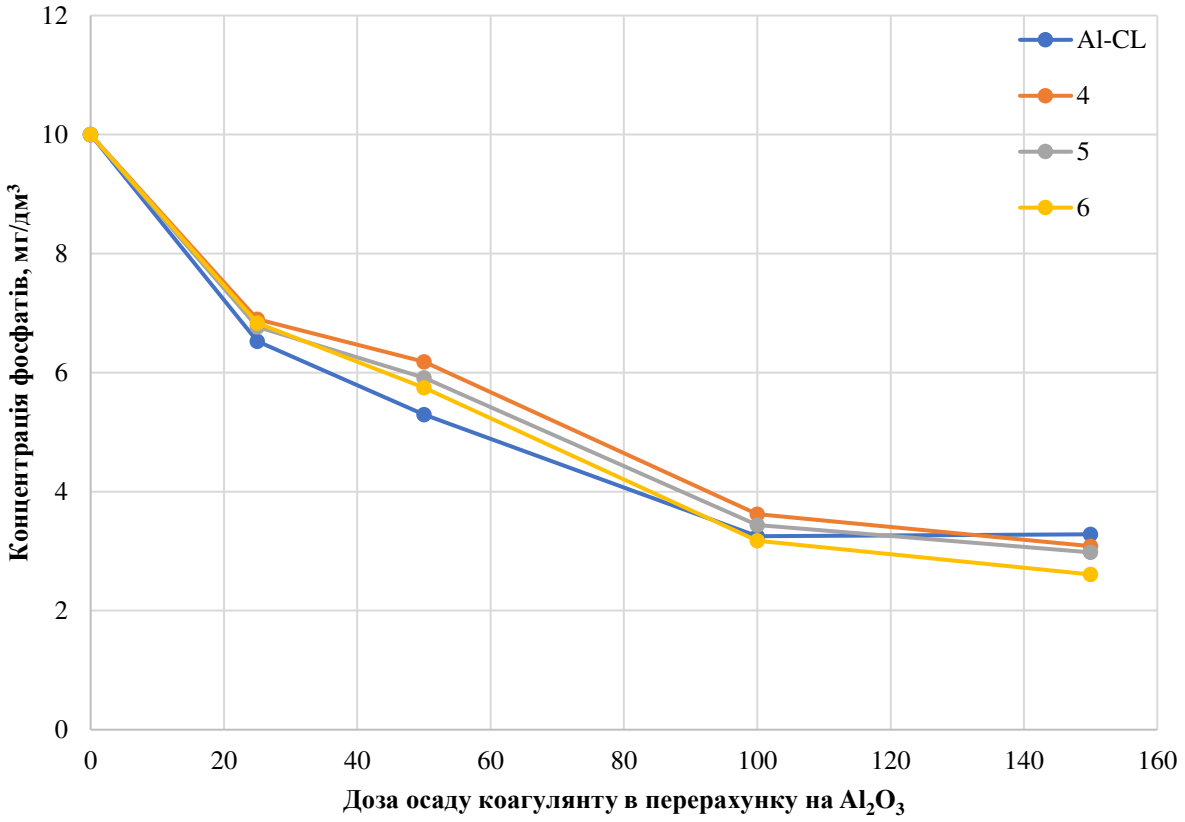


Рисунок 4.8 – Адсорбція фосфатів на осаді відповідного коагулянту в залежності від дозування

Результати експериментів по адсорбційному видаленню розчинених органічних речовин представлені на рис. 4.9.

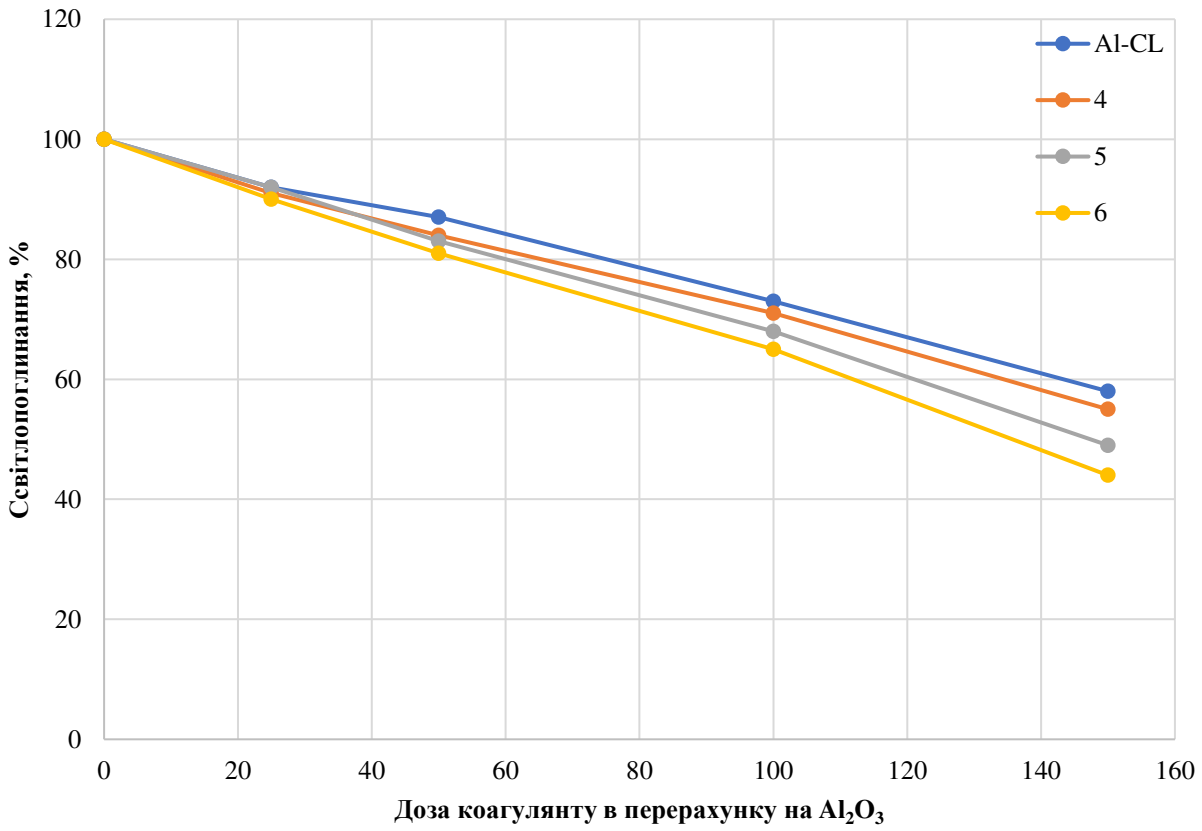


Рисунок 4.9 – Зміна відносного світлопоглинання модельного розчину в залежності від дози осаду коагулянту при 233 нм

Як видно з проведених експериментів модифіковані коагулянти мають практично аналогічну адсобрційну активність по відношенню до фосфатів як і промислові зразки коагулянтів. Це пояснюється тим, що модифікатор модифікованого коагулянту – ортокремнієва кислота, не вступає в реакцію та не проявляє значні адсорбційні властивості по видаленню розчинених фосфатів. Проте при видаленні розчинених органічних речовин, на прикладі танінової кислоти, спостерігається дещо краща адсорбційна активність у зоні високих доз та для зразків з високим співвідношенням Al/Si. Це може пояснюватись тим, що за рахунок утворення аддукту між ортокремнієвою кислотою та гідроксихлоридом алюмінію утворюються сполуки з більшою молекулярною вагою ніж вихідні полімери алюмінію [36], що призводить до утворення більших флокул з більшою активною поверхнею для адсорбції.

4.6 Одержання сухого алюмокремнієвого коагулянту його властивості та ефективність

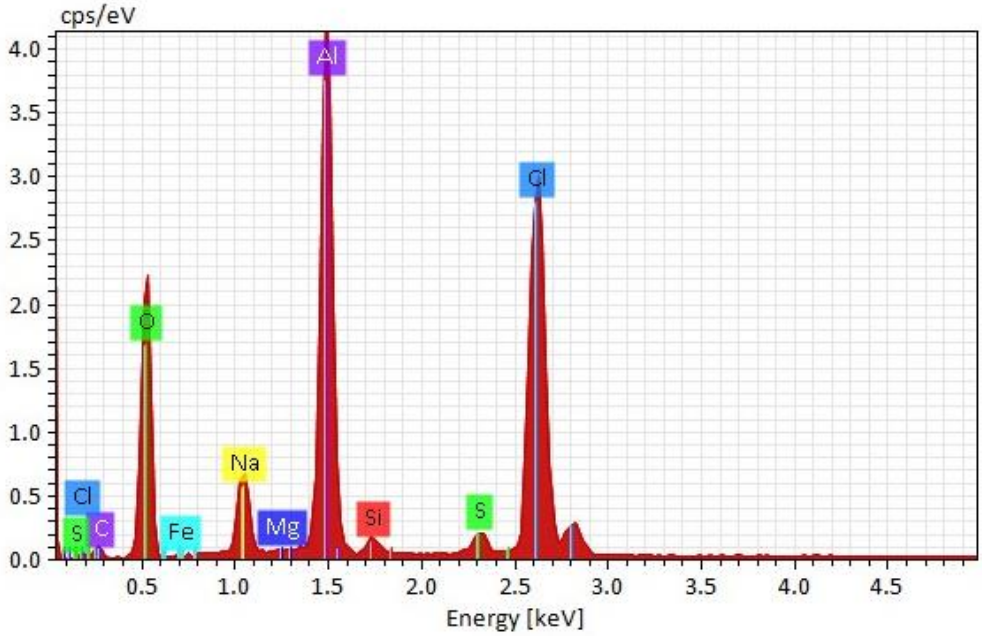
Перші використанні коагулянти являли собою тверду форму гідрату сульфату алюмінію ($Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) [100]. Проте високі енергетичні витрати на приготування робочих розчинів, а також великий залишок нерозчинних домішок після розчинення сульфату алюмінію (від 0,2 % до 30 % [101]) призвели до поширення використання рідких коагулянтів на основі гідроксихлориду алюмінію. Але незважаючи на переваги гідроксихлоридів алюмінію при при очищенні води [102], складнощі при транспортуванні та зберіганні призвели до поширення сухих коагулянтів на їх основі, що виготовляються шляхом розпилювальної сушки вихідних розчинів [103, 104]. У випадку алюмокремнієвих коагулянтів синтез сухих коагулянтів зазвичай є вирішенням проблеми їх нестійкості у водних розчинах [105].

В роботі було досліджено метод одержання сухого алюмокремнієвого коагулянту та його ефективність [106]. Для одержання сухого коагулянту був приготований зразок методом № 2 з використанням гідроксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» та розчин ортокремнієвої кислоти з концентрацією 15 г/дм^3 в перерахунку на H_4SiO_4. Одержаний рідкий коагулянт мав наступні характеристики:

Al_2O_3 – 8,725 %, Al/Si – 30, основність 80,7 %, pH – 3,55

Зразок був висушений до постійної маси при 55 °C на роторному випаровувачі під залишковим тиском 20 мбар. Висушений коагулянт був проаналізований на елементний склад (рис. 4.10) та досліджений його фазовий стан (рис. 4.11).

Application Note



Acquisition

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
O	8	11188	57.32	47.90	62.59	7.99	13.95
Na	11	4093	7.10	5.93	5.39	0.53	7.45
Mg	12	557	0.70	0.59	0.51	0.09	12.12
Al	13	29220	29.10	24.32	18.84	1.45	4.98
Si	14	1082	1.01	0.85	0.63	0.09	9.00
S	16	1458	1.10	0.92	0.60	0.08	7.66
Cl	17	27147	23.00	19.22	11.33	0.82	3.57
Fe	26	195	0.33	0.28	0.10	0.07	21.97
		Sum	**119.67**	**100.00**	**100.00**		

Рисунок 4.10 – Елементний аналіз зразку сухого модифікованого алюмокремнієвого коагулянту

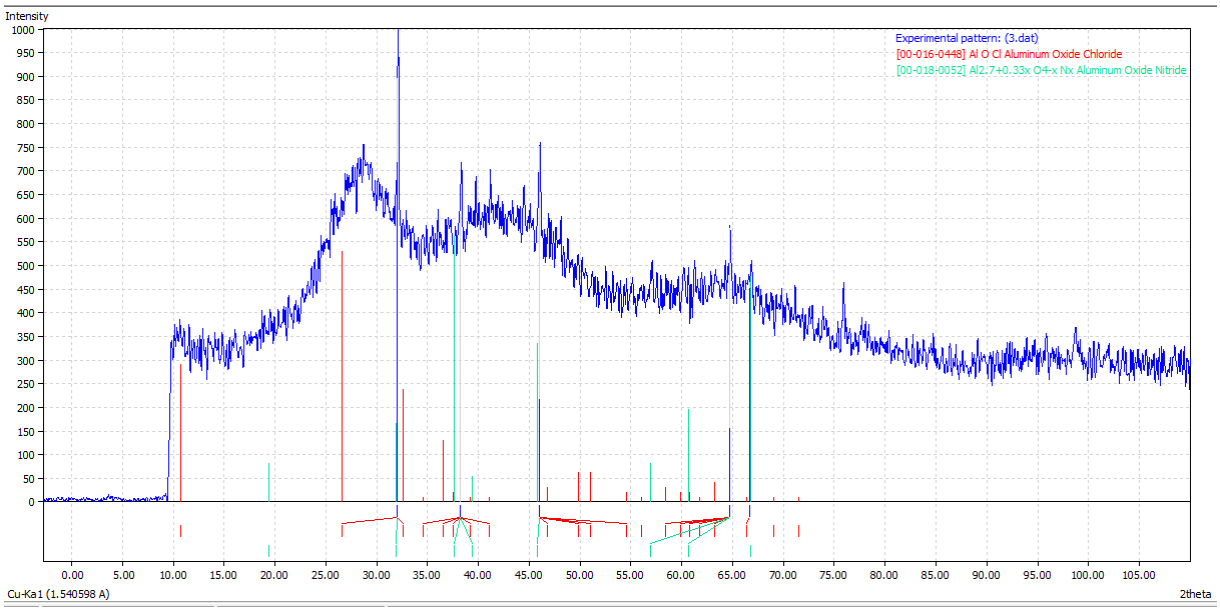


Рисунок 4.11 –Дифрактограма зразка сухого алюмокремнієвого коагулянту

Як видно фазовий склад представлений дрібнокристалічними елементами без чіткої структури. Що відповідає сухим поліаморфних полімерним сполукам гідркосихлориду алюмінію з кремнієвою кислотою.

Зразки сухого алюмокремнієвого коагулянту були використані для приготування робочих розчинів в концентрації вихідного коагулянту та вище.

Були приготовані розчини коагулянту з концентрацією за Al_2O_3 – 4, 8, 12 та 16 %. В одержаних розчинах була виміряна каламутність для оцінки повноти розчинення, а також були перевірені на ефект Тіндаля.

Як видно з рис 4.12, робочі розчини з концентрацією до 12 % за Al_2O_3 мають каламутність аналогічну вихідному коагулянту (4 NTU), що підтверджує повноту розчинення алюмокремнієвого коагулянту та відсутність агрегованої кремнієвої кислоти. При приготуванні розчинів з концентрацією 16 % спостерігається різке підвищення каламутності, що може бути пояснено підвищеною молекулярною вагою сполук алюмінію та кремнію та їх високій концентрації. Також в розчинах з концентрацією 4, 8 та 12 % за Al_2O_3 не було виявлено ефект Тіндалю, що підтверджує відсутність колоїдних часточок кремнієвої кислоти.

