

**ФІЗИКО-ХІМІЧНА ТЕОРІЯ ОЧИЩЕННЯ
ВОДИ КОАГУЛЮВАННЯМ СУЛЬФАТОМ АЛЮМІНІЮ
(ПОВІДОМЛЕННЯ 1)**

А.К. Запольський

Житомирський національний агроекономічний університет, м. Житомир
e-mail: trrtazht@xtf.kpi.ua

Автором запропонована нова фізико-хімічна теорія очищення води коагулянтами (зокрема сульфатом алюмінію). Вперше виказана думка, що гідратований йон алюмінію у твердому кристалогідраті сульфату ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) знаходиться у вигляді димеру $[Al_2(H_2O)_{24}]^{6+}$. Останній в очищуємій воді за наявності достатнього лужного резерву зазнає гідролітичної полімеризації за схемою:

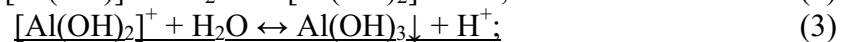
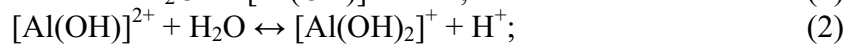
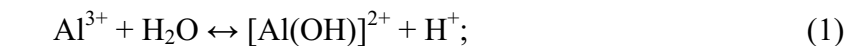
*$[Al_2(H_2O)_{24}]^{6+} \rightarrow [Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+} \rightarrow [Al_4(H_2O)_{36}(OH)_6]^{6+} \rightarrow$
 $\rightarrow [Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+} \rightarrow \{ [Al_2(OH)_6]_3 [Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]_2 \}^{6+} \rightarrow$ міцела \rightarrow
агрегація міцел в кулеподібні агрегати і ланцюгові структури \rightarrow пластівці.*

Ключові слова : коагуляція, сульфат алюмінію, аквакомплекси, гідроксид алюмінію

Вступ

Нині в процесі водопідготовки, особливо питної води із природних вод, широко застосовують коагуляцію, а в якості коагулянта – сульфат алюмінію. Домішки у природній воді, які обумовлюють мутність і кольоровість природних вод, мають малі розміри і їх осадження відбувається надзвичайно повільно. Тому для пришвидшення процесів відокремлення колоїдно-дисперсних домішок шляхом осадження, фільтрування чи флоатації їх коагулюють. Найчастіше в якості коагулянту використовують солі алюмінію, зокрема його сульфат.

Для пояснення процесів, які відбуваються під час коагулювання води, була запропонована фізична теорія [1,2] стійкості гідрофобних колоїдів під дією електролітів (ДЛФО). Загальновідомо, що гідроксиди алюмінію і заліза та глина, з якими зустрічаються під час коагулювання, є гідрофільними. А тому автори ДЛФО – Б. В. Дерягін, Л. Д. Ландау, Фервей і Овербек, які розглядали баланс сил притягання та відштовхування, що діють між ліофобними колоїдними частинками, ніколи не використовували свою теорію для пояснення взаємодії між ліофільними колоїдами. Більше того, теорія ДЛФО не відображає всіх процесів коагуляційного очищення води як-то: не розглядалися гідролітична взаємодія коагулянта з дисперсійним середовищем (водою), конденсаційний процес зародження твердої фази в поєднанні з процесами стійкості і коагуляції ліофільних колоїдів. В [1,2] стверджується про існування у водному розчині йону Al^{3+} і не розглядається виникнення проміжних аквагідроксокомплексів, зокрема багатоядерних, хоча автори і вказують на постадійний процес перебігу гідролізу:



Враховуючи останні дослідження хімії солей алюмінію, зокрема сульфату алюмінію, представлена схема постадійного гідролізу викликає великі сумніви, оскільки не враховані процеси полімеризаційного гідролізу багатоядерних аквагідроксокомплексів алюмінію. Це не дозволило вірно трактувати механізм перебігу процесу гідролізу сульфату алюмінію, а також пояснити склад міцели та генезис її заряду. Стадії гідролізу (1)-(3) відбуваються зовсім за іншим механізмом, а саме шляхом гідролітичної полімеризації димерного аква-йону

алюмінію ($\text{Al}_2(\text{OH})_{24}^{6+}$) з накладанням процесів хемосорбції й коагуляції. Одночасно здійснюються сорбційні та йонообмінні процеси, зокрема специфічна адсорбція. Не приймалося до уваги також і те, що ці процеси здійснюються в системі, в якій із самого початку існує колоїдно-дисперсна фаза забрудників води (завислі неорганічні речовини – глина, намул, органічні колоїди – гумати і фульвокислоти, водорості, бактерії, гриби тощо).

Автори [1,2] необґрунтовано стверджують, що очищення води здійснюється шляхом адсорбції забрудників води на поверхні пластівців гідроксиду алюмінію (гідраргіліту), який утворився за схемою (1)-(3). Проте золі коагулянту (в момент утворення) набагато менші, ніж колоїди-забрудники. Тому на перших (вирішальних) етапах скритої коагуляції швидше навпаки – золі коагулятора адсорбуються на поверхні більш крупніших колоїдних домішок води.

