

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Кручинина Наталья Евгеньевна

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор.....	12
1.1. Коагуляция дисперсных систем.....	12
1.2. Коагулянты в процессах очистки воды.....	17
1.2.1. Алюминийсодержащие коагулянты. Производство и применение сульфата алюминия в процессах водоочистки.....	18
1.2.2. Производство оксихлорида алюминия и его применение в процессах водоочистки.....	23
1.2.3. Получение железосодержащих коагулянтов и их применение в процессах водоочистки.....	27
1.2.4. Получение титансодержащих коагулянтов и их применение в процессах водоочистки.....	30
1.2.4.1. Переработка лейкоксенсодержащих минералов.....	31
1.2.4.2. Опыт применения солей титана в процессах очистки воды.....	36
1.2.5. Получение комплексных коагулянтов и их применение в процессах водоочистки.....	42
Глава 2. Экспериментальная часть.....	46
2.1. Объекты исследования.....	46
2.2. Влияние условий синтеза на состав коагулянтов.....	58
2.2.1. Получение комплексного алюмо-титанового коагулянта.....	58
2.2.2. Получение комплексного коагулянта сульфатным способом.....	66
2.2.3. Определение эффективных параметров технологии получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта сульфатным способом.....	71
2.2.4. Получение комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта методом химической дегидратации.....	79
2.2.5. Получение комплексных титансодержащих реагентов с использованием нефелинового концентрата.....	87
2.2.6. Получение комплексного магний-титансодержащего коагулянта..	94
2.2.7. Исследование устойчивости водных растворов тетрахлорида титана.....	98
Глава 3. Исследование коагуляционной эффективности солей титана и комплексных коагулянтов.....	103

3.1. Исследование влияния индивидуальных соединений титана на процесс коагуляционной очистки	103
3.2. Исследование процессов коагуляционной очистки воды синтезируемыми образцами титансодержащих коагулянтов	107
3.2.1. Оценка эффективности применения раствора $TiCl_4$ в процессе очистки фильтрата полигона ТКО.....	108
3.2.2. Оценка эффективности очистки пластовой воды растворами солей титана и комплексными титансодержащими коагулянтами.....	112
3.2.3. Оценка эффективности очистки сточных вод молочной промышленности	122
3.2.4. Оценка эффективности применения комплексных коагулянтов, полученных из отходов производств в процессах очистки сточных вод.....	125
3.2.5. Оценка эффективности применения комплексных коагулянтов в очистке природных вод.....	130
Заключение.....	133
Список литературы.....	134
Приложение 1	150
Приложение 2	151
Приложение 3	152

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время уровень развития промышленности неуклонно возрастает, расширяется перечень производимой продукции, что приводит к увеличению объемов образующихся сточных вод, требующих очистки перед сбросом. Самым основным и широко используемым методом водоочистки и водоподготовки является коагуляционная обработка воды. Однако, ввиду того, что применяемые алюминий- или железосодержащие коагулянты демонстрируют недостаточную эффективность и имеют высокую стоимость, существует необходимость синтеза современных комплексных реагентов для водоочистки и водоподготовки. Устранение недостатков, присущих традиционным коагулянтам, обеспечивается синтезом и применением комплексных коагулянтов, способных проявлять высокую эффективность благодаря наличию в их составе нескольких активных солей металлов, проявляющих синергетический эффект.

Промышленные технологии получения как традиционных коагулянтов на основе солей алюминия, железа, так и, в частности, титанового коагулянта, являются весьма дорогостоящими и требуют высоких реагентных затрат, так как в качестве исходного сырья используется дорогостоящее первичное сырье. Ввиду этого, **актуальным** представляется синтез высокоэффективных и дешевых комплексных реагентов, например, крупнотоннажных отходов обогащения апатит-нефелиновой руды, которые содержат в своем составе до 30 масс. % оксида алюминия и отхода производства огнеупорных материалов, содержащего до 80 масс. % по сумме оксидов алюминия и магния. Кислотное выщелачивание алюминий-, железо- или титансодержащего сырья, а также процессы сушки жидких или пастообразных форм коагулянтов сопровождаются существенными реагентными и капитальными затратами. Эти недостатки могут быть значительно снижены путем замены традиционных минеральных кислот на растворы тетрахлорида титана, применение которых

позволит получить комплексные коагулянты с содержанием двух активных компонентов, участвующих в процессе очистки воды.

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 являлась 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 SiCl_4 в растворах TiCl_4 , влияющей на устойчивость синтезируемых жидких коагулянтов во времени.

Сформулирована научная новизна и практическая значимость.

Научная новизна:

– в ходе изучения водных растворов 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 тетрахлорида кремния до 0,4 масс. % не оказывает влияния на время хранения и скорость гидролиза растворов тетрахлорида титана с концентрацией от 20 масс. % до 30 масс. %;

– определены и сопоставлены удельные поверхности продуктов гидролиза комплексных Al-Ti коагулянтов (77–201 м²/г) и гидроксокомплексов индивидуальных солей алюминия (45–63 м²/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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ менее 2 масс. %;

– предложены основы технологий получения комплексных коагулянтов (титан-нефелиновый и титан-магниевого) из отходов обогащения апатит-нефелиновой руды и отхода производства огнеупорных материалов (брусит) с использованием в качестве выщелачивающих агентов растворов тетрахлорида титана. Получен патент на производство Al-Ti-нефелинового коагулянта (Пат. 2564672 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 исследования. 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.

Для определения состава получаемых коагулянтов в работе использовались следующие методы анализа:

– измерение массовой концентрации алюминия и титана в сухих образцах проводили рентгенофлуоресцентным методом на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой «Oxford –ИНКА» в центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева;

- определение фазового состава полученных продуктов проводили на рентгендифрактометре ДРОН-3 М;
- определение размера частиц в дисперсных системах проводили на лазерном анализаторе частиц «Analysette 22 NanoТес» фирмы Fritsch;
- определение дзета-потенциала коллоидных частиц выполняли на приборе Malvern Zetasizer Nano;
- определение удельной поверхности в продуктах гидролиза солей алюминия и титана проводили на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics Instrument Corp., США) методом ВЖ/ВЕТ;
- измерение массовой концентрации алюминия в растворе проводили методом спектрофотометрии в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000-04;
- измерение перманганатной окисляемости проводили титриметрическим методом в соответствии с ПНД Ф 14.1;2;4.154-99;
- определение содержания химического потребления кислорода проводили арбитражным методом согласно ПНД Ф 14.1:2:3.100-97;
- определение содержания биологического потребления кислорода проводили согласно ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97;
- измерение цветности проводили методом спектрофотометрии в соответствии с ПНД Ф 14.1;2;4.207-04;
- измерение мутности проводили в соответствии с ПНД Ф 14.1;2; 4.213-05, а также используя портативный мутномер Portable Turbidity Meter HI 98703 (USA);
- измерение содержания взвешенных веществ проводили гравиметрическим (весовым) методом в соответствии с НДП 10.1:2:3.78-02;
- измерение содержания нефтепродуктов проводили экстракционным методом на инфракрасном концентратомере КН-2М;
- определение элементов в растворе (магний, кальций, железо и т. д.) методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе «Спектроскай»;

– измерение содержания жиров в воде проводили в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.122-97.

Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе JLT 4 фирмы VELP (рисунок 1).



Рисунок 1 – Лабораторный флокулятор JLT 4

Процесс коагуляции изучали на лабораторном флокуляторе (рисунок 1) в 3 этапа:

– 1 этап – быстрая коагуляция при скорости перемешивания 150 об/мин (2 минуты). На данном этапе производится дозирование раствора коагулянта и флокулянта.

– 2 этап – медленная коагуляция при скорости перемешивания 15 об/мин (хлопьеобразование и сорбция загрязняющих веществ), (8 минут). На данном этапе происходит образование крупных устойчивых хлопьев.

Параллельно протекают процессы сорбции загрязняющих веществ на поверхности образующихся хлопьев.

– 3 этап – седиментация. На данном этапе происходит окончательное формирование устойчивых хлопьев и осаждение сформировавшегося осадка (коагуляционного шлама). Время седиментации в экспериментах составляло 30 минут.

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, 1 статья в журнале, включенного в перечень ВАК, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Общий объем работы 153 страниц, включая 35 рисунков, 42 таблицы, списка литературы из 125 наименований и приложений 1–3.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В настоящее время большинство городов и населенных пунктов РФ имеют централизованные системы очистки коммунальных сточных вод и централизованные системы водоснабжения для подготовки питьевых вод, где самым распространенным способом обработки воды является коагуляция (или ее частный случай флокуляция).

1.1 Коагуляция дисперсных систем

Коллоидная (дисперсная) система состоит из двух и более фаз. Дисперсные частицы с размерами от 1 до 1000 нм распределены в дисперсной среде и могут различаться по своему агрегатному состоянию или составу [1].

Характерной особенностью дисперсных систем является протекание в них следующих явлений: диффузия, седиментация, коалесценция и т.д. [2–4].

В настоящее время принято считать, что устойчивость дисперсных систем разделяется:

- на седиментационную (кинетическую), обусловленную броуновским движением;
- агрегативную, обусловленную способностью системы препятствовать самопроизвольному слипанию (агрегации) частиц [5].

Явление агрегативной устойчивости подробно описано в теории ДЛФО и основывается на взаимодействии Вандерваальсовых сил и сил электростатического отталкивания частиц.

Коагуляция – процесс слипания дисперсных частиц в более крупные агрегаты с их последующим осаждением под действием сил тяжести. Явление коагуляции основывается на взаимной адгезии частиц за счет их столкновений и процесса сжатия двойного электрического слоя (ДЭС).

Процесс коагуляции может быть условно разделен на медленную и быструю стадии. При введении в систему электролита (коагулянта) происходит

снижение потенциального барьера и увеличение числа эффективных столкновений частиц.

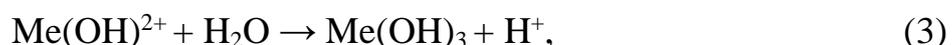
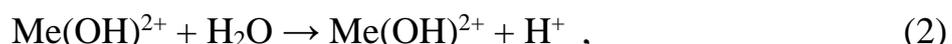
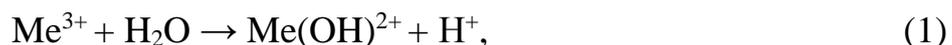
При дальнейшем увеличении дозы коагулянта наступает стадия быстрой коагуляции, в процессе которой каждое столкновение частиц становится эффективным, потенциальный барьер системы при этом равен нулю [6].

Количество электролита (коагулянта, ммоль/дм³), соответствующее началу процесса агрегации частиц, называется порогом коагуляции.

Способность электролитов вызывать коагуляцию дисперсных частиц описывается правилом Шульце-Гарди, в соответствии с которым порог коагуляции обратно пропорционален заряду или валентности коагулирующего иона. Заряд иона электролита в большинстве случаев противоположен по знаку заряду дисперсных частиц в системе [7].

Процесс коагуляции, или ее частный случай флокуляция, является основой большинства технологий очистки воды. Чаще всего коагуляцию применяют для удаления взвешенных веществ, коллоидных и мелкодисперсных примесей с размером от 0,01 до 10 мкм [8].

При введении коагулянта в воду начинается процесс гидролиза соли, протекающий по реакциям:



Эффективность коагуляционной очистки напрямую зависит от степени гидролиза реагента—коагулянта. В природных водах в качестве нейтрализующего реагента выступают гидрокарбонат-ионы HCO_3^- , создающие щелочной резерв воды. В процессах очистки промышленных стоков в качестве нейтрализующих агентов обычно применяют известь (в твердом виде или в виде известкового молока), кальцинированную соду или каустик (10 %-ные водные растворы) [9].

Процесс коагуляции условно можно разделить [10]:

1. На молекулярно-кинетическую стадию — гидролиз коагулянта и его распределение по всему объему очищаемой воды;

2. Ортокинетическую фазу коагуляции — столкновение частиц различного размера с образованием непрочных, рыхлых хлопьев, которые затем реформируются в более компактные хлопья гидроксидов металлов;

3. Адсорбционную фазу — непосредственно адсорбция загрязняющих веществ на поверхности гидроксидов при понижении скорости перемешивания;

4. Гравитационную фазу — седиментации агрегатов под действием сил тяжести.

В результате гидролиза коагулянта образуется первичная структура коагуляции—мицелла. Образование мицеллы происходит благодаря электрическим, кинетическим и молекулярным силам взаимодействия. Затем более крупные агрегаты (мицеллы) взаимодействуют между собой с образованием вторичной структуры (сверхмицеллярной). В зависимости от условий образования вторичных структур может изменяться объем и физические свойства образующегося осадка.

На основании данных по адсорбции веществ из водных растворов в первую очередь сорбируются вещества, которые максимально компенсируют свободную поверхностную энергию дисперсной фазы.

Так, например мицелла гидроксида алюминия состоит из центрального ядра самого гидроксида алюминия, потенциалобразующего слоя ионов Al^{3+} и противоионов (Cl^- или SO_4^{2-}), которые компенсируют положительный заряд иона алюминия. Потенциалобразующие ионы и противоионы образуют так называемый «Штерновский слой», а их избыточное количество — диффузионный слой [10, 11]. Количество противоионов значительно ниже, по сравнению с положительно заряженными ионами алюминия, в результате чего мицелла имеет слабоположительный заряд.

В упрощенном виде мицеллу (рисунок 2), образованную в результате гидролиза хлорида алюминия, можно представить в виде:

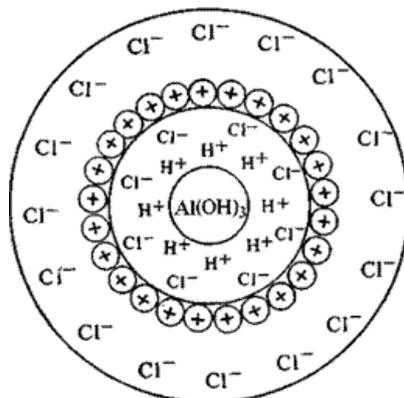
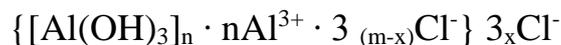
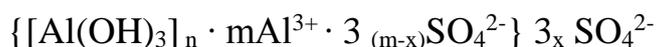


Рисунок 2 – Строение мицеллы, образующейся в результате гидролиза AlCl_3

Для процесса гидролиза сернокислого алюминия брутто-формула мицеллы будет выглядеть:



В процессе взаимодействия между собой первичных структур образуются вторичные структуры, которые можно условно разделить на конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные.

Наличие в составе очищаемой среды хлорид- и карбонат-ионов приводит к увеличению устойчивости хлопьев, а присутствие сульфат-ионов значительно снижает размер образующихся хлопьев.

Коагулянтами, помимо солей алюминия, могут выступать соли железа, магния и титана.

Так, авторы Zhao и др. [12–21] в своих исследованиях доказали, что при pH менее 8 возможно образование отрицательно заряженных титансодержащих частиц, компенсирующих положительный заряд загрязняющих веществ с последующим образованием слабоотрицательно- или слабоположительно заряженной флокулы. При pH более 8 протекает быстрый гидролиз, полимеризация (в случае с солями титана) и осаждение соединений титана или железа с образованием положительно заряженной частицы (преимущественно

Ti(OH)₄ или Fe(OH)₃), но с меньшим (по модулю) зарядом. Таким образом, хлорид железа, а также титансодержащие коагулянты (например, растворы тетрахлорида титана) при исходном значении pH очищаемой среды равным 8, не достигают полной нейтрализации в процессе коагуляции, что и приводит к снижению эффективности удаления загрязняющих веществ, в частности, органических соединений.

Для сульфата алюминия процесс нейтрализации ингибируется при pH менее 5, и в этом случае основное количество мономеров (например, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂²⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₃(OH)₄⁵⁺) характеризуется положительным зарядом. Если pH находится в пределах от 6 до 9, происходит образование положительно заряженных полимерных комплексов с высокой удельной поверхностью, способных адсорбировать природные органические и другие соединения.

Многими авторскими коллективами изучался вопрос интенсификации процессов коагуляции за счет явлений зародышеобразования. Отмечено положительное влияние добавок соединений кремния (SiO₂), алюминия (например, бентонитовой глины) или титана (TiO₂) на процесс коагуляционной очистки за счет образования дополнительных центров коагуляции — зародышеобразования. Образующиеся агрегаты имеют большую площадь, развитую поверхность и формируются значительно быстрее, а скорость седиментации подобных агрегатов значительно выше [10, 11, 22].

Аналогичного эффекта возможно добиться при введении в обрабатываемую воду полимерных органических соединений (флокулянтов) [10, 11, 23].

Широкое применение также находят модифицированные коагулянты на основе смеси классических коагулянтов: сульфата алюминия и железа, хлорида и оксихлорида алюминия [23, 24].

1.2 Коагулянты в процессах очистки воды

В таблице 1 приведены основные железо- и алюминийсодержащие коагулянты, используемые в процессах водоочистки (водоподготовки) [24–26].