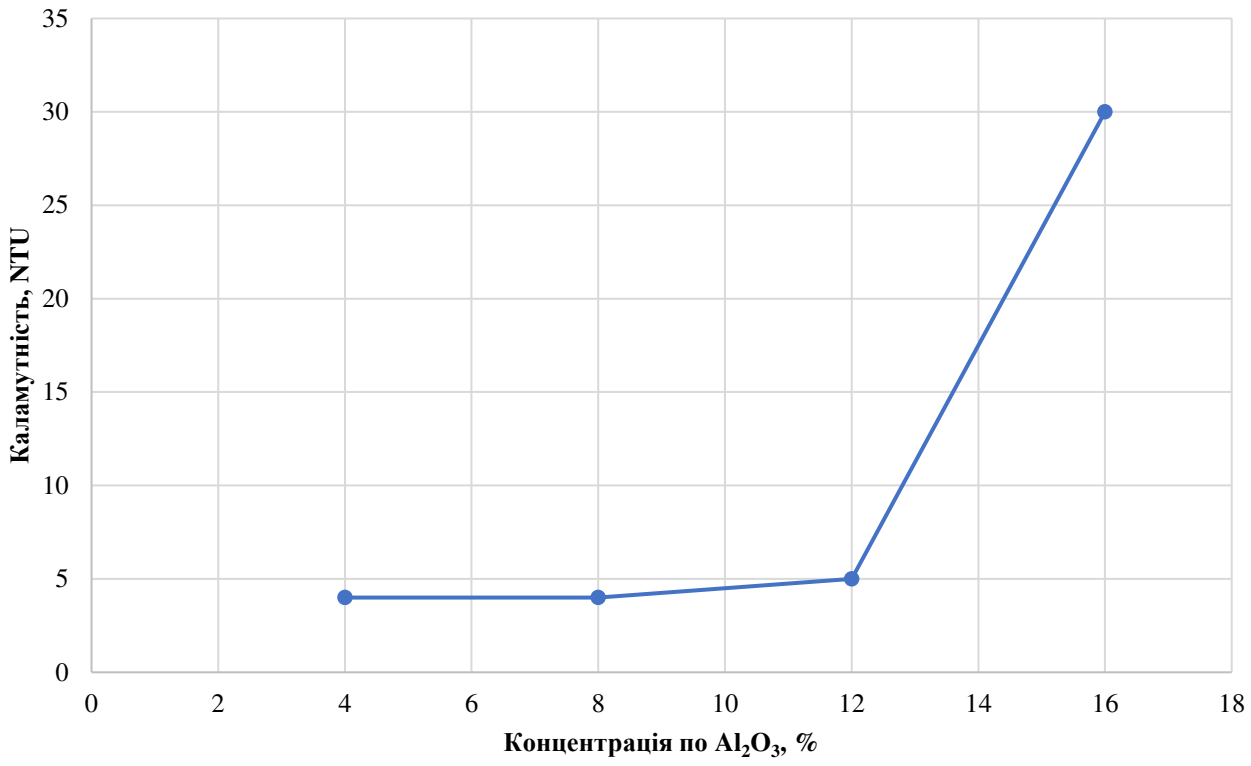


Рисунок 4.12 – Каламутність робочих розчинів сухого алюмокремнієвого коагулянту

Для перевірки збереження коагуляційної ефективності одержаного коагулянту була проведена тестова коагуляція води з Кам'янського водосховища, в період паводку (каламутність – 9 NTU, температура – 8 °C) (рис. 4.13) та (рис. 4.14).

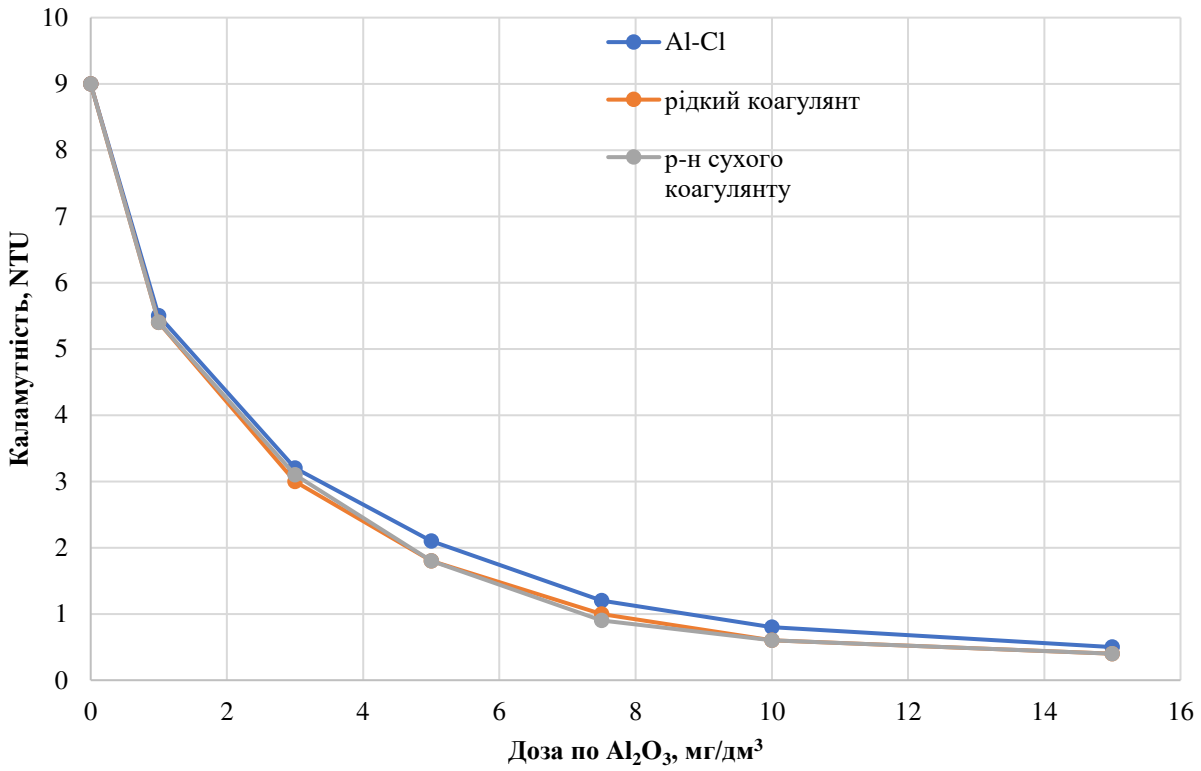


Рисунок 4.13 – Видалення каламутності з води Кам'янського водосховища при температурі 8 °C в залежності від дози за Al_2O_3

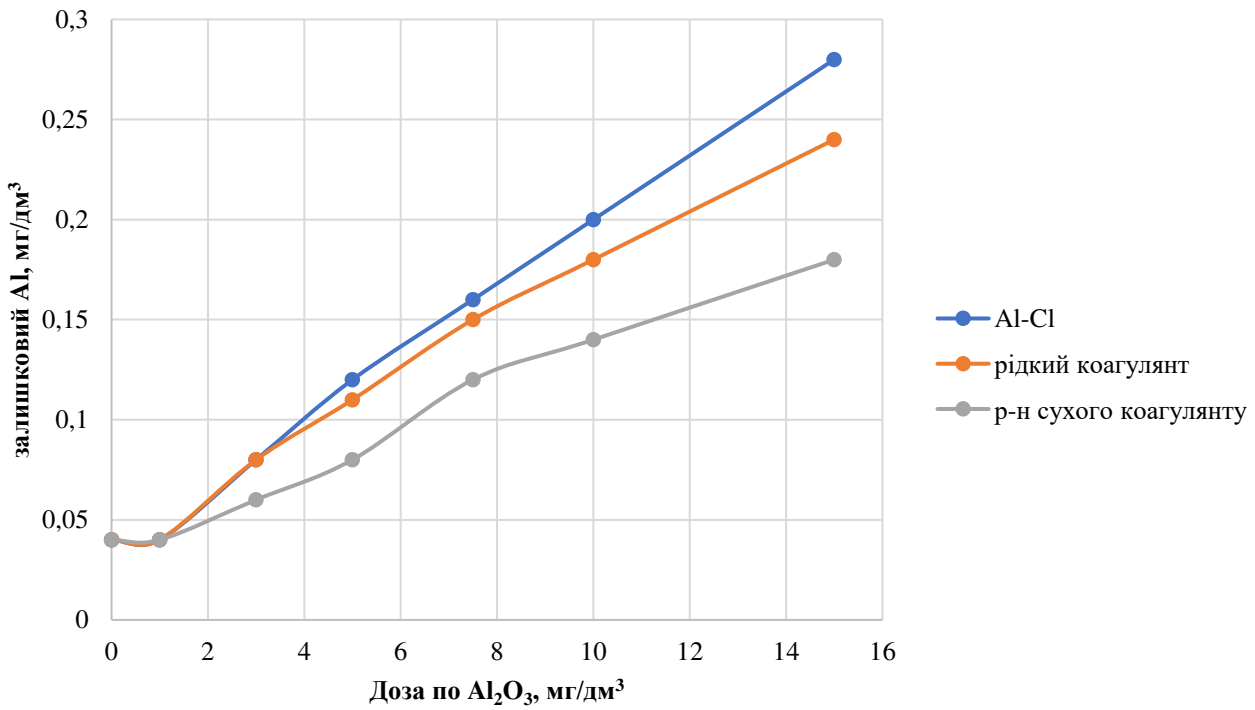


Рисунок 4.14 – Залишковий алюміній при коагуляційній обробці води Кам'янського водосховища при температурі 8 °C в залежності від дози за Al_2O_3

Як видно з рис. 4.13 та 4.14 ефективність по видаленню каламутності сухого коагулянту аналогічна вихідному рідкому алюмокремнієвому коагулянту та Алюмофлоку-Cl. Проте за концентрацією залишкового алюмінію розчин сухого модифікованого коагулянту показує кращі результати. Це може бути пов'язано з додатковим підвищення молекулярної ваги сполук алюмінію-кремнію протягом випарювання та висушування.

4.7 ІЧ аналіз зразку модифікованого алюмокремнієвого коагулянту

В роботі [107] досліджені ІЧ спектри ортокремнієвої кислоти та модифікованого гідроксихлориду та порівняні з теоретичними спектрами.

Розрахунки енергетичних ефектів утворення комплексів ГОХА-ОКК показали, що процес комплексоутворення ГОХА з ОКК (4.4) протікає ліпше ніж з пірокремнієвою кислотою, за реакцією (4.5):

$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_4SiO_4 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+} + H_2O \qquad -48{,}38 \text{ кДж/моль} \tag{4.4}$$

$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_6Si_2O_7 \rightarrow [Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+} + H_2O \quad -32{,}94 \text{ кДж/моль} \tag{4.5}$$

На експериментальному спектрі були ідентифіковані наступні смуги поглинання (рис. 4.15): де 1 – деформаційні коливання ОН-груп молекул води (1490 см$^{-1}$); 2 – валентне симетричне коливання вузлового Si–O–Si або Al–O–Si (750 см$^{-1}$); 3 – валентні коливання ОН-груп в області від 2875 до 2995 см$^{-1}$, 4 – валентне асиметричне коливання Si–O у вузлі Si–O–Si (1090 см$^{-1}$), 5 – симетричне валентне коливання тетраєдрів SiO4 (803 см$^{-1}$), 6 – валентне коливання Si–O у вузлі Si–O–H (970 см$^{-1}$), 7 – Деформаційне коливання тетраєдрів SiO4 (455 см$^{-1}$). Як видно на рис. 4.16 спектр «SiOH» в області від 25 до 1725 см$^{-1}$ повторює смуги поглинання спектру «SiOH+AlClOH». В області 2900 см$^{-1}$ спостерігаються валентні коливання ОН-груп як ортокремнієвої кислоти так і ГОХА. Теоретичний (розрахунковий) спектр має схожий вигляд, і подібне розташування характерних

смуг поглинання як і на експериментальному, але хвильові числа на теоретичному спектрі мають помітно більші значення ніж на експериментальному. На теоретичному спектрі комплексу $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ були ідентифіковані смуги поглинання які відповідають номерам експериментального спектру 1, 3, 4. А також є смуга поглинання, якої не було ідентифіковано на експериментальному спектрі під номером 8. Яка відповідає валентному коливанню водневого зв'язку між молекулою води у внутрішній координаційній сфері Алюмінію та ОН-групою ОКК. Було встановлено, що смуга поглинання на теоретичному спектрі під номером 4 (1074 $см^{-1}$) відповідає валентному коливанню атома Оксигену у вузлі Al–O–Si, що і було показано експериментально.

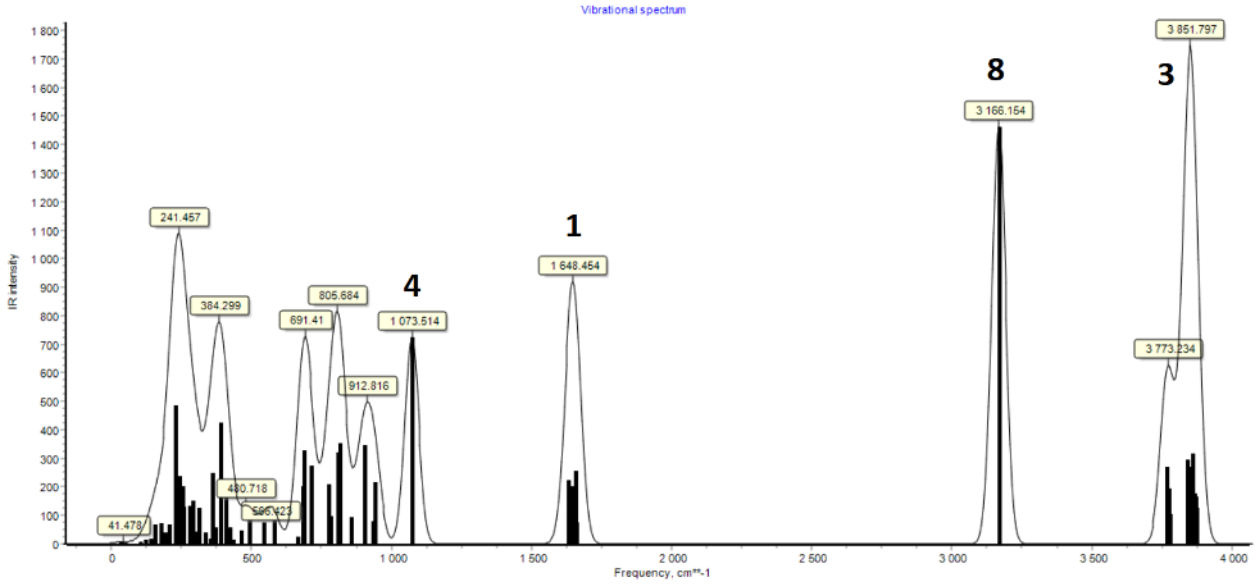


Рисунок 4.15 –Теоретичний ІЧ спектр $[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$

