

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**



*На правах рукописи*

**Азопков Сергей Валерьевич**

**КОМПЛЕКСНЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ КОАГУЛЯНТЫ:  
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ**

1.5.15. Экология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева».

**Научный руководитель:**

Кручинина Наталия Евгеньевна

Доктор технических наук, профессор, декан факультета биотехнологии и промышленной экологии, заведующий кафедрой промышленной экологии ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д. И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:**

Гандурина Людмила Васильевна

Доктор технических наук, профессор кафедры строительства систем и сооружений водоснабжения и водоотведения ФГБОУ ВО «МГРИ».

Самбурский Георгий Александрович

Доктор технических наук, заведующий кафедрой экологической и промышленной безопасности ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВО «КНИТУ - Казанский национальный исследовательский технический университет»

Защита диссертации состоится «12» апреля 2023 года в 15.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.1.5.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте [https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
РХТУ.1.5.01  
кандидат технических наук



Молчанова Я.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Используемые в настоящее время в процессах водоочистки и водоподготовки коагулянты на основе алюминия обладают рядом существенных недостатков, таких как высокая стоимость, недостаточная эффективность очистки и др. Именно поэтому актуальной задачей является разработка технологий синтеза комплексных коагулянтов с целью снижения негативного воздействия объектов промышленности на окружающую среду.

**Степень разработанности темы.** Вопросам применения комплексных коагулянтов посвящено значительное число работ российских и зарубежных исследователей, при этом в открытом доступе практически отсутствует информация о технологиях синтеза так называемых комплексных коагулянтов. Большинство авторов используют в качестве комплексных реагентов смесь двух солей, не делая акцента на отсутствии промышленной технологии производства или крайне высокой стоимости смесевых реагентов. С учетом вышесказанного разработка технологии синтеза комплексных титансодержащих коагулянтов является **актуальной задачей**, решение которой позволит получить высокоэффективные и дешевые реагенты, используя в качестве исходного сырья крупнотоннажные минеральные отходы (кварц-лейкоксен, нефелин, брусит).

### **Цели и задачи исследования.**

**Целью данной работы** является разработка основ энерго- и ресурсосберегающих технологий получения инновационных, высокоэффективных комплексных титансодержащих коагулянтов из различного минерального сырья, в том числе отходов производств.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе было необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) модернизировать существующую технологию получения комплексного титансодержащего коагулянта с целью улучшения характеристик получаемого продукта;
- 2) изучить эффективность взаимодействия водных растворов тетрахлорида титана с различными нейтрализующими агентами;
- 3) оценить возможность получения комплексных коагулянтов из отходов различных производств;
- 4) подтвердить коагуляционную эффективность индивидуальных соединений титана и комплексных коагулянтов на их основе;
- 5) установить ограничения по содержанию примеси  $\text{SiCl}_4$  в растворах  $\text{TiCl}_4$ , влияющей на устойчивость синтезируемых жидких коагулянтов во времени.

### **Научная новизна**

— в ходе изучения водных растворов  $\text{TiCl}_4$  установлено, что в реакциях взаимодействия с оксидом и гидроксидом алюминия тетрахлорид титана превосходит по своей химической активности растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации в 1,5-2 раза;

- определена эффективность выщелачивания алюминия растворами  $TiCl_4$  из нефелинового концентрата (85%) и магнезия из брусита (40%);
- на основании исследований влияния примеси  $SiCl_4$  на стабильность водных растворов  $TiCl_4$  установлено, что примесь тетраоксида кремния до 0,4 масс. % не оказывает влияния на время хранения и скорость гидролиза растворов тетраоксида титана с концентрацией от 20 масс. % до 30 масс. %;
- определены и сопоставлены удельные поверхности продуктов гидролиза комплексных Al-Ti коагулянтов (77–201 м<sup>2</sup>/г) и гидроксокомплексов индивидуальных солей алюминия (45–63 м<sup>2</sup>/г);
- впервые проведена оценка влияния добавок соединений титана на эффективность алюминийсодержащих коагулянтов. Показано, что в процессе коагуляционной очистки различных видов сточных вод протекает взаимная нейтрализация зарядов гидроксокомплексов алюминия и титана с повышением эффективности очистки в среднем на 10–15%.

#### **Теоретическая и практическая значимость:**

- модернизирована технология получения титанового коагулянта из нефтеносных песков Ярегского месторождения, обеспечивающая 2-кратное увеличение выхода твердого продукта с повышенным содержанием водорастворимых соединений алюминия и существенным уменьшением инертной фазы коагулянта;
- проведены опытно-промышленные испытания, разработаны ТУ на производство титансодержащих коагулянтов (ТУ 20.13.31-003-87707082-2017 и ТУ 2163-001-87707082-2012);
- разработаны основы энергосберегающей технологии получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта методом химической дегидратации с содержанием непрореагировавшего  $Al(OH)_3$  менее 2%;
- предложены основы технологий получения комплексных коагулянтов (титан-нефелиновый и титан-магниевоый) из отходов обогащения апатит-нефелиновой руды и отхода производства огнеупорных материалов (брусит) с использованием в качестве выщелачивающих агентов растворов тетраоксида титана. Получен патент на производство Al-Ti-нефелинового коагулянта (Пат. 2624326 Рос. Федерация. С.5);
- доказано, что применение соединений титана в качестве модифицирующей добавки (в количестве от 5 до 10 масс. %) способствует снижению расхода алюминийсодержащих коагулянтов (в 1,5-2 раза) и улучшает фильтрационные характеристики коагуляционного шлама.

**Методология и методы исследований.** Методологическая составляющая диссертации представлена тщательным анализом современной научной литературы по теме работы, а также

современными и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработка основ технологий производства комплексных титансодержащих коагулянтов из различных видов минерального сырья.
2. Химическая активность растворов  $TiCl_4$  в отношении алюминий- и магнийсодержащего сырья.
3. Определение качественного и количественного состава синтезированных комплексных титансодержащих коагулянтов.
4. Сравнительная оценка эффективности полученных коагулянтов и традиционно используемых реагентов в процессах водоочистки и водоподготовки.