Таблица 1— Традиционные железо— и алюминийсодержащие коагулянты

Катионы	Формула	Наименование
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Железа (3) хлорид Хлорное железо
Fe^{3+}	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Железо (3) сернокислое
Fe^{3+}	$Fe(SO_4)Cl$	Железа (3) хлор-сульфат Хлорированный железный купорос
Fe^{3+}	$Fe(OH)_n \cdot (SO_4)_m$	Окисульфат железа (3) Полиокисульфат железа
Fe^{3+}	$Fe(OH)Cl_n$	Оксихлорид железа (3) Полиоксихлорид железа
Fe^{2+}	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Железо (2) сернокислое Железный купорос
Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	Алюминия сульфат Алюминий сернокислый
Al^{3+}	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Алюминия хлорид Хлористый алюминий
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Алюминия нитрат Азотнокислый алюминий
Al^{3+}	$[Al_2(OH)_a Cl_b (SO_4)_c (NO_3)_d]_n$	Оксихлорсульфатонитрат алюминия
Al^{3+}	$[Al_2(OH)_a Cl_c]_n$	Оксихлорид алюминия Полиоксихлорид алюминия
Al^{3+}	$[Al_2(OH)_a (SO_4)_c]_n$	Окисульфат алюминия Полиокисульфат алюминия
Al^{3+}	$[Al_2(OH)_a Cl_b (SO_4)_c]_n$	Оксихлорсульфат алюминия Полиоксихлорсульфат алюминия
Al^{3+}	$[Al_2(OH)_a (SO_4)_c (NO_3)_d]_n$	Окисульфатонитрат алюминия Полиокисульфатонитрат алюминия
Al^{3+}/K^+	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Алюмокалиевые квасцы
Al^{3+}/NH_4^+	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Алюмоаммониевые квасцы
Al^{3+}/Na^+	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Алюмонатриевые квасцы
Al^{3+}/Na^+	$NaAl(OH)_4$	Алюминат натрия

К новым и наиболее перспективным реагентам можно отнести:

- смешанные (бинарные) коагулянты;
- титансодержащие коагулянты;
- алюмокремниевые коагулянты;
- полимерные коагулянты;
- магнийсодержащие коагулянты.

В общем виде любой коагулянт можно представить следующей формулой:



В качестве первичного катиона могут выступать калий, натрий и другие одно- и двухзарядные металлы, а в качестве основного действующего компонента коагулянта – ионы алюминия, титана и др.

Ключевыми качественными характеристиками коагулянтов являются:

- Содержание активного компонента (масс. %) – измеряется содержанием оксида металла (для алюминиевых коагулянтов по Al_2O_3 , для железосодержащих Fe_2O_3 , для смешанных и других видов коагулянтов по сумме Me_xO_y);
- Диапазон рабочих значений pH. Чем шире данный параметр, тем эффективнее и надежнее работает коагулянт;
- Минимальная эффективная доза;
- Остаточное содержание коагулянтов в очищенной воде;
- Стоимость реагентов.

1.2.1. Алюминийсодержащие коагулянты. Производство и применение сульфата алюминия в процессах водоочистки

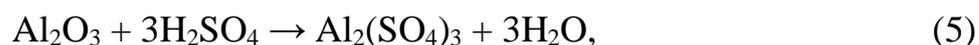
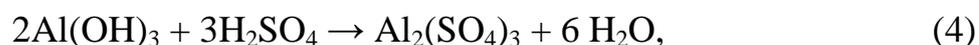
В нашей стране наибольшей популярностью среди реагентов для очистки воды пользуются сульфатные коагулянты, например, наиболее широко

применяемый сульфат алюминия. Объем его производства в России на несколько порядков превышает производство хлоридных коагулянтов [25,26].

В настоящее время для производства сульфата алюминия можно использовать следующее сырье:

- бокситы, каолиновые глины, нефелиновые руды;
- гидроксид и оксид алюминия;
- металлический алюминий и др.

В основе традиционной схемы производства сульфата алюминия лежит реакция нейтрализации серной кислотой оксида, гидроксида или металлического алюминия по следующим реакциям [25–28]:



Более 90% сульфата алюминия получают при взаимодействии серной кислоты с гидроксидом алюминия. Процесс нейтрализации ведут таким образом, чтобы избыток гидроксида алюминия был минимальным, а образующийся раствор содержал не более 8 масс. % сульфата алюминия (по Al_2O_3).

Процесс производства сульфата алюминия можно осуществлять в виде периодического процесса, когда в реактор вводят заданное количество концентрированной серной кислоты и процесс перемешивания пульпы ведут перегретым паром при температуре 110–120 °С, время реакции составляет примерно 1,5 часа.

К основным достоинствам процесса стоит отнести низкую стоимость и простоту аппаратного оформления. Недостатками являются низкая производительность и получение сульфата алюминия в виде крупных кусков, усложняющих дальнейшие процессы растворения/приготовления раствора коагулянта.

Основным различием между технологиями производства сульфата алюминия является процесс кристаллизации (сушки). Так, например, Европейские производители применяют грануляцию в кипящем слое, что позволяет получать хорошо измельчаемый, сыпучий, однородный продукт с размером частиц 1,0–1,5 мм. В отечественном производстве применяется, как правило, технология отверждения на столах или лентах-кристаллизаторах.

В США в процессе производства сульфата алюминия расходуется более 200 тыс. т чистого $Al(OH)_3$ или более 130 тыс. т Al_2O_3 . В западной Европе на производство сульфата алюминия расходуется свыше 300 тыс. т чистого $Al(OH)_3$ или более 220 тыс. т Al_2O_3 . В Японии потребление алюминийсодержащего сырья (не только для получения сульфата алюминия, но также и для производства полиоксихлоридов алюминия и алюмината натрия) составляет более 270 тыс. т по $Al(OH)_3$ или более 180 тыс. т Al_2O_3 [25–28].

В России на производство сульфата алюминия (таблица 2) более чем 20 производителями [25–28] ежегодно расходуется более 140 тыс. т. чистого $Al(OH)_3$ или более 90 тыс. т Al_2O_3 .

Таблица 2— Объемы производства и основные производители сульфата алюминия

№	Предприятие	Город, регион	Сырье	Мощность, тыс. т/год	Содержание Al_2O_3 , масс. %
1	ОАО «АУРАТ»	г. Москва	$Al(OH)_3$	75 20	Жидкий, 7,5% Сухой, 16%
2	ЗАО «Сибресурс»	г. Новосибирск	Al	20	Жидкий, 20%
3	ОАО «Капролактам»	г. Дзержинск, Нижегородская обл.	$Al(OH)_3$, Al	10	Жидкий, 10%
4	ОАО «Бокситогорский глинозем»	г. Бокситогорск, Ленинградская обл.	$Al(OH)_3$	10	Жидкий, 10%

окончание таблицы 2

5	ЗАО «Реагенты водоканала»	г. Екатеринбург	A1	10	Жидкий, 20%
6	ОАО «Даль-ОХА»	г. Хабаровск	A1	9	Жидкий, 20%
7	ОАО «Сорбент»	г. Пермь	A1	51	Жидкий, 10% Сухой, 42%
8	ОАО «Химпром»	г. Кемерово	A1	6	Жидкий, 15%
9	ООО «Скоропусковский синтез»	г. Сергиев- Посад	A1	5	Жидкий, 20%
10	ОАО «Галоген»	г. Пермь	A1	3	Жидкий, 15%
11	ООО «Азов-интез»	г. Азов, Ростовская обл.	A1	3	Жидкий, 20%
12	МУП «Водоканал»	г. Новосибирск	A1	3	Жидкий, 20%
13	ЗАО «Северхимпром»	г. Череповец, Вологодской обл.	A1(OH) ₃	3	Жидкий, 15%
14	ООО «Екатеринбургский опытный завод»	г. Нейво- Рудянка, Свердловской обл.	A1	3	Жидкий, 20%
15	МУП «Водоканал»	Тюмень	A1	3	Жидкий, 20%
16	ОАО «Каустик»	г. Стерлитамак, Башкортостан	A1	2	Жидкий, 20%
17	ООО «ПО «Спектр»	г. Волгоград	A1	1	Жидкий, 15%

Сульфат алюминия эффективен в качестве коагулянта при рН в диапазоне от 5 до 7,5, причем при увеличении жесткости очищаемой воды и уменьшении ее цветности расширяется оптимальный диапазон рН в более щелочную область.

Экспериментально установлено, что для удаления наиболее распространенных загрязняющих веществ, к примеру, гуминовых и дубильных

кислот, применение сульфата алюминия более предпочтительно по сравнению с солями железа ввиду того, что железо образует растворимые трудноокисляемые металло–органические комплексы по сравнению с солями алюминия

В ряде исследований [25] отмечено, что эффективность снижения цветности воды сульфатом алюминия повышается при увеличении содержания активного компонента в исходном коагулянте. Однако, в некоторых случаях после применения сульфата алюминия требуется добавление щелочных реагентов с целью нейтрализации кислотности системы. Добавление щелочного реагента требуется не всегда и зависит от щелочного резерва очищаемой воды. Теоретическая потребность в щелочном реагенте на 100 мг сульфата алюминия составляет около 1,5 мг–экв HCO_3^- .

Избежать необходимости дополнительного введения щелочного реагента в процессе очистки можно, если использовать алюминат натрия либо в качестве добавки к сульфату алюминия, либо в качестве индивидуального реагента. Алюминат натрия в своем составе содержит свободные гидроксид-анионы, которые нейтрализуют H^+ -ионы, образующиеся после добавления сульфата алюминия. Практикой применения алюмината натрия показано, что [25] в случае замены сульфата алюминия на алюминат натрия возможно существенное снижение стоимости процесса очистки 1 м³ воды [25].

Индивидуальное применение алюмината натрия в качестве коагулянта ограничивается низкими значениями рН (по сравнению с его оптимальным диапазоном рН для эффективного гидролиза) очищаемой воды.

Поэтому удобнее использовать алюминат натрия совместно с сульфатом алюминия в ориентировочных соотношениях 1:10 или 1:20, что позволяет сократить расходы обоих реагентов, увеличить диапазон рН обрабатываемой воды, повысить эффективность удаления загрязняющих веществ, а также уменьшить отрицательное влияние низких температур [25].

Для того, чтобы упростить технологию очистки и не использовать несколько реагентов на стадии коагуляционной очистки, большую популярность на рынке современных коагулянтов весьма прочные позиции занял еще один алюминийсодержащий реагент – оксихлорид алюминия (ГОСТ Р 58580-2019), который в зависимости от технологии его получения может характеризоваться разными кислотно–основными свойствами.

1.2.2. Производство оксихлорида алюминия и его применение в процессах водоочистки

Увеличению спроса на использование оксихлорида (полиоксихлорида, ПОХА в соответствии с ГОСТ Р 58580-2019) алюминия в России способствовало ужесточение норматива содержания остаточного алюминия в очищенных водах.

По сравнению с сульфатом алюминия оксихлорид имеет следующие преимущества:

1. Пониженная кислотность растворов коагулянтов;
2. Расширенный диапазон эффективных рН;
3. Пониженное солесодержание (анионный состав менее коррозионно активен);
4. Повышенная скорость образования и оседания хлопьев за счет частично гидролизированных форм алюминия в составе самого реагента;
5. Пониженное остаточное содержание алюминия в обработанной воде.

Первые разработки ПОХА в нашей стране начались еще в середине прошлого столетия и были ориентированы на переработку различных алюминийсодержащих отходов с последующим получением ПОХА [25–28].

В настоящее время получение ПОХА осуществляется из того же сырья, которое используется для производства сульфата алюминия, однако способов получения оксихлоридов алюминия значительно больше.

В настоящее время различают несколько основных технологий получения оксихлорида алюминия:

1. Получение из металлического алюминия и соляной кислоты;
2. Получение реакцией взаимодействия оксида/гидроксида алюминия и соляной кислоты в жестких условиях (автоклавный метод);
3. Контролируемый гидролиз основных солей алюминия;
4. Частичная нейтрализация основных хлоридов алюминия свежесажленным гидроксидом алюминия;
5. Электрохимическое растворение алюминия.

На сегодняшний день количество производственных площадок оксихлорида алюминия достигает практически двух десятков предприятий (таблица 3).

Таблица 3 – Объемы производства и основные производители оксихлорида алюминия

№	Предприятие	Город, регион	Сырье	Мощность, тыс. т/год	Содержание Al_2O_3 , масс. %
1	ОАО «АУРАТ»	г. Москва	$Al(OH)_3$	75 20	Жидкий, 8 % Сухой, 30%
2	ЗАО «Сибресурс»	г. Новосибирск	Al	20	Жидкий, 20%
3	ОАО «Капролакт-там»	г. Дзержинск, Нижегородская обл.	$Al(OH)_3$ Al	10	Жидкий, 10%
4	ОАО «Бокситогорский глинозем»	г. Бокситогорск, Ленинградская обл.	$Al(OH)_3$	10	Жидкий, 10%
5	ЗАО «Реагенты водоканала»	г. Екатеринбург	Al	10	Жидкий, 20%
6	ОАО «Даль-ОХА»	г. Хабаровск	Al	9	Жидкий, 20%
7	ОАО «Сорбент»	г. Пермь	Al	51	Жидкий, 10% Сухой, 42%
8	ОАО «Химпром»	г. Кемерово	Al	6	Жидкий, 15%

окончание таблицы 3

9	ООО «Скоропусковский синтез»	г. Сергиев-Посад	A1	5	Жидкий, 20%
10	ОАО «Галоген»	г. Пермь	A1	3	Жидкий, 15%
11	ООО «Азов-Синтез»	г. Азов, Ростовской обл.	A1	3	Жидкий, 20%
12	МУП «Водоканал»	г. Новосибирск	A1	3	Жидкий, 20%
13	ЗАО «Северхим-пром»	г. Череповец, Вологодская обл.	A1(OH) ₃	3	Жидкий, 15%
14	ООО «Екатеринбургский опытный завод»	пос. Нейво-Рудянка, Свердловская обл.	A1	3	Жидкий, 20%
15	МУП «Водоканал»	г. Тюмень	A1	3	Жидкий, 20%
16	ОАО «Каустик»	г. Стерлитамак, Башкортостан	A1	2	Жидкий, 20%
17	ООО «ПО Спектр»	г. Волгоград	A1	1	Жидкий, 15%

В зависимости от условий процесса могут быть получены оксихлориды алюминия различной основности. Основность имеет размерность (%) и определяется следующим образом:

$$\% = \frac{[\text{OH}^-]}{3 \cdot [\text{Al}^{3+}]} \cdot 100\%,$$

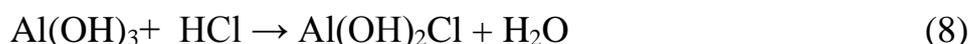
где $[\text{OH}^-]$ – содержание гидроксид-аниона в ПОХА; $[\text{Al}^{3+}]$ – содержание алюминия в ПОХА.

Наряду с описанным способом оценки основности реагента, существуют и другие методы, например, через модуль основности. Модуль основности показывает степень замещения гидроксидных групп на хлорид-анионы в конечном продукте.

Например, для классического оксихлорида алюминия с общепринятой формулой $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ степень основности составляет 83%.

Большая часть ПОХА зарубежных производителей характеризуется основностью в диапазоне от 40 до 60% [26].

Значительную часть применяемого в настоящее время полиоксихлорида алюминия получают путем взаимодействия гидроксида алюминия и соляной кислоты или реакцией растворения (варки) металлического алюминия в соляной кислоте по реакциям:



С целью повышения основности продукта уровень рН может быть скорректирован гидроксидами кальция или натрия по реакции:



Существует еще одна распространенная технология получения оксихлорида алюминия, включающая реакцию получения хлорида алюминия с последующим гидролитическим разложением полученного продукта.

Процесс разложения ведут, добавляя в водный раствор хлорида алюминия дополнительное количество гидроксида алюминия:



В связи с тем, что существует возможность выбора оксихлорида разной основности, он пригоден для очистки вод с малым щелочным резервом и, наряду с этим не требует антикоррозийного покрытия оборудования.

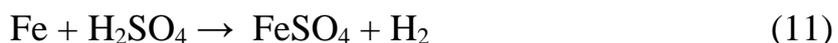
В целом, оксихлорид обладает более широким набором преимуществ по сравнению с сульфатом алюминия. Однако оксихлорид алюминия обладает весьма весомым недостатком – повышенная стоимость (так, например, стоимость 1 т оксихлорида алюминия начинается от 60 тыс. руб, в том время как стоимость 1 т сульфата алюминия начинается от 12–15 тыс. руб).

1.2.3. Получение железосодержащих коагулянтов и их применение в процессах водоочистки

Коагулянты на основе железа менее распространены, чем алюминийсодержащие. Однако, достаточно широкое их применение зафиксировано в процессах очистки сточных вод пищевых (ввиду того, что ионы железа способны усваиваться на стадии биологической очистки и не наносят вреда экосистеме активного ила по сравнению с алюминием) и гальванических производств, реже железосодержащие коагулянты применяются в процессах водоподготовки, ввиду остаточной цветности воды после их применения.

Основным сырьем для производства железосодержащих коагулянтов являются железосодержащие руды, добываемые на территории России, Украины или Финляндии. Данные руды служат также основным источником получения титана. Основной состав руды варьируется в пределах от 30 до 50 масс. % по сумме оксидов Fe, с некоторым количеством редкоземельных элементов.