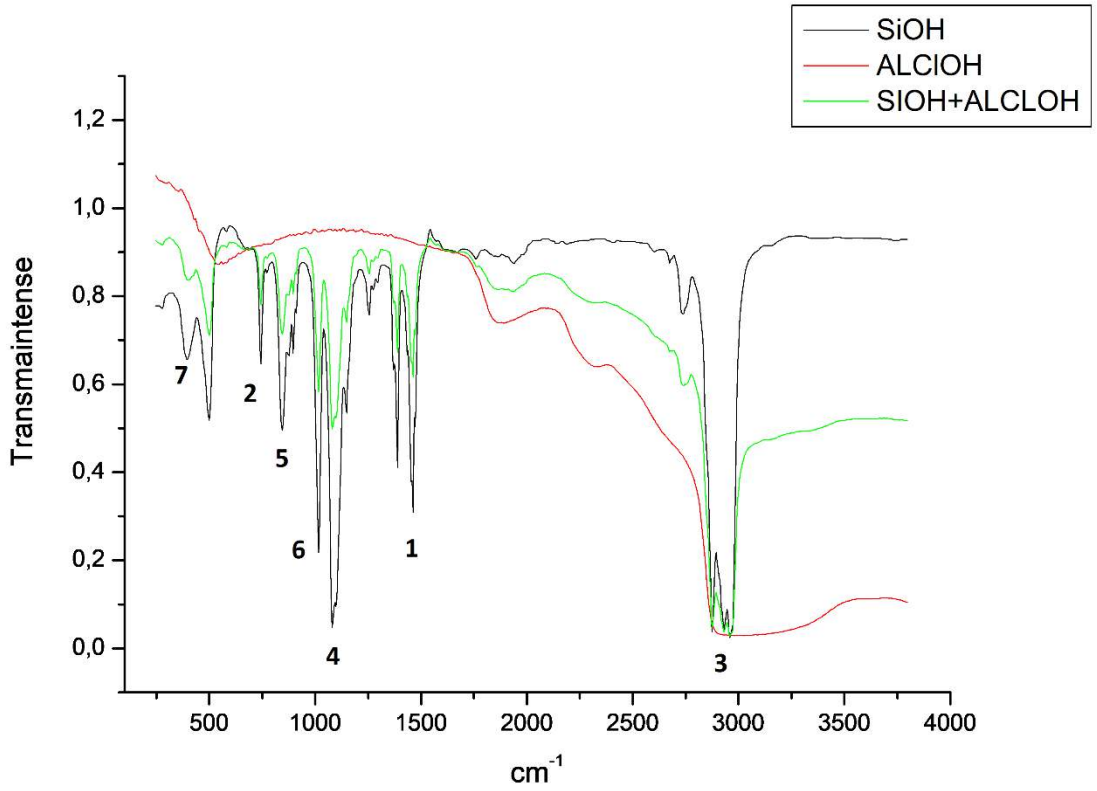


Рисунок 4.16 – Експериментальний ІЧ спектр ортокремнієвої кислоти, гідроксихлорида алюмінію (Алюмофлок-Cl) та модифікованого алюмокремнієвого коагулянту

4.8 Визначення ефективної дози модифікованого коагулянту для річкової води Кам'янського водосховища в період паводку

Поверхневі джерела води в Україні в період паводку характеризуються низькою каламутністю, високою концентрацію розчинених органічних речовин (кольоровість води) та низькою температурою 1–4 °С. Очищення такої води являє собою складну задачу при використанні коагулянтів на основі сульфату алюмінію чи низьких та середньоосновних гідроксихлоридів [108]. Низька температура та мала кількість зважених речовин уповільнюють гідроліз [109] солей алюмінію, що призводить до погіршення якості очищення води та підвищення концентрації залишкового алюмінію, що несе ризики для населення [110]. В Україні та переважній більшості країн світу в зимовий та весняний період використовуються

високоосновні (відносна основність вища за 70 %) гідроксихлориди алюмінію. Проте їх використання призводить до утворення дрібніших флокул з меншою гідравлічною крупністю [111], що призводить до підвищення навантаження на очисні споруди. Для прискорення процесів седиментації та укрупнення флокул використовуються полімерні органічні флокулянти на основі акрилової кислоти [112]. Проте масове використання таких флокулянтів призводить до їх накопичення у річках [113] та інших водних джерелах, куди вони потрапляють разом з промивними водами з відстійників та фільтрів. У зв'язку з їх низькою здатністю до біодеградації [81] (ESPR-D-14) це викликає ризики накопичення потенційно канцерогенної речовини у питній воді до високих рівнів. Також використання полімерних органічних флокулянтів часто призводить до так званого «заліплення» фільтрів, що найчастіше відбувається саме у період паводку при коагуляційній очистці малокаламутних вод з низькою температурою. Тому використання алюмінієвих коагулянтів модифікованих кремнієвою кислотою може вирішити цю проблему і покращити якість водопідготовки води у паводковий період, а також зменшити екологічне навантаження на водні ресурси.

В роботі [91] автори дослідили ефективність модифікованих коагулянтів по видаленню домішок та залишковому алюмінію на воді з Кам'янського водосховища в період паводку.

Після дослідження зразків коагулянтів на стабільність, були відібрані ті зразки, які показали стабільність 40 і вище днів (розділ 4.2). Свіже одержані аналоги зразків коагулянту № 4–7 та 12–14 включно, а також свіже одержані зразки Алюмофлок-Cl та PAC FD 18 витримувались 14 днів (орієнтовний час від виробництва до використання). Після цього проводились лабораторні тести по ефективності видалення каламутності та залишковому алюмінію у воді (рис. 4.17–4.24). Воду для тестів використовували з Кам'янського водосховища у період паводку 2023 р. Параметри води наступні: каламутність – 9 NTU, залишковий алюміній – 0,04 мг/дм^3, pH – 7,2. Лабораторну коагуляцію проводили для двох температур 2 °C та 20 °C імітуючи холодну воду в період паводку, а також при погіршенні якості води у літній період в наслідок цвітіння.

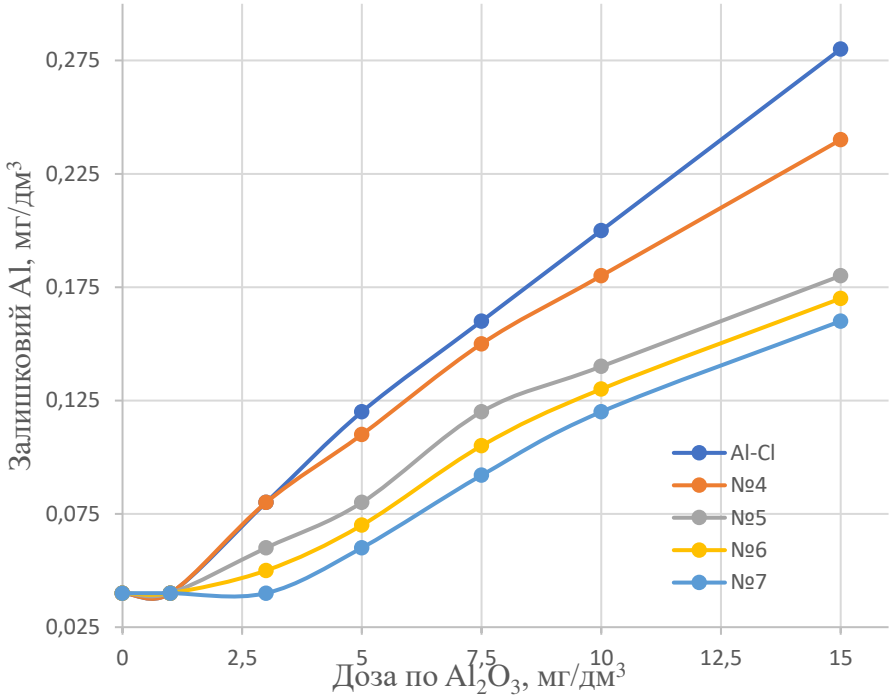


Рисунок 4.17 – Залишковий алюміній у воді при використанні Алюмофлок-Cl та високоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам'янського водосховища при 2 °С

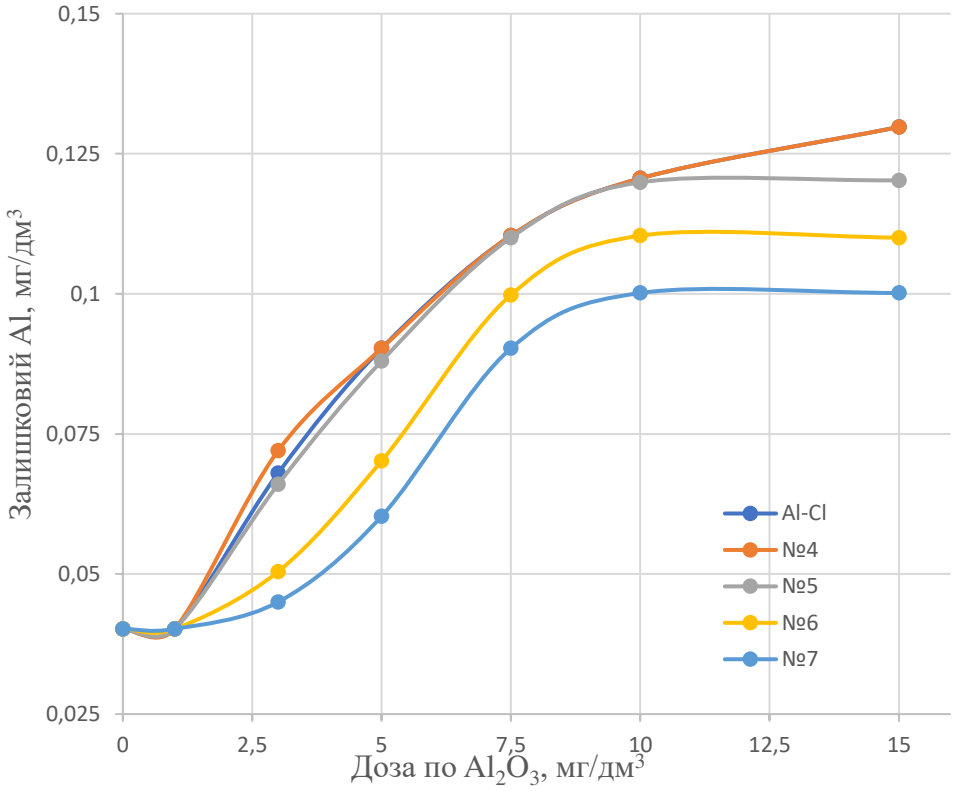


Рисунок 4.18 – Залишковий алюміній у воді при використанні Алюмофлок-Cl та високоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам'янського водосховища при 20 °С

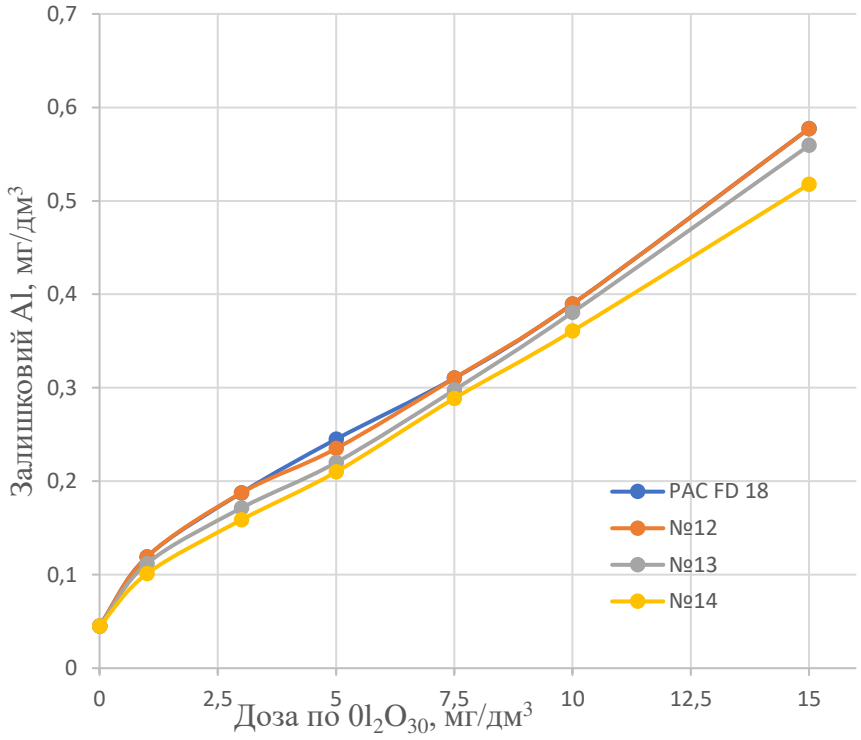


Рисунок 4.19 – Залишковий алюміній у воді при використанні PAC FD 18 та низькоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам'янського водосховища при 2 °С

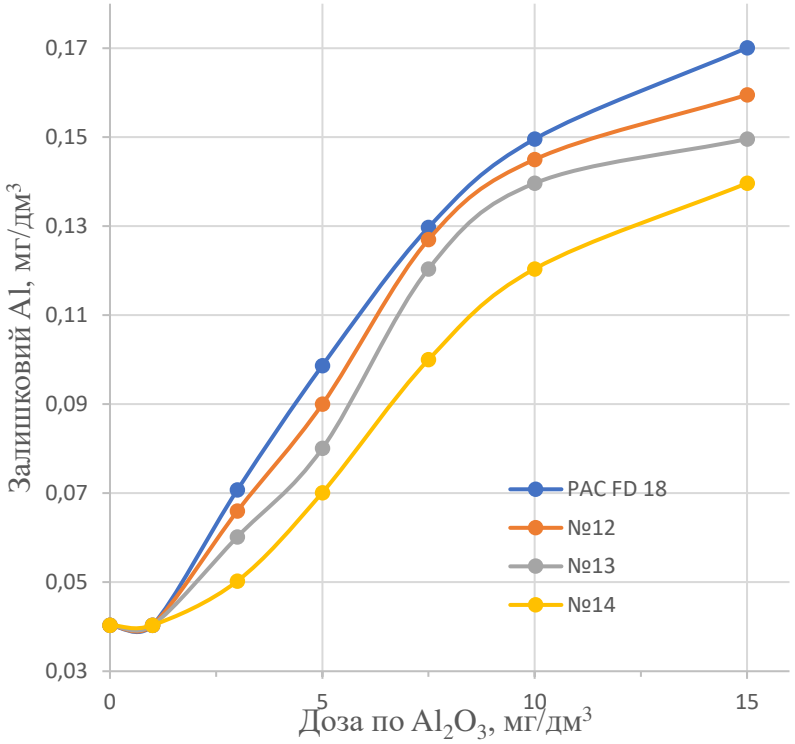


Рисунок 4.20 – Залишковий алюміній у воді при використанні PAC FD 18 та низькоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам'янського водосховища при 20 °С