**Степень достоверности полученных результатов** подтверждается проведением исследований с использованием современных методов анализа, что обеспечивает достоверность и проработанность экспериментальных данных.

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, планировании и проведении экспериментов, в обработке и систематизации результатов исследований, подготовке статей и участии в конференциях.

**Апробация результатов исследования.** Основные материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на научных международных конференциях: «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», Казань, 2021 г.; «Химия и инженерная экология», Казань, 2016 г.; «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново, 2020 г., 2021 г.; «Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы», Рубцовск, 2018 г.; «Неделя горняка 2018, 2019 г. г.» НИТУ «МИСиС», Москва, 2018, 2019 г. г.; «Новые функциональные материалы и высокие технологии», Иваново, 2019 г.; «Информационные технологии», Республика Беларусь, Минск, 2019 г.; «Актуальные проблемы экологии», Республика Беларусь, Гродно, 2021 г. Также материалы работы представлены и обсуждены на научных всероссийских конференциях: «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии», Киров, 2021 г.; «Фундаментальные науки – специалисту нового века», Иваново, 2018 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, из которых 2 статьи в журналах, представленных в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 патент на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 153 страницы, включая 35 рисунка, 42 таблиц, библиографию из 125 наименований и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 рассмотрены основные технологии получения коагулянтов на основе соединений алюминия, железа, магния или титана, применяемые в настоящее время в процессах очистки воды. Проведен анализ способов получения комплексных коагулянтов из различных видов сырья, в том числе из отходов различных производств. Описаны основные принципы и закономерности коагуляции. Дана оценка эффективности использования индивидуальных и комплексных коагулянтов, в том числе на основе соединений титана.

Глава 2 посвящена модернизации единственной существующей промышленной технологии получения титанового коагулянта компанией ЗАО «СИТТЕК» (рисунок 1) (далее именуется как ТК<sub>баз</sub>) из нефтефлотоконцентрата, образующегося в процессе нефтедобычи на Ярегском нефтетитановом месторождении после отделения основной части нефтяной фракции.

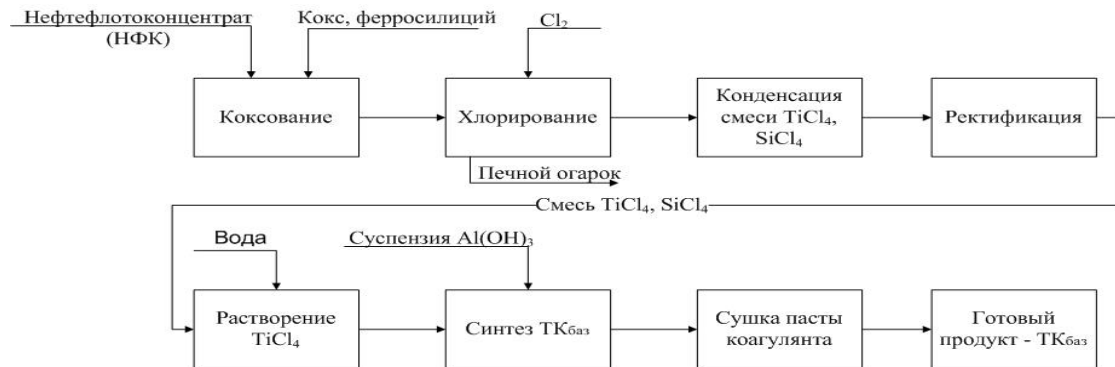
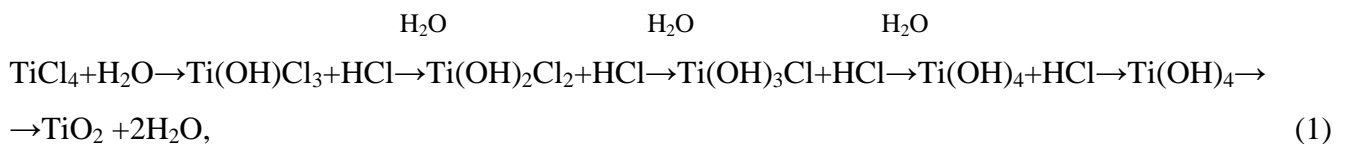


Рисунок 1 – Блок-схема технологии получения коагулянта ЗАО «СИТТЕК»

В ходе синтеза титанового коагулянта по технологии ТК<sub>баз</sub> протекают следующие реакции 1-2:



Выявлены следующие недостатки получаемого продукта ТК<sub>баз</sub>:

1. Высокая стоимость продукта;
2. Высокое содержание инертного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в коагулянте (таблица 1);
3. Большой объем коагуляционного шлама.

Таблица 1 - Состав ТК<sub>баз</sub> (по ТУ 2163-002-87707082-2013)

Соединение	Содержание, масс. %
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41,5-51,0

окончание таблицы 1

$\text{Al}(\text{OH})_3$	38,0-38,5
$\text{TiO}_2$	11,0-11,5

Промышленное получение  $\text{TK}_{\text{баз}}$  протекает в соотношении Т:Ж (где Т – твердый гидроксид алюминия, а Ж – раствор  $\text{TiCl}_4$ ), равным 1:1,64 (на 1,3 т  $\text{TiCl}_4$  расходуется 2,13 т чистого  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при условии полного гидролиза  $\text{TiCl}_4$ ). Одной из задач диссертационной работы стала модернизация технологии получения  $\text{TK}_{\text{баз}}$  путем изменения соотношения исходных  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{TiCl}_4$  с целью снижения содержания непрореагировавшего гидроксида алюминия (далее ГА) и увеличения количества активного компонента – хлорида алюминия. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

В результате проделанных экспериментов выявлено, что содержание нерастворимой фракции в коагулянте по-прежнему превышает 25 масс. %. Основную часть инертной фазы составляет непрореагировавший  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и продукт гидролиза  $\text{TiCl}_4$  диоксид титана, что приводит к неоправданному увеличению стоимости реагента и увеличению объема коагуляционного шлама.