Сульфат железа получают также прямой обработкой железного скрапа отработанными растворами серной кислоты:



Масса скрапа составляет 10 %-ный избыток от стехиометрического количества с целью максимального снижения содержания свободной серной кислоты в составе продукта [24, 26].

Полученный продукт гранулируют и выпускают в форме товарного реагента $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Реагент сильно гигроскопичен, склонен к окислению кислородом воздуха. Кроме того, сернокислое железо (II) является более коррозионноактивным, чем 3-х валентное железо (ввиду того, что серная кислота, образующаяся в процессе гидролиза FeSO_4 , является более сильной по сравнению с HCl, образующейся в процессе гидролиза FeCl_3), что приводит к коррозии водопроводных сетей трубопроводов. По этой причине среди

железосодержащих коагулянтов наиболее популярны 3-х валентные соли железа. В определенных условиях подобный продукт может быть окислен кислородом с целью получения оксисульфатных форм коагулянта.

Получение хлорида железа возможно [24, 26, 29–31] как по реакции нейтрализации растворов соляной кислоты металлическим скрапом с последующим доокислением полученного хлорида железа (II) газообразным хлором так и окислением кислородом растворов хлорида железа (II). Реакцию ведут при поддержании температуры до 100°C с целью достижения максимальной степени нейтрализации соляной кислоты:



В качестве альтернативной технологии может быть применено хлорирование железного скрапа, при этом минует промежуточная стадия образования двухвалентных солей:



Ввиду высокой гигроскопичности продукта наиболее распространены его 40 %-ные растворы, значительно упрощающие к тому же процессы дозирования реагента.

Основные преимущества железосодержащих коагулянтов в сравнении с алюминийсодержащими заключаются в том, что соли железа эффективнее убирают запахи и привкусы воды [24, 29–31], ионы железа менее токсичны по сравнению с ионами алюминия для биоценозов активного ила на стадии последующей биологической очистки.

Железосодержащие коагулянты проявляют высокую эффективность очистки в двух диапазонах значений pH: первый находится в пределах от 3,5 до 5,0, второй от 8,0 до 11,0. Существование двух диапазонов pH объясняется наличием сильной нейтрализующей способности ионов железа в кислой среде и высокими адсорбционными свойствами гидроксида железа в щелочной зоне pH.

В связи с этим, в некоторых случаях при использовании железосодержащего коагулянта может возникнуть необходимость дополнительного использования кислоты для корректировки рН системы, а в ряде случаев требуется применение коррозионностойкого оборудования.

В пищевой промышленности предпочтение отдается применению FeCl_3 нежели $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ из-за того, что сульфат железа приводит к большему закислению (за счет образования более сильной кислоты – серной – в процессе гидролиза сульфата железа) очищаемой среды по сравнению с хлоридом.

В машиностроительной промышленности широкое распространение получил коагулянт FeSO_4 . Сульфат железа (II) имеет преимущества перед другими железосодержащими коагулянтами в связи с тем, что он эффективно удаляет такие загрязнения, как сульфиды, к тому же при добавлении его в очищаемый сток часть железа (II) переходит в железо (III), при этом в системе протекают процессы коагуляции, увеличивающие степень удаления других загрязняющих веществ. Соединения железа также являются катализаторами окисления фенолов и иных органических загрязняющих веществ, что в свою очередь расширяет области их применения [32].

Наряду с уже перечисленными достоинствами, железосодержащие коагулянты работают в более широком диапазоне значений рН и способны эффективно удалять загрязняющие вещества в зоне более низких температур очищаемой среды [24].

Несмотря на все положительные качества железосодержащих реагентов, им присущи следующие недостатки:

– увеличение цветности очищаемой воды в результате образования сильно окрашенных металл-органических комплексов;

– необходимость дополнительного введения извести или окислителей (для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+} в случае использования двухвалентного железа в качестве коагулянта).

В случае, если не вводить $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или окислитель, скорость хлопьеобразования замедляется, а скорость протекания процесса коагуляции снижается более чем в 2 раза.

1.2.4. Получение титансодержащих коагулянтов и их применение в процессах водоочистки

В настоящее время все чаще встречается информация о перспективности использования титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [12–21, 33–37].

Подтверждена высокая эффективность титансодержащих коагулянтов (смесь сульфата алюминия и солей титана) в процессах очистки сточных вод целлюлозно – бумажного производства. Авторы установили, что совместное использование солей алюминия и титана (комплексных алюмо-титановых коагулянтов) позволяет существенно повысить эффективность очистки, расширить эффективный диапазон pH и интенсифицировать процессы седиментации и последующего обезвоживания осадка [33].

Авторскими коллективами из Китая [12-21] получены данные о перспективности использования титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод горнообогатительного производства, очистки сточных вод от растворенных органических соединений, очистки природных вод от дисперсных частиц. В результате экспериментов установлена высокая эффективность титансодержащих реагентов, при этом доза коагулянта была ниже, чем при использовании традиционных алюминий– или железосодержащих коагулянтов. Немаловажно, что авторами [12-21] предложена технология утилизации осадков процесса коагуляции с получением диоксида титана.

Зарубежными и российскими авторами были проведены исследования по использованию растворов соединений титана в процессах очистки различных

вод [12–21, 33–37]. В ряде зарубежных работ [12–21, 36, 37] подтверждена эффективность процессов коагуляции растворами тетраоксида титана. Именно поэтому в настоящее время разработка и поиск способов получения титаносодержащих коагулянтов является актуальной задачей.

На данный момент на территории РФ существует только одна организация по производству и внедрению титаносодержащего коагулянта [38, 39].

1.2.4.1. Переработка лейкоксеносодержащих минералов

Крупные запасы титанового сырья в России представлены нефтеносным лейкоксеновым песчаником Ярегского месторождения в Республике Коми. Основным продуктом в результате их добычи является тяжелая нефть, а образующийся лейкоксеновый шлам подвергается комплексной переработке с получением титанового коагулянта [38, 39].

Нефтяные кремнисто–титановые залежи песчаников Ярегского месторождения содержат от 6 до 9 масс. % тяжелой нефтяной фракции, 10–12 масс. % диоксида титана и до 60 масс.% диоксида кремния. Более 40% всех разведанных в России запасов титаносодержащих руд сосредоточено именно в лейкоксеновых нефтеносных песках Ярегского месторождения [38–41].

В состав Ярегских лейкоксеновых песков могут входить также такие соединения как кварц, гидроксиды железа и др. Известно несколько разновидностей Ярегского лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит (до 2%), рутиловый и анатазный лейкоксен (до 72 и 9 % соответственно) и рутил-анатазный лейкоксен (до 15%). Основной фазой в составе лейкоксенового концентрата является диоксид титана (рутил), содержание которого может изменяться до 45 масс. % в зависимости от технологии обогащения. Присутствующий в составе лейкоксенового концентрата кварц, зерна которого срастаются с зернами рутила, препятствует дальнейшему извлечению титана.

Содержание соединений железа и алюминия в сырье, как правило, не превышает 4 масс. %, а сумма оксидов кальция, магния, натрия (преимущественно в форме сульфатов) не выше 0,1 масс. %. Также в составе Ярегских песчаников присутствуют редкоземельные элементы, такие как торий и уран в количествах около 0,007 масс. % и 0,06 масс. % соответственно [38–41].

Именно высокое содержание соединений титана в обогащенном кварц-лейкоксеновом концентрате обуславливает его высокую ценность в качестве сырья для производства различных титансодержащих продуктов, в том числе титансодержащих коагулянтов.

Из литературных источников известно, что минералы лейкоксеновой группы обладают повышенной устойчивостью к кислотам, в частности к воздействию серной кислоты, ввиду чего минералы этой группы не могут быть переработаны по прямой сернокислотной технологии [42–46]. Для эффективного извлечения титановой составляющей требуются достаточно жесткие условия обработки (давление, температура не ниже 300 °С), что значительно повышает себестоимость процесса и делает его нерентабельным [40, 42–46].

Другим направлением повышения реакционной способности минералов группы лейкоксена является высокотемпературный восстановительный обжиг, в процессе которого часть рутила переходит в аносовит (твердый раствор Ti_3O_5), который в свою очередь относительно легко реагирует с концентрированной серной кислотой [46,47]. Процесс восстановительного обжига проводится в течение 2-4 часов в инертной среде, где в качестве восстановителя используют нефтяной кокс. Полученный продукт растворяют концентрированной серной кислотой при соотношении фаз Т:Ж = 2:1 в течение 2 часов при температуре 180–200 °С.

В ряде работ, проведенных в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, разработаны технологии повышения реакционной

способности лейкоксенового концентрата щелочным способом. Данные технологии условно можно разделить на 2 типа [41, 44–49]:

1. Спекание / сплавление с содой или щелочью (едким натром) с последующей обработкой спека гидрометаллургическим методом;
2. Выщелачивание лейкоксенового концентрата растворами едкого натра в автоклавных условиях.

Сплавление лейкоксенового концентрата с содой проводят в соотношении концентрат: сода равным 1: 1,5 при температуре 1000 °С в течение 1,5–2 часов. Образующийся спек промывают горячей водой для удаления водорастворимых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Нерастворимый осадок, содержащий до 80% титана (по TiO_2) обрабатывают растворами серной или соляной кислот для удаления примесных кислоторастворимых соединений. Содержание диоксида титана в обогащенном концентрате в зависимости от условий проведения процесса варьируется от 85 до 92%, а диоксида кремния – не более 6 %.

Реализация процесса автоклавного выщелачивания для переработки лейкоксенового сырья впервые была предложена в Уральском институте «Уралмеханобр» в середине XX века [41, 50]. Кремний–титановый концентрат, содержащий до 45% TiO_2 , выщелачивают при давлении 10 атм и температуре 200 °С в течение 2 часов едким натром. Содержание диоксида титана в полученном продукте достигает 85%, а диоксида кремния – не более 3% [41].

Рядом научных коллективов из Печорского научно-исследовательского и проектного института нефти (ПечорНИПИнефть), лаборатории нефти Ярегского нефте-шахтного управления (ЯНШУ) и научно-исследовательского Ереванского института химии (НИИХИМИИ) проводились аналогичные исследования по разработке метода обогащения Ярегского титанового концентрата автоклавным выщелачиванием [41,50].

Состав лейкоксенового концентрата, который использовался в исследованиях автоклавного выщелачивания (масс. %): TiO_2 45-50; SiO_2 40–45; Fe_2O_3 2,1–3,1; Al_2O_3 2,5-2,7; CaO 0,3; MgO 0,5; (сумма $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 0,3–0,4; P_2O_5 0,11–0,16); V_2O_5 0,12; ZrO_2 0,24 и другие [41, 51].

Максимальная эффективность обогащения (до 80 % по диоксиду титана) достигается при обработке лейкоксенового концентрата растворами едкого натра с концентрацией 250 – 400 г/дм³ в течение 2 часов при давлении 12 атм и температуре 180 – 200 °С.

На базе Ярегской обогатительной фабрики в начале 60-х годов по данной технологии было получено около 1700 т обогащенного концентрата с содержанием диоксида титана не менее 80 масс. % и диоксида кремния не более 13 масс. %.

Основными недостатками перечисленных технологий являются высокие реагентные (сода, щелочь) и энергетические затраты.

Сернокислотный способ переработки по сравнению с автоклавным выщелачиванием имеет ряд весьма строгих требований к исходному сырью (содержание титана, реакционная способность сырья и содержание примесей), что значительно ограничивает применяемую сырьевую базу [41,46,51]. В настоящее время основным сырьем для получения соединений титана по сернокислотной технологии является ильменитовый концентрат Иршанского месторождения (Украина).

Метод сернокислотной переработки ильменитового концентрата [41, 46] основывается на разложении титансодержащего сырья концентрированной серной кислотой при нагревании с последующим выщелачиванием смеси сульфатов металлов водой и очисткой полученных растворов от примесей. Основными примесными компонентами являются соединения железа, которые удаляются в процессе их восстановления металлическим железом до состояния (2+) с последующим осаждением. В результате обработки титансодержащего сырья в растворе образуются орто- и метатитановые кислоты. Очищенные от

соединений железа растворы орто- и метатитановых кислот подвергают сушке с последующей термической обработкой при температуре от 600 до 800 °С для получения диоксида титана в форме рутила или анатаза.

Основным недостатком сернокислотного способа переработки является высокий расход серной кислоты и значительные объемы образующегося шлама с высоким содержанием соединений железа. В результате производства 1 тонны диоксида титана из ильменитового концентрата образуется от 2 до 4 тонн железосодержащего шлама в форме сульфата железа и до 10 тонн гидролизной серной кислоты с концентрацией до 24 масс. %.

Однако, несмотря на недостатки технологии сернокислотного способа обогащения титансодержащего сырья, сернокислотный способ характеризуется простой аппаратной схемой и высокой степенью извлечения ценных компонентов, благодаря чему такая технология была успешно реализована на предприятии производства пигментного титана ЧАО «Крымский титан».

Еще один метод получения TiO_2 из лейкоксенового концентрата разработан в государственном научно-исследовательском и проектно-институте основной химии (НИОХИМ в г. Харьков) путем двухступенчатого спекания при температуре 200 °С и 800 °С с едким натром [41, 52, 53].

Однако, авторскими коллективами из государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (Гиредмет) и всероссийского научно-исследовательского института природных газов и газовых технологий (ВНИИГАЗ) было доказано, что для извлечения соединений титана из лейкоксенового сырья наиболее целесообразно использовать процесс селективного хлорирования с получением жидких хлоридов титана, кремния, ванадия и алюминия [41, 53, 54].

Тетрахлорид титана ($TiCl_4$), получаемый по хлорирующей технологии, является в промышленности наиболее перспективным сырьем для последующих процессов переработки и производства ценного титансодержащего продукта – пигментного диоксида титана. [40, 53–69].

Большинство применяемых в последние годы методов переработки титансодержащего сырья в $TiCl_4$ осуществляются в реакторах кипящего слоя. Об этом свидетельствует множество зарубежных патентов, принадлежащих крупным мировым производителям тетрахлорида титана, среди которых компании: Du Pont (США), Kronos Titan (Германия), Quebec iron and Titanium Corporation (Канада) и другие [55-69].

На сегодняшний день в России существует всего лишь одна установка по переработке лейкоксенового концентрата методом селективного хлорирования в шахтном хлораторе [40, 71].

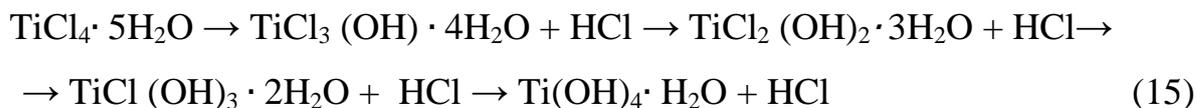
1.2.4.2. Опыт применения солей титана в процессах очистки воды

В настоящее время соединения титана набирают популярность в сфере очистки воды в качестве самостоятельных коагулянтов. Также данные соединения могут использоваться совместно с другими традиционными реагентами.

Преимущества титансодержащих коагулянтов, в первую очередь тетрахлорида титана над традиционными реагентами объясняются химическими свойствами этих соединений и продуктами их гидролиза в водных растворах.

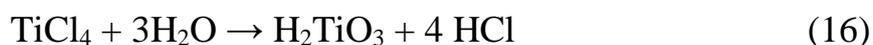
При взаимодействии с водой тетрахлорид титана полностью подвергается гидролизу, так как ионы Ti^{4+} не существуют в водных растворах в свободном состоянии в связи с высоким зарядом катиона титана и сильной поляризацией. Реакция гидролиза протекает бурно с сильным выделением тепла и последующим образованием объемного осадка. Гидролиз начинается с образования многоядерных комплексов – гидратов (частный случай $TiCl_4 \cdot 5H_2O$) [12,-21, 40, 46, 72, 73]. При недостаточном количестве воды и низкой температуре формируются менее гидратированные комплексы. Окончательной

стадией гидролиза является образование ортотитановой кислоты – гидратированного гидроксида титана по упрощенной реакции:



Со временем происходит дегидратация ортотитановой кислоты (нагревание ускоряет этот процесс), вследствие ее невысокой стабильности с образованием диоксида титана.

В случае взаимодействия с горячей водой процесс гидролиза интенсифицируется с образованием метатитановой кислоты, способной к процессам полимеризации:



В процессе медленного растворения тетрахлорида титана в воде при постоянном охлаждении возможно получение концентрированных водных растворов, обладающих молекулярно-дисперсными и коллоидно-дисперсными свойствами.

Процесс растворения TiCl_4 в воде протекает в несколько этапов, когда под действием концентрированной соляной кислоты формируются гидроксохлориды титана $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3$. Из растворов тетрахлорида титана в концентрированной соляной кислоте выделяются гидраты $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исследование процессов гидролиза в солянокислых растворах подробно изучено в работе [73].

Тетрахлорид титана способен вступать в реакции присоединения, обмена, а также различные реакции замещения, в результате которых атомы хлора замещаются на другие атомы или радикалы.