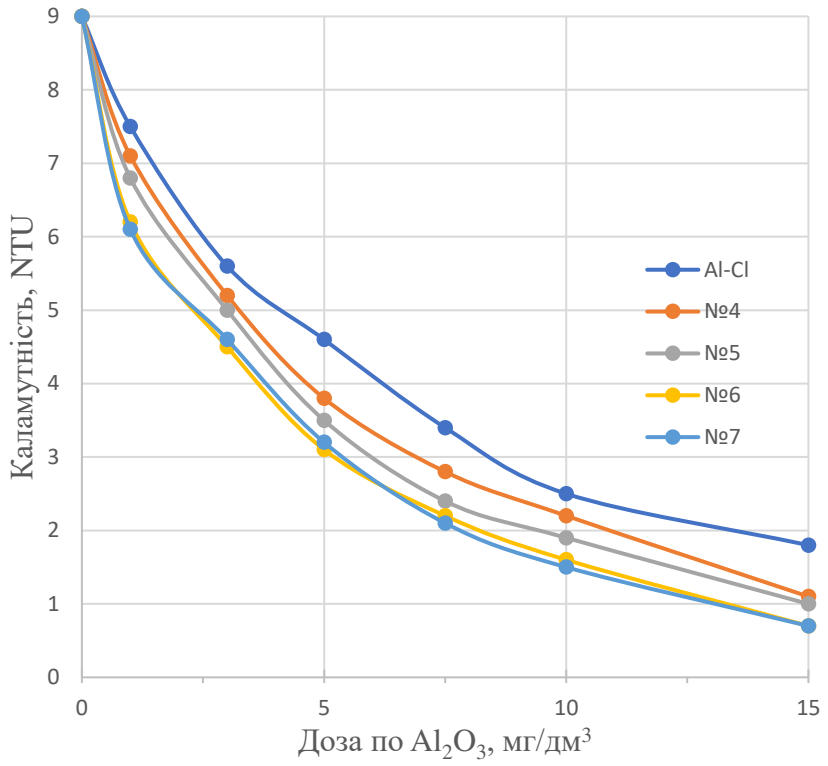


Рисунок 4.21 – Видалення каламутності при використанні Алюмофлок-Cl та високоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам’янського водосховища при 2 °С

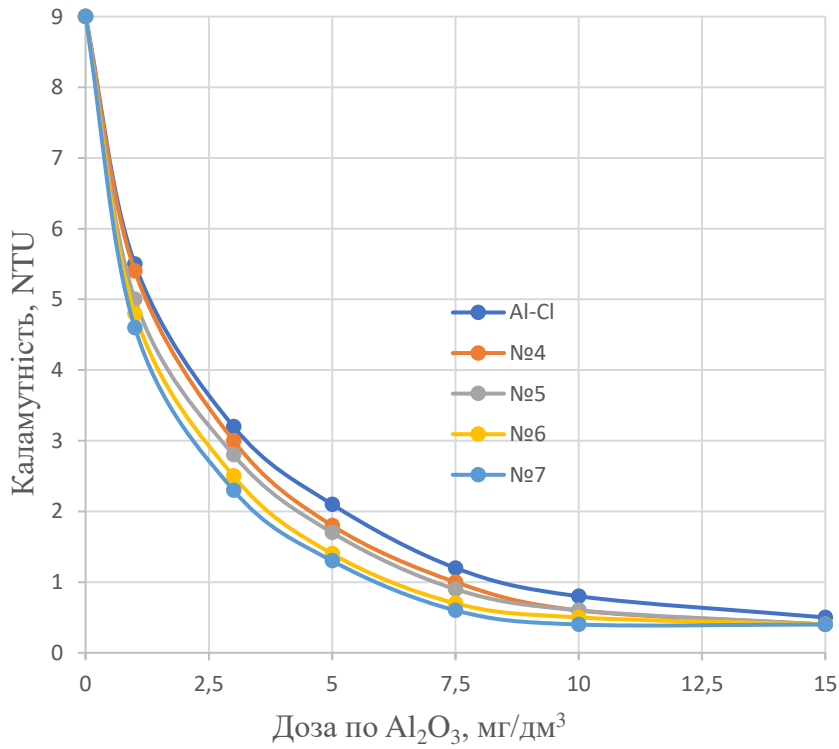


Рисунок 4.22 – Видалення каламутності при використанні Алюмофлок-Cl та високоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам’янського водосховища при 20 °С

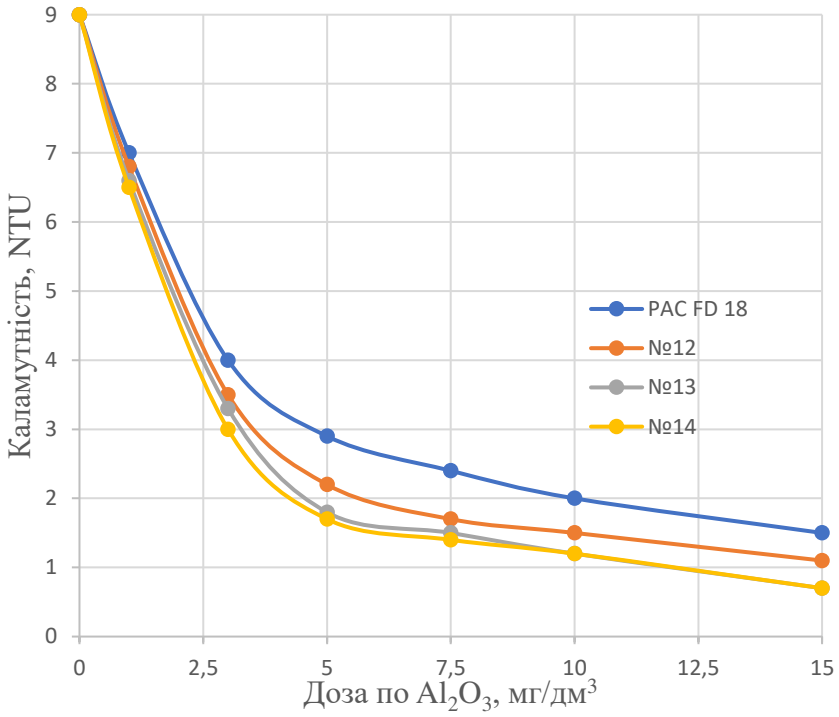


Рисунок 4.23 – Видалення каламутності при використанні PAC FD 18 та низькоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам’янського водосховища при 2 °С

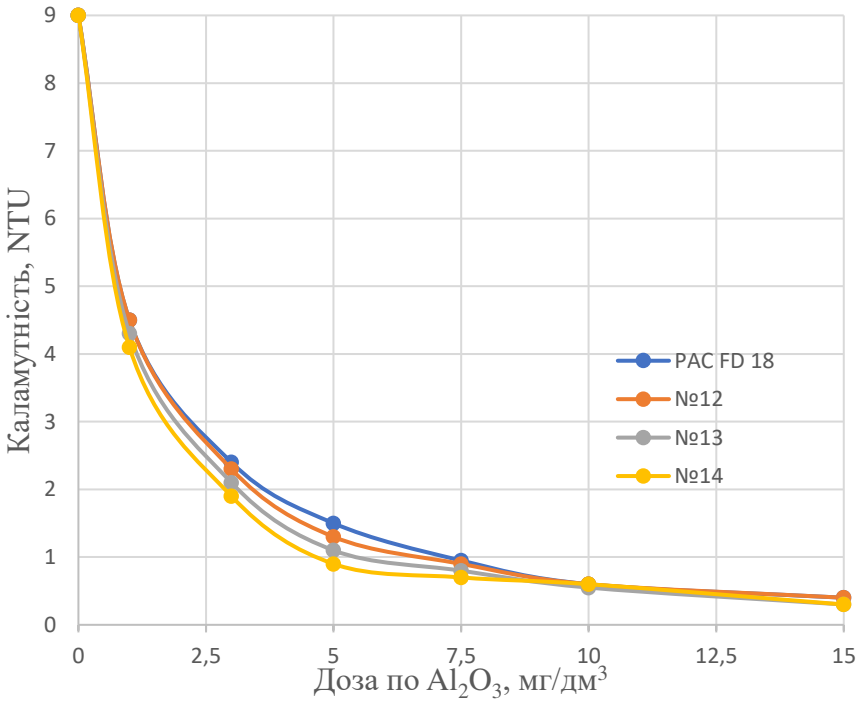


Рисунок 4.24 – Видалення каламутності при використанні PAC FD 18 та низькоосновних модифікованих коагулянтів у воді Кам’янського водосховища при 20 °С

Видно, що алюмокремнієві коагулянти в цілому ефективніше видаляють каламутність з води при однакових дозах по Al_2O_3. Середньоосновні композитні коагулянти ефективніше видаляють каламутність при всіх температурах. Проте при їх використанні відбувається дуже швидке перевищення ГДК по залишковому алюмінію у питній воді. Саме тому їх використання не рекомендовано при температурі води нижче +6 – +8 °С. У випадку коагуляції у воді з температурою 20 °С середньоосновні модифіковані коагулянти показують кращу ефективність по видаленню каламутності порівняно з високоосновними коагулянтами. І при цьому не викликають перевищення ГДК за алюмінієм внаслідок повного гідролізу у воді з температурою 20 °С і вище. Також видно, що ефективність видалення каламутності до вимог ДСанПіН 2.2.4–171–10 [110] відбувається при менших ефективних дозах для модифікованих коагулянтів ніж для звичайних гідроксихлоридах алюмінію. Показано, що модифіковані коагулянти в порівнянні зі звичайними гідроксихлоридами, коагулюють більш повно, що призводить до зменшення залишкового алюмінію. Це пов’язано з тим що при коагуляції полімерних коагулянтів з вищою молекулярною вагою утворюються більш важкі флокули з розвинутою поверхнею на яких сорбуються негідролізовані катіони коагулянту. При модифікації гідроксихлорида алюмінію розчинами ортокремнієвої кислоти з високим вмістом мономера відбувається утворення адукту з ще більшою молекулярною вагою, а також схильністю до утворення алюмосилікатів при гідролізі у воді. На концентрацію залишкового алюмінію також впливає основність коагулянту (схильність до гідролізу), а також температурні умови використання.

Результати експериментів показують, модифікація гідроксихлориду алюмінію розчином ортокремнієвої кислоти з ступенем мономеризації вище 50% покращує його властивості по видалення каламутності та значно зменшує концентрацію залишкового алюмінію у воді, що дозволяє використовувати підвищені дози коагулянтів для очищення води в зимово-весняний період.

Для розуміння поводження адукту між гідроксихлоридом алюмінію та мономером ортокремнієвої кислоти були проведені аналізи осадів після

коагуляції природньої води. Перед аналізом осад висушувався до постійної ваги при 102–105 °С. Осади показали себе рентгено-аморфними, що характерно для осадів одержаних при гідролізі та без прожарювання. Елементний аналіз був зроблений методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на приладі Bruker EDX. Результати аналізу показані на табл. 4.3.

Як видно з результатів аналізу, навіть при використанні чистих гідроксихлоридів алюмінію в процесі коагуляції утворюються комплекси з розчинними сполуками кремнію у воді та утворення алюмосилікатів в осаді. При цьому зразки модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів значно збагатились по кремнію в процесі коагуляції, що свідчить про краще видалення не тільки каламутності, але й розчинних органічних та неорганічних домішок у воді.

Таблиця 4.3 – Елементний аналіз осадів після коагуляції різними типами коагулянтів при дозі у 15 мг/дм^3 по Al_2O_3

E, %	Коагулянт								
	Алюмофлок-Cl	№ 4	№ 5	№6	№ 7	PAC 18	№ 12	№ 13	№ 14
O	64,46	60,26	60,42	59,79	59,36	62,83	61,2	60,84	60,55
Mg	0,44	0,67	0,74	0,68	0,72	0,51	0,72	0,7	0,64
Al	31,15	32,13	32,08	32,24	32,34	32,15	32,31	32,41	32,38
Si	0,15	0,78	1,24	1,64	1,72	0,16	0,32	0,82	1,62
S	2,4	2,7	2,9	2,94	2,94	2,27	2,81	2,27	2,32
Cl	0,55	1,45	0,4	0,58	0,8	0,88	0,92	1,02	0,87
Ca	0,5	1,14	1,28	1,1	1,07	0,65	0,91	1,16	1,07
Fe	0,35	0,87	0,94	1,03	1,05	0,55	0,81	0,78	0,55
Al/Si в осаді	215	43	27	20	19	208	105	41	21
Al/Si вихід	0	250	100	50	20	0	250	100	20

4.9 Визначення швидкості осадження флокул модифікованого гідроксихлорида алюмінія для річкової води Кам'янського водосховища

Швидкість осадження флокул або гідравлічна крупність є одним з найважливіших параметрів процесу водоочистки [114] адже від цього параметру залежить проектована та реальна потужність водоочисних споруд та тривалість фільтроциклів. В роботі [115] показано, що розмір флокул «чистого» коагулянту досить невеликий, проте додавання органічних речовин, в цьому випадку гумінових кислот, які спрацьовують як флокулянт, значно збільшує початковий розмір флокул, а також швидкість їх збільшення. Як відомо додавання ортокремнієвої кислоти у гідркосихлориди алюмінію збільшує середню молекулярну вагу часточок, відповідно можна очикувати, що модифікований коагулянт буде мати більшу швидкість осадження ніж вихідний.

Вибіркові тести модифікованих коагулянтів і звичайних гідроксихлоридів у воді при 20 °C показали відхилення у 5 %, що є допустимою похибкою при вимірюванні гідравлічної крупності чи розрахунках очисних споруд (рис. 4.25). Видно що при зменшенні співвідношення Al/Si в модифікованому коагулянті збільшується гідравлічна крупність часточок за рахунок більш високої молекулярної ваги адукту, а також менш гідратованих флокул. Що позитивно впливає на щільність флокул, швидкість їх осадження та роботи очисних споруд.