В процесах очищення води вирішується задача астабілізації колоїдів, тоді як теорія ДЛФО розглядає задачу стабілізації колоїдів. Необґрунтоване застосування фізичної теорії ДЛФО до процесів очищення природних вод не дозволило авторам [1,2] науково обґрунтовано пояснити структурну будову міцели і величину їх заряду, а також більшість явищ, що спостерігаються в процесі очищення води.

Теоретична частина.

Фізико-хімічна теорія очищення води коагулюванням

В основу фізико-хімічної теорії очищення води коагулюванням покладені наступні постулати:

1. У водних розчинах коагулянтів відбувається їх гідратація, тобто взаємодія між коагулянтом (сульфатом алюмінію) і дисперсійним середовищем (водою);
2. У водному розчині молекули сульфату алюмінію дисоціюють лише під час перебігу реакції гідролізу;
3. Йон алюмінію в молекулі гідратованого сульфату алюмінію перебуває у вигляді димеру $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$, а не Al^{3+} , як це подається в сучасній науковій хімічній літературі;
4. Молекули гідратованого сульфату алюмінію та багатоядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси зазнають інтенсивного броунівського руху;
5. Йони аквагідроксокомплексів алюмінію характеризуються власним для них розміром, на відміну від Дебая і Гюккеля, які розглядали йони як матеріальну точку, що не має розмірів;
6. Йони коагулянту у водному розчині розташовані подібно до кристалічної ґратки осаду гідраргіліту (постулат індійського вченого Гхоша, 1918-1920 рр.). Це також є співзвучним з Дебаєм і Гюккелем про кристалічний розподіл йонів в розчині;
7. Йони коагулянту у водному розчині гідратовані та гідролізуються за певних умов та достатнього лужного резерву води, що очищається;
8. Дисоціація молекул сульфату алюмінію і його основних сполук на йони відбувається під час реакції гідролізу;
9. В процесі гідролізу димерний йон сульфату алюмінію $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$ трансформується в йони димеру дігідрокосульфату алюмінію та багатоядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси;
10. Кінцевою структурою алюмінієвого коагулянту є гідраргіліт $\text{Al}_2(\text{OH})_6$;
11. Коагуляція відбувається в зоні швидкої коагуляції, коли всі зіткнення структурних новоутворень є ефективними, що призводить до їх агрегації;
12. Коагуляція є фізико-хімічним процесом, що супроводжується хімічною гідролітичною взаємодією, на відміну від сучасних уявлень, що коагуляція є чисто фізичним процесом [3,5].

Вихідним положенням механізму зародження (конденсації) твердої фази коагулянту (гідраргіліту) є кристалохімічні уявлення про кристалічну структуру твердого кристалогідрату сульфату алюмінію, і кінцевого продукту – гідроксиду алюмінію (гідраргіліту).

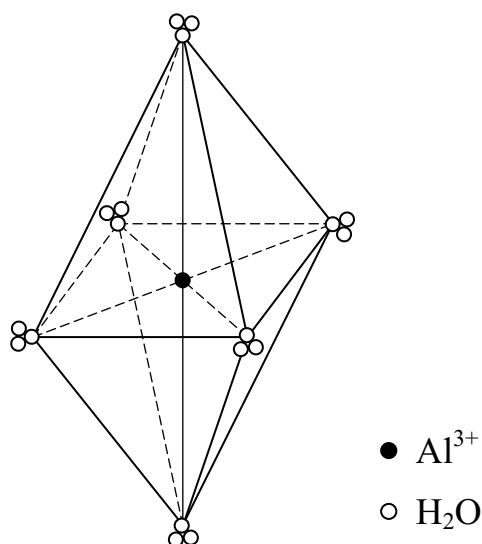


Рис. 1. Модель структури аквайонів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В роботах [6,7] вказується, що в розбавлених водних розчинах за відсутності комплексоутворювачів та $\text{pH} < 3$ йон алюмінію існує у вигляді комплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ октаедричної структури (рис. 1), в якій кожна із шести молекул води першої координаційної сфери зв'язана водневими зв'язками з двома молекулами води другої сфери [8]. Повна енергія гідратації йону алюмінію 18 молекулами води становить біля 4870 кДж/моль.

При цьому слід зауважити, що в наукових роботах, розглянутих в монографіях [9-11] і виконаних як в різних наукових установах, так і самим автором, відмічається про утворення кристалогідратів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, де незмінно на два атоми алюмінію припадає три сульфатні групи $(\text{SO}_4)^{2-}$. Це свідчить про те, що ми маємо справу з речовиною, яка має димерну структуру $[\text{Al}_2]^{6+}$. Хоча звернути увагу, що це є властивістю не тільки сульфатних солей алюмінію, але і його галогенідів Al_2G_6 ($\text{G} - \text{Cl}, \text{Br}$ та I), просторова структура молекул яких відповідає двом октаедрам зі спільним ребром [12-14]. В цьому димері на кожний атом алюмінію припадає по одній сульфатній групі $[\text{SO}_4]^{2-}$, а третя є спільною для двох атомів алюмінію.