Концентрированные растворы тетрахлорида титана можно применять в качестве коагулянтов с последующим их разбавлением (в случае необходимости) [12–21, 34, 35, 74].

В случае, если разложение TiCl_4 протекает при 300–400°C, конечным продуктом является диоксид титана:



Свежеосажденный диоксид титана представляет собой белый студенисто-аморфный осадок нестабильного состава $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ или H_2TiO_3 – характеризующийся наличием большого количество гидроксильных групп OH^- на своей поверхности.

После окончательного процесса дегидратации осажденных орто– или метатитановых кислот, например, после сушки, состав получаемого диоксида титана соответствует формуле TiO_2 (анатаз).

Образующийся диоксид титана труднорастворим ($\text{PP}_\beta = 1 \cdot 10^{-30}$ [98]), а его поверхность характеризуется отрицательно заряженными активными центрами, которые являются устойчивыми во времени к химическим взаимодействиям [75,76].

Применение диоксида титана не ограничивается сферой производства пигментов, фотокатализаторов, материалов космической и авиационной промышленности. В последние годы его применение в сфере очистки воды развивается и становится все более популярным.

Внедрению соединений титана в процессы очистки воды способствуют уникальные химические и физические свойства диоксида титана, а именно значение удельной сорбционной поверхности, которое может изменяться в зависимости от условий получения диоксида титана.

Результаты исследований [74–78] показывают, что удельная поверхность диоксида титана, полученного в результате химического осаждения и прокаливания при температуре 110°C , составляет около $400 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность свежеосажденного гидроксида алюминия, прокаленного до оксида, составляет всего $200 \text{ м}^2/\text{г}$ [76].

Так, например, изучены процессы сорбции тяжелых металлов, неорганических и органических соединений на титансодержащих сорбентах.

Результаты таких исследований показали, что большинство активных центров сорбции представлены гидроксидными группами [79, 80]. Они могут

подвергаться диссоциации по кислотному или основному механизмам, формируя тем самым на поверхности диоксида титана заряженные адсорбционные центры.

Эти и другие свойства [12–21, 34, 35, 73, 79, 80] обусловили перспективность в использовании соединений титана в качестве конкурентоспособных реагентов для очистки воды по сравнению с традиционными.

В своих исследованиях авторы Zhao и др. [12–21, 15, 79, 80] показали, что для коагулянта $TiCl_4$ остаточная мутность очищенной воды снижается с увеличением дозы коагулянта до минимального значения, однако при дальнейшем повышении дозы остаточная мутность резко возрастает. В то же время, авторы отметили, что применение сульфата алюминия также способствует постепенному увеличению остаточной мутности.

Выявлено [12–21, 15, 79, 80], что остаточная мутность в случае применения сульфата алюминия (остаточная мутность $2,4 \text{ мг/дм}^3$) в подкисленных растворах ниже, чем в случае применения тетрахлорида титана и хлорида железа (остаточная мутность $17,4 \text{ мг/дм}^3$ для обоих коагулянтов).

Исследователями [12–21, 15, 79, 80] установлено, что оптимальными значениями pH очищаемой среды для коагулянтов $TiCl_4$, $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ являются значения 8, 6 и 6 соответственно. В условиях оптимальных значений pH снижение показателя абсорбции света ($УФ_{254}$), характеризующее содержание определенных органических загрязняющих веществ [19], наблюдается в ряду: $Al_2(SO_4)_3$ (41%), $FeCl_3$ (48%), $TiCl_4$ (55%), а эффективность снижения ХПК повышается в ряду $Al_2(SO_4)_3$ (43%), $TiCl_4$ (55%), $FeCl_3$ (58%).

Еще одним перспективным направлением применения титансодержащих коагулянтов, в частности тетрахлорида титана, является водоподготовка.

В некоторых работах вышеупомянутые авторы [12–21, 15, 79, 80] показали значимость общей жесткости и ионной силы раствора в процессе удаления органических соединений (фульво- и гуминовых кислот) в процессах

водоподготовки. Рабочий диапазон жесткости и ионной силы были подобраны авторами таким образом, чтобы фульво- и гуминовые кислоты находились в растворенном состоянии (жесткость от 40 до 200 мг/дм³ по CaCO₃, что соответствует диапазонам очень мягкой, мягкой и средней жесткости воды; ионная сила: от 0,05 до 0,4 моль/дм³ соответственно).

Так, например, эффективность снижения остаточной мутности и показателя абсорбции УФ₂₅₄ зафиксировали при увеличении жесткости. Однако в случае приближения к переходному состоянию воды из очень мягкой в мягкую (пороговое значение 89-90 мг/дм³) значительного увеличения эффективности не наблюдалось. Отмечено, что значение дзета-потенциала в экспериментах по водоподготовке, проводимых авторами [12-21], постоянно повышалось с увеличением общей жесткости системы независимо от дозы коагулянтов. Этот факт авторы объясняют дополнительным связыванием ионов Ca²⁺ с молекулами органических фульво- и гуминовых кислот. Вероятнее всего, по мнению авторов [12-21], механизм удаления органических соединений связан с нейтрализацией отрицательно заряженных молекул органических кислот положительно заряженными ионами кальция, что приводит к снижению энергетического барьера, препятствующего формированию комплексов с продуктами гидролиза TiCl₄.

Наряду с этим, авторы ранее упомянутых работ [17, 18, 19] утверждают, что происходит формирование металлоорганических комплексов, способствующих повышению эффективности удаления природных органических кислот. При этом часть мономера титана реагирует с фульво- или гуминовой кислотой и образует комплекс «кислота-Ti(OH)_x^{(4-x)+}», который затем участвует в комплексообразовании с Ca²⁺.

Также установлено, что в диапазоне низких доз TiCl₄ (до 15 мг/дм³) формируются отрицательно заряженные частицы Ti(OH)³⁻, Ti(OH)₂^{2±}, Ti(OH)₃[±], которые являются преобладающими продуктами гидролиза тетрахлорида титана [13]. В диапазоне более высоких доз коагулянта (более 15-20 мг/дм³)

создаются благоприятные условия для осаждения гидроксида титана. Авторы установили, что эффективность коагуляции мономером титана в большей степени зависит от общей жесткости системы, чем от размеров самих полимерных частиц титана.

В свою очередь, положительное влияние ионной силы раствора на процесс коагуляции указывает на то, что взаимодействие между $TiCl_4$ и фульво- или гуминовыми кислотами усиливается. Однако, достигнув некоторого порога по ионной силе, дальнейшее ее увеличение приводит лишь к постепенному увеличению дзета–потенциала гидролизованных частиц в системе, уменьшая активность соединений титана в процессах коагуляции [15–21].

Еще одним важным аспектом при использовании растворов тетрахлорида титана в процессах очистки воды является содержание свободной соляной кислоты и наличие примеси в виде $SiCl_4$.

Как уже было отмечено ранее, наиболее широко - используемый метод обогащения титаносодержащего сырья – хлорирование. Благодаря специфике состава титановых руд (концентратов) в результате хлорирования образуется значительное количество побочных соединений, среди которых $SiCl_4$ является основным примесным компонентом в составе товарного $TiCl_4$.

Влияние соединений кремния на эффективность коагулянтов исследовались многими авторами [81–91], показавшими, что содержание соединений кремния в виде активной кремниевой кислоты (АКК) или коллоидного SiO_2 повышает эффективность коагуляционной очистки при условии, что содержание АКК не должно превышать 3 масс. %.

Увеличение эффективности происходит благодаря флокулирующим свойствам АКК или коллоидного SiO_2 , выполняющего роль замутнителя в процессах формирования дополнительных центров хлопьеобразования. Свойства замутнителя начинают проявляться также в результате протекания процессов гидролиза и поликонденсации соединений кремния, приводящих к

образованию АКК и SiO_2 с развитой заряженной полимерной структурой [83], заряд которой зависит от pH и состава системы. Со временем АКК полностью гидролизуются, образуя инертный SiO_2 .

В работах [84, 85] изучено и отрицательное влияние соединений кремния, а именно АКК, на растворы коагулянтов. Можно выделить несколько основных негативных эффектов:

- снижение стабильности растворов коагулянтов при содержании АКК более 3 масс. % из-за протекающих процессов поликонденсации и гелеобразования;
- увеличение содержания инертной фазы в коагуляционном шламе, приводящее к повышению объема шлама;
- ограниченные сроки хранения растворов коагулянтов, ввиду начинающихся процессов гидролиза соединений кремния и образования геля.

1.2.5. Получение комплексных коагулянтов и их применение в процессах водоочистки

Из опыта мировой практики известно, что применение смеси коагулянтов позволяет устранить многие отрицательные факторы, возникающие в результате индивидуального применения коагулянта – расширить диапазоны оптимального значения pH, усилить адсорбционные свойства [27, 30]. Смешанные коагулянты чаще всего представляют собой бинарную смесь солей алюминия или железа.

Исследователями установлено также [87], что оптимальное соотношение алюминийсодержащего коагулянта (чаще всего в качестве алюминийсодержащей части выступает сульфат алюминия) к железосодержащему (чаще всего это FeCl_3) варьируется от 1:1 до 1:2. При таких соотношениях исследователям удалось устранить недостатки, присущие

сульфату алюминия, которые проявляются в процессах очистки холодных вод при температуре ниже 8 °С, приводящие к перерасходу реагента и повышению остаточного алюминия в очищенной воде. При этом, даже при увеличении дозы сульфата алюминия в процессах очистки холодных сред вода после обработки все еще опалесцирует, что свидетельствует о недостаточной эффективности применения реагента.

Применение смеси солей алюминия и железа не только устраняет этот недостаток, но также снижает общий расход реагентов по сравнению с их индивидуальным применением, при этом образующиеся быстро и равномерно оседают, что в свою очередь позволяет существенно снизить нагрузку на отстойники и фильтры.

Сырьем для получения смешанного алюможелезного коагулянта могут быть [29, 30]:

- генерированные электрохимическим способом гидроксиды алюминия и железа;
- смесь технического сульфата алюминия и FeCl_3 ;
- гиббситовые бокситы с высоким содержанием железа;
- отходы переработки бокситовых руд в глинозем и др.

Отдельное направление представлено алюмокремниевыми коагулянтами, изучаемыми различными коллективами Кольского полуострова, Москвы, Санкт-Петербурга [28, 83, 84, 88–91].

Комплексные алюмокремниевые коагулянты – продукты кислотной (в основном сернокислотной) переработки нефелиновых отходов (хвостов флотационного обогащения апатит-нефелиновых руд). По своей структуре данный реагент можно отнести к алюминийсодержащим коагулянтам, однако наличие в его составе активных форм кремниевой кислоты позволяет отнести его к коагулянтам–флокулянтам. В результате многочисленных экспериментов подтверждена высокая эффективность алюмокремниевых коагулянтов. Несмотря на низкую стоимость, данные жидкие реагенты не нашли широкого

применения из-за проблем с поликонденсацией активной кремниевой кислоты в процессе их хранения [92, 93], высокой кислотности растворов ($\text{pH} < 2,0$) и низкого содержания активного компонента в растворах.

Коагулянт с ярко выраженными кислотными свойствами может быть также использован для решения проблемы очистки высокощелочных сточных вод. Алюмокремниевый коагулянт-флокулянт, получаемый из отходов апатит-нефелиновой флотации имеет pH 1,5–2,0 [90, 91].

В настоящее время алюмокремниевые коагулянты используют непосредственно на месте получения (например, АО «Апатит»).

Однако, наряду со многими положительными качествами смешанного алюможелезного или алюмокремниевого коагулянтов, они обладают существенным недостатком – высокой растворимостью гидроксидов Al и Fe при pH выше 10,0. На примере очистки щелочных стоков применение коагулянтов на основе соединений алюминия и железа не обеспечивает необходимой эффективности очистки, и в этом случае приходится прибегать к дополнительному процессу предварительного защелачивания сточной воды перед применением коагулянтов [84, 85, 93, 94].

Несмотря на то, что коагулянты на основе соединений алюминия и железа в процессе гидролиза могут значительно снижать pH очищаемой воды, в случае, когда pH превышает 10,0, этого недостаточно.

Эту проблему можно решить добавлением магнийсодержащих реагентов.

Существуют данные о применении коагулянтов на основе соединений магния при pH более 10,0 [95], однако данное направление все еще недостаточно изучено и по-прежнему остается актуальным.

В результате анализа литературных данных были сформулированы основные задачи диссертационной работы:

1) модернизировать существующую технологию получения комплексного титансодержащего коагулянта (разработка ЗАО «СИТТЕК») с целью улучшения характеристик получаемого продукта;

2) изучить взаимодействие водных растворов тетрахлорида титана с различными нейтрализующими агентами;

3) оценить возможность получения комплексных коагулянтов из отходов различных производств;

4) исследовать коагуляционную эффективность индивидуальных соединений титана и комплексных коагулянтов на их основе.

В ходе научной работы были выполнены следующие исследования:

— исследование процесса получения комплексного коагулянта на основе сульфата алюминия или хлорида/оксихлорида алюминия и соединений титана;

— исследование процесса получения комплексного коагулянта на основе сульфата или хлорида магния и соединений титана;

— исследование качественного и количественного состава полученных реагентов;

— оценка эффективности применения полученных коагулянтов в процессах коагуляционной очистки на модельных и реальных водах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны:

1) Титановый коагулянт, полученный по технологии [96] производства ЗАО «СИТТЕК» (базовый образец);

2) Водные растворы тетрахлорида титана ($TiCl_4$) и тетрахлорида кремния ($SiCl_4$);

Исходным сырьем для производства растворов тетрахлоридов титана/кремния и титанового коагулянта стал кварц-лейкоксеновый концентрат, побочный продукт разработки Ярегского нефтетитанового месторождения.

Состав кварц-лейкоксенового концентрата, используемого в процессе селективного хлорирования по технологии [96], был исследован в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева и представлен в таблице 4. Фазовый состав образца приведен на дифрактограмме (рисунок 3), внешний вид образца (микрофотография) приведен на рисунке 4.

Таблица 4 – Состав кварц-лейкоксенового концентрата

Элемент	Содержание элемента, масс. %			
	Спектр 1	Спектр 3	Спектр 5	Среднее
O	43,12	51,87	43,71	46,23
Na	0,06	0,45	0,17	0,23
Mg	0,20	0,79	0,31	0,43
Al	0,80	0,85	1,49	1,04
Si	42,95	22,71	4,40	23,35
K	0,26	1,91	0,39	0,85
Ti	11,01	19,20	47,30	25,83
Fe	1,95	1,95	2,31	2,07

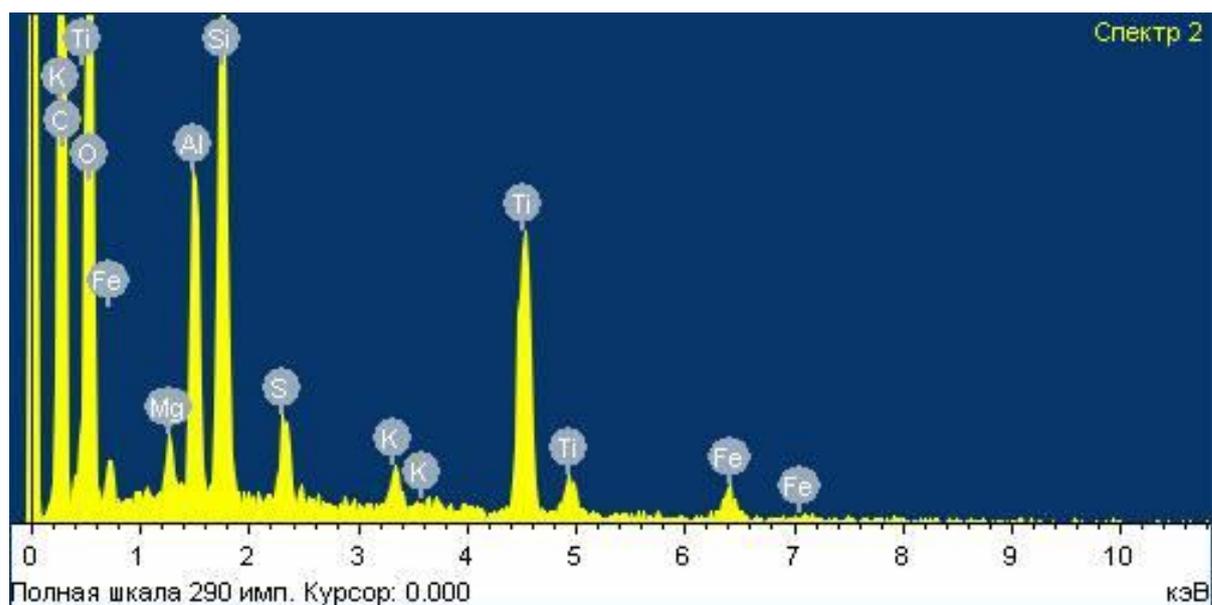


Рисунок 3 – Рентгенофлуоресцентный спектр кварц-лейкоксового концентрата

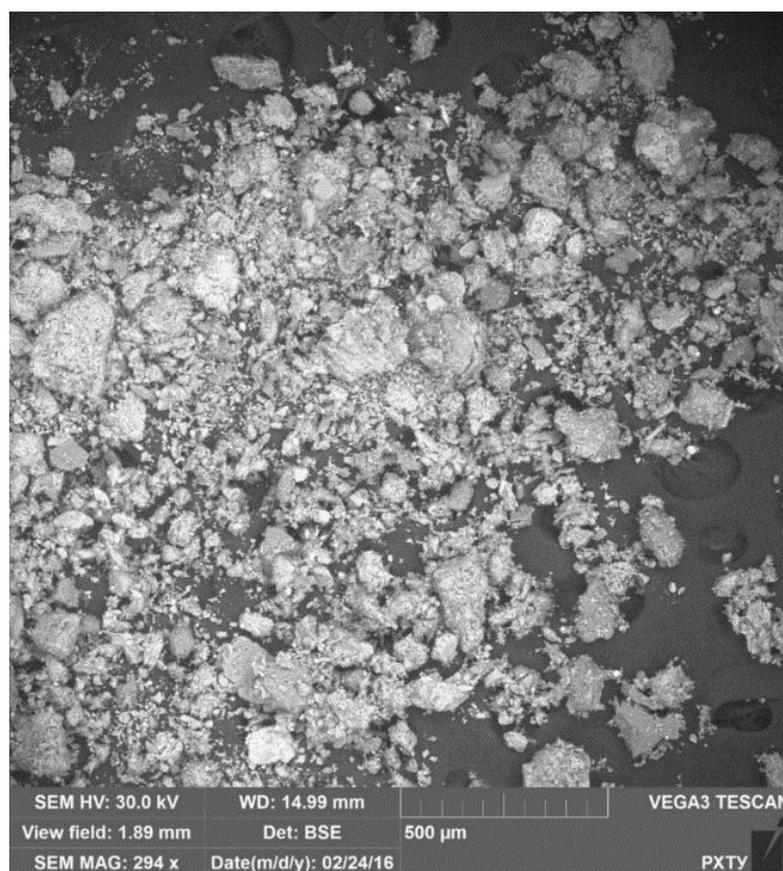


Рисунок 4 – Микрофотография кварц-лейкоксового концентрата

Из представленных в таблице 4 и на рисунке 3 данных видно, что преобладающими компонентами в составе кварц-лейкоксового концентрата являются титан (26 масс. %) и кремний (23 масс. %).