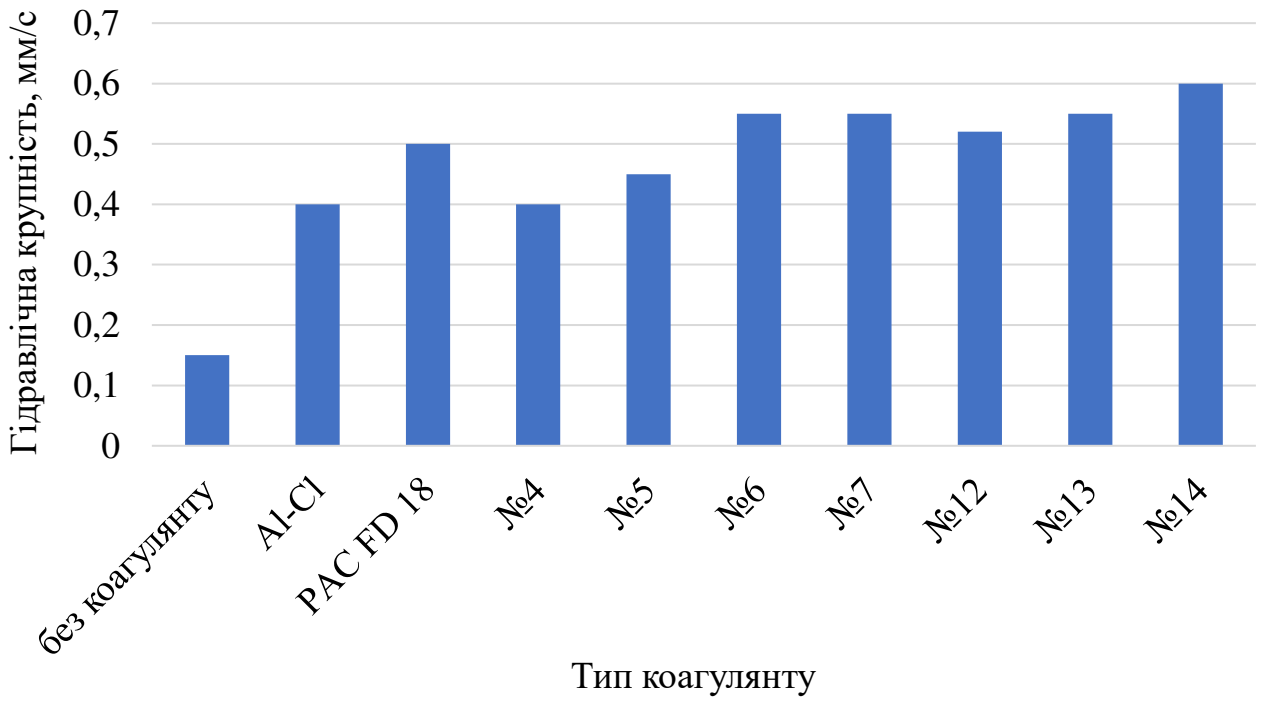


Рисунок 4.25 – Гідравлічна крупність часточок річкової води Кам'янського водосховища обробленої коагулянтом при 20 °С

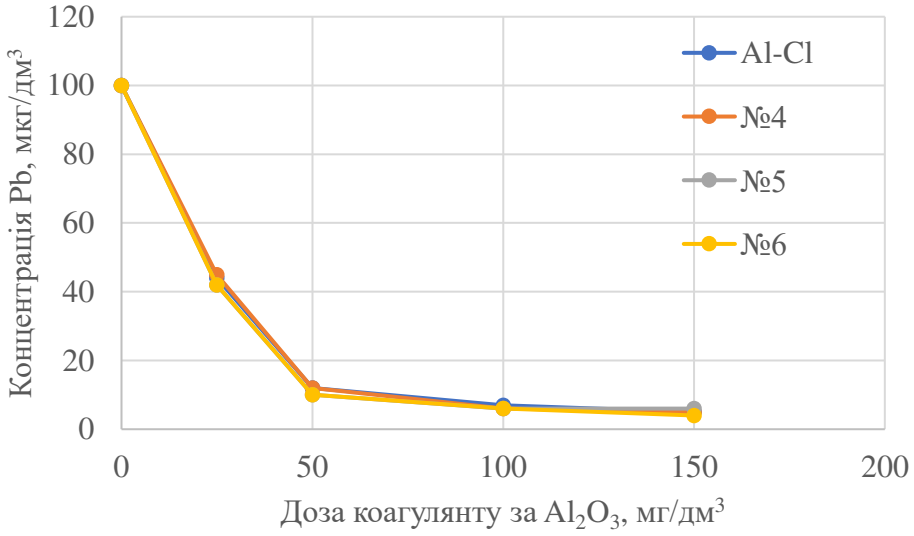
4.10 Ефективність очищення модельного розчину води від важких металів на прикладі Pb

Видалення солей важких металів з питної води на сьогодні стає важливою задачею процесу водоочистки з огляду на все більшу забрудненість поверхневих джерел води важкими металами. Використання стандартних гідроксихлоридів алюмінію не дозволяє досягти повноти вилучення важких металів з води [116], Тому важливим є дослідження по ефективності видалення важких металів на прикладі свинцю модифікованими гідроксихлоридами алюмінію.

Для перевірки ефективності видалення був приготований модельний розчин за допомогою розчинення нітрату свинцю у дистильованій воді в концентрації 100 мкг/дм^3. pH води попередньо доводився до рівня 7,5 за допомогою водного розчину аміаку. Використання більш концентрованих розчинів недоцільно, через невідповідність їх максимальним концентраціям свинцю у природних джерелах води [117, 118], а також через те що при високих концентрація свинцю

відбувається його видалення на 85–90 % навіть без додавання коагулянтів через його власний гідроліз [119].

На рис. 4.26. показано видалення свинцю з модельного розчину за допомогою високоосновного коагулянту Алюмофлок-Cl та модифікованих коагулянтів № 4, 5, 6. Аналіз води на вміст свинцю після коагуляції та освітлення проводився за допомогою метода ICP-OES на приладі Bruker.



Рисуноу 4.26 – Видалення свинцю з модельного розчину в залежності від дози коагулянту

Як видно з отриманих результатів всі зразки коагулянтів ефективно видаляють свинець з модельного розчину до концентрацій нижче вимог (ДСанпін – вода). Це може бути пов’язано з відносною нестійкістю нітрату свинцю у воді та його схильністю до гідролізу. При знаходженні свинцю у воді у формі комплексів з органічними речовинами результати можуть відрізнятись і будуть темою наступних досліджень по очищенні промислово забруднених вод за допомогою модифікованих коагулянтів.

4.11 Застосування модифікованого коагулянту для очищення річкової води в умовах ПрАТ «ДКПК»

Для перевірки ефективності одержаного модифікованого алюмокремнієвого коагулянту були проведені лабораторне тестування на промисловому об'єкті ПрАТ «ДКПК», с. Дніпрове, Дніпропетровської обл. Дослідження були проведені 22.10.2022, температура води (табл. 4.27) в точці відбору складала 7,4 °С, навантаження на очисну станцію – 450 м^3/год, проектне навантаження – 400 м^3/год. Зразки води відбирались з трубопроводу подачі дніпрової води на змішувач, перед введенням коагулянту. Проводилось порівняльне випробування модифікованого коагулянту № 5, № 6, Алюмофлок-Cl (ТОВ «Хімефект») та Полвак-68 (ТДВ «Коагулянт») (табл. 4.5).

Таблиця 4.4 – Параметри води на промисловому об'єкті ПрАТ «ДКПК»

t, °С	Кольоровість (град)	Каламутність (НОК)	Алюміній (мг/дм^3)
7	71,3	13,9	0

Таблиця 4.5– Параметри використаних коагулянтів

Назва	Основність, %	Al/Si	Концентрація Al_2O_3, %	Концентрація SiO_2, %
№5	80,7	100	8,725	0,153
№6	80,7	50	8,725	0,312
Алюмофлок-Cl	81,3	–	17,7	–
Полвак-68	71,4	–	15,1	–

Методика лабораторних випробовувань з очистки води:

1. Відбір води для очищення.
2. Кожен експеримент проводиться на воді з однієї партії.
3. Відбір 1л води.
4. Перемішування за допомогою лабораторної мішалки.
5. Додавання коагулянту і перемішування t=40-50с при швидкості 200 об./хв. на лабораторній мішалці.

6. Відстоювання зразка для оцінки результату (4.28).

Робоча доза в існуючих умовах складала 15 г/м^3 за Al_2O_3.

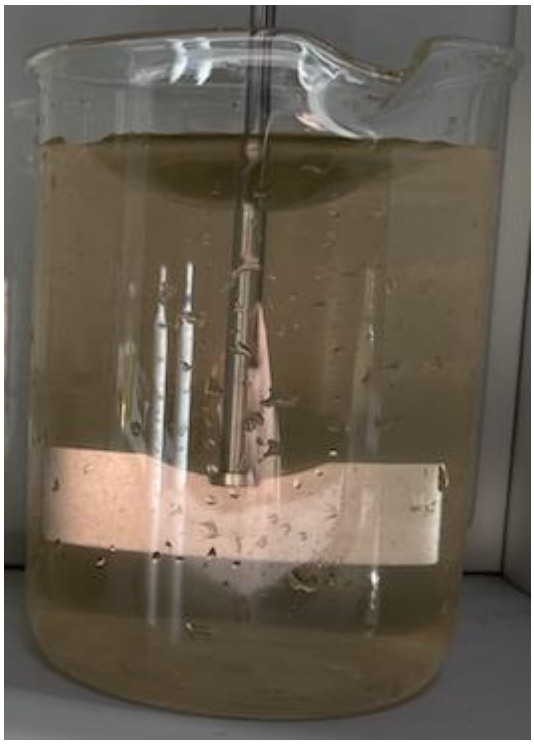


Рисунок 4.27 – Зразок вихідної води без обробки реагентами

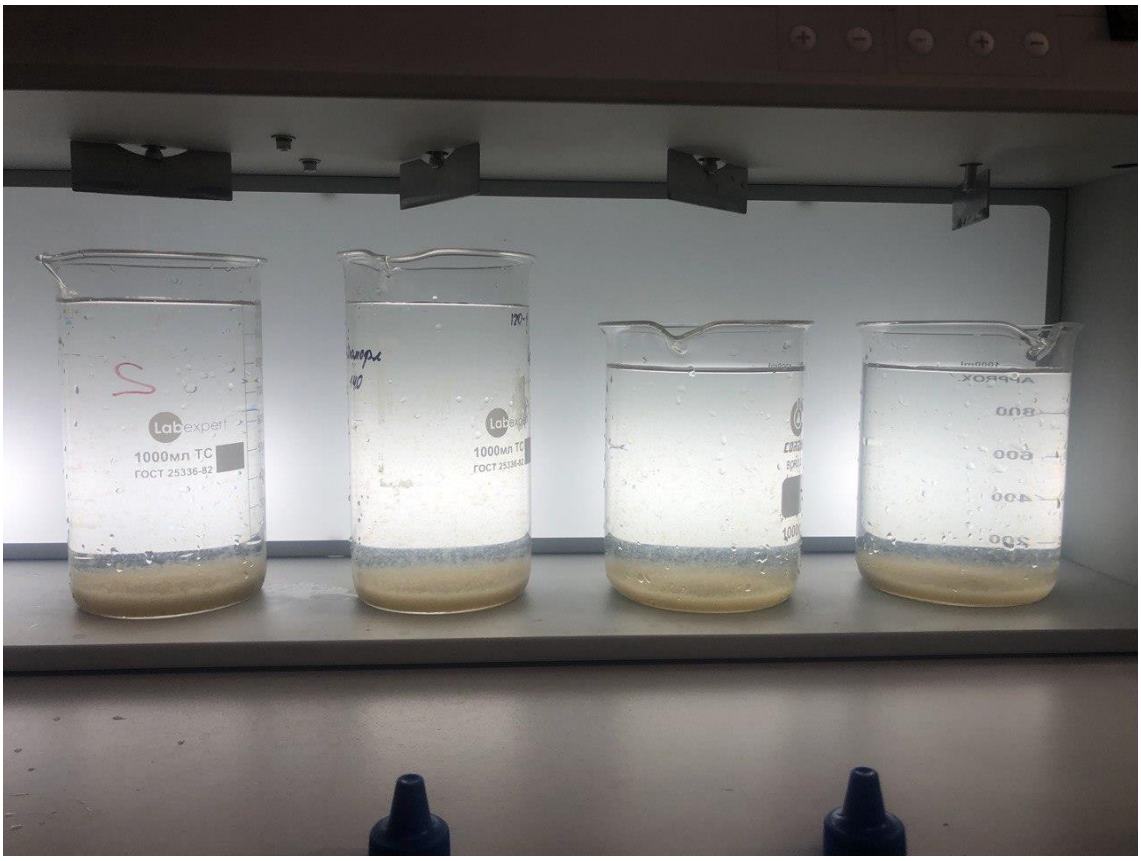


Рисунок 4.28 – Зразки води оброблені зразками коагулянтів на етапі відстоювання

Як видно з результатів досліджень (табл. 4.6) модифікований алюмокремнієвий коагулянт з вищим співвідношенням Al/Si дещо краще очищує воду ніж чистий гідроксихлорид алюмінію Алюмофлок-Cl, проте вміст залишкового алюмінію у воді знизився на 30 %, що свідчить про позитивний вплив модифікації на повноту коагуляції зразку.

Таблиця 4.6 – Результати лабораторних випробувань наведені в таблиці

Коагулянт	Кольоровість (град)	Каламутність (НОК)	Алюміній (мг/дм^3)
№5	7,2	1,32	0,18
№6	6,4	< 1	0,16
Ал-Cl	6,5	< 1	0,23
П-68	7,1	1,44	0,29

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ТА ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ

5.1 Технологічна схема одержання розчину мономеру ортокремнієвої кислоти та модифікації гідроксихлоридів алюмінію

Технологічна схема передбачає синтез розчину ортокремнієвої кислоти за допомогою розчину силікату натрію з модулем 1,9–2,1 та метансульфонової кислоти (70 %), а також включає процес одержання гідроксихлоридів алюмінію шляхом взаємодії між тригідратом піску оксиду алюмінію ($Al(OH)_3$) чи металевою алюмінієвою фольгою та соляною кислотою (14–33 %). Процес одержання модифікованих алюмосилікатних коагулянтів показаний на рис. 5.1.

Основні стадії технологічного процесу:

1) Приготування розчину силікату натрію в очищеній (знесоленій воді).
2) Нейтралізація розчину силікату натрію за допомогою метансульфонової кислоти до pH 2,8–3,5.
3) Одержання гідроксихлориду алюмінію необхідної основності.
4) Додавання розчину ортокремнієвої кислоти в циркуляційний потік гідроксихлориду алюмінію при інтенсивному перемішуванні.

1. Приготування розчину силікату натрію:

В реактор з перемішуючим пристроєм та сорочкою (1) додають необхідно кількість очищеної знесоленої води (електропровідність менша за 20 мкСм. В сорочку подають хладагент для охолодження розчину до 24 °С. Після чого додають розчин рідкого скла з концентрацією за SiO_2 22–24 % та з силікатним модулем 1,9–2,1 при перемішуванні. Концентрація від 2 до 20 г/дм^3 в перерахунку на H_4SiO_4.

2. Нейтралізація розчину силікату натрію:

В реактор (1) за допомогою насосу-дозатор (2) поступово додається метансульфонова кислота (весь об’єм за 45–60 хв) до досягнення pH в розчині 2,8–3,5. Одночасно в сорочку подається хладагент для видалення тепла нейтралізації та підтримання температури на рівні 2–4°C. Після досягнення необхідного рівня pH, суміш витримується при перемішуванні протягом 30 хв після чого перекачується в накопичувальну ємність ортокремнієвої кислоти (3).

3. Одержання гідроксихлориду алюмінію:

В реактор з перемішуючим пристроєм та сорочкою (4) завантажується соляна кислота (14–33 %), після чого за допомогою шнекового завантажувача додається алюмінійвмісна сировина (фольга або тригідрат піску оксиду алюмінію). Після чого в сорочку подається насичена пара до досягнення температури синтезу – 98–155 °C в залежності від типу використовуваної сировини. Суміш витримується в реакторі протягом 6–14 годин в залежності від необхідного рівня основності. Після чого в сорочку подається вода для охолодження суміші до 40–50 °C. Охолоджена суміш за допомогою відцентрового насосу (5) подається на фільтр-прес (6) для очищення від нерозчинних домішок.

4. Додавання розчину ортокремнієвої кислоти в циркуляційний потік гідроксихлориду алюмінію при інтенсивному перемішуванні:

Відфільтрований продукт збирається в реакторі модифікації (7) обладнаному перемішуючим пристроєм та сорочкою. Після досягнення необхідного рівня, вмикається перемішуючий пристрій та в сорочку подається розсол з холодильної установки до досягнення температури 20 °C. Потім вмикається циркуляційний насос (8) та в потік гідроксихлориду алюмінію додається розчин ортокремнієвої кислоти за допомогою насосу дозатору (9) для поетапної модифікації коагулянту. Після дозування розрахованого об’єму ортокремнієвої кислоти, суміш витримується при перемішуванні протягом 30 хв та перекачується в ємності для зберігання чи на відвантаження. Також продукт може бути висушений у розпилюючій сушарці та відвантажений у сухому вигляді.