Таблица 2 - Влияние соотношения  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{TiCl}_4$  на состав продукта

Соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{TiCl}_4$	Содержание $\text{AlCl}_3$ , масс. %	Содержание $\text{TiO}_2$ , масс. %	Содержание непрореагировавшего ГА, масс. %	Нерастворимая часть, масс. %	Степень превращения ГА( $\alpha$ ), %
0,9:1	68,88	13,28	17,82	30,18	55,6
1:1	75,22	12,58	12,18	25,52	66,5
1:1,1	70,59	11,57	17,82	28,55	56,10
1:1,64 (получение $\text{TK}_{\text{баз}}$ )	48,80	12,80	38,40	51,20	39,40

В связи с этим возможным путем для снижения содержания непрореагировавшего ГА является получение комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта путем нейтрализации непрореагировавшего ГА, содержащегося в  $\text{TK}_{\text{баз}}$ , серной кислотой с получением 18-водного сульфата алюминия (рисунок 2).

Таким образом предполагалось получить продукт, в состав которого будут входить две активные фазы: хлоридная и сульфатная, наличие которых будет интенсифицировать эффективность коагуляционной очистки за счет синергетического эффекта.

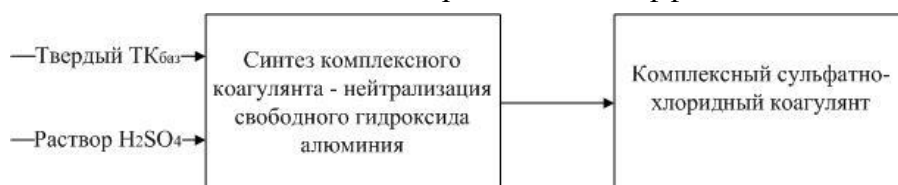


Рисунок 2 – Упрощенная блок-схема получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта

В работе изучено влияние концентрации серной кислоты на степень превращения ГА (таблица 3).

Процесс синтеза сульфата алюминия проводили при соотношении ГА и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1,1, чтобы не прибегать к дополнительному процессу сушки полученных продуктов, достигая химической дегидратации в результате образования твердой фазы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 12-18$ .

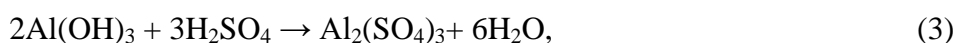
Таблица 3 - Влияние концентрации серной кислоты на степень превращения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  без нагревания

Концентрация раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , масс. %	Степень превращения ГА ( $\alpha$ ), %	
40	95	Образовавшийся продукт затвердевает через 35 – 40 мин, образуя гладкую поверхность. На разломе продукт влажный, липкий. Через 48 часов продукт полностью «высыхает»
45	97,8	Продукт затвердевает через 25 – 30 минут, образуя гладкую поверхность. Образец «досыхает» в течение 6 часов
50	96,2	В чаше кристаллизатора мгновенное затвердевание продукта

Установлено, что использование раствора серной кислоты с концентрацией  $> 45$  масс. % неприемлемо из-за недостаточного количества жидкой фазы для формирования кристаллогидратов сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В случае применения растворов серной кислоты с концентрацией  $< 45$  масс. % реакционная масса не затвердевает ввиду избытка воды.

Степень превращения ГА после синтеза оценивали по содержанию растворенного алюминия, количество которого определяли фотометрическим методом. Таким образом для получения сульфатно-хлоридного Al-Ti-содержащего коагулянта (далее КК-45) рекомендуемая концентрация серной кислоты не должна превышать 45 масс. %.

Реакциями в ходе синтеза КК-45 являются реакции (3,4) образования кристаллогидратов сульфата алюминия и (возможно) реакция разрушения хлорида алюминия, входящего в состав  $\text{TK}_{\text{баз}}$ , серной кислотой:



Возможности протекания реакций подтверждены расчетом энергий Гиббса (без учета степени гидратированности ионов), составивших (-3151,57 кДж/моль) и (-2609,67 кДж/моль) для реакций 3,4соответственно. Состав комплексного коагулянта КК-45 определен рентгенофазовым методом (таблица 4).

Таблица 4 - Фазовый состав модифицированного коагулянта КК-45

Соединение	Массовое содержание, масс. %
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	87,23
$\text{TiOSO}_4$	2,57

Как видно из данных таблицы 4, основными фазами являются:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=16-18$ , остаточное количество  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и титанил сульфат (продукт взаимодействия серной кислоты



и диоксида титана). Показано, что весь хлорид алюминия, содержащийся в ТК<sub>баз</sub> полностью перешел в сульфатную форму. Благодаря технологии получения КК-45 были разработаны технические условия на получение комплексного коагулянта (ТУ 20.13.31-003-87707082-2017 и 2163-001-87707082-2012).

Достоинствами разработанной технологии получения КК-45 являются:

1. Благодаря реакции химической дегидратации **впервые получен** твердый продукт, что позволяет отказаться от аппаратно сложных и энергозатратных процессов сушки и ориентировать процесс на энергосберегающее техническое решение;
2. Увеличен выход продукта в 2 раза по сравнению с технологией получения ТК<sub>баз</sub>;
3. В продукте повышено содержание водорастворимых соединений алюминия;
4. Существенно уменьшено содержание соединений титана и нерастворимой части.

Недостатки предлагаемого процесса заключаются в том, что:

В процессе серноокислотной модификации происходит полная потеря активной хлоридной формы алюминия;

Процесс сопровождается выделением паров соляной кислоты.

Таким образом установлено, что применение серноокислотного метода модификации не позволило получить сульфатно-хлоридный коагулянт, а потому необходимо исследовать альтернативный метод получения продукта, в котором будут присутствовать две активные формы алюминия (хлоридная и сульфатная).

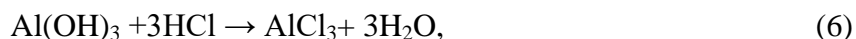
Идея синтеза такого коагулянта (рисунок 3) заключается в том, что на первой стадии протекает частичная нейтрализация (до 80% от всего количества) гидроксида алюминия серной кислотой в условиях недостатка воды для образования  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

Вторая часть синтеза включает в себя нейтрализацию оставшегося гидроксида алюминия водными растворами тетрахлорида титана. При этом после второй стадии синтеза общее содержание влаги в реакционной системе было подобрано таким образом, что формируются полноценные кристаллогидраты  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и смесь самопроизвольно затвердевает.