Микрофотография (рисунок 4) позволяет предположить высокую степень взаимного прорастания соединений кремния и титана, что, согласно литературным данным [42–45], обуславливает высокую химическую стойкость исследуемого образца.

Наличие высокого содержания кислорода (43,12 масс. %) (таблица 4) свидетельствует об оксидной форме нахождения элементов в лейкоксеновом концентрате, что в свою очередь согласуется с дифрактограммой (таблица 5 и рисунок 5).

Таблица 5 – Фазовый состав образца кварц-лейкоксенового концентрата

Соединения	Фаза	Содержание фазы, масс. %	Межплоскостные расстояния
Рутил/Анализ/ Брукит	TiO ₂	42,1	3,5279; 3,2572; 2,9079; 2,49,27; 1,6883
Кварц, кristобалит	SiO ₂	49,3	3,3525; 4,2732; 2,4626
Фоновые примеси	(Mg, K, Na, Fe) _x O _y	8,6	4,7263, 2,5710, 2,3846, 1,6237

Технология производства титанового коагулянта по технологии ЗАО «СИТТЕК» (далее ТК_{баз}) включает в себя получение флотационного концентрата, его обжиг для удаления нефтепродуктов, приготовление смеси на основе полученного флотационного концентрата, кокса и лигносульфонатов в соотношении 4:1,3:1, которую затем брикетируют и подвергают селективному хлорированию при температуре 800 - 900°C.

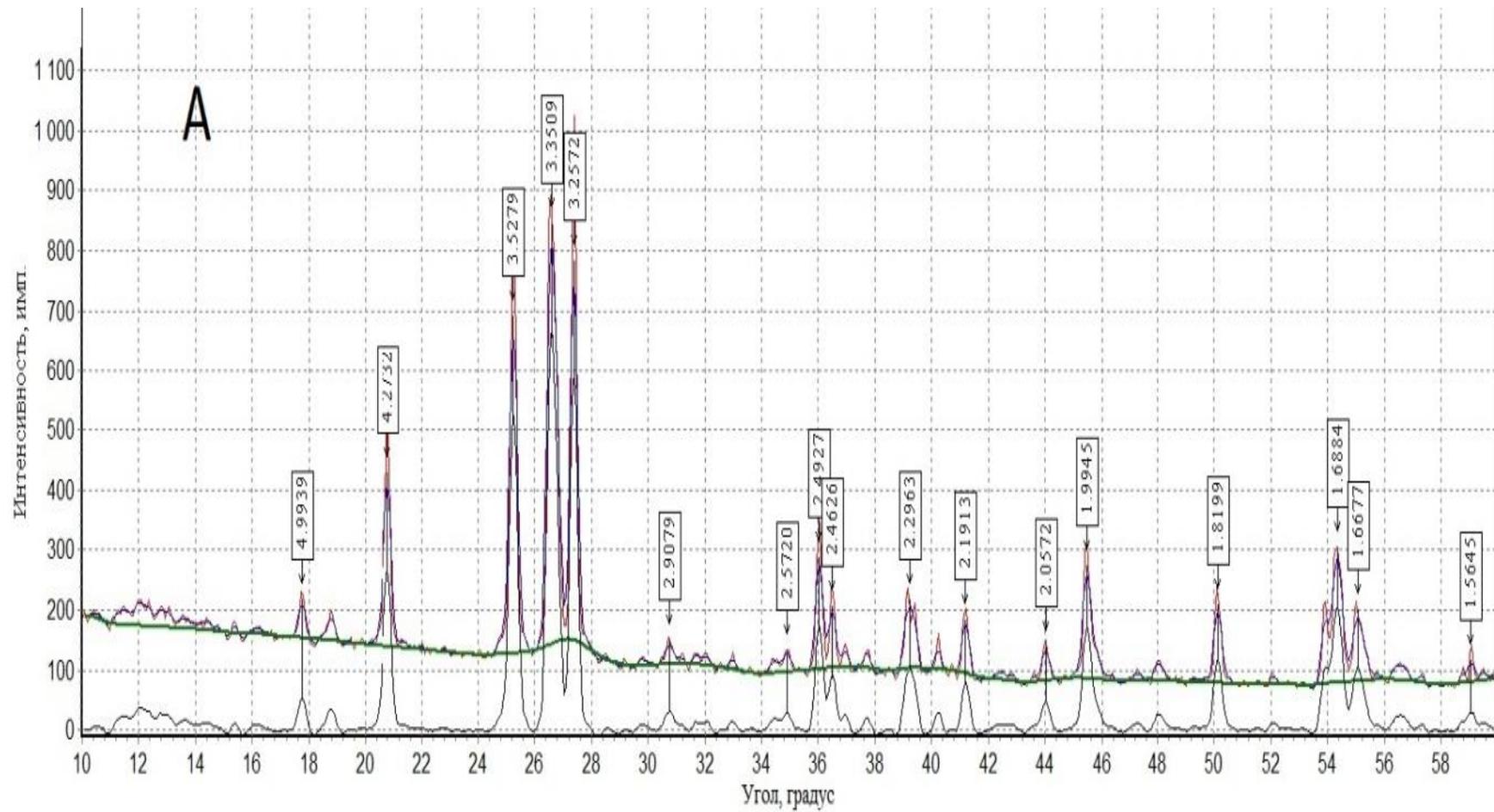


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца кварц-лейкоксенового концентрата

Наглядно можно представить реакции, протекающие на стадии хлорирования:

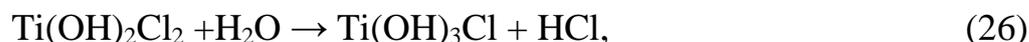
В составе газовой смеси на выходе из шахтного хлоратора помимо $TiCl_4$ присутствуют хлориды ванадия, алюминия и железа, а также значительные количества хлорида кремния.

Полученную смесь разделяют ректификационной отгонкой хлоридов сопутствующих примесных элементов (ванадия, алюминия, железа и кремния).

Известно [81-83], что тетрахлорид кремния при контакте с водой образует мета- и ортокремниевую кислоты, склонные к реакциям поликонденсации, что приводит к образованию геля по мере хранения. Учитывая это обстоятельство, его количество строго регламентируется технологией производства $TK_{\text{баз}}$ [96].

На базе полученного тетрахлорида титана с примесью тетрахлорида кремния была произведена опытно-промышленная партия титанового коагулянта (патентообладатель/производитель ЗАО «СИТТЕК» (г. Ухта)) – товарный продукт титановый коагулянт (ТУ 2163-002-87707082-2013) [96, 97].

На первой стадии синтеза коагулянта тетрахлориды титана (и примесного $SiCl_4$) подвергают гидролизу с получением водных растворов хлоридов титана (40%-ный раствор) и кремния (5,6%-ный раствор), предположительно протекающий по реакциям [32, 74, 98]:



На второй стадии в полученный раствор вводили твердый гидроксид алюминия (далее ГА) в соотношении Т:Ж (где Т – твердый ГА, а Ж – раствор $TiCl_4$) равным 1:1,64 (на 1,3 т $TiCl_4$ расходуется 2,13 т чистого $Al(OH)_3$ при условии полного гидролиза $TiCl_4$) для получения оксихлорида алюминия по реакции 28 (основной активный компонент, заявленный в патенте [96]):



Процесс вели при температуре 95-100°C в течение 3 часов до получения пастообразной массы коагулянта.

Полученную пасту сушат в распылительной вертикальной сушилке при температуре не выше 135 °С (согласно технологическим условиям [97]) до получения коагулянта в форме порошка. Согласно данным ТУ 2163-002-87707082-2013 [97] основными компонентами в составе коагулянта являются соединения алюминия и титана.

Основной целью производства титанового коагулянта по заявленной в патенте технологии [96] является получение оксихлорида алюминия (в качестве основного активного компонента), модифицированного добавкой соединений титана.

В качестве модифицирующей добавки в составе реагента выступает TiO_2 , который выполняет роль замутнителя и инициатора процесса коагуляционной очистки, обладающего к тому же развитой поверхностью, способной к адсорбции загрязняющих веществ [99].

Схема производства титанового коагулянта по описанной выше технологии [96] представлена на рисунке 6.

Состав полученного образца согласно патенту [96], представлен в таблицах 6, 7 и рисунке 7.

Таблица 6 – Состав титанового коагулянта по ТУ 2163-002-87707082-2013

Соединение	Содержание, масс. %
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	51,0-41,5
$Al(OH)_3$	38,0-38,5
TiO_2	11,0-11,5



Рисунок 6 – Технологическая схема производства ТК_{баз}

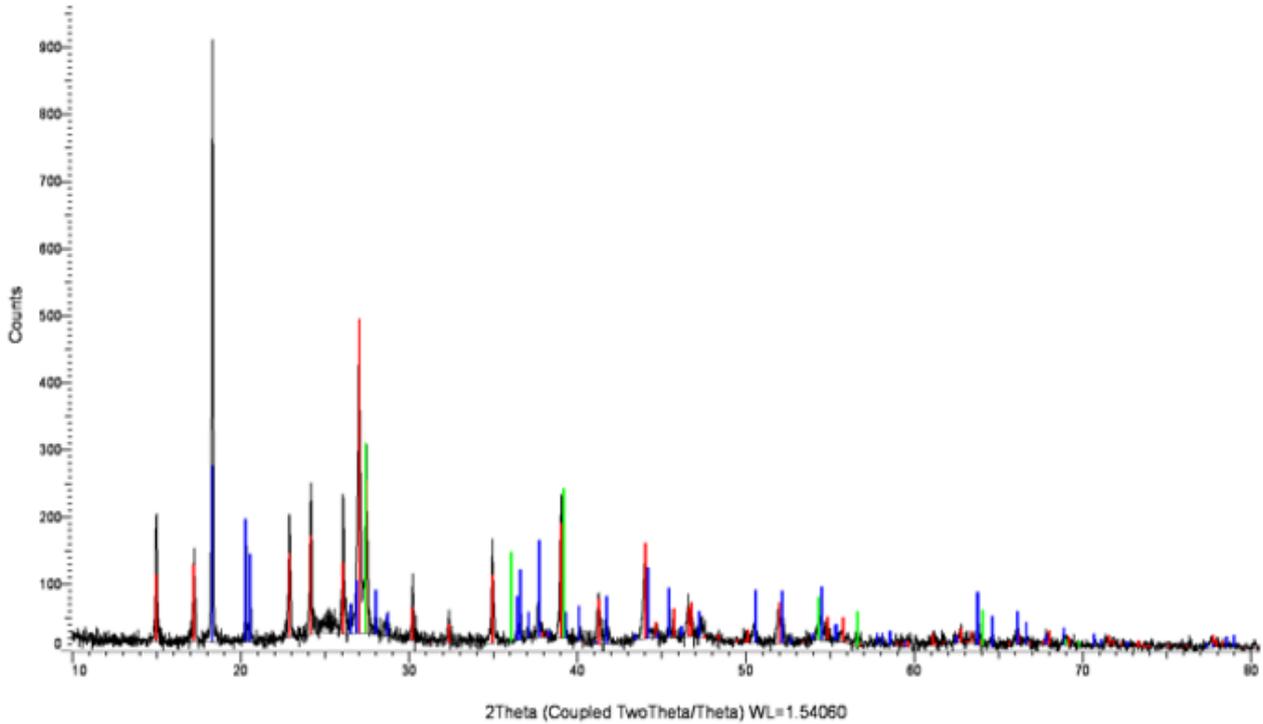


Рисунок 7 – Дифрактограмма образца титанового коагулянта по технологии

Таблица 7 – Расшифровка дифрактограммы образца титанового коагулянта по технологии [96]

Цвет	Соединение	Фаза	Масс. %	Межплоскостное расстояние		
■	$\text{AlCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Хлорид алюминия, гексагидрат	50,5	11,858		11,25
■	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гиббсит	38,8	8,8282	3,0872	6,5733
■	TiO_2	Рутил	11,0	4,63		5,4563

Из представленных данных (рисунок 7 и таблицы 6,7) можно сделать вывод, что при описанных технологических условиях не удастся получить оксихлорид алюминия по реакции 28, вместо которого протекает процесс образования хлорида алюминия по реакции:



Образование хлорида алюминия вместо ожидаемого оксихлорида, вероятнее всего, объясняется тем, что в технологии [96] используется сухой гидроксид алюминия, обладающий относительно низкой химической активностью. Помимо этого, при контакте гидроксида алюминия с гидролизированным раствором $TiCl_4$ и $SiCl_4$ происходит поглощение влаги, необходимой для частичного растворения и гидролиза образующегося $AlCl_3$. Из-за недостатка воды становится невозможным поддержание заданной степени гидролиза, что напрямую влияет на состав конечных продуктов. С учетом всего вышеизложенного справедливо будет предположить, что фактически весь процесс смещается в сторону образования $AlCl_3$ (реакция 29).

Несмотря на образование в качестве основного компонента хлорида алюминия, рассматриваемая технология дополнительно имеет существенный недостаток, заключающийся в крайне высоком содержании непрореагировавшего $Al(OH)_3$ (до 40 масс. %) и TiO_2 (до 11 масс. %) в составе $TK_{баз}$.

В рамках исследования коагуляционной эффективности базового образца титанового коагулянта установлено, что высокое содержание непрореагировавшего $Al(OH)_3$ и инертного TiO_2 в составе $TK_{баз}$ приводит к повышению расхода реагентов и, как следствие :

- увеличению стоимости процесса очистки;
- значительному увеличению количества коагуляционного шлама (до 40–50%), образуемого в процессе очистки, при этом большую часть шлама представляет как достаточно дорогостоящий гидроксид алюминия, так и не менее ценный диоксид титана.

Наличие значительного количества TiO_2 в твердом продукте, которое, согласно ряду исследований, не должно превышать 5 – 15 масс. % [101–103], приводит не только к увеличению объемов коагуляционных шламов, но и к значительному увеличению стоимости продукта и, вероятно, способствует

перезарядке поверхности образующихся мицелл в процессе хлопьеобразования что повышает агрегативную устойчивость системы (очищаемой воды) [99].