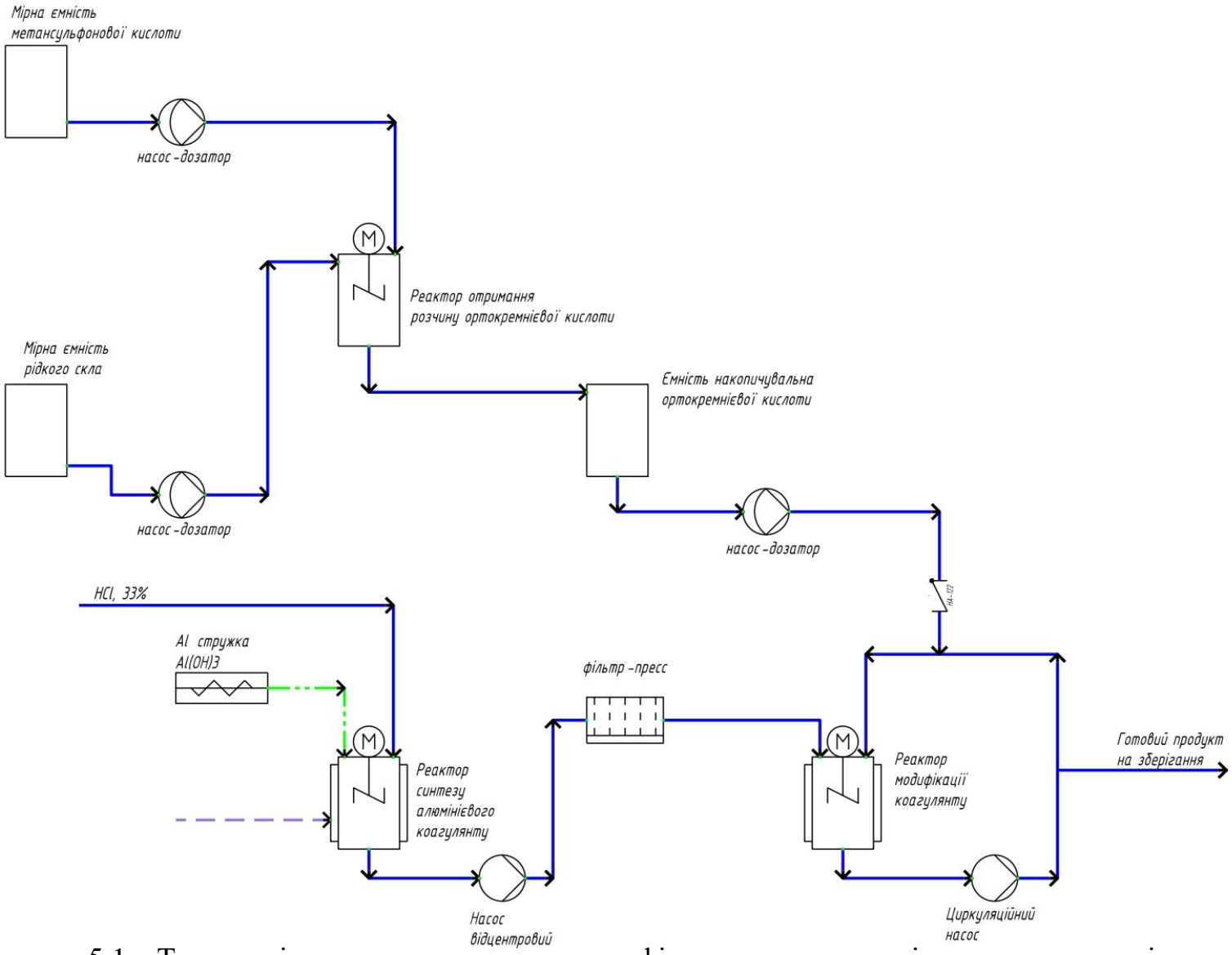


Рисунок 5.1 – Технологічна схема одержання модифікованих алюмосилікатних коагулянтів

Розроблений метод одержання алюмосилікатних коагулянтів дозволяє вирішити наступні проблеми:

- Одержати коагулянт з вищою ефективністю по видаленню забруднень з води, особливо в умовах низьких температури та каламутності;
- підвищити термін зберігання модифікованого коагулянту до рівня існуючих промислових зразків та навіть довше.

5.2. Матеріальні баланси. Витратні коефіцієнт

Був розрахований матеріальний баланс процесу одержання ортокремнієвої кислоти з розрахунку на 1000 кг модифікованого коагулянту (табл. 5.1) та матеріальний баланс процесу модифікації гідроксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» з розрахунку на 2000 кг модифікованого коагулянту (табл. 5.2).

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс процесу одержання ортокремнієвої кислоти з розрахунку на 1000 кг модифікованого коагулянту

Надходження				Витрата		
Речовина		кг	%	Речовина	кг	%
SiO_2	модуль 2	6,25	0,62	H_4SiO_4	10,0	0,994
Na_2O		3,03	0,3	CH_3SO_3Na	11,52	1,14
H_2O	З рідкого скла	16,72	1,66	H_2O	984,8	97,836
H_2O	Розведення коагулянту	967,8	96,17	CH_3SO_3H	0,03	0,03
CH_3SO_3H		9,41	0,94			
H_2O	З МСА	3,14	0,31			
Σ		1006,35	100	Σ	1006,35	100

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс процесу модифікації гідроксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок-Cl» з розрахунку на 2000 кг модифікованого коагулянту

Надходження			Витрата		
Речовина	кг	%	Речовина	кг	%
H_4SiO_4	10,0	0,5	CH_3SO_3Na	11,52	0,576
CH_3SO_3Na	11,52	0,58	H_2O	1674,51	83,725
H_2O	984,8	49,24	CH_3SO_3H	0,03	0,0015
CH_3SO_3H	0,03	0,0015	$[Al_2(OH)_{4,721}(H_3SiO_4)_{0,121})\ Cl_{1,158}]$	313,94	20,53
$Al_2(OH)_{4,842}Cl_{1,158}$	305,925	15,3			
H_2O	687,7251	34,39			
Σ	2000,0	100	Σ	2000,0	100

5.3 Оцінка витрат на модифікацію гідроксихлорду алюмінію розчином ортокремнієвої кислоти

Попередня оцінка вартості витрат на впровадження розробленого методу модифікації алюмінійвмісних коагулянтів проводилась з припущенням того, що апаратурне оформлення процесу не відрізняється від існуючого і не буде вимагати додаткових інвестицій та не впливатиме на ціну (табл. 5.3). Також для повної оцінки економічної ефективності було проведено порівняння витрат на очистку води при використанні існуючої схеми водопідготовки в умовах ПрАТ «ДКПК» та з використанням модифікованого алюмокремнієвого коагулянту.

Таблиця 5.3 –Розрахунок собівартості 1 т модифікованого алюмокремнієвого коагулянту

Сировина	**Ціна, грн без ПДВ**	**Кг/т**	**Сума, грн без ПДВ**
Рідке скло, модуль 2	16,75	13	217,75
CH_3SO_3H, 75%	240,0	6,275	1506,0
Вода знесолена	0,12	483,9	58,068
Алюмофлок-Cl	30,0	496,825	14904,75
Електроенергія охолодження	6,2	18,5 кВт	114,7
Електроенергія перемішування/насос	6,2	3,7 кВт	22,94
Разом			16 824,208

При модифікації гідроксихлориду алюмінію марки «Алюмофлок» відбувається зростання собівартості базової тони (в перерахунку на 100 % Al_2O_3) на 12 %. Собівартість обробки води з використанням модифікованого алюмокремнієвого коагулянту порахована з припущенням, що енергетичні та інші витрати незмінні при зміні типу коагулянту (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Розрахунок собівартості реагентної обробки 1 м^3 води

Реагент	**Доза, г/м^3**	**Ціна грн/кг без ПДВ**	**Існуюча технологія**	**Запропонована**
Алюмофлок-Cl	75	30,0	2,25	
Флокулянт аніонний AF-3040	0,12	270,0	0,0324	
Модифікований коагулянт	120	16,824		2,02

За рахунок досягнення необхідних параметрів по очистці води при менших дозах, використання модифікованого алюмокремнієвого коагулянту дозволяє використовувати менші дози та знизити собівартість реагентної обробки води на 11 %.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи теоретично та експериментально обґрунтовано умови процесу одержання мономерної ортокремнієвої кислоти та використання її для модифікації коагулянтів на основі гідроксихлориду алюмінію.

1. На підставі квантовохімічних розрахунків кластерів ортокремнієвої кислоти з деякими кислотами встановлено, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$. Встановлено, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніону HPO_4^{2-}, в якості ліганду. Визначено енергію активації перехідного стану $H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-$ (115 кДж/моль). Також показано, що найстабільнішим кластером ортокремнієвої кислоти з метансульфонат-аніоном є $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$. Та теоретично обґрунтовано, що метансульфонат-аніон здатний стабілізовувати ортокремнієву кислоту та зменшувати можливість її димеризації.

2. При одержанні ортокремнієвої кислоти методом кислотного гідролізу силікату натрію в ряду аніонів $SO_4^{2-} < Cl^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^{2-}$ збільшується стабільність її мономеру. А в ряді силікатних модулей 3,02 < 1,96 < 2,72 < 2,06 збільшується вихід мономеру ортокремнієвої кислоти. Це пояснюється меншим ступенем полімеризації силікатів в розчинах рідкого скла з низьким силікатним модулем.

3. Збільшення концентрації фонових електролітів в розчині при одержанні ортокремнієвої кислоти не тільки негативно впливає на її стабільність але й зменшує вихід мономеру по відношенню до початкової концентрації ортокремнієвої кислоти. Так при використанні буферної концентрації $NaClO_4$ від 0,01 до 0,3 моль/дм^3 вихід ортокремнієвої кислоти зменшився з 63 % до 40 % при pH 3,5 та початковій концентрації ортокремнієвої кислоти 10 г/дм^3.

4. Квантово-механічними розрахунками вперше підтверджений переважний механізм взаємодії гідроксихлориду алюмінію з мономерною формою ортокремнієвої кислоти. Запропоновані механізми утворення комплексів:

$[Al(H_2O)_5–OSi(OH)_3]^{2+}$ ($\Delta G_{r=}$ –48,38 кДж/моль), $[Al(H_2O)_5–OSi_2O(OH)_5]^{2+}$ (ΔG = −32,94 кДж/моль) та $[Al(H_2O)_5–OSi_3O_2(OH)_7]^{2+}$($\Delta G_r$ =−41,86 кДж/моль).

5. Показано, що використання високоосновних гідроксихлоридів алюмінію з основністю від 80 %, при співвідношенні Al/Si від 250 до 20 та модифікації коагулянтів шляхом змішування з готовим розчином ортокремнієвої кислоти з вмістом мономеру вище 50 % одержаної з використанням метансульфонової кислоти дозволяє одержувати зразки алюмокремнієвих коагулянтів з терміном зберігання не менше 180 днів.

6. Експериментально встановлено, що модифіковані алюмокремнієві коагулянти видаляють каламутність до нормативного рівня при дозуванні на 10–15% нижче, а також мають меншу на 8% концентрацію залишкового алюмінію ніж при використанні гідроксихлоридів алюмінію. Технологічно доцільна доза модифікованих коагулянтів складає від 10 до 15 г/дм^3 за Al_2O_3 для поверхневих джерел води в період паводку.

7. Встановлено що для збільшення стабільності модифікованих коагулянтів та підвищення ефективності очищення бажано модифікувати високоосновні гідроксихлориди алюмінію шляхом змішування з попередньо одержаним розчином ортокремнієвої кислоти одержаної з використанням метансульфонової кислоти та рідкого скла с модулем 1,7–2,0 та вмістом мономеру не менше 50 %.

8. Розроблена технологічна схема та розраховані витрати для модифікації гідроксихлоридів алюмінію. Використання модифікованих алюмокремнієвих коагулятів 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 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ

1. Demianenko, E., Ilchenko, M., Grebenyuk, A., & Lobanov, V. (2011). A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chemical Physics Letters*, *515*(4-6), 274–277. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.038

2. Depla, A., Verheyen, E., Veyfeyken, A., Van Houteghem, M., Houthoofd, K., Van Speybroeck, V., ... & Martens, J. A. (2011). UV-Raman and ^{29}Si NMR spectroscopy investigation of the nature of silicate oligomers formed by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetramethylorthosilicate. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(22), 11077–11088. https://doi.org/10.1021/jp200568j

3. Trinh, T. T., Jansen, A. P., & van Santen, R. A. (2006). Mechanism of oligomerization reactions of silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(46), 23099–23106. https://doi.org/10.1021/jp063670l

4. Depla, A., Lesthaeghe, D., van Erp, T. S., Aerts, A., Houthoofd, K., Fan, F., ... & Martens, J. A. (2011). ^{29}Si NMR and UV− Raman investigation of initial oligomerization reaction pathways in acid-catalyzed silica sol−gel chemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(9), 3562–3571. https://doi.org/10.1021/jp109901v

5. Beletskii, I. P., & Klimenko, V. E. (1991). Influence of water molecules on dimerization of silicic acid. *Theoretical and Experimental Chemistry*, *27*(4), 424–425. https://doi.org/10.1007/BF01372522

6. Afshari, T., & Mohsennia, M. (2019). Effect of the Si, Al and B doping on the sensing behaviour of carbon nanotubes toward ethylene oxide: a computational study. *Molecular Simulation*, *45*(16), 1384–1394. https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1635693

7. Felipe, M. A. (2022). The Zwitterion Isomer of Orthosilicic Acid and its Role in Neutral pH Dimerization from Density Functional Theory. *Silicon*, *14*(15), 9675–9693. https://doi.org/10.1007/s12633-021-01613-3

8. Murashov, V. V., & Leszczynski, J. (1999). Adsorption of the phosphate groups on silica hydroxyls: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry A*, *103*(9), 1228–1238. https://doi.org/10.1021/jp981996r

9. Davis, S. N. (1964). Silica in streams and ground water. *American Journal of Science*, *262*(7), 870–891. https://doi.org/10.2475/ajs.262.7.870

10. Alexander, G. B., Heston, W. M., & Iler, R. K. (1954). The solubility of amorphous silica in water. *The Journal of Physical Chemistry*, *58*(6), 453–455. https://doi.org/10.1021/j150516a002

11. Pradeep, K., Nepolian, M., Anandhan, P., Kaviyarasan, R., Prasanna, M. V., & Chidambaram, S. (2016, March). A study on variation in dissolved silica concentration in groundwater of hard rock aquifers in Southeast coast of India. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 121, No. 1, p. 012008). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1757-899X/121/1/012008

12. Belton, D. J., Deschaume, O., & Perry, C. C. (2012). An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *The FEBS journal*, *279*(10), 1710–1720. https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x

13. Zhao, Z., Ren, J., Liu, W., Yan, W., Zhu, K., Kong, Y., ... & Shen, X. (2023). Facile Synthesis of Polymer-Reinforced Silica Aerogel Microspheres as Robust, Hydrophobic and Recyclable Sorbents for Oil Removal from Water. *Polymers*, *15*(17), 3526.

14. Padmaja, G. V. (2015). Preparation of Orthosilicic Acid by Sol-Gel Technique using Tetraethyl orthosilicic acid (TEOS) and its applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*, *4*, 11.