Рисунок 3 – Упрощенная блок-схема процесса получения сульфатно-хлоридного коагулянта

Процесс синтеза можно представить реакциями (3, 5, 6):



Процесс взаимодействия тетрахлорида титана и гидроксида алюминия теоретически может протекать по двум механизмам:

1. Нейтрализация гидроксида алюминия соляной кислотой, образовавшейся в результате гидролиза  $\text{TiCl}_4$ ;

2. Реакция прямого обмена между гидроксидом алюминия и  $\text{TiCl}_4$ .

Возможность протекания реакций подтверждена расчетом энергий Гиббса (без учета вклада процесса гидратации ионов), составивших (-127,47 кДж/моль) и (-674,89 кДж/моль) для реакций 5,6 соответственно.

Данные расчетов энергий Гиббса показали, что процесс преимущественно должен протекать по реакции обмена (5), при этом смещая равновесие данной реакции в сторону образования продуктов за счет нейтрализации ГА соляной кислотой по реакции (6). Таким образом, в ходе нейтрализации ГА растворами  $\text{TiCl}_4$  реализуются оба механизма взаимодействия.

В ходе проведения экспериментов по взаимодействию ГА с  $\text{TiCl}_4$  впервые установлено, что эффективность нейтрализации ГА водными растворами  $\text{TiCl}_4$  примерно в 1,5 – 2,0 раза выше, чем растворами соляной кислоты с концентрацией, эквивалентной HCl, выделяющейся в результате гидролиза  $\text{TiCl}_4$  по реакции (1).

Содержание основных соединений в составе сульфатно-хлоридного коагулянта (далее КСХК) в зависимости от условий синтеза представлено в таблице 5.

На основании полученных результатов (таблица 5) сделано заключение, что рекомендуемая концентрация водного раствора  $\text{TiCl}_4$  для получения наименее обводненного коагулянта составляет 20 масс. %, так как в случае увеличения концентрации  $\text{TiCl}_4$  реакционная система быстро затвердевает из-за недостаточного количества свободной влаги, обуславливая дальнейшие технологические трудности для его синтеза.

Таблица 5 - Состав продуктов синтеза КСХК

Соединение	Концентрация раствора $\text{TiCl}_4$ , масс. %			
	10	15	20	25
	Содержание соединений, масс. %			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	67,01	79,24	87,45	87,65
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,86	11,66	7,13	7,70
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,29	1,53	1,68	1,82
$\text{TiO}_2$	1,99	2,36	2,61	2,82
$\text{H}_2\text{O}$	19,83	5,2	1,11	-

Таким образом, технология получения сульфатно-хлоридного коагулянта характеризуется следующими достоинствами:

1. В составе КСХК присутствуют две активные фазы – хлоридная и сульфатная, обеспечивая синергетический эффект в процессе коагуляционной очистки;
2. Содержание непрореагировавшего  $\text{Al}(\text{OH})_3$  составляет менее 2 масс. %;
3. Содержание  $\text{TiO}_2$  в продукте минимально, но достаточно для эффективных процессов зародышеобразования в ходе коагуляционной очистки;
4. Получена твердая форма  $\text{Al-Ti}$ -содержащего сульфатно-хлоридного коагулянта без сушки продукта, и данная технология входит в концепцию энергосберегающего решения;

Однако, несмотря на ряд достоинств, данная технология характеризуется одним недостатком - использованием в качестве алюминийсодержащего сырья дорогого товарного гидроксида алюминия

Устранение этого недостатка возможно, если использовать в качестве алюминийсодержащего сырья отход флотационного обогащения апатит-нефелиновой руды – нефелиновый концентрат (далее НК), вскрывая его растворами тетрахлорида титана.

Процесс вскрытия НК минеральными кислотами приводит к образованию активной кремниевой кислоты, склонной к процессам поликонденсации, и гелированию системы. Этот фактор необходимо учесть в процессе получения и дальнейшего хранения растворов коагулянта на основе НК и  $\text{TiCl}_4$ .

Впервые было изучено влияние примесей  $\text{SiCl}_4$  на стабильность системы. Установлено, что:

- 1) pH оказывает существенное влияние на стабильность системы;
- 2) увеличение минерализации приводит к значительному снижению стабильности;
- 3) растворы с концентрацией  $\text{TiCl}_4$  20 масс. % и содержанием  $\text{SiCl}_4$  до 0,14 масс. % стабильны в течение 30 суток.

Рассчитаны энергии Гиббса (без учета вклада процесса гидратации ионов) для реакций вскрытия НК соляной кислотой и  $\text{TiCl}_4$  (таблица 6).

По данным, представленным в таблице 6, значения энергий Гиббса более отрицательны для всех реакций, протекающих при использовании  $\text{TiCl}_4$ . Таким образом данные расчетов энергий Гиббса показали, что процесс синтеза ТНК преимущественно должен протекать по реакциям обмена, равновесие которых дополнительно смещается в сторону образования продуктов за счет нейтрализации ГА соляной кислотой (по аналогии с получением КСХК).

Таблица 6 - Сравнение энергий Гиббса для различных предполагаемых механизмов (нейтрализационного или обменного) синтеза ТНК (титан-нефелинового коагулянта)

Реакция	$\Delta G^{\circ}_{f, 298}$ реакции, кДж/моль
	Нейтрализационный механизм
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-129,05
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-366,83
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	-480,45
$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	-
$\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-121,03
$\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-219,74

окончание таблицы 6

Реакция	Обменный механизм
$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 3\text{TiO}_2$	-790,37
$2\text{Na}_2\text{O} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{NaCl} + \text{TiO}_2$	-879,75
$2\text{K}_2\text{O} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{KCl} + \text{TiO}_2$	-1152,14
$2\text{MgO} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{TiO}_2$	-191,88
$2\text{CaO} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{CaCl}_2 + \text{TiO}_2$	-630,13

Проведено сравнительное исследование активностей растворов  $\text{TiCl}_4$  и соляной кислоты в процессах растворения оксида алюминия и НК, которое подтвердило большую активность растворов  $\text{TiCl}_4$  по сравнению с растворами соляной кислоты в среднем на 60-70% при эквивалентных концентрациях.