Снижения стоимости продукта также возможно достичь при использовании дешевого щелочного сырья, которое допустимо применять в качестве альтернативы гидроксиду алюминия, исходя из чего, для синтеза модифицированных образцов (нейтрализации, образующейся в процессе гидролиза тетрахлоридов соляной кислоты) были выбраны следующие реагенты:

3) Отход обогащения апатит-нефелиновой руды – нефелиновый концентрат (далее НК), полученный в процессе флотационного обогащения нефелин-apatитовых руд [81, 82, 88–91]. Несмотря на высокое содержание соединений алюминия и высокую химическую активность, данный продукт не нашел своего потребителя и в настоящее время размещается на хранении в открытых хвостохранилищах в акватории озера Имандра. Усредненный состав НК представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Усредненный состав НК

Компонент	Содержание, масс. %	Компонент	Содержание, масс. %
SiO ₂	45– 47	P ₂ O ₅	0,23 – 0,27
Al ₂ O ₃	28,6 – 29,1	MnO	0,32 – 0,74
CaO	1,45 – 1,73	MgO	0,15 – 0,54
Na ₂ O	11,8 – 12,5	H ₂ O	0,33 – 0,42
K ₂ O	7,2 – 7,7	F ₂	0,14 – 0,56
Ti ₂ O	0,5 – 0,7	Прочие	1,76 – 2,57

В связи с высоким содержанием оксида алюминия в составе НК и его крайне высокой химической активностью, данный отход может стать хорошей альтернативой для производства титановых коагулянтов [92–94, 104–106]. На базе НК уже существует «родственная» технология производства алюмокремниевых флокулянта-коагулянта, показавшего высокую

эффективность в процессах очистки сточных вод различного происхождения [90, 91, 107, 108]. Согласно реакциям (24–27, стр. 45) и данным патента [109], возможен процесс получения комплексного титан-нефелинового коагулянта, обладающего значительно большей эффективностью (по сравнению с ТК_{баз}) за счет взаимодействия раствора тетрахлорида титана и НК (п. 2.3.5).

4) Отход производства огнеупорных материалов – синтетический брусит [110], содержащий в своей основе оксиды магния, кальция, алюминия, железа и пр. Химический состав отхода представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Усредненный состав синтетического брусита

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Др. примеси
Содержание, масс. %	0,9	15,41	2,19	4,87	73,54	1,09

Данный отход был выбран в качестве еще одного альтернативного источника для получения комплексного магний-титансодержащего реагента. В процессах синтеза может происходить нейтрализация щелочных составляющих сырья минеральными или гидролизными кислотами (соляной /серной) с последующим получением коагулянта на основе соединений магния и титана.

Таким образом для синтезов использовали:

- растворы тетрахлорида титана;
- гидроксид алюминия ГОСТ 11841-76;
- оксид алюминия ГОСТ 8136-85;
- нефелиновый концентрат;
- синтетический брусит.

Свободную соляную кислоту нейтрализовали различными щелочными реагентами, варьируя условия процесса (соотношение реагентов, температура, время и пр.) и оценивали содержание водорастворимых и инертных компонентов в составе полученных образцов.

Оценку эффективности титансодержащих коагулянтов в процессе коагуляционной очистки природных, сточных и модельных вод определяли в отношении:

1. Фильтрата полигона ТКО «Тимохово» Московской области. Оценку эффективности определяли по показателям: рН, содержание взвешенных веществ (ВВ), цветность и химическое потребление кислорода (ХПК);

2. Пластовых вод процесса нефтедобычи Ярегского нефтетитанового месторождения. Оценку эффективности определяли по показателям качества воды: содержание взвешенных веществ (ВВ), цветность и содержание нефтепродуктов (НП);

3. Сточных вод молокоперерабатывающего завода Московской области. Оценку эффективности определяли по показателям качества воды: рН; содержание ВВ; химическое потребление кислорода (ХПК); содержание жиров; Al; Fe; Ti;

4. Сточных вод строительной промышленности Московской области, образующиеся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов. Оценку эффективности определяли, контролируя следующие параметры качества воды: рН, содержание ВВ, цветность;

5. Сточных вод абсорбционной очистки газов машиностроительного предприятия Московской области. Оценку эффективности определяли, контролируя следующие параметры качества воды: рН, содержание ВВ;

6. Модельных природных и реальных вод поверхностного водозабора Московского Сходненского деривационного канала. Оценку эффективности определяли по показателям качества воды: рН, остаточная мутность, цветность, алюминий и в отдельных случаях перманганатная окисляемость (ПО).

2.2. Влияние условий синтеза на состав коагулянтов

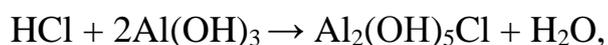
2.2.1. Получение комплексного алюмо-титанового коагулянта

Основываясь на данных патента [96], в основе технологии синтеза ТК_{баз} лежит реакция взаимодействия гидролизной соляной кислоты с гидроксидом алюминия, следовательно, на первой стадии исследований необходимо изучить процесс взаимодействия не только растворов тетрахлорида титана и алюминийсодержащего сырья, но и реакции взаимодействия чистых гидроксида алюминия и растворов соляной кислоты.

Из литературных данных [111, 112] известно, что оптимальная температура синтеза хлорида алюминия из Al(OH)₃ (далее ГА) и соляной кислоты находится в диапазоне 110–130 °С.

Эксперименты по получению хлорида алюминия в стехиометрическом соотношении ГА/ HCl из чистых компонентов осуществляли при 95–100 °С (температура синтеза ТК_{баз} [96]) и 120 °С (температура начала выделения соляной кислоты из реактора). Данные температуры отличались от оптимальных согласно патенту [111], однако были максимально близки к промышленной технологии синтеза титанового коагулянта.

В реактор с водяной рубашкой с заданным количеством концентрированного раствора HCl вносили суспензию гидроксида алюминия в стехиометрическом количестве по реакции (28, стр. 46):



при соотношении Т:Ж ,равным 1:1. Температуру реакционной смеси постепенно увеличивали от 95–100 °С до 117–120 °С и выдерживали в реакторе при постоянном перемешивании в течение 3 часов.

В ходе проведения синтеза хлорида алюминия из чистых компонентов отмечено образование кислых опалесцирующих растворов при неполном растворении гидроксида алюминия.

В результате экспериментов установлено, что повышение температуры проведения синтеза от 95–100 °С до 117–120 °С увеличивает степень преобразования $\text{Al}(\text{OH})_3$ в AlCl_3 с 75,5% до 80,8% соответственно.

Таким образом, увеличение температуры синтеза коагулянта незначительно повышает степень преобразования ГА в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, повышение температуры процесса до 117–120 °С для данной технологии нецелесообразно.

В ранних экспериментах установлено, что водные растворы тетрахлорида титана существенно отличаются по своим свойствам от чистых растворов HCl [34], значит необходимо изучение механизма взаимодействия гидроксида алюминия и водного раствора тетрахлорида титана в реальных условиях.

Была рассчитана теоретическая концентрация соляной кислоты при условии полного гидролиза тетрахлорида титана в растворах различной концентрации, которая позволит в дальнейшем правильно (с технологической точки зрения, чтобы концентрация HCl не превышала предела ее растворимости) выбрать рабочие растворы TiCl_4 как для синтеза комплексных коагулянтов, так и для индивидуального применения в качестве коагулянтов или добавок к классическим реагентам. Полученные данные представлены в таблице 10 и на графике (рисунок 8).

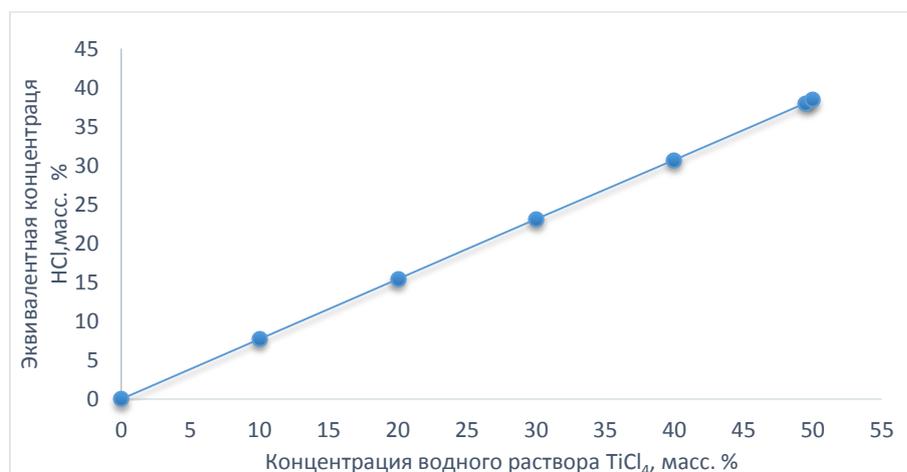


Рисунок 8 – Расчетное содержание соляной кислоты в водных растворах TiCl_4 различной концентрации

Расчетное содержание соляной кислоты в водных растворах TiCl_4 различной концентрации получены с учетом допущения, что гидролиз TiCl_4 протекает полностью по упрощенным реакциям (24–27, стр. 45) [34, 72]:

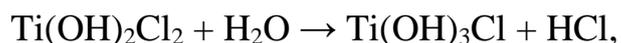
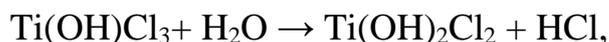


Таблица 10 – Содержание соляной кислоты в растворах TiCl_4 различной концентрации

Концентрация раствора TiCl_4 , масс. %	Эквивалентная концентрация соляной кислоты, масс. %	Описание
10	7,7	Прозрачный бесцветный раствор со слабым запахом HCl
20	15,4	Прозрачный бесцветный раствор с ощущаемым запахом HCl
30	23,1	Прозрачный бесцветный раствор с сильным запахом HCl
40	30,7	Желтый раствор с резким запахом HCl
49,5	38,0	
50	38,4	
55	42,1	

Из данных таблицы 10 и рисунок 8 видно, что максимально возможная концентрация раствора TiCl_4 в воде не может превышать 49,5 масс. %, так как при более высоком содержании происходит превышение предела растворимости хлористого водорода в водной среде [113], что приводит к его выделению в газовую фазу.

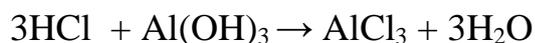
За счет того, что в действующей технологии получения $\text{TK}_{\text{баз}}$ [96] используется смесь водных растворов TiCl_4 и SiCl_4 , [90, 91], реакционная смесь поликонденсировалась («гелировалась»), что осложняло перемешивание и

снижало степень нейтрализации. На основании данных наблюдений для дальнейших экспериментов использовали чистый водный раствор TiCl_4 .

Для исследования процесса получения хлорида алюминия из твердого ГА при использовании в качестве кислотного реагента раствора TiCl_4 , был проведен ряд синтезов при различном соотношении Т:Ж от 0,9:1 до 1,1:1 (где Т – количество твердого ГА, а Ж – количество раствора TiCl_4).

Исходная концентрация водного раствора тетрахлорида титана составляла 40 масс. %, что соответствует концентрации соляной кислоты 30 масс. % (рисунок 8) и была максимально приближена к условиям промышленного получения титанового коагулянта согласно патенту [96]. Согласно промышленной технологии для получения титанового коагулянта используется избыточное количество гидроксида алюминия (Т:Ж = 1:1,64) по сравнению с необходимым стехиометрическим количеством с целью полного перехода $\text{Al}(\text{OH})_3$ в активную фазу.

В реактор с водяной рубашкой вносили заданное количество воды и по каплям приливали 40%-ный раствор TiCl_4 , реакционную смесь нагревали до температуры $\sim 60^\circ\text{C}$ (для дополнительной интенсификации гидролиза и реакции взаимодействия исходных компонентов), а затем вводили твердый ГА (таблица 8), соответствующий стехиометрическому количеству в соответствии с реакцией образования хлорида алюминия (29, стр. 49):



Для ускорения процесса температуру реакционной смеси затем увеличивали до $95\text{--}100^\circ\text{C}$ и выдерживали в реакторе при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Стоит отметить, что температуру реакционной смеси не сразу устанавливали в диапазоне $95\text{--}100^\circ\text{C}$, чтобы избежать ускорения гидролиза TiCl_4 с последующим выделением газообразного HCl из зоны реакции.

Полученную пасту высушивали на вакуумной сушке при температуре 70°C [112]. Состав полученных коагулянтов определяли методами рентгенофазового (РФА) и рентгенофлуоресцентного (РФЛА) анализов.

Для определения нерастворимой части навеску сухого коагулянта растворяли в воде в течение 20 минут. Массовое соотношение навеска/вода составляло 1:50. Затем полученную суспензию фильтровали через предварительно подготовленный фильтр «синяя лента». Результаты представлены в таблицах 11–14 и на рисунках 9–11.

Таблица 11– Содержание основных компонентов в продукте

Соотношение Т:Ж	Содержание $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, масс. %	Содержание TiO_2 , масс. %	Содержание непрореагировавшего ГА, масс. %	Нерастворимая часть, масс. %	Степень превращения ГА (α), %
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
1,64:1 (получение ТК _{баз})	48,80	12,80	38,40	51,20	39,40

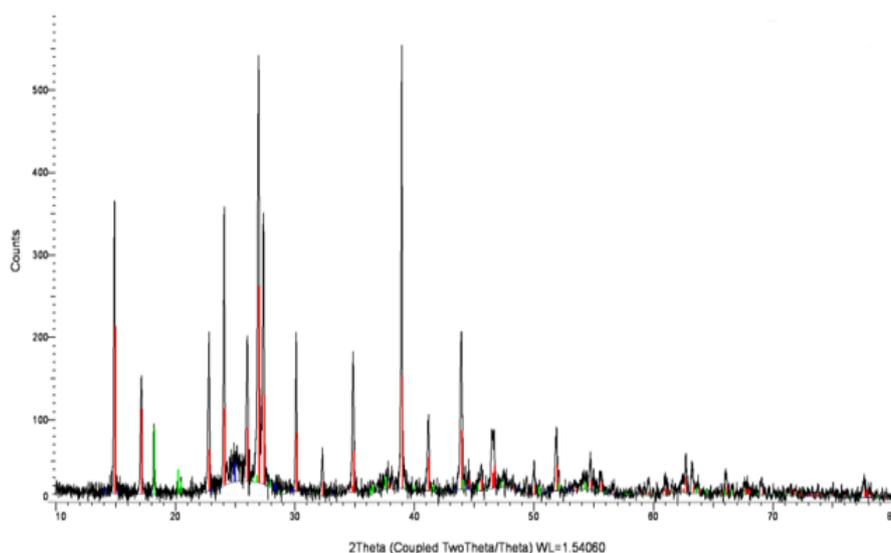


Рисунок 9 – Соотношение Т:Ж равное 0,9:1 получения AlCl_3

Таблица 12 – Расшифровка дифрактограммы образца титанового коагулянта при соотношении Т:Ж равное 0,9:1

Цвет	Соединение	Фаза	Масс. %	Межплоскостное расстояние		
■	$\text{AlCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Хлорид алюминия, гексагидрат	68,88	12,0459		12,2593
■	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гиббсит	17,84	10,6584	3,1247	5,8992
■	TiO_2	Рутил	13,28	7,7891	4,9873	9,1167

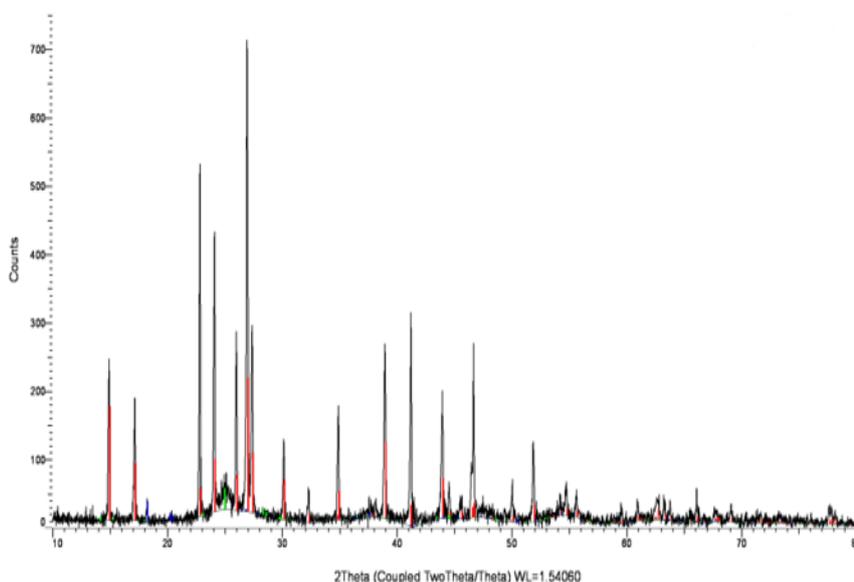


Рисунок 10 – Соотношение Т:Ж равное 1:1(стехиометрия) получения AlCl_3

Таблица 13 – Расшифровка дифрактограммы образца титанового коагулянта при соотношении Т:Ж равное 1:1

Цвет	Соединение	Фаза	Масс.%	Межплоскостное расстояние		
■	$\text{AlCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Хлорид алюминия, гексагидрат	75,22	12,3457		12,7964
■	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гиббсит	12,20	11,1376	3,4671	6,1376
■	TiO_2	Рутил	12,58	10,1367	5,041	9,57613

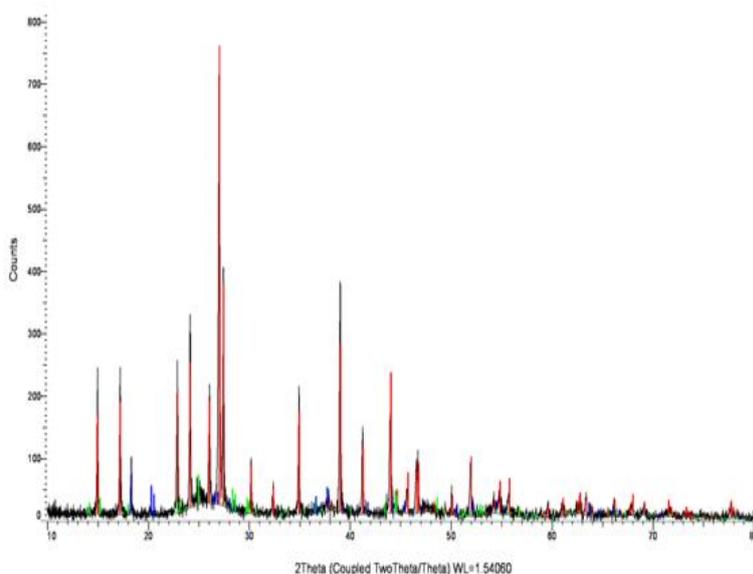


Рисунок 11 – Соотношение Т:Ж равное 1,1:1 получения $AlCl_3$

Таблица 14 – Расшифровка дифрактограммы образца титанового коагулянта при соотношении Т:Ж равное 1,1:1

Цвет	Соединение	Фаза	Масс. %	Межплоскостное расстояние		
■	$AlCl_3 \cdot 6(H_2O)$	Хлорид алюминия, гексагидрат	70,59	12,3787		12,7964
■	$Al(OH)_3$	Гиббсит	17,84	11,1376	3,4976	5,9764
■	TiO_2	Рутил	11,57	7,9764	4,7746	9,4963

Из данных, представленных в таблице 11 и на рисунках 9 –11 следует, что преобладающей формой во всех продуктах является $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ вне зависимости от условий синтеза. Выявлено (таблица 11), что наилучшими характеристиками по содержанию водорастворимого алюминия (75,22 масс. %), нерастворимой части (25,52 масс. %) и степени превращения ГА (66,5 масс. %) принадлежит образцу, полученному при соотношении Т:Ж, равным 1:1.