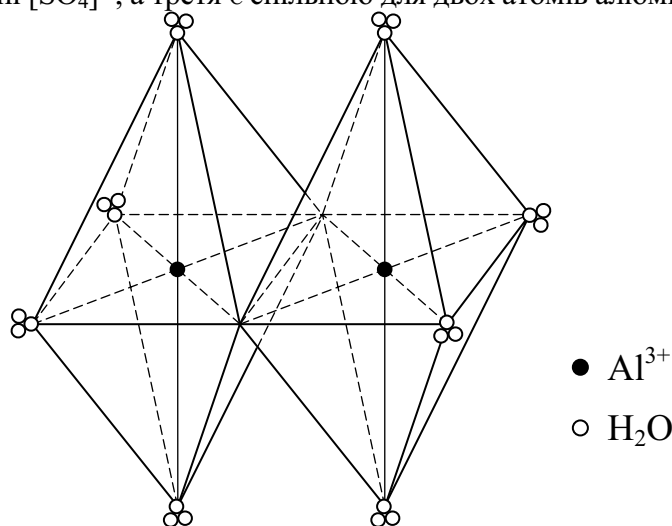


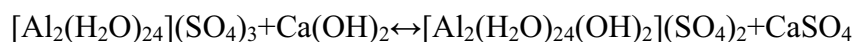
Рис. 2. Модель структури димерних аквайонів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{6+}$.

Отже, просторова структура молекул кристалогідрату сульфату алюмінію є здвоєний октаедр зі спільним ребром (рис. 2), тобто димер з зарядом 6+, який координується трьома сульфатними групами $[\text{SO}_4]^{2-}$ або шістьма галогенід-йонами G^- у випадку галогенідів алюмінію. Тому сульфат алюмінію слід розглядати як комплексну димерну структуру складу $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_n](\text{SO}_4)_3$.

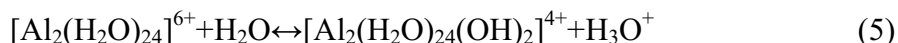
При цьому правомірно постає питання: скільки молекул гідратної води (n) входить до складу молекули аквагідрокомплексу сульфату алюмінію. Відповідь на це питання отримаємо, якщо розглянемо структуру води у водних розчинах. В ґрунтовному літературному огляді щодо структури води [15] відмічається, що вода складається із трьох видів молекул: моно-, ді- і тригідролів [16], тобто існують окремі молекули та асоціати із трьох і двох молекул води. Співвідношення цих форм залежить від температури та хімічного складу водного розчину. З підвищенням температури суттєво зростає доля окремих молекул води і її двійників. При низьких температурах (менше 40 °С) збільшується доля трійників.

Отже, кожна вершина здвоєних октаєдрів йону алюмінію (див. рис. 2) може зазвичай координуватися трьома, двома і однією молекулами води. Тому в кристалогідраті сульфату алюмінію, викристалізованому за понижених температур із водних розчинів, може бути $n=8*3=24$ або $n=8*2=16$ молекул води, а при високих температурах (98 °С) переважно з $n=8*2=16$ та $n=8*1=8$ молекул води. Проте чіткого розподілу кристалогідратів в інтервалі температур 0 – 98 °С не існує, оскільки всі названі кристалогідрати існують одночасно (більше або менше залежно від температури). Лише кристалогідрат з $n=8$ при 0 °С експериментально не підтверджений. Тому n може змінюватися в межах 24...8.

При приготуванні робочих розчинів сульфату алюмінію (2 – 2,5% Al_2O_3) за рН 3,8...4,9 та достатнього лужного резерву здійснюється гідроліз за реакцією по першій ступені з утворенням дігідроксосульфату алюмінію за схемою:

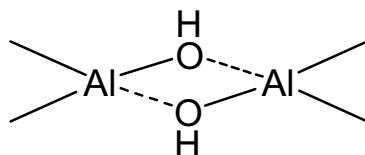


або



Збільшення концентрації алюмінію і співвідношення $\alpha_0 = \text{мол}OH^-/[Al_2]^{6+}$ сприяє перебігу реакції полімеризації, зокрема утворенню димерів за реакцією (5).

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+}$ складається із двох октаєдрів, сполучених по ребру [17] завдяки гідроксид-йонам, і подібна до структури кристалогідрату сульфату алюмінію (див. рис. 2). Зв'язок між двома атомами алюмінію здійснюється діоловою групою (двома ол-групами):



В центрі кожного октаєдру знаходиться атом алюмінію в оточенні шести атомів Оксигену. Кожна із восьми молекул води першої координаційної сфери зв'язана з двома молекулами води другої сфери [6-8]. Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, здійснюється за дисоціативним механізмом. Тривалість життя молекул води в гідратній сфері йонів алюмінію за 25 °С становить 4,5 с. Ентальпія і ентропія активації процесу обміну води в гідратній сфері дорівнюють 1287 кДж/моль і 167,6 Дж/(моль*К) відповідно [18].