Вскрытие НК проводили растворами  $\text{TiCl}_4$  при соотношении Т:Ж, равным 1:100 с получением раствора, обладающего коагуляционными свойствами.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе «Спектроскай» определено содержание элементов в полученных растворах ТНК (таблица 7).

Установлено, что с увеличением концентрации раствора  $\text{TiCl}_4$  значительно возрастает не только содержание активных компонентов в виде  $\text{AlCl}_3$  и оксихлоридов титана, но также увеличивается количество активной кремниевой кислоты, что в свою очередь приводит к ускорению процессов поликонденсации, и как следствие, гелированию системы.

Таким образом установлено (таблица 7), что синтез и использование ТНК имеет существенные ограничения:

1. Жидкая форма коагулянта содержит избыточное количество соединений титана и низкое содержание хлорида алюминия;
2. Коагулянт превращается в гель при хранении свыше нескольких суток.

Таблица 7- Состав жидких образцов ТНК, полученных при использовании водных растворов  $\text{TiCl}_4$  различной концентрации

Элемент	Концентрация раствора $\text{TiCl}_4$ , масс. %					
	2,5	2,8	3,0	4,0	5	7,5
	Содержание элементов, г/дм <sup>3</sup>					
Al	0,66	0,75	0,79	0,85	0,88	1,29
Ti	9,76	11,12	11,91	16,58	21,30	32,02
Si	0,78	0,87	0,94	1,25	1,32	1,73

Ввиду этого целесообразно получение ТНК непосредственно на территории потребителя. На основании разработанной технологии синтеза ТНК был получен патент на производство Al-Ti-нефелинового коагулянта (Пат. 2624326 Рос. Федерация. С.5). Данный раствор может быть отвержден с использованием распылительной сушки по аналогии получения алюмокремниевых флокулянтов – коагулянтов.

В мировой практике водоочистки нередко встает вопрос об эффективной очистке щелочных сточных вод, когда традиционные коагулянты на основе солей алюминия неэффективны при  $pH \geq 9$ , а соли железа повышают цветность очищенной воды.

Отдельными авторами указана возможность применения солей магния для очистки сточных вод с высокими значениями pH. Несмотря на высокую эффективность в щелочной среде, гидроксид магния обладает одним недостатком - низкой сорбционной поверхностью по сравнению с гидроксидами железа или алюминия, ввиду чего не всегда возможно достигнуть заданного уровня очистки.

Устранение этого недостатка представляется возможным путем модификации магниевых коагулянтов соединениями титана, так как образующийся гидроксид титана слаборастворим при высоких значениях pH в отличие от гидроксокомплексов алюминия.

В качестве сырьевого источника соединений магния для синтеза титан-магниевых коагулянтов (далее ТМК) использован отход производства огнеупорных материалов – технический брусит (таблица 8).

Таблица 8 - Состав технического брусита

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Примеси
Содержание, масс. %	0,9	15,41	2,19	4,87	73,54	1,09

Проведены исследования по изучению активности растворов тетрахлорида титана в процессе выщелачивания брусита по сравнению с активностью растворов соляной кислоты.

Впервые установлено, что активность водных растворов TiCl<sub>4</sub> в процессе выщелачивания соединений магния из технического брусита превосходит чистую соляную кислоту.

Данные по содержанию хлорида магния в растворах ТМК, полученных при использовании растворов TiCl<sub>4</sub> при соотношении Т:Ж, равным 1:100, представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Состав жидких образцов ТМК

	Концентрация TiCl <sub>4</sub> , масс. %			
	2,5	5	7,5	10
Соединение	Содержание активных компонентов, г/дм <sup>3</sup>			
MgCl <sub>2</sub>	4,70	5,22	6,21	7,07
Ti(O) <sub>x</sub> (Cl) <sub>y</sub>	20,30	44,7	68,80	92,90

Установлено (таблица 9), что применение в качестве выщелачивающего реагента растворов TiCl<sub>4</sub> позволяет получить коагулянт, в составе которого присутствуют два активных компонента – хлорид магния и растворенные оксихлориды титана, участвующие в хлопьеобразовании и сорбционных процессах.

Этот коагулянт может быть использован, например, для очистки сточных вод строительной промышленности, образующихся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов.

На сегодняшний день большинство источников информации об эффективности применения коагулянтов, в состав которых входят соединения титана, принадлежит зарубежным авторам, однако механизм влияния соединений титана на эффективность коагуляции требует изу-

чения. В связи с этим впервые проведены исследования по определению поверхностных характеристик (рисунок 4 и таблица 10) титаносодержащих реагентов, в том числе полученного в ходе диссертационной работы комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта.

Установлено (рисунок 4), что дзета-потенциалы алюминийсодержащих коагулянтов и солей титана имеют противоположные заряды, что позволяет предположить протекание взаимной нейтрализации зарядов и интенсивное зародышеобразование в ходе коагуляционной очистки алюминий-титановыми коагулянтами.

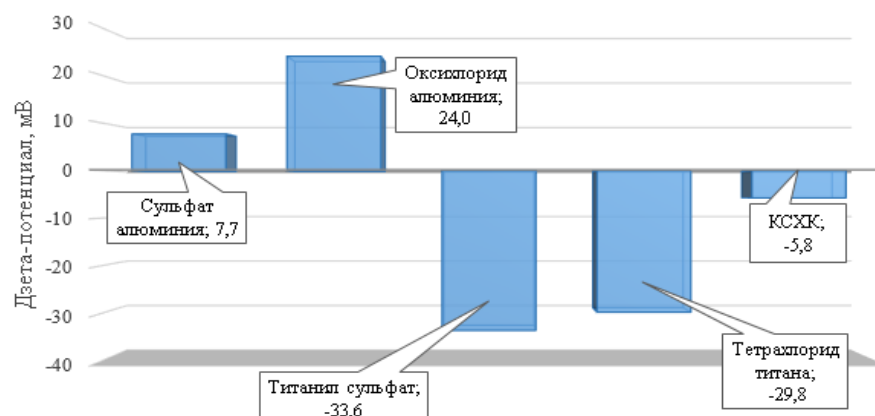


Рисунок 4 – Значения дзета-потенциалов продуктов гидролиза коагулянтов

Из данных таблицы 10 следует, что удельная поверхность частиц, образующихся при гидролизе солей титана, значительно больше поверхности агрегатов алюминия (в 2 и более раз).