15. Chen, Z., & Ping, L. (2019, December). Development Status and Application of Polysilicate Flocculants. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 358, No. 3, p. 032026). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1755-1315/358/3/032026

16. Demers, I., Finch, J., & El-Ammouri, E. (2009). Use of activated silica sol as a flocculant in the treatment of acid mine drainage to promote sludge

stability. *Minerals Engineering*, *22*(5), 506–512. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.01.004

17. Alexander, G. B. (1953). The preparation of monosilicic acid. *Journal of the American Chemical Society*, *75*(12), 2887–2888. https://doi.org/10.1021/ja01108a029

18. Dietzel, M. (2000). Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 64*(19), 3275–3281. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00426-9

19. Vanden, B., Dirk, A. R. (2001). *Method for preparing ortho silicic acid, ortho silicic acid as obtained, and its use, EP 1 110 909 A1*, European Patent Application. https://patentimages.storage.googleapis.com/b5/b6/32/2ba907cc2e3c53/EP1110909A1.pdf

20. Depla, A., Verheyen, E., Veyfeyken, A., Van Houteghem, M., Houthoofd, K., Van Speybroeck, V., ... & Martens, J. A. (2011). UV-Raman and 29Si NMR spectroscopy investigation of the nature of silicate oligomers formed by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetramethylorthosilicate. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(22), 11077–11088. https://doi.org/10.1021/jp200568j

21. Bussian, P., Sobott, F., Brutschy, B., Schrader, W., & Schüth, F. (2000). Speciation in solution: silicate oligomers in aqueous solutions detected by mass spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition*, *39*(21), 3901–3905. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21%3C3901::AID-ANIE3901%3E3.0.CO;2-D

22. Patwardhan, S. V., Tilburey, G. E., & Perry, C. C. (2011). Interactions of amines with silicon species in undersaturated solutions leads to dissolution and/or precipitation of silica. *Langmuir*, *27*(24), 15135–15145. https://doi.org/10.1021/la204180r

23. Bossert, D., Urban, D. A., Maceroni, M., Ackermann-Hirschi, L., Haeni, L., Yajan, P., ... & Schwab, F. (2019). A hydrofluoric acid-free method to dissolve and

quantify silica nanoparticles in aqueous and solid matrices. *Scientific Reports*, *9*(1), 7938.

24. Bronder, S. R. (1999). *Stabilized orthosilicic acid comprising preparation and biological preparation, U.S. Patent No. 5,922,360*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. https://patentimages.storage.googleapis.com/4f/cc/9a/ee327ffea03580/US5922360.pdf

25. Dieter, H. N., Spiratos, C. J. (1990). *Polymeric basic aluminum silicate-sulphate CA2001729A*, Boral Material. https://patentimages.storage.googleapis.com/fd/20/54/ba4f2adf035e7f/CA2001729C.pdf

26. Pavel, K., Nikolay, K., & Oleg, F. (2017). Matrix-isolated nanocomposites alumina-silicon and iron-silicon flocculants-coagulants. *Journal of Physical Science and Application*, *2*, 36–41. https://doi.org/10.17265/2159-5348/2017.02.006

27. Zhao, Y., Zheng, Y., Peng, Y., He, H., & Sun, Z. (2021). Characteristics of poly-silicate aluminum sulfate prepared by sol method and its application in Congo red dye wastewater treatment. *RSC advances*, *11*(60), 38208–38218.https://doi.org/10.1039/D1RA06343J

28. Wang, R., Zhang, H., Lian, L., Wang, X., Zhu, B., & Lou, D. (2020). Flocculant Containing Silicon, Aluminum, and Starch for Sewage Treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *53*(10), 592–598. https://doi.org/10.1252/jcej.17we009

29. Sun, T., Liu, L. L., Wan, L. L., & Zhang, Y. P. (2010). Effect of silicon dose on preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from oil shale ash. *Chemical Engineering Journal*, *163*(1–2), 48–54. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.037

30. Shablovski, V., Tuchkoskaya, A., Rukhlya, V., & Pap, O. (2021). Coagulant-flocculant from secondary resources for treatment of industrial and municipal wastewater. *Water and water purification technologies. scientific and technical news*, *30*(2), 27–33. https://doi.org/10.20535/2218-930022021240165

31. Hu, K., Zhao, Q. L., Chen, W., & Tang, F. (2017). Preparation of an aluminum and iron-based coagulant from fly ash for industrial wastewater treatment. *Clean–Soil, Air, Water*, *45*(9), 1600437. https://doi.org/10.1002/clen.201600437

32. Hu, K., Zhao, Q. L., Chen, W., Tang, F., & Xu, H. (2016). Preparation and performance of fly ash-based coagulants in chemically enhanced primary treatment of domestic wastewater. *Desalination and Water Treatment*, *57*(10), 4429–4438. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.996774

33. Gao, B. Y., Hahn, H. H., & Hoffmann, E. (2002). Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment. *Water Research*, *36*(14), 3573–3581. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00054-4

34. Gao, B., Yue, Q., & Wang, B. (2002). The chemical species distribution and transformation of polyaluminum silicate chloride coagulant. *Chemosphere*, *46*(6), 809–813. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00180-1

35. Song, Y. H., Luan, Z. K., & Tang, H. X. (2003). Preparation and characterisation of polyaluminium silicate chloride coagulant. *Environmental technology*, *24*(3), 319–327. https://doi.org/10.1080/09593330309385564

36. Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Wang, B. J., & Chu, Y. B. (2003). Poly-aluminum-silicate-chloride (PASiC)—a new type of composite inorganic polymer coagulant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *229*(1-3), 121127. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.07.005

37. Zhang, W., Zhang, T., Xi, L., Gu, H., Hu, Y., Gu, H., & Zhang, Y. (2012). Preparation of new type poly-silicate coagulant and its coagulation property. *Energy Procedia*, *17*, 1627–1634. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.290

38. Zouboulis, A. I., & Tzoupanos, N. D. (2009). Polyaluminium silicate chloride—A systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, *162*(2-3), 1379–1389. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.019

39. Tolkou, A. K., & Zouboulis, A. I. (2015). Synthesis and coagulation performance of composite poly-aluminum-ferric-silicate-chloride coagulants in water

and wastewater. *Desalination and Water Treatment*, *53*(12), 3309–3318. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.933614

40. Baylis, J. R., Powell, S. T., & Black, A. P. (1937). Silicates as aids to coagulation [with discussion]. *Journal (American Water Works Association)*, *29*(9), 1355–1396.

41. Tzoupanos, N. D., Zouboulis, A. I., & Tsoleridis, C. A. (2009). A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminium silicate chloride). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *342*(1–3), 30–39. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.054

42. Скло рідке натрієве (2014). (ТУ У 20.1-00293255-004:2014). https://steklo-flus.com/mproduction-ua/mglass-ua.html

43. «Хімефект» (2015). *Коагулянти на основі алюмінію для очищення води «Алюмофлок» (ТУ У 20.1-38985841-002:2015).* *https://xef.com.ua/himichna-produkciya/koagulyanti/*

44. Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, A. D. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian. Inc., Wallingford.*

45. König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, *22*(5), 545–559.

46. Keith, T. A. (2017). AIMAll. *Version*, *19*, 12.

47. Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange.*Indian Journal of Pure & Applied Physics*,*98*(7), 5648–5656. https://doi.org/10.1063/1.464913

48. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.*Physical review B*,*37*(2), 785. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

49. Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Terets, M. I., Portna, M. G., Lobanov, V. V. (2021). Quantum chemical study on the interaction of

arginine with silica surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, *12*(4), 358–364. https://doi.org/10.15407/hftp12.04.358

50. Wiberg, K. B. (2004). Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry*, *25*(11), 1342–1346. https://doi.org/10.1002/jcc.20058

51. Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model.*Journal of Computational Chemistry*, *19*(4), 404–417. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W

52. Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemica lreviews*, *105*(8), 2999–3094. https://doi.org/10.1021/cr9904009

53. Wick, C. R., Clark, T. (2018). On bond-critical points in QTAIM and weak interactions. *Journal of Molecular Modeling*, *24*(6), 1–9. https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x

54. Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonskyy, V., Kramska, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). Copper Crystallization from Aqueous Solution: Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters.*Journal of Cluster Science*, *28*(5), 2517–2528. https://doi.org/10.1007/s10876-017-1239-4

55. Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonskyy, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of (dπ-pπ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, *27*(2), 148–157. https://doi.org/10.15421/081916

56. Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, *285*(3/4), 170–173. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0

57. Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Lobanov, V. V. (2018). A Quantum Chemistry Study on the Interaction Between Silica Surface

and Aqueous Alkaline Solutions. *Physics and chemistry of solidstate*, *19*(1), 74–78. https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.74-78

58. Weinhold, F. (2012). Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *Journal of computational chemistry*, *33*(30), 2363–2379.

59. Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, *72*(1), 650–654. https://doi.org/10.1063/1.438955

60. Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*, *80*(7), 3265–3269. https://doi.org/10.1063/1.447079

61. Joshi, J., Mishra, M. K., Srinivasarao, M. (2011). Silica-supported methanesulfonic acid—An efficient solid Bronsted acid catalyst for the Pechmann reaction in the presence of higher n-alkanes. *Canadian Journal of Chemistry*, *89*(6), 663–670. https://doi.org/10.1139/v11-055

62. Kester, P. M., Crum, J. T., Li, S., Schneider, W. F., Gounder, R. (2021). Effects of Brønsted acid site proximity in chabazite zeolites on OH infrared spectra and protolytic propane cracking kinetics. *Journal of Catalysis*, *395*, 210–226. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.038

63. Державна служба України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів. (2019). *Коагулянт для очищення води "ПОЛВАК" (ТУ У 19155069.001-1999*.https://kvk.pl.ua/resources/medias/691.pdf

64. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification. (1991). *Drinking water(GOST 18165-89)*. https://zakon.isu.net.ua/sites/default/files/normdocs/gost.pdf

65. Derfel K. Statistics in analytical chemistry / Derfel K., 1998. – 268 p.

66. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Стабілізація ортокремнієвої кислоти розчинами деяких кислот, ab initio дослідження. *І Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та*

експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету, Дніпро, 214–216.

67. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry & Technologies*, *30*(2). https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938

68. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Верещак, В.Г., Осокін, Є.С. (2023). QAIM-аналіз кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. м. Харків*: *Друкарик*, 59.

69. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Осокін, Є.С., Верещак, В.Г. (2023). Енергетичні ефекти утворення кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *IV Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023»,* 14

70. Wilhelm, S., & Kind, M. (2015). Influence of pH, temperature and sample size on natural and enforced syneresis of precipitated silica. *Polymers*, *7*(12), 2504–2521. https://doi.org/10.3390/polym7121528

71. Applin, K. R. (1987). The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(8), 2147–2151. https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90263-8

72. Wei, Z., Hu, Y., Han, H., Sun, W., Wang, R., Sun, W., ... & Liu, R. (2019). Selective separation of scheelite from calcite by self-assembly of H_2SiO_3 polymer using Al^{3+} in Pb-BHA flotation. *Minerals, 9*(43), 1–12. https://doi.org/10.3390/min9010043

73. Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., & Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, *4*, 56–60.https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-56-60

74. Пасенко О. О., Мандрика А. Г., Мала М. А., Голіченко Ю. О. (2020). Отримання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти. *VII Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*, Харків, 7–9 липня, 271.

75. Хрупчик Є.С., Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г. (2021). Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти. *VIII Міжнародна науково-технічна конференція 29 вересня–01 жовтня, «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Львів.*

76. Alexander, G. B. (1954). The polymerization of monosilicic acid. *Journal of the American Chemical Society*, *76*(8), 2094–2096. https://doi.org/10.1021/ja01637a017

77. Yang, X., Zhu, W., & Yang, Q. (2008). The viscosity properties of sodium silicate solutions. *Journal of Solution Chemistry*, *37*, 73–83. https://doi.org/10.1007/s10953-007-9214-6

78. Thakur, P., Singh, D. K., & Choppin, G. R. (2007). Polymerization study of o-$Si(OH)_4$ and complexation with Am(III), Eu(III) and Cm(III). *Inorganica Chimica Acta*, *360*(12), 3705–3711. https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.04.051

79. Choppin, G. R., Pathak, P., & Thakur, P. (2008). Polymerization and complexation behavior of silicic acid: A review. *Main Group Metal Chemistry*, *31*(1–2), 53–72. https://doi.org/10.1515/MGMC.2008.31.1-2.53

80. Exley, C., Schneider, C., & Doucet, F. J. (2002). The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium?. *Coordination Chemistry Reviews*, *228*(2), 127–135. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00077-2

81. Sarkar, A. K., Mandre, N. R., Panda, A. B., & Pal, S. (2013). Amylopectin grafted with poly (acrylic acid): Development and application of a high performance flocculant. *Carbohydrate polymers*, *95*(2), 753–759. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.025

82. Liu, X., Xu, Q., Wang, D., Wu, Y., Yang, Q., Liu, Y., ... & Yang, G. (2019). Unveiling the mechanisms of how cationic polyacrylamide affects short-chain fatty acids accumulation during long-term anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Water research*, *155*, 142–151.https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.036

83. Li, M., Dong, S. (2005). Process for producing basic poly aluminium sulfate silicate by one step method CN100369827C.

https://patentimages.storage.googleapis.com/1a/1e/4d/83af5c37d055e7/CN100369827C.pdf

84. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2023). Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, *31*(1), 440–50. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537

85. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Квантово-хімічне моделювання реакцій за участю низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатною кислотою. *II Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю. «Пріоритетні напрями досліджень у науковій та освітній діяльності: проблеми та перспективи»,* 12–13 жовтня. Рівне, 273–276.

86. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Електронна будова комплексу $[Al(H_2O)_5(OSi(OH)_3)]$ у водному розчині. *Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум»*, м. Харків, 426–429.

87. Thomas, A. W., & Whitehead, T. H. (2002). Ion interchanges in aluminum oxychloride hydrosols. *The Journal of Physical Chemistry*,*35*(1), 27–47. https://doi.org/10.1021/j150319a002

88. Gout, R., Pokrovski, G. S., Schott, J., Zwick, A. (2000). Raman spectroscopic study of aluminum silicate complexes at 20 C in basic solutions. *Journal of solution chemistry*, *29*(12), 1173–1186. https://doi.org/10.1023/A:1026428027101

89. Swaddle, T. W. (2001). Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 665–686. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00362-9

90. Kudryavtsev, P. G., & Kudryavtsev, N. P. (2016). New Composite Flocculants–Coagulants as an Alternative to the Known Water Treatment Agents. *Journal" Scientific Israel-Technological Advantages*, *18*(3), 84–97.