На перебіг гідролізу значний вплив має концентрація сульфату алюмінію, співвідношення α_0 , яке визначається величиною рН розчину, а також наявністю сторонніх йонів в розчині, які спричиняють зміну йонної сили його та активність катіону. На утворення поліядерних аквагідроксокомплексів сильно впливає наявність сторонніх аніонів. Ступінь впливу аніонів визначається міцністю їх зв'язків з алюмінієм [19]. У випадку аніонів, сильно координованих йонами алюмінію і які не заміщаються гідроксид-йонами, з підвищенням їх концентрації рН максимального осадження гідроксиду алюмінію зменшується. Якщо аніони утворюють міцні зв'язки з йонами алюмінію, але заміщуються гідроксид-йоном, то рН максимального осадження $Al(OH)_3$ (не виключаю, що молекула гідроксиду алюмінію димеризована - $Al_2(OH)_6$) підвищується основними і зменшується слабо основними аніонами. Дуже міцні зв'язки утворюють йони алюмінію з низкою органічних лігандів, що ускладнює перебіг процесу коагуляції і потребує збільшення дози коагулянту. Йонний склад

розчинів суттєво впливає також і на добуток розчинності гідроксиду алюмінію, який значно зменшується ($10^{-33,15}$) за наявності солей літію (“літєвий ефект”) [20].

У випадку збільшення в розчині співвідношення α_0 , тобто за підвищених значень рН, подальша полімеризація димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$ призводить до утворення тетраметрів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_6]^{6+}$, ще на стадії приготування робочих розчинів для коагуляційного очищення води, що було підтверджено нами в роботі [21]. В результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетраметрів відбувається утворення структур дальнього порядку шести ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, структура яких подібна мінералу гідраргіліту (рис. 3). Цей комплекс координується трьома сульфатними групами $[\text{SO}_4]^{2-}$.

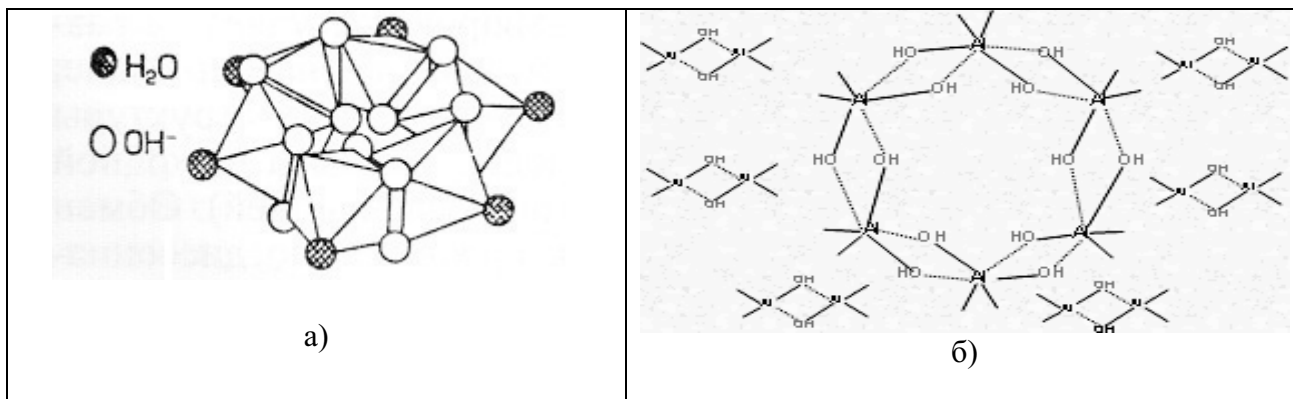


Рис. 3. Фрагмент структури гідраргілітового шестиядерного аквагідроксокомплексу $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, де *a* – оксонометричне, *б* – схематичне зображення.

В гідраргіліті кожний атом алюмінію оточений шістьма групами OH^- , які внаслідок d^2sp^2 – гібридизації орбіталей алюмінію утворюють його внутрішню сферу й розташовуються на вершинах октаедра. Таким чином, як бачимо, кожна молекула води, яка знаходиться на вершині октаедра і складає внутрішню гідратаційну сферу, вступила у гідролітичну взаємодію, результатом якої є утворення шестиядерних аквагідроксокомплексів, як проміжних елементів утворення кристалів гідраргіліту зі структурою дальнього порядку.

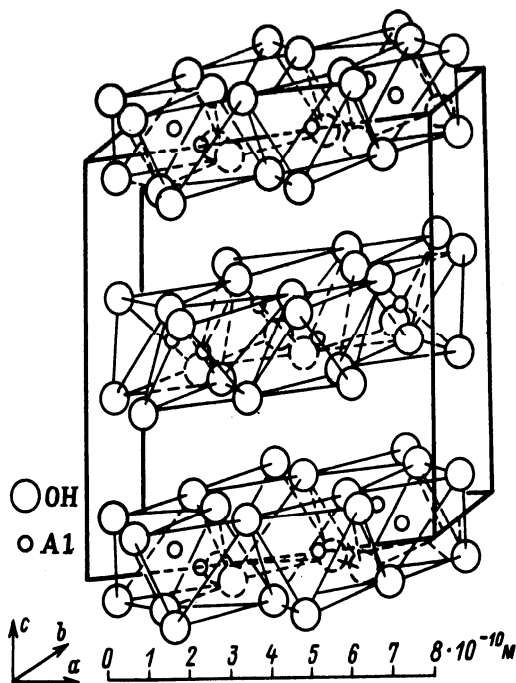


Рис. 4. Модель структури гідраргіліту.