При этом удельная поверхность, а также размеры образующихся агрегатов при использовании комплексных титаносодержащих коагулянтов существенно превосходят как оксихлорид, так и сульфат алюминия.

Таблица 10 - Поверхностные характеристики дисперсных частиц в процессах коагуляции

Коагулянт	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер агрегатов до начала осаждения, мкм	Средний размер дисперсных частиц в надосадочной части, мкм
TiCl <sub>4</sub>	137	1580	0,6
TiOSO <sub>4</sub>	201	960	0,3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	45	486	0,8
Al(OH) <sub>2</sub> Cl	63	598	1,4
КК-45	77	768	0,9
КСХК	79	801	1,0

Полученные результаты (таблица 10) позволяют предположить, что коллоидные частицы, образующиеся в процессе гидролиза солей титана, обеспечат большую скорость седиментации и фильтрации коагуляционного шлама по сравнению с солями алюминия.

**В главе 3** работы проведено сравнение эффективности комплексных коагулянтов, индивидуальных соединений титана и традиционных реагентов в процессах водоочистки и водоподготовки.

Раствор TiCl<sub>4</sub>, а также полученные комплексные коагулянты были апробированы в процессе очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов (ТКО) «Тимохово» (табли-

ца 11). Содержание взвешенных веществ (ВВ) в фильтрате составляло 23400 мг/дм<sup>3</sup>, химическое потребление кислорода (ХПК) - 33000 мгО/дм<sup>3</sup>.

Полученные результаты (таблица 11) подтвердили высокую эффективность снижения ХПК в ходе коагуляционной очистки раствором тетрахлорида титана и полученными комплексными коагулянтами.

Таблица 11 - Эффективность (%) снижения ХПК и содержания взвешенных веществ

Коагулянт	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>			Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>		
	Доза коагулянта по оксиду (Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>					
	375	500	625	375	500	625
	Эффективность очистки, %					
TiCl <sub>4</sub>	67,1	68,5	76,5	28,2	32,3	36,9
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	27,4	34,1	47,5	11,3	13,0	19,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	57,0	58,2	65,0	18,3	21,0	24,0
FeCl <sub>3</sub>	7,0	8,5	9,7	15,3	18,0	22,0
КК-45	68,7	70,1	78,3	33,3	38,2	43,6
КСХК	71,1	74,6	83,3	73,2	84,0	96,0

Повышенная эффективность очистки титансодержащими реагентами объясняется значительно превосходящей поверхностью сорбции гидратированного диоксида титана (в 1,5-2 раза) по сравнению с гидроксидами Al и Fe.

Проблема удаления нефтепродуктов из сточных вод актуальна для многих отраслей промышленности, в частности, для нефтедобычи Ярегского нефтетитанового месторождения. Оценка эффективности очистки попутной пластовой воды определяли по содержанию нефтепродуктов (далее НП) после коагуляционной очистки (таблица 12) с использованием сульфата алюминия, солей титана и разработанных комплексных коагулянтов. Исходное содержание нефтепродуктов в воде составляло 49,75 мг/дм<sup>3</sup>.

Данные, представленные в таблице 12, подтверждают, что по сравнению с сульфатом алюминия, не только соли титана, но и комплексные титансодержащие коагулянты, синтезированные в рамках диссертационной работы, обеспечивают высокую эффективность очистки (до 90%) при снижении дозы алюминийсодержащего компонента (в 1,5 раза) раза и концентрации остаточного алюминия в очищенной воде.

Таблица 12 - Эффективность очистки пластовой воды от нефтепродуктов

Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм <sup>3</sup> (в пересчете на Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )	Остаточное содержание НП, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность удаления НП, %	Остаточное содержание Al, мг/дм <sup>3</sup>	Остаточное содержание Ti, мг/дм <sup>3</sup>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	70,0	5,4	89,2	0,37	0,001
TiOSO <sub>4</sub>	50	2,90	94,2	0,001	0,081
TiCl <sub>4</sub>	70	5,70	88,6	0,001	0,086
КК-45	52,5	4,7	90,6	0,06	0,080
КСХК	55,0	5,7	88,5	0,05	0,050

Важным параметром, характеризующим процесс коагуляционной очистки, является скорость фильтрации образующегося коагуляционного шлама, поскольку данный параметр определяет производительность/габариты фильтрующего оборудования. Исследовано влияние различного количества титаносодержащей добавки в комплексных коагулянтах на скорость фильтрации коагуляционного шлама через фильтр марки «синяя лента» в ходе очистки пластовых вод (рисунок 5).

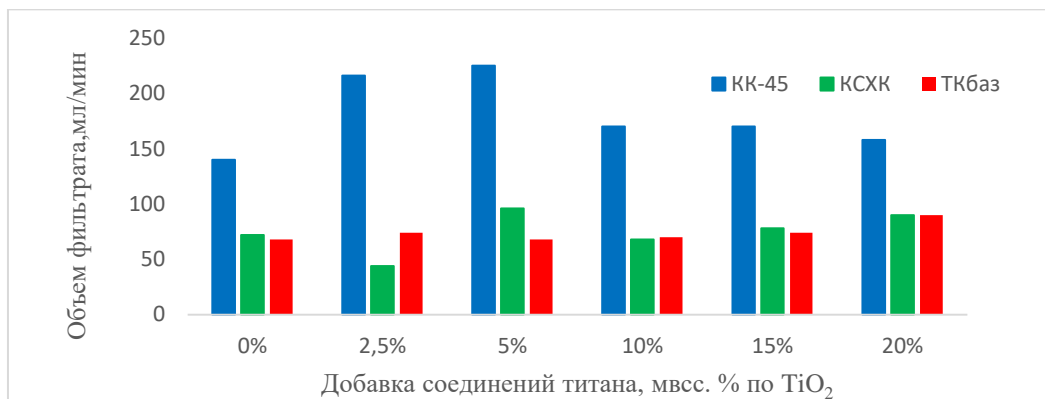


Рисунок 5 – Влияние добавок соединений титана на скорость фильтрации коагуляционных шламов после очистки пластовой воды

Полученные результаты (рисунок 5) позволили установить, что скорость фильтрации коагуляционного шлама значительно возрастает при использовании комплексных коагулянтов (KK-45 и KCXK), содержащих в качестве активной добавки соединения титана в диапазоне от 2,5 до 5 масс. % (в пересчете на TiO<sub>2</sub>).