91. Mandryka, A., Pasenko, O., Vereschak, V., & Osokin, Y. (2023). Influence of the monomer form of orthosilicic acid on the stability of polyalumosilicon coagulants

and their efficiency in the treatment of drinking water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *123*(10).https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.282696

92. Material safety data sheet poly aluminium chloride. Aditya Birla Chemicals (India) Limited. Retrieved from https://www.abpsoil.com/images/MSDS/MSDS_poly_aluminium.pdf

93. Wu, Z., Zhang, X., Pang, J., Li, J., Li, J., & Zhang, P. (2020). High-poly-aluminum chloride sulfate coagulants and their coagulation performances for removal of humic acid. *RSC advances*, *10*(12), 7155–7162. https://doi.org/10.1039/C9RA10189F

94. Mukheled, A. S. (2012). A novel water pretreatment approach for turbidity removal using date seeds and pollen sheath. *Journal of Water Resource and Protection*, *2012*. https://doi.org/10.4236/jwarp.2012.42010

95. Jiang, J. Q. (2015). The role of coagulation in water treatment. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *8*, 36–44. https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.008

96. Davis, C. C., & Edwards, M. (2014). Coagulation with hydrolyzing metal salts: mechanisms and water quality impacts. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *44*(4), 303–347. https://doi.org/10.1080/10643389.2012.718947

97. Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., & Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Analytica chimica acta*, *890*, 60–82. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030

98. Singh, S., & Kushwaha, J. P. (2014). Tannic acid adsorption/desorption study onto/from commercial activated carbon. *Desalination and water treatment*, *52*(16–18), 3301–3311. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.802259

99. Shutava, T., Prouty, M., Kommireddy, D., & Lvov, Y. (2005). pH responsive decomposable layer-by-layer nanofilms and capsules on the basis of tannic acid. *Macromolecules*, *38*(7), 2850–2858. https://doi.org/10.1021/ma047629x

100. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. *www.iwapublishing.com*. Retrieved from

https://www.iwapublishing.com/news/coagulation-and-flocculation-water-and-wastewater-treatment

101. Technical purified aluminum sulfate. *GOST 12966-85.*

102. Shen, Y. H., & Dempsey, B. A. (1998). Synthesis and speciation of polyaluminum chloride for water treatment. *Environment International*, *24*(8), 899–910. http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00073-7

103. Wei, J. (2015). *Method for preparing poly aluminium chloride CN104418372A*. https://patents.google.com/patent/CN104418372A/en

104. Ruan, Z. (2015). *Spray drier is used in poly aluminium chloride production CN205252565U*. https://patents.google.com/patent/CN205252565U/en

105. Pavel, K., Nikolay, K., & Oleg, F. (2017). Matrix-isolated nanocomposites alumina-silicon and iron-silicon flocculants-coagulants. *Journal of Physical Science and Application*, *2*, 36-41. https://doi.org/10.17265/2159-5348/2017.02.006

106. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Отримання сухого композитного коагулянту на основі полігідроксихлориду алюмінію та мономеру ортокремнієвої кислоти. *XXI Міжнароднанауково-практична конференція "Ресурси природних вод карпатського регіону"*, м. Львів.

107. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Порівняння інфрачервоних спектрів комлексів низькосновного оксихлориду алюмінію з орто- та піросилікатною кислотою. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23)*, м. Харків, 197–198. https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/bitstream/lib/53101/1/%D0%9A%D1%83%D1%82_%D0%A5%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B0%D0%B7%D1%96%D0%BD%D1%81%D1%8C%D0%BA%D1%96%20%D1%87%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8F-2023.pdf

108. Braul, L., Viraraghavan, T., & Corkal, D. (2001). Cold water effects on enhanced coagulation of high DOC, low turbidity water. *Water Quality Research Journal*, *36*(4), 701–717. https://doi.org/10.2166/wqrj.2001.037

109. Guan, D., Zhang, Z., Li, X., & Liu, H. (2011). Effect of pH and temperature on coagulation efficiency in a North-China water treatment plant. *Advanced Materials Research*, *243*, 4835–4838. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.243-249.4835

110. Наказ Міністерства охорони здоров'я України 12.05.2010 № 400. (2010). *Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10).* https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#n25

111. Bigaj, I. M., Brzozowska, R., Łopata, M., Wiśniewski, G., Dunalska, J. A., Szymański, D., & Zieliński, R. A. (2013). Comparison of coagulation behaviour and floc characteristics of polyaluminium chloride (PAX 18, PAX XL19H, ALCAT) with surface water treatment. *Limnological Review*, *13*(2), 73–78. https://doi.org/10.2478/limre-2013-0008

112. Liu, Y., Wang, S., & Hua, J. (2000). Synthesis of complex polymeric flocculant and its application in purifying water. *Journal of Applied Polymer Science*, *76*(14), 2093–2097.https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000628)76:14%3C2093::AID-APP13%3E3.0.CO;2-L

113. Lin, Q. W., He, F., Ma, J. M., Zhang, Y., Liu, B. Y., Min, F. L., ... & Wu, Z. B. (2017). Impacts of residual aluminum from aluminate flocculant on the morphological and physiological characteristics of Vallisneria natans and Hydrilla verticillata. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *145*, 266–273. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.037

114. Sun, S., Weber-Shirk, M., & Lion, L. W. (2016). Characterization of flocs and floc size distributions using image analysis. *Environmental Engineering Science*, *33*(1), 25–34. https://doi.org/10.1089/ees.2015.0311

115. Xu, Y., Chen, T., Cui, F., & Shi, W. (2016). Effect of reused alum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water. *Chemical Engineering Journal*, *287*, 225–232.https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.017

116. Atari, L., Esmaeili, S., & Zahedi, A. (2019). Removal of heavy metals by conventional water treatment plants using poly aluminum chloride. *Toxin Rev 38*, 127–134. https://doi.org/10.1080/15569543.2018.1431676

117. Almonacid, M. C., Jimenez, P., Peinador, J., Villanueva, M. J., & Tenorio, M. D. (2021). Tap water lead levels in Madrid (Spain): degree of compliance and health risk assessment. *Exposure and Health*, *13*, 207–218. https://doi.org/10.1007/s12403-020-00374-5

118. Fertmann, R., Hentschel, S., Dengler, D., Janßen, U., & Lommel, A. (2004). Lead exposure by drinking water: an epidemiologial study in Hamburg, Germany. *International journal of hygiene and environmental health*, *207*(3), 235–244.https://doi.org/10.1078/1438-4639-00285

119. Pang, F. M., Kumar, P., Teng, T. T., Omar, A. M., & Wasewar, K. L. (2011). Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *42*(5), 809–815. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.01.009

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Pasenko, O., Mandryka, A., Khrupchyk, Y., & Vereshchak, V. (2022). Stable solutions of orthosilicic acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 4*, 56–60. http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2022/4/Pasenko.pdf

(*Здобувачем виконано експерименти з одержання зразків ортокремнієвої кислоти з деякими неорганічними кислотами, досліджено змінення концентрації мономеру ортокремнієвої кислоти в часі в залежності від типу кислоти (аніону) та силікатного модуля рідкого скла*.)

2. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2022). Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry & Technologies, 30*(2), 159–165. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938

(*Здобувачем виконано пошук та систематизацію даних різних джерел щодо стабілізації мономерної форми ортокремнієвої кислоти у водних розчинах в присутності деяких неорганічних кислот, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання процесів взаємодії мономеру ортокремнієвої кислоти з деякими кислотами та вплив на стабільність молекули* H_4SiO_4*, проаналізовані результати моделювання та визначені технологічно доцільні до використання кислоти для стабілізації ортокремнієвої кислоти у водному розчині.).*

3. Mandryka, A. H., Pasenko, O. O., Vereschak, V. H., & Osokin, Y. S. (2023). Modeling of complexes of low-basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies, 31*(1), 44–50. https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537

(*Здобувачем виконано експерименти по взаємодії ортокремнієвої кислоти та гідроксихлоридів алюмінію у водному розчині, розроблені умови для квантово-хімічного моделювання взаємодії ортокремнієвої кислоти з гідроксихлоридом алюмінію, проаналізовані результати моделювання, підготовлений текст згідно вимог редакції*.)

4. Mandryka, A., Pasenko, O., Vereschak, V., & Osokin, Y. (2023). Influence of the monomer form of orthosilicic acid on the stability of polyalumosilicon coagulants and their efficiency in the treatment of drinking water. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 123*(10), 6–14. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.282696

(*Здобувачем виконані експерименти по одержанню модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів, вивчена їх стабільність протягом часу. Сплановані та проведені експерименти по оцінці коагуляційної ефективності одержаних зразків, проаналізовані результати та зроблені висновки по вибору методу одержання модифікованих коагулянтів, співвідношення Al/Si та основності).*

5. Верещак В. Г., Пасенко О. О., Мандрика А. Г. (2020). Отримання метансульфонату срібла для модифікації біоактивних сполук кремнію. *V Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*, Харків, 12–14 квітня, 173.

(*Здобувач виконав експериментальні дослідження по отриманню та вивченню властивостей метансульфонату срібла*).

6. Пасенко О. О., Мандрика А. Г., Мала М. А., Голіченко Ю. О. (2020). Отримання стабільних розчинів ортокремнієвої кислоти. *VII Международная научно-практическая конференция «Science, society, education: topical issues and development prospects»*,Харків, 7–9 липня, 271.

(*Здобувач виконав експерименти по отриманню розчинів ортокремнієвої кислоти, провів аналіз результатів та зроблені висновки по впливу типу аніону*).

7. Хрупчик Є.С., Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г. (2021). Стабілізація розчинів ортокремнієвої кислоти. *VIII Міжнародна науково-технічна конференція 29 вересня–01 жовтня, «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Львів.*

(Здобувачем отримані експериментальні дані та виконан аналіз науково-технічної літератури).

8. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Стабілізація ортокремнієвої кислоти розчинами деяких кислот, ab initio дослідження. *І Міжнародної наукової конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» присвячена 100-річчю Дніпровського державного аграрно-економічного університету*, Дніпро, 214–216.

(*Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень, проаналізовані результати та підготовлені тези доповідей).*

9. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2022). Квантово-хімічне моделювання реакцій за участю низькоосновного оксихлориду алюмінію з ортосилікатною кислотою.*ІІ Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю. «Пріоритетні напрями досліджень у науковій та освітній діяльності: проблеми таперспективи»,* 12–13 жовтня. Рівне, 273–276.

(Здобувачем розроблені вихідні умови для проведення квантово-хімічних моделювань, проаналізовані результати, підготовлені тези).

10. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Електронна будова комплексу $[Al(H_2O)_5(OSi(OH)_3)]$ у водному розчині. *Шоста міжнародна конференція молодих учених «Харківський природничий форум»*, м. Харків, 426–429.

(Здобувачем розроблено умови та завдання проведення квантово-хімічного моделювання, проведений аналіз науково-технічної літератури, підготовлені тези).

11. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Порівняння інфрачервоних спектрів комлексів низькосновного оксихлориду алюмінію з орто- та піросилікатною кислотою. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (ХКЧ'23)*, м. Харків, 197–198.

(Здобувачем виконано експерименти по отриманню зразків модифікованих коагулянтів, проаналізовані отримані результати, підготовлені тези).

12. Мандрика А.Г., Пасенко О.О., Верещак В.Г., Осокін Є.С. (2023). Отримання сухого композитного коагулянту на основі полігідроксихлориду алюмінію та мономеру ортокремнієвої кислоти. *XXI Міжнароднанауково-практична конференція "Ресурси природних вод карпатського регіону"*, м. Львів.

(Здобувачем розроблені умови отримання сухих зразків алюмокремнієвих коагулянтів, проведені експерименти по його отриманню та вивченню його властивостей, підготовлені тези та текст доповіді).

13. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Верещак, В.Г., Осокін, Є.С. (2023). QAIM-аналіз кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. Збірка праць. м. Харків*: *Друкарик*, 59.

(Здобувачем виконаний аналіз науково-технічної літератури, розроблені вихідні умови та проаналізовані результати, підготовлені тези).

14. Мандрика, А.Г., Пасенко, О.О., Осокін, Є.С., Верещак, В.Г. (2023). Енергетичні ефекти утворення кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині. *IV Всеукраїнської конференції «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023»,* 14

(Здобувачем розроблені вихідні умови для моделювання, проаналізовані результати, зроблені висновки та підготовлені тези).

Додаток Б

151

Додаток Б

Затверджую

Директор ТОВ «ХІМЕФЕКТ»

«ХІМЕФЕКТ» Оберемок Г. А.

«12» вересня 2023 р.

АКТ

Впровадження технології модифікованого алюмокремнієвого коагулянту у виробництво алюмінійвмісних коагулянтів

За результатами лабораторних та дослідних випробувань модифікований алюмокремнієвий коагулянт розроблений за результатами дисертаційної роботи виконаної Мандрикою А. Г. показав високу ефективність, тому технологія модифікації коагулянтів на основі гідроксихлоридів алюмінію ортокремнієвою кислотою є ефективною та рекомендована до впровадження в технологічний процес виробництва коагулянтів марки «Алюмофлок» та до внесенню відповідних змін до технологічного регламенту і ТУ У 20.1-38985841-002:2015 Зміна №2:2021.

Від ДВНЗ «ДХТУ
Проф. каф. ТНР та Е, д.т.н.

Верещак В. Г.

Аспірант ДВНЗ УДХТУ

Мандрика А. Г.

Від ТОВ «ХІМЕФЕКТ»
Інженер з організації керування виробництвом

Холод В. В.

Інженер хімічних технологій

Торубаров І. В.

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

Додаток В

Додаток В

Затверджую

Директор ТОВ «ЕКОПІОР»

Лучніков А. В.

«ЕКОПІОР» 2023 р.

АКТ

Випробувань модифікованого гідроксихлориду алюмінію для очищення технологічної води від зважених часточок та нафтопродуктів

Метою випробувань було перевірка ефективності модифікованого гідроксихлориду алюмінію з ортокремнієвою кислотою по очищенню технологічної води брудного циклу водопостачання прокатного стану в порівнянні з низько основним гідрокисхлоридом алюмінію марки ЕРС-701.

Параметри коагулянтів вказані в таблиці 1

Таблиця 1

Параметр	Тип коагулянту	
	Коагулянт ДВНЗ «УДХТУ»	ЕРС-701
Al_2O_3, %	8,1	13,2
Основність, %	81,3	39,2
pH	3,47	0,95
густина, г/дм^3	1,12	1,27
Al/Si	30	-
Доза, г/м^3 за Al_2O_3	15	15

Для документів
ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ
Лариса Рудкова

Параметри технологічної води після очистки та нормативні параметри вказані в таблиці 2

Таблиця 2

Параметр води	розмірність	Норма	Коагулянт ДВНЗ «УДХТУ»	ЕРС-701
Жорсткість загальна	мг*екв/дм^3	до 4,8	3,6	3,6
Лужність	мг*екв/дм^3	до 4,0	2,2	2,2
Хлориди	мг/дм^3	до 200	58	63
pH	од.	7-9	7,52	7,33
Залізо заг.	мг/дм^3	до 0,5	0,38	0,535
Зважені	мг/дм^3	до 20	13,4	14,18
Нафтопродуктів	мг/дм^3	до 1	0,12	0,287

Таким чином, проведені випробування по очистці технологічної води від домішок показали, що модифікований коагулянт ефективніше видаляє: на 30% розчинене залізо, на 9% зважені та більше ніж в 2 рази нафтопродукти з води при однакових дозах. Одержані результати свідчать про доцільність використання модифікованих алюмокремнієвих коагулянтів для очищення технологічної води металургійного виробництва.

Від ДВНЗ «УДХТУ»
Проф. каф. ТНР та Е, д.т.н.
Верещак В. Г.

Аспірант
Мандрика А. Г.

Від ТОВ «ЕКОПОР»
Інженер по впровадженню
Воронін В.А.

Завідувач лабораторії
Левченко Ю.А.

Міністерство освіти і науки України Державний вищий навчальний заклад Український хіміко-технологічний університет
Для документів

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

Лариса Руднєва