Гідраргіліт має шарову структуру (рис. 4). Кожний шар побудований із алюмінієвих димерів – здвоєних октаєдрів, сполучених між собою ребрами таким чином, що утворюються шестичленні кільця (шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси, зображені вище (див. рис. 3). Згідно Бернала і Меґо в гідраргіліті групи ОН нижньої частини одного шару накладається на такі ж групи верхньої частини нижче розташованого шару, з'єднуючись водневим зв'язком.

Можливо передбачити, що за певних значень концентрації сульфату алюмінію і α_0 при значеннях рН > 5 відбувається гідролітична взаємодія шестиядерних аквагідроксокомплексів по ребрах октаєдрів. При цьому утворюється трьох шаровий аквагідроксокомплекс $[Al_{18}(H_2O)_{72}(OH)_{42}]^{6+}$, в якому середній шар пов'язаний з верхнім і нижнім шарами по ребрах октаєдрів водневим зв'язком, подібний структурі гідраргіліту (див. рис. 4). Як показали розрахунки, цей поліядерний комплекс разом з гідратною оболонкою має розмір ~ 37 нм і являє собою міцелу. В реальності така послідовність як димер – тетраметр – шестиядерний комплекс – міцела зовсім необов'язковий. Можлива взаємодія цих комплексів й зокрема димерів з іншими структурними новоутвореннями тетрамерів, шестиядерних аквагідроксокомплексів та міцел, тобто будівельними “цеглинками” в побудові міцел можуть бути димери та інші аквагідроксокомплекси – структурні фрагменти “будівельного матеріалу” в структурі будови міцел.

Таким чином, міцела складається із шести ядерного гексагонального комплексу гідроксиду алюмінію внутрішнього шару, зверху і знизу якого розташовані два шестиядерні аквагідроксокомплекси з зарядом 6+. Міцелу можна представити формулою $\{[Al_2(OH)_6]_3 [Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]\} (SO_4)_3$. Коагуляція міцел відбувається шляхом гідролітичної взаємодії верхнього і нижнього шарів шестиядерних аквагідроксокомплексів або добудови до них димерів і тетраметрів до бокових зв'язків. В результаті такої взаємодії міцелярні асоціати можуть набувати різного заряду поверхні, залежно від того, що сорбується на поверхні колоїдної частинки. Якщо хемосорбуються димери $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+}$, то це буде заряд +4, а у випадку тетрамерів $[Al_4(H_2O)_{36}(OH)_6]^{6+}$ або шестиядерних аквагідроксокомплексів $[Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+}$ - це буде +6.

Отже, заряд міцел твердої фази, що зароджується, може змінюватися від +4 до +6 і більше, залежно від того які структурні фрагменти хемосорбуються на їх поверхні. Тому стають зрозумілі й заряди +8, +12 та +24, які відмічаються в роботі [20]. Оскільки ці аквагідроксокомплекси можуть хемосорбуватися на різних активних ділянках поверхні міцелярних агрегатів, то електричний заряд їхньої поверхні має мозаїчний характер. Ці ділянки поверхні, які несуть на собі електричний заряд, є активними центрами, на яких можлива адсорбція інших молекул неорганічного і органічного походження. Компенсація заряду здійснюється протилежно зарядженими сульфат – йонами $[SO_4]^{2-}$ або іншими від'ємнозарядженими частинками дисперсної колоїдної системи. До активних центрів належать також вершини октаєдрів – фрагментів міцелярної структури, на яких розташовані молекули води і які ще не вступили в гідролітичну взаємодію.

Поверхня міцел є неоднорідною. Вона складається з вершин (піків) октаєдрів, на яких розташовуються потенціалвизначальні йони (аквагідроксокомплекси) гідроксид – йони і молекули гідратаційної води, та западин. Таким чином, потенціалвизначальні йони, розміщуючись нерівномірно (несуцільно) на поверхні міцели, створюють ніби то мозаїку, створюючи розосереджений заряд на поверхні.

Міцела має форму нерівномірного циліндру (відношення діаметра до висоти $d/h \sim 1,8$) і тому міцели коагулюють інтенсивніше, оскільки на поступовий броунівський рух накладається обертальний рух. Коагуляція колоїдних частинок відбувається за певної їх концентрації, так званої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Остання залежить від концентрації йонів алюмінію в розчині, температури, величини рН, йонного складу та йонної сили дисперсійного середовища тощо.

Міцели коагулюють спонтанно в усьому об'ємі дисперсної системи (очищуємої води) за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням кулеподібних агрегатів за рахунок

міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса і сил хімічної взаємодії (водневі зв'язки) за принципом бімолекулярної реакції. Взаємодія міцел одна з одною та з аквагідроксокомплексами (димерами, тетрамерами і шестиядерними комплексами) відбувається в області швидкої коагуляції, коли всі частинки, що знаходяться в безперервному броунівському русі, при зіткненні злипаються. Кінетика швидкої коагуляції гарно описана теорією Смолуховського [21].

Міцели астабілізованого золю, знаходячись на близькій відстані або зближуючись в результаті броунівського руху на достатньо близькій відстані під дією Ван-дер-Ваальсових сил міжмолекулярного притягання і наступної гідролітичної взаємодії з'єднуються водневими зв'язками в кулеподібні агрегати величиною 75-150 нм. З'єднання відбувається ребрами і вершинами октаєдрів, що входять до структури міцели (рис. 5) та інших фрагментів її будови (димерів, тетрамерів і шестиядерних комплексів).

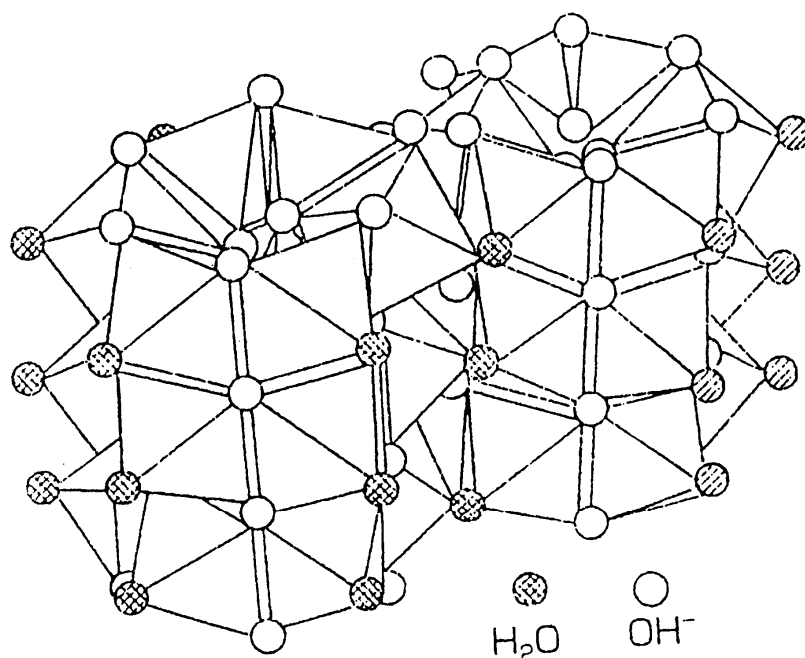


Рис. 5. Модель структури агрегату з двох міцел (молекули води другої сфери для спрощення рисунку не показані, в центрі тетраєдрів розміщені атоми Алюмінію).

Завдяки наявності на поверхні колоїдних частинок заряджених алюмінієвих аквагідроксокомплексів, які обумовлюють заряд частинки, виникають електростатичні сили відштовхування у випадку однорідних частинок алюмінієвого золю, які мають стабілізуючу дію. Стабілізації дисперсної системи сприяють також гідратні оболонки навколо частинок. Для того, щоб відбулася коагуляція останніх, вони повинні подолати сили відштовхування (так званий “енергетичний бар’єр”), що може відбутися у випадку достатньо високої енергії руху частинок або зниження висоти бар’єру. Чим вищий цей бар’єр і менша енергія руху частинок, тим менша вірогідність їх злипання й повільніше відбуватиметься процес коагуляції або він зовсім не здійснюється. Зі зменшенням електричного заряду або у випадку його відсутності, а також з підвищенням енергії руху частинок сили відштовхування зменшуються і процес коагуляції інтенсифікується.

Найбільш інтенсивно броунівський рух відбувається у найдрібніших частинок – димерів, тетрамерів і шестиядерних комплексів, а тому саме вони є “будівельним матеріалом” міцел і кулеподібних агрегатів. В результаті коагуляції кулеподібних агрегатів утворюються ланцюжки величиною 200...400 нм і більше. В подальшому вони утворюють

сітчаті структури розгалужених ланцюжків, так звані пластівці. Величина останніх може сягати декількох десятків мікрометрів, а в деяких випадках і декілька міліметрів.

Швидкість швидкої коагуляції за Смолюховським є функцією числової концентрації частинок v , інтенсивності броунівського руху, яка характеризується коефіцієнтом дифузії D і радіусом сфери притягання частинок R або відстанню ρ , на яку повинні наблизитися частинки для того, аби відбулося їхнє злипання:

$$-\frac{dv}{d\tau} = 4\pi D\rho v^2. \quad (1)$$

Ввівши час половинної коагуляції θ та інтегруючи рівняння (1) з граничними умовами $v=v_0$ при $\tau=0$, після деяких перетворень вираховуємо ρ :

$$\frac{\rho}{r} = \frac{3\eta}{2v_0 kT\theta}, \quad (2)$$

де r – радіус частинок; η – динамічна в'язкість дисперсійного середовища (очищуємої води); k – константа Больцмана; T – температура.

Сили притягання починають діяти, коли частинки наблизяться на досить малу відстань або зіштовхуються. Згідно експериментальних даних $\rho/r = 2\dots 2,3$. Як показали розрахунки, для коагуляції міцел ця відстань становить ≤ 18 нм. В цьому випадку енергія молекулярного притягання міцел стає набагато більшою енергії теплового (броунівського) руху $3/2 KT$. Із (2) також слідує, що чим більший розмір частинок, тим на більшій відстані може відбуватися їхня коагуляція. Як видно із (1), швидкість швидкої коагуляції описується кінетичним рівнянням другого порядку за числовою концентрацією частинок v .

Згідно з Енштейном $D = \frac{RT}{6\pi\eta r}$. Підставивши значення D в (1), отримаємо:

$$-\frac{dv}{d\tau} = \frac{2}{3} \frac{RT\rho v^2}{\eta r}. \quad (3)$$

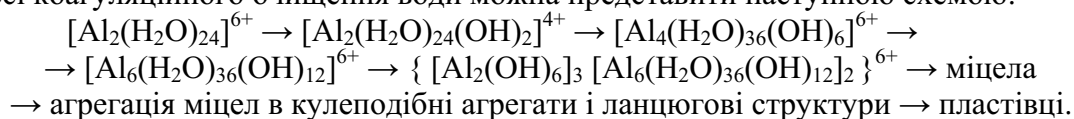
Із (3) слідує, що швидкість швидкої коагуляції знаходиться в прямій залежності від температури, відстані і особливо числової коагуляції частинок, а також в оберненій залежності від динамічної в'язкості дисперсного середовища (очищуємої води) та радіусу частинок. Тому, здійснюючи коагуляційне очищення води за інших однакових параметрів дисперсійного середовища (густини частинок, температури і динамічної в'язкості) слід забезпечити, за можливості, максимальну концентрацію частинок коагуляту та оптимальний їх розмір. Максимальна концентрація частинок коагуляту залежить від дози коагуляту і від вихідного вмісту колоїдно-дисперсних частинок в очищуваній воді. Розмір колоїдно-дисперсних частинок коагуляту залежить від природи коагулянту та умов перебігу коагуляції.

Висновки

1. Твердий кристалогідрат сульфату алюмінію являє собою димерну структуру, в якій два атоми алюмінію координуються з трьома сульфат-йонами і “ n ” молекул води $[Al_2(H_2O)_n](SO_4)_3$. Число “ n ” може змінюватися, залежно від умов кристалізації в межах 24...8. Заряд йона алюмінію є $[Al_2(H_2O)_n]^{6+}$.
2. У водному розчині знаходяться гідратовані молекули димерного кристалогідрату сульфату алюмінію, які зазнають дисоціації під час перебігу гідролітичної реакції з утворенням молекул дігідрокосульфату алюмінію - $[Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2](SO_4)_2$ за наявності достатнього лужного резерву очищуваної води.
3. Гідроліз йонів алюмінію у водному розчині відбувається хоча й ступінчато, але не за схемою (1)-(3), а шляхом гідролітичної полімеризації аквагідроксокомплексів алюмінію – димерів, тетрамерів і шестиядерних комплексів, які мають заряд +4 та +6.
4. Результатом гідролітичної полімеризації є утворення міцел - 18-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів з зарядом +6, які координуються трьома сульфат-йонами. Міцели являють собою найменшу частинку твердої фази, яка характеризується поверхнею поділу “тверде тіло – рідина”. В подальшому відбувається гідролітична

полімеризація шляхом хемосорбції димерів, тетрамерів, 6- та 18-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів з утворенням гідраргілітових структур. Обов'язковою умовою перебігу гідролітичної полімеризації є достатній лужний резерв води, що очищується.

5. Всю послідовність хімічних і колоїдно-хімічних перетворень сульфату алюмінію в процесі коагуляційного очищення води можна представити наступною схемою:



В результаті ця послідовність не є обов'язковою, а можливий одночасний паралельний перебіг гідролітичної полімеризації димерів, тетрамерів, 6- та 18-ядерних аквагідроксокомплексів алюмінію з утворенням в кінцевому підсумку гідраргіліту.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ КОАГУЛИРОВАНИЕМ СУЛЬФАТОМ АЛЮМИНИЯ (СООБЩЕНИЕ 1)

А.К. Запольский

Житомирский национальный агроэкономический университет, г. Житомир
e-mail: tnrtaht@xtf.kpi.ua

Автором предложена новая физико-химическая теория очистки воды коагулянтами (в частности сульфатом алюминия). Впервые высказана мысль, что гидратированный ион алюминия в твердом кристаллогидрате сульфата ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) находится в виде димера $[Al_2(H_2O)_{24}]^{6+}$. Последний в очищаемой воде при наличии достаточного щелочного резерва подвергается гидролитической полимеризации по схеме:

$$\begin{aligned} & [Al_2(H_2O)_{24}]^{6+} \rightarrow [Al_2(H_2O)_{24}(OH)_2]^{4+} \rightarrow [Al_4(H_2O)_{36}(OH)_6]^{6+} \rightarrow \\ & \rightarrow [Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]^{6+} \rightarrow \{ [Al_2(OH)_6]_3 [Al_6(H_2O)_{36}(OH)_{12}]_2 \}^{6+} \rightarrow \text{мицелла} \\ & \rightarrow \text{агрегация мицелл в шаровидные агрегаты и цепные структуры} \rightarrow \text{хлопья.} \end{aligned}$$

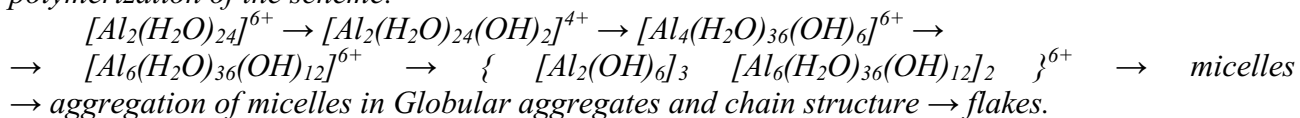
Ключевые слова: коагуляция, сульфат алюминия, аквакомплексы, гидроксид алюминия.

PHYSICO-CHEMICAL THEORY OF CLEANING WATER ALUMINUM SULFATE KOAGULYUVANNYAM (POST 1)

A. Zapolzkiy

Zhitomir National Agroeconomic University, Zhitomir
e-mail: tnrtaht@xtf.kpi.ua

The authors suggest a new physical-chemical theory of water treatment coagulants (eg aluminum sulfate). For the first time expressed the opinion that the hydrated aluminum ion in the solid crystalline sulphate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) is in the form of dimer $[Al_2(H_2O)_{24}]^{6+}$. Last ochyschayemiy water in the presence of sufficient alkaline reserve undergo hydrolytic polymerization of the scheme:



Key words: coagulation, aluminium sulfate, aqua systems, aluminium hydroxide.

Список літератури:

1. *Кульський Л. А.* Технологія очистки природних вод / Л. А. Кульський, П. П. Строкач. — К. : Вища шк. Головное изд-во, 1981. — 328 с.
2. *Николадзе Г. И.* Технологія очистки природних вод: Учеб. для вузов. — М. : Высш. шк. — 1987. — 479 с.
3. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. — М. : Химия, 1989. — 461 с.
4. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия, 1984. — 368 с.
5. *Воловик Л. С.* Колоїдна хімія: підручник / [Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк та ін.] — за ред. проф., д-ра хім. наук В. В. Манка. — К. : 1999. — 238 с.
6. *Frantiello A.* The solutions of aluminum sulfate / Frantiello A., Lee R. E., Nishida V. M., Schuster R. E. // Chem. Phys., 1968. — т. 48, № 8. — P. 3705.
7. *Silveria A.* Hydrolysis in aqueous solutions/ Silveria A., Marques M. A., Marques N. M. // C. r. Acad. Sci., 1961. — т. 252, № 25. — P. 3983.
8. *Запольский А. К.* Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. — Киев: Наук. думка, 1981. — 208 с.
9. *Запольский А. К., Баран А. А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А. К. Запольский, А. А. Баран. — Л. : Химия, 1987. — 208 с.
10. *Запольский А. К.* Очистка воды коагулированием: [Монография] — Каменец-Подольский: ЧП “Медоборы - 2006”, 2011. — 296 с.
11. *Реми Г.* Курс неорганической химии. Т.1 — М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. — 890 с.
12. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 2. — М. : Изд-во “Химия”, 1969. — 400 с.
13. *Полинг Л.* Общая химия. — М. : Изд-во “Химия”, 1974. — 846 с.
14. *Фрицман Э. Х.* Природа воды. Тяжелая вода. — Л. : ОНТИ-Химтеорет, 1935. — 314 с.
15. *Raman Rao* The structure of water // Nature. — т. 128, — P. 480.
16. *Iohansson G.* Types of water molecules // Acta Chem. scand., 1962. — V. 16, № 2. — P. 403 — 420.
17. *Fiat D., Cornic R. E.* Structural investigation compounds // Ibid. — 1968 — т. 90. — № 3. — P. 608.
18. *Marion S. P.* The life span of water molecules/ Marion S. P., Thomas A. W. // I. Coll. Sci. — 1946. — V. 1. — № 13. — P. 221 — 226.
19. *Chen D. T. Y.* A difficult molecule for electron correlation // Can. I. Chem. — 1973. — V. 51. — № 21. — P. 3528 — 3533.
20. *Ross S. W.* Nonequilibrium systems nature / Water Chem. - Symp. Amer. Chem. Sos., Houston - 1970. — P. 354
21. *Smoluchovski M.* Theory of coagulation / Z. phys. Chem., Bd. 92, - 1928. — S. 129 — 136.