Определена эффективность коагуляционной очистки сточных вод молочной промышленности - сточных вод молокоперерабатывающего завода Калужской области (таблица 13). Установлено, что комплексные коагулянты превосходят по своей эффективности индивидуальные коагулянты на основе Al и Fe на 10%. Установлено, что добавка соединений титана к алюминийсодержащему коагулянту (комплексные реагенты) позволяют снизить дозу (в 1,5-2 раза) по базовому коагулянту без снижения эффективности очистки.

Таблица 13 - Остаточные концентрации загрязняющих веществ после коагуляционной очистки сточных вод молочной промышленности

Коагулянт	Доза коагулянта, мг(Ме <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )/дм <sup>3</sup>	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	ВВ, мг/ дм <sup>3</sup>	Жиры, мг/ дм <sup>3</sup>	рН	Остаточные концентрации		
						Al, мг/дм <sup>3</sup>	Fe, мг/ дм <sup>3</sup>	Ti, мг/ дм <sup>3</sup>
<b>Исходная вода</b>	-	<b>1 070</b>	<b>176,4</b>	<b>17,5</b>	<b>6,61</b>	<b>0,001</b>	<b>0,176</b>	<b>0,001</b>
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	80	529	0,25	4,7	6,53	0,23	0,13	0,001
FeCl <sub>3</sub>	80	576	0,36	7,12	6,31	0,002	0,37	0,001
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	80	565	0,30	6,32	6,43	0,35	0,13	0,001
KCXK	42	461	0,13	3,3	6,26	0,05	0,06	0,04
KK-45	42	445	0,17	4,6	6,38	0,06	0,011	0,02



Исследование титан-магниевого коагулянта для очистки сточных вод строительной промышленности, образующихся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетонопроводов ( $\text{pH} = 12,60$ ; взвешенные вещества (далее ВВ)–  $5\ 830\ \text{мг/дм}^3$ ), подтвердило эффективность снижения содержания взвешенных веществ более чем на 15% по сравнению с коагулянтами на основе алюминия (рисунок 6).

Низкие значения остаточных концентраций Al и Ti в очищенной воде позволяют использовать их в процессах водоподготовки для питьевого водоснабжения (таблица 14).

Из данных, представленных в таблице 14, видно, что в процессе очистки природной воды применение комплексных коагулянтов снижают содержание взвешенных веществ  $\approx$  в 2 раза эффективнее в сравнении с  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{AlCl}_3$ .

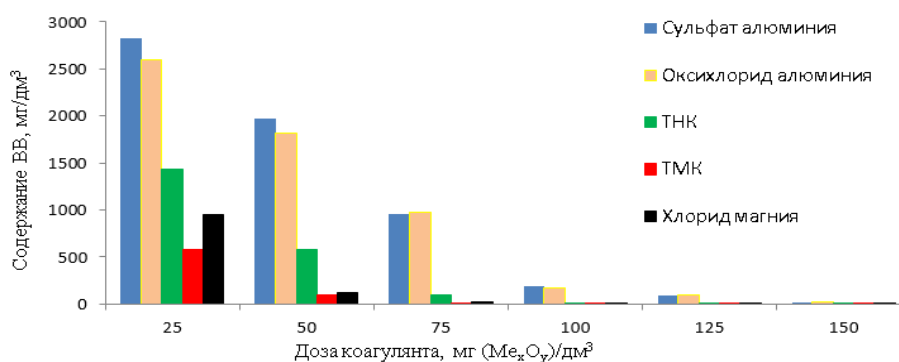


Рисунок 6 – Остаточное содержание взвешенных веществ при использовании титан-нефелинового и титан-магниевого коагулянтов.

Таблица 14 - Эффективность коагуляционной очистки воды московского водозабора Сходненского деривационного канала

Коагулянт	Доза коагулянта по активному компоненту, мг/дм³	pH	Взвешенные вещества, мг/дм³	Цветность, град	Перм. окис., мгО/дм³	Al, мг/дм³	Ti, мг/дм³
Норматив по СанПин 1.2.3685-21		6-9	$\leq 1,5$	$\leq 20$	$\leq 5,0$	$\leq 0,2$	$\leq 0,1$
<b>Исходная вода</b>		<b>7,1</b>	<b>4,39</b>	<b>42</b>	<b>15,5</b>	<b>0,02</b>	<b>0,001</b>
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	25	6,6	0,8	10	5,2	0,001	-
	30	6,6	1,09	15	3,5	0,001	-
	35	6,7	2,14	15	2,7	0,001	-
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	25	6,8	0,68	12	4,9	0,04	-
	30	6,8	20	14	2,4	0,05	-
	35	6,7	25	13	3,10	0,03	-
КК-45	25	6,7	35	12	3,7	0,05	0,08
	30	6,7	0,25	9	2,53	0,01	0,08
	35	6,6	0,18	7	2,18	0,01	0,06
ТК <sub>баз</sub>	25	6,72	0,10	20	9,10	0,02	0,09
	30	6,68	0,19	16	6,30	0,02	0,09
	35	6,50	0,11	14	5,70	0,02	0,08

окончание таблицы 14

ТНК	25	6,63	31,5	11	3,37	0,01	0,07
	30	6,53	0,22	8	2,27	0,01	0,07
	35	6,44	0,16	6	1,96	0,01	0,06
КСХК	25	6,7	8,35	10	3,03	0,01	0,06
	30	6,6	0,20	7	2,04	0,01	0,041
	35	6,5	0,14	6	1,76	0,01	0,03

Проведена оценка реагентных затрат для эффективной коагуляционной очистки на примере фильтрата полигона ТКО (таблица 15).