Не менее важным показателем получаемого коагулянта является размер частиц нерастворимой фазы коагулянта, который оказывает прямое влияние на время быстрой коагуляции и процессы зародышеобразования. Так, быстрооседающие крупные дисперсные частицы (гидроксид алюминия/диоксид

титана) не будут давать эффекта замутнения, однако будут увеличивать объем образующегося осадка. Данные по распределению частиц по размерам в образцах коагулянтов представлены на рисунке 12.

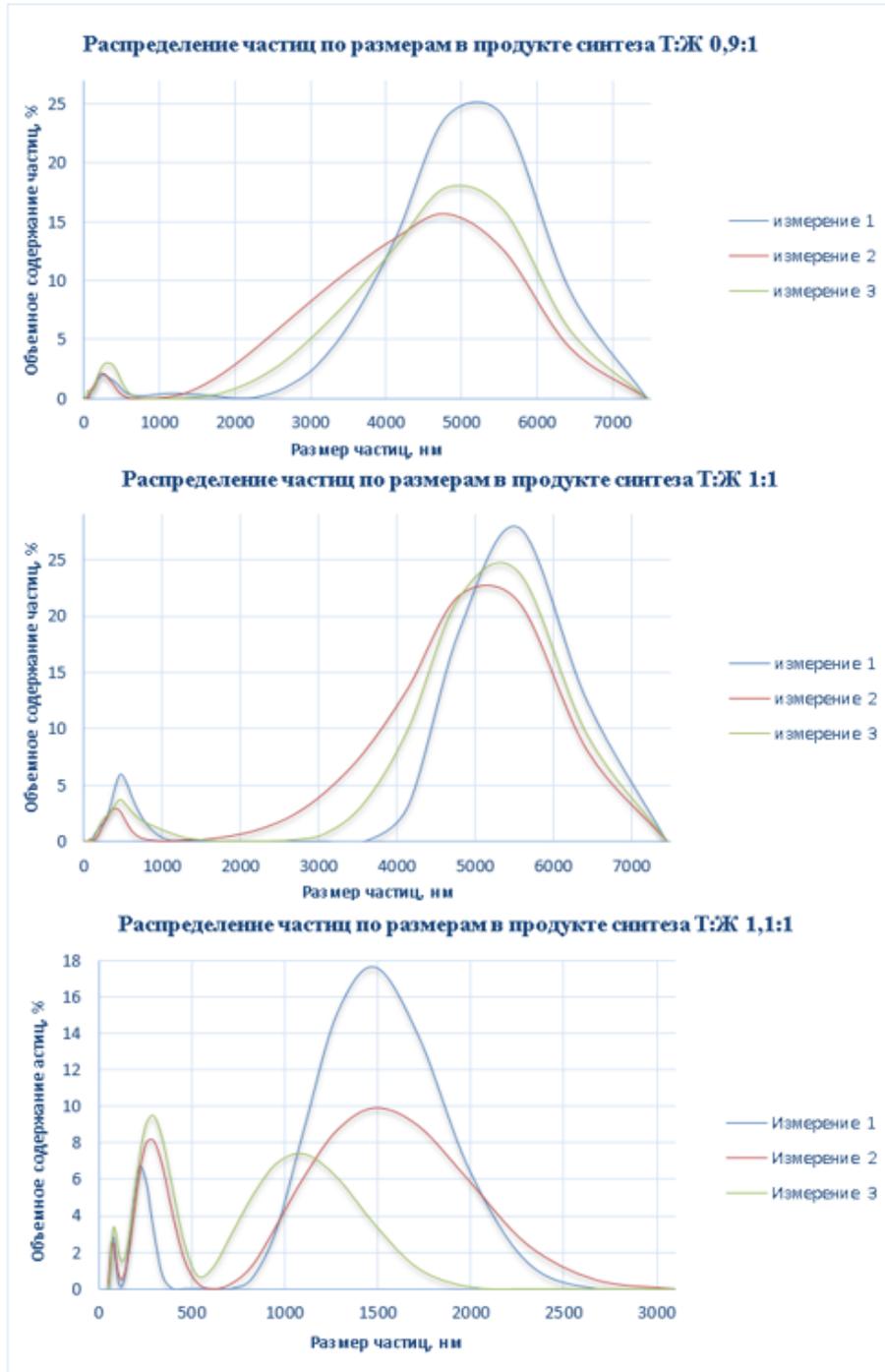


Рисунок 12 – Распределение частиц по размерам в продуктах при различных соотношениях Т:Ж

Из данных рисунка 12 видно, что вне зависимости от условий синтеза размер нерастворимых частиц лежит в диапазоне 5,0-5,5 мкм для образцов с соотношением Т:Ж, равным 0,9 :1 и 1:1, и 1,0 –1,5 мкм для образца 1,1:1.

Для диапазона размеров нерастворимых частиц была рассчитана скорость осаждения согласно уравнению Стокса [5]:

$$N = Kgr^2 \frac{d-\Delta\rho}{\mu}$$

где v – скорость оседания (м/сек), g – ускорение свободного падения (м/с^2), r – радиус частицы (м), ρ' – усредненная плотность вещества частиц гидроксида алюминия и титана ($2,51 \text{ г/см}^3$) [113], ρ – плотность жидкости при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $0,998 \text{ (г/см}^3)$, μ – коэффициент вязкости жидкости $1,005 \text{ (мПа}\cdot\text{с)}$. Коэффициент «К» зависит от формы частицы и приблизительно равен $0,222$ для шарообразных частиц [114].

Таким образом, для диапазона размера частиц от $1,0$ до $5,5$ мкм скорость осаждения находится в пределах от $8,18 \cdot 10^{-7}$ до $2,44 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ соответственно и нахождение подобных частиц в процессе коагуляционной очистки будут выступать в качестве центров зародышеобразования.

2.2.2. Получение комплексного коагулянта сульфатным способом

На основании проделанных экспериментов по получению комплексных коагулянтов на основе TiCl_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ было выявлено, что в конечных продуктах содержание нерастворимой фракции все еще велико и превышает 25 масс. \% . Основную часть инертной фазы составляет непрореагировавший ГА и диоксид титана.

В связи с этим возможным путем для снижения содержания непрореагировавшего гидроксида алюминия является добавление растворов серной кислоты с целью нейтрализации непрореагировавшего ГА с получением 18-водного сульфата алюминия.

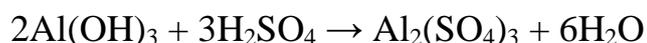
Согласно сформулированному предположению, получение коагулянта подобным способом позволит не только снизить процент нерастворимой части, но и интенсифицировать коагуляционные процессы за счет синергетического эффекта двух солей алюминия [115]. Предполагается, что дополнительная нейтрализация непрореагировавшего ГА не только положительно повлияет на состав и свойства получаемых коагулянтов (увеличит количество активного компонента, снизит долю соединений титана), но и снизит затраты на очистку 1 м³ воды, а также существенно сократит количество образующегося коагуляционного шлама.

Основная идея получения в качестве синтезируемого активного компонента сульфата алюминия из непрореагировавшего ГА в составе ТК_{баз} заключается в исследовании возможности получения комплексного реагента на основе хлоридно-сульфатных водорастворимых форм алюминия. Наличие в составе такого комплексного реагента хлоридно-сульфатных форм алюминия позволит не только устранить недостатки, присущие таким индивидуальным реагентам как хлорид или сульфат алюминия, но и повысить эффективность применения комплексного реагента в процессе очистки воды [11].

Первоначальным этапом исследований по получению комплексного хлоридно-сульфатного реагента является изучение взаимодействия индивидуальных компонентов гидроксида алюминия и серной кислоты.

В процессе синтезов изучали влияние следующих параметров на эффективность взаимодействия компонентов и выход продукта: концентрация раствора серной кислоты, соотношения исходных компонентов, влияние температуры.

В растворы серной кислоты различной концентрации (5–7%-ный избыток от стехиометрии по реакции (4), стр. 13) вводили водную суспензию Al(OH)₃:



Процесс синтеза сульфата алюминия проводили таким образом, чтобы не прибегать к дополнительному процессу сушки полученных образцов коагулянтов за счет процесса химической дегидратации в результате образования кристаллогидратов $(Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O)$, где $n = 12-18$).

Подобный технологический ход позволит получать готовый продукт в твердом виде, что значительно упростит аппаратную схему процесса, снизит энергозатраты и транспортные расходы.

Синтез вели в течение 10 минут. По истечении этого времени, в объеме реакционной массы начинаются процессы кристаллизации [116, 117], реакционная смесь густеет и затвердевает, скорость реакции значительно снижается. Результаты эксперимента представлены в таблице 15.

Эксперименты подтвердили (таблица 15), что использование раствора серной кислоты с концентрацией выше 55 масс. % неприемлемо из-за недостаточного количества влаги для формирования кристаллогидратов $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Таблица 15 – Влияние концентрации серной кислоты на выход сульфата алюминия без нагревания

Концентрация H_2SO_4 , масс. %	Выход продукта, г	Примечания
10	–	После перемешивания продукт отстаивали в течение 20 минут. Затвердения не происходило, видна четкая граница раздела жидкой и твердой фаз
20	–	
30	–	Полученная студнеобразная масса не твердеет
35	–	
40	50,1	Образовавшийся продукт затвердевает через 35 – 40 мин, образуя гладкую поверхность. На разломе продукт влажный, липкий. Через 48 часов продукт полностью «высыхает»
45	62,3	Продукт затвердевает через 25 – 30 минут, образуя гладкую поверхность. Образец «досыхает» в течение 6 часов

окончание таблицы 15

50	76,1	В чаше кристаллизатора продукт затвердевал в течение 3-5 минут
55	79,2	Мгновенное затвердевание продукта еще в процессе синтеза

Помимо этого, образующийся продукт характеризовался высокой твердостью и плохо измельчался. Отмечено, что в случае применения растворов серной кислоты с концентрацией ≤ 35 масс. %, реакционная масса не затвердевает, ввиду избыточного количества влаги.

Таким образом, эффективными концентрациями серной кислоты для получения сульфата алюминия является диапазон от 40 до 50 масс. %, содержащий оптимальное количество свободной влаги с целью получения кристаллогидратов $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Степень превращения в процессе синтеза сульфата алюминия в случае использования растворов серной кислоты с концентрацией от 40 до 50 масс. % оценивали по содержанию непрореагировавшего ГА в затвердевших образцах коагулянтов по аналогии с п.2.2.1 (таблица 16).

Таблица 16 – Влияние концентрации серной кислоты на степень превращения $Al(OH)_3$ без нагревания

Концентрация раствора H_2SO_4 , масс. %	Степень превращения ГА (α), %
40	95,0
45	97,80
50	98,20

В результате определения количества непрореагировавшего ГА (таблица 16) установлено, что в синтезируемых коагулянтах содержание непрореагировавшего ГА колеблется в интервале от 2,5 до 5,0 масс. %, а

степень превращения в сульфат алюминия находится в диапазоне от 95,0 до 98,20%.

Таблица 17 – Изменение степени превращения $Al(OH)_3$ в процессе хранения (дозревания)

Время дозревания продукта, час	Степень превращения ГА (α), %
24	98,7
48	99,2
72	99,6
96	99,8

Отмечено (таблица 17), что получаемый вышеописанным способом коагулянт в процессе хранения дозревает и в результате взаимодействия исходных компонентов через некоторое время степень превращения повышается и приближается к 100 % [116, 117].

Из литературных источников известно [116, 117], что повышение температуры получения сульфата алюминия способствует более эффективному протеканию процесса нейтрализации серной кислотой ГА. С целью подтверждения данного факта была исследована возможность получения СА при дополнительном нагревании реакционной смеси.

Условия экспериментов, направленных на изучение влияния температуры на синтез сульфата алюминия были аналогичными. Синтез вели в термостатированном реакторе с мешалкой при температуре 95-100 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Влияние концентрации серной кислоты на степень превращения $Al(OH)_3$ при нагревании

Концентрация раствора H_2SO_4 , масс. %	Степень превращения (α), %	Примечания
40	98,5	Коагулянт затвердевал в течение 10 минут
45	99,4	
50	99,6	Коагулянт затвердевал в течение 5 минут

В ходе синтезов всех образцов коагулянтов, процесс на первых минутах сопровождался вскипанием, однако в дальнейшем реакция стабилизировалась. Установлено (таблицы 16, 18), что содержание непрореагировавшего ГА в коагулянтах, полученных как при нагревании реакционной смеси, так и без нагревания, составляет от 1,4 до 3,5 масс. %. Таким образом, повышение температуры в процессе получения сульфата алюминия было признано нецелесообразным.

В результате проделанных экспериментов по получению сульфата алюминия из индивидуальных компонентов можно сделать следующие выводы:

– при получении СА (таблица 15) рекомендуется проводить нейтрализацию ГА при использовании раствора серной кислоты с концентрацией, не превышающей 45 масс. %, так как увеличение концентрации кислоты незначительно повышает степень преобразования, но увеличивает стоимость процесса;

– дополнительное нагревание реакционной смеси малоэффективно, при этом стоимость продукта за счет увеличения затрат на поддержание повышенной температуры синтеза повышается.

Полученные результаты синтезов СА из ГА и растворов серной кислоты позволяют начать исследования по получению комплексного коагулянта, синтезируемого сульфатным способом модификации ТК_{баз}.

2.2.3. Определение эффективных параметров технологии получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта сульфатным способом

Полученные выше результаты позволяют «доработать» полученный по базовой технологии коагулянт ТК_{баз} (по п.2.2.1) с целью увеличения содержания в нем активных компонентов при сохранении достаточной

титановой составляющей. С учетом данных о высокой эффективности бинарных реагентов [11], оптимальным решением станет сохранение хлоридной формы алюминия с ее усилением сульфатом алюминия (синергетический эффект). В упрощенном виде процесс получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта можно представить в виде блок-схемы (рисунок 13).

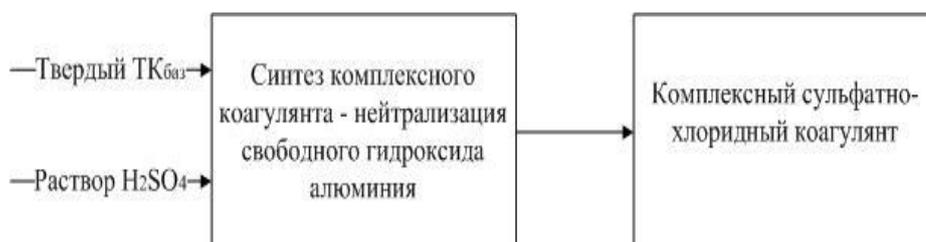


Рисунок 13 – Упрощенная блок-схема процесса получения комплексного коагулянта сульфатным способом

При проведении экспериментов в реактор вносили навеску сухого ТК_{баз} и добавляли раствор серной кислоты в количестве, соответствующем стехиометрическому (для нейтрализации свободного ГА).

Время проведения процесса 7– 10 минут. Дополнительного нагрева реакционной смеси не проводили. Результаты эксперимента представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Получение комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта сульфатным способом

Концентрация раствора H ₂ SO ₄ , масс. %	Примечания	Выход продукта, г	Нерастворимая часть в сухом коагулянте, масс. %	Степень превращения ГА (α), %
40	Пастообразная смесь затвердела в течение нескольких часов. Наблюдается значительное выделение хлористого водорода	28,12	19,7	94,3
45		25,64	17,32	96,9
50		24,32	15,45	98,7

Из данных, представленных в таблице 19 видно, что использование раствора с концентрацией серной кислоты выше 45 масс. % неоправданно, так как при этом уменьшается выход сухого комплексного хлоридно-сульфатного коагулянта.

Снижение выхода коагулянта вероятнее всего обусловлено недостатком содержания свободной воды для образования 18-водного кристаллогидрата сульфата алюминия.

Образец коагулянта, полученный при использовании 45%-ного раствора серной кислоты был маркирован «КК-45». Исследование его состава представляло практическую и научную значимость.

С целью минимизации или полного устранения содержания непрореагировавшего гидроксида алюминия, а также снижения доли нерастворимой части в КК-45, варьировали количества серной кислоты относительно стехиометрии образования сульфата алюминия по реакции 4 (стр.13).

В модифицированных образцах коагулянта КК-45 определяли содержание нерастворимой части коагулянта по методике, описанной в предыдущем разделе (п.2.2.2). Результаты экспериментов представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты синтеза модифицированного коагулянта при различном соотношении Т:Ж

Соотношение Т:Ж получения $Al_2(SO_4)_3$	Выход продукта, г	Нерастворимая часть, масс. %	Примечания
1:0,9	28,1	18,4	Пастообразная смесь, не растекаясь, затвердела в течение нескольких минут. Наблюдается незначительное выделение хлористого водорода
1:1	28,4	17,83	

окончание таблицы 20

1:1,1	28,7	12,3	Пастообразная смесь не затвердевала в течение нескольких часов. Наблюдается незначительное выделение хлористого водорода
-------	------	------	--

Из полученных результатов (таблица 20) можно сделать вывод, что синтезируемый образец коагулянта в соотношении Т:Ж, равным 1:1,1 по реакции 4 (стр. 13) характеризуется наименьшим содержанием нерастворимой части и позволяет увеличить степень превращения ГА в СА.

Состав полученного образца коагулянта при Т:Ж, равным 1:1,1, исследовался рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным методами (рисунки 14, 15).

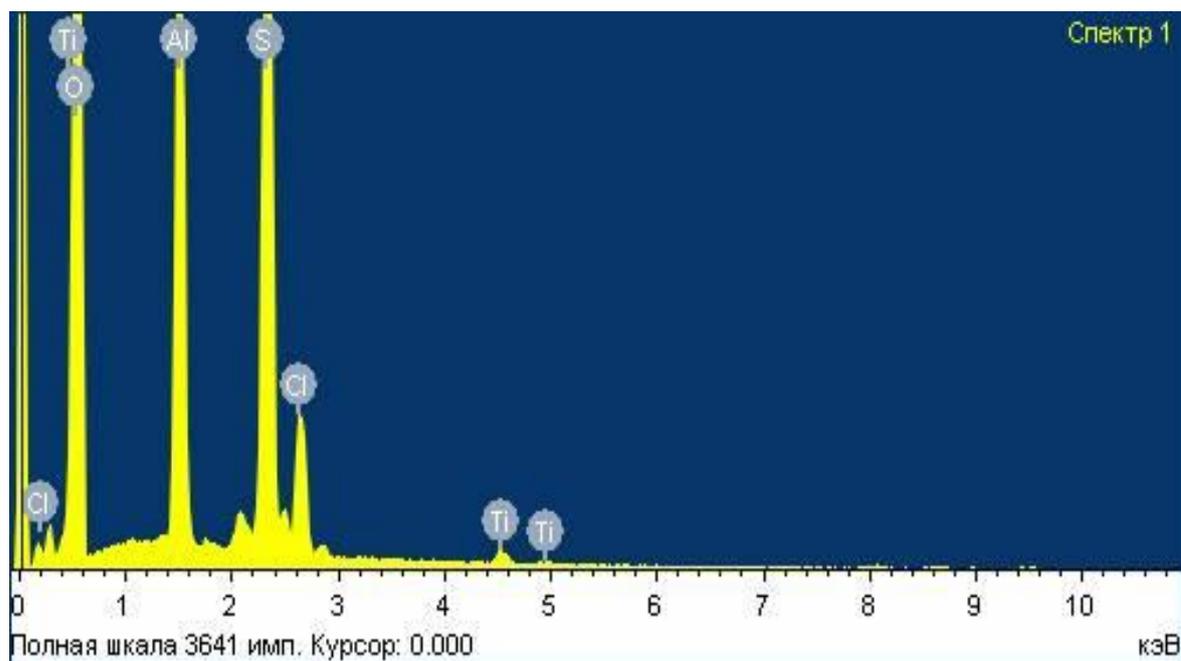


Рисунок 14 – Рентгенофлуоресцентный спектр коагулянта КК-45

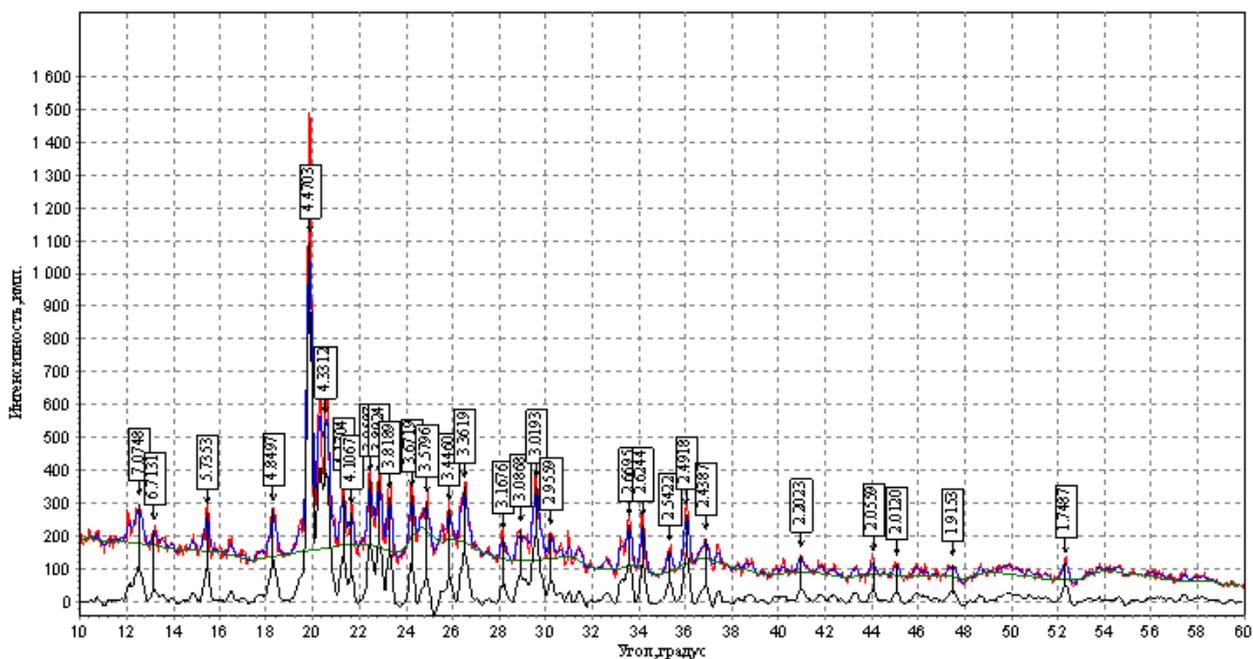


Рисунок 15 – Рентгенограмма коагулянта КК–45

Анализ состава КК–45 показал (рисунки 14, 15), что основным компонентом модифицированного коагулянта является сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (16-17) \text{H}_2\text{O}$), межплоскостное расстояние которого составляет $x=4,51$.

В КК–45 также присутствует TiOSO_4 (в пересчете на TiO_x ($x=1,81$)) и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Однако, в составе полученного коагулянта не определяются фазы соединений алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, что может быть связано с высокой температурой реакции в начале процесса ($\sim 100^\circ\text{C}$) и гидролитическим разложением хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Al}(\text{OH})_3$ через промежуточные продукты типа $\text{AlCl}(\text{OH})_n$ [119].

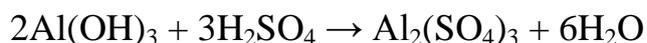
По результатам рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов (рисунки 14, 15) было рассчитано содержание основных фаз в полученном образце комплексного коагулянта (таблица 21).

Таблица 21– Фазовый состав модифицированного коагулянта КК-45

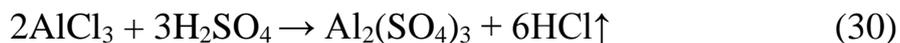
Формула соединения	Массовое содержание, масс. %
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5,20
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	11,70
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	80,53
TiOSO_4	2,57

Результаты анализов синтезируемого образца коагулянта (таблица 21) показали, что основными фазами являются: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, остаточное количество $\text{Al}(\text{OH})_3$ и титанил сульфата (продукт взаимодействия серной кислоты и диоксида титана) [120].

Поскольку процесс модификации ТК проводили, добавляя избыток серной кислоты, основная часть $\text{Al}(\text{OH})_3$ и весь хлорид алюминия, содержащейся в $\text{TK}_{\text{баз}}$, перешли в сульфатную форму (в виде $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) по реакции (4) (стр.13):



Также возможно протекание реакции разрушения хлорида алюминий серной кислотой по реакции:



Для подтверждения данного факта и определения возможности протекания описанных реакций (4 и 30), необходимо рассчитать материальный баланс синтеза КК–45, а также энергию Гиббса [121] реакций (без учета вклада процесса гидратации ионов), протекающих в процессе модификации $\text{TK}_{\text{баз}}$ с образованием сульфата алюминия из гидроксида алюминия или хлорида алюминия по реакциям 4 (стр.13) и 30.

Наглядно синтез КК-45 можно представить следующим образом, если теоретически принять, что весь хлорид алюминия (таблица 21) полностью переходит в сульфатную форму (реакция 30), а оставшееся количество серной кислоты вступает в стехиометрическую реакцию с $\text{Al}(\text{OH})_3$ (реакция 4, стр.13)

при Т:Ж, равным 1:1 со степенью превращения 100 %. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Материальный баланс синтеза КК– 45

Исходные компоненты	Масса компонента, г	Конечные продукты	Выход продукта, г
AlCl ₃	2,81	Al ₂ (SO ₄) ₃	9,60
H ₂ SO ₄	8,27	H ₂ O	22,57
TiO ₂	1,0	TiO ₂	1,0
Al(OH) ₃	4,39	HCl↑	2,33
H ₂ O	20,67	Al(OH) ₃ непрор.	1,64

На основании рассчитанного материального баланса (таблица 22) видно, что в результате разрушения хлорида алюминия в готовом продукте все еще присутствует непрореагировавший гидроксид алюминия, который образуется из-за недостатка серной кислоты. Недостаток серной кислоты обусловлен дополнительным ее расходом в процессе реакции разложения хлорида алюминия.

Расчет энергий Гиббса проводили для стандартных температурных условий (298 К) [114]. Результаты расчетов представлены в таблице 23.

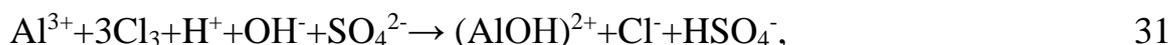
Таблица 23 – Данные термодинамических расчетов

Реакция	Тепловой эффект реакции $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$, кДж/моль	Изменение энтропии реакции $\Delta S^{\circ}_{f, 298}$, кДж/(моль·К)	Энергия Гиббса $\Delta G^{\circ}_{f, 298}$ реакции, кДж/моль
$2AlCl_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$	-2504,2	0,354	-2609,67
$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$	-3013	0,465	-3151,57

На основании данных термодинамических расчетов, представленных в таблице 18, и данных о составе образца КК–45 (таблица 23), установлено, что:

- протекание реакций (4) (стр.13) и (30) наиболее термодинамически вероятны;

- в процессе модификации $TK_{\text{баз}}$ происходит нейтрализация ГА, о чем свидетельствует разница энергий Гиббса между реакцией (4) (-2609,67 кДж/моль) и реакцией (30) (-3151,57 кДж/моль). При этом в системе одновременно присутствуют Cl^- и SO_4^{2-} :



При нахождение в системе одновременно Cl^- и SO_4^{2-} - ионов образование соли алюминия будет происходить с ионами наиболее сильной серной кислотой ($pK_a(HCl) = (-7)$, $pK_a(H_2SO_4)$ составляет $K_{a1} = (-3)$ и $pK_{a2} = 1,9$ [114]) с последующим образованием сульфата алюминия.

Таким образом, подробно изучены условия синтеза, что позволило добиться увеличения выхода конечного продукта в 2 раза, при этом в продукте повышается содержание водорастворимых соединений алюминия и существенно уменьшается содержание соединений титана. Показано, что разработанная технология не требует дорогостоящих процессов сушки и является энергосберегающим техническим решением.

Результаты разработки технологии получения комплексного коагулянта КК-45 рекомендованы к внедрению на производство (Приложения 1, 2) и в соответствии с полученными результатами были разработаны технические условия на реагент (ТУ 20.13.31-003-87707082-2017 и ТУ 2163-001-87707082-2012). К сожалению, в процессе сернокислотной модификации происходит полная потеря активной хлоридной формы алюминия. Процесс сопровождается выделением паров соляной кислоты, что является существенным технологическим недостатком.

На основании полученных результатов установлено, что применение сульфатного метода модификации $\text{TK}_{\text{баз}}$ неэффективно и необходимо исследовать альтернативный метод получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта, в котором будут присутствовать две активные хлоридные и сульфатные формы алюминия.

2.2.4. Получение комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта методом химической дегидратации

Наличия «балласта» в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$ и потери активной хлоридной формы алюминия в коагулянте КК-45 возможно избежать, если в зону реакции вводить дополнительное количество реакционной соляной кислоты. Использование в качестве источника соляной кислоты тетрахлорида титана в данном случае является нецелесообразным ввиду пропорционального увеличения количества нерастворимой фазы соединений титана (гидроксид/оксид). Именно поэтому для решения поставленной задачи, заключающейся в минимизации содержания непрореагировавшего алюминия, был применен комбинированный сульфатно-хлоридный метод синтеза.

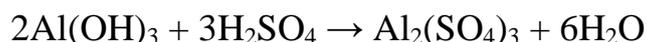
Основополагающая идея синтеза комплексного коагулянта заключается в том, что на первой стадии протекает частичная нейтрализация (до 80% от всего количества) гидроксида алюминия серной кислотой в условиях недостатка воды для образования полного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Вторая часть синтеза включает в себя нейтрализацию оставшегося гидроксида алюминия с использованием водных растворов тетрахлорида титана. При этом после второй стадии синтеза общее содержание влаги в реакционной системе было подобрано таким образом, что формируются полноценные кристаллогидраты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и смесь самопроизвольно затвердевает.

Наглядно процесс синтеза сульфатно-хлоридного коагулянта можно представить в виде блок-схемы (рисунок 16).

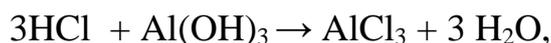


Рисунок 16 – Упрощенная блок-схема процесса получения сульфатно-хлоридного коагулянта

Для синтеза сульфатно-хлоридного коагулянта к суспензии гидроксида алюминия (с минимальным содержанием влаги) добавляли заданное количество серной кислоты (96-98 масс. %) по реакции (4) (стр.13) для получения сульфата алюминия:



Затем, в полученную реакционную смесь при поддержании температуры 97– 100 °С вводят водный раствор TiCl_4 . Образующаяся при этом гидролизная соляная кислота вступает в реакцию с гидроксидом алюминия с образованием хлорида алюминия реакция (29) (стр. 49):



а избыточная влага расходуется на образование $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. При постепенном охлаждении реакционная смесь затвердевает в соответствии с описанным ранее принципом химической дегидратации.

Количество вводимого тетрахлорида титана рассчитывали таким образом, чтобы содержание TiO_2 в составе сухого продукта находилось в диапазоне не более 5 ± 1 масс. %, что соответствует оптимальному содержанию соединений титана в составе коагулянта согласно источникам [101–103]. Эффективность процесса синтеза оценивали по содержанию нерастворимой части в готовых образцах.

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

1. Нейтрализация гидроксида алюминия соляной кислотой, образовавшейся в результате гидролиза TiCl_4 ;
2. Реакция обмена между гидроксидом алюминия и TiCl_4 .

Данное предположение было сформулировано на основании теоретических расчетов и экспериментальных данных по сравнению химической активности водных растворов тетрахлорида титана и соляной кислоты по отношению к чистому гидроксиду алюминия.

Были рассчитаны энергии Гиббса для чистых реакций по обменному и нейтрализационному механизмам. Обменный механизм протекает по реакции:



а нейтрализационный по реакции (29) (стр.49):



Наглядно можно представить синтез комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта следующим образом: если теоретически принять, что на первой стадии протекает частичная нейтрализация (до 80% от всего количества) гидроксида алюминия с серной кислотой в стехиометрическом количестве (реакция 4, стр.13), а на второй стадии остаточное количество гидроксида алюминия вступает в стехиометрическом количестве с TiCl_4 (для примера концентрация TiCl_