Рассчитанные реагентные затраты на очистку 1 м<sup>3</sup> (таблица 15) на примере фильтрата ТКО «Тимохово» доказали, что использование комплексных коагулянтов экономически выгодно (снижение затрат до 20%) по сравнению с применением сульфата или оксихлорида алюминия.

Таблица 15 - Реагентные затраты в процессе очистки фильтрата ТКО «Тимохово»

Реагент	Расход реагента, т/год	Стоимость коагулянта, руб/т	Затраты на очистку сточной воды, руб/м <sup>3</sup>	Эффективность снижения ХПК, %
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	21,06	16776,65	35,05	65,00
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	20,96	70 000	145,6	47,51
FeCl <sub>3</sub>	12,79	406 250	515,75	9,70
TiCl <sub>4</sub>	14,96	100000	148,43	67,06
КК-45 (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +TiOSO <sub>4</sub> )	12,64+0,378	16776,65; 237480	21,03+8,90	68,67
КСХК (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub> )	12,64+0,67	16776,65; 100000	21,03+6,67	71,08

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований были сформулированы следующие выводы:

1. В результате изучения активности растворов тетрахлорида титана в процессе растворения гидроксида или оксида алюминия установлено, что по своей химической активности растворы TiCl<sub>4</sub> превосходят растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации в среднем в 1,5 – 2,0 раза. Определены поверхностные характеристики продуктов гидролиза солей алюминия и титана (дзета-потенциал и удельная поверхность).

2. Усовершенствована технология получения комплексного титанового коагулянта производства ЗАО «СИТТЕК», содержание непрореагировавшего гидроксида алюминия в котором снижено на 80 %.

3. Разработаны основы энергосберегающей технологии получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта методом химической дегидратации.

4. Разработаны основы технологии получения комплексных титансодержащих коагулянтов из крупнотоннажных отходов обогащения апатит-нефелиновой руды и производства огнеупорных материалов.

5. Для интенсификации коагуляционной очистки алюминийсодержащими реагентами рекомендовано использование 5-10%-ных масс. (по  $\text{TiO}_2$ ) добавок солей титана ( $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), обеспечивающих снижение расхода (в 1,5-2 раза) базовых коагулянтов и улучшение фильтрационных свойств коагуляционного шлама.

6. Доказано положительное влияние солей титана на эффективность коагуляционной очистки. Подтверждена высокая эффективность комплексных Al-Ti-коагулянтов в процессах очистки пластовых вод, сточных вод молочной, строительной промышленности и фильтрата полигона ТКО.

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для использования и внедрения разработанных реагентов в процессы водоочистки с целью снижения негативного воздействия на окружающую среду нефтехимической, горно-обогатительной, пищевой и других областей промышленности.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Журналы, включенные в международные базы данных SCOPUS и Web of Science

1. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В., Чечиков И. А., Петрухин Д. Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность России, 2017. № 2. С. 24-27. (*Scopus*)
2. Azopkov S. V., Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90, N. 9, P. 1811–1816. (*Scopus*)

### Патенты

1. Способ получения алюмокремниевого коагулянта: Пат. 2624326 Рос. Федерация. № 2016138521; заявл. 2016.09.29; опубл. 03.07.2017 Бюл. № 19. 5 с.

### Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

1. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Использование коагулянтов на основе хлоридов титана и кремния в процессах очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов // Химическая промышленность сегодня, 2017. № 8. С. 36 – 40.
2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Азопков С. В. Очистка сточных вод линии переработки полимеров // Химическая промышленность сегодня, 2019. № 4. С. 36 – 40.

**Прочие научные труды (Тезисы, конференции)**

1. Азопков С.В. Комплексный титан-нефелиновый коагулянт в процессе очистки холодных шахтных вод // Тезисы докладов Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (25-30 апреля 2022г.). — Иваново, 2022. — С. 5.
2. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В., Чечиков И. А., Петрухин Д.Ю. Алюмо-титановый коагулянт – новое направление в процессах водоподготовки// Химия и инженерная экология: сб. статей международной научной конференции (25-27 сентября 2016 г.). — Казань, 2016. — С.193.
3. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.М. Говорова А. П. Получение титансодержащих коагулянтов для процессов водоочистки и водоподготовки // Материалы всероссийской научно-практической конференции АлтГТУ им. И. И. Ползунова: сб. статей. —Барнаул, 2016. —С.106-110.
4. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Носова Т.И., Азопков С. В. Комплексные коагулянты в процессах водоочистки // VI Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии»: сб. статей (17-21 сентября 2018 г.). — Иваново, 2018. — С. 139 – 142.
5. Азопков С. В., Шаповалова Т. С. Очистка сточных вод с высокими значениями рН комплексными коагулянтами // Всероссийская научная конференция «Фундаментальные науки—специалисту нового века» (студенческая научная школа–конференция «Дни науки В ИГХТУ»): сб. статей / Ивановский государственный химико–технологический университет. —Иваново, 2018. — С. 429.
6. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е., Азопков С.В., Тяглова Я. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод // VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы»: сб. статей (22-23 Ноября 2018 г.). Часть 2.— Рубцовск, 2018. —С. 610-613.
7. Алдущенко Н. А., Азопков С. В. Технология получения комплексных коагулянтов методом химической дегидратации // Межвузовская молодёжная научно-техническая конференция с международным участием (ПОИСК– 2019): сб. статей. – Иваново, 2019. – С. 316-318.
8. Мискичева З.К., Азопков С.В., Гавва М.А. Реагентная очистка фильтратов полигонов твердых коммунальных отходов // XIII Международным форум «Образование. Наука. Производство»: сб. статей (11 – 12 октября 2021 г.). — Белгород, 2021. — С. 1530-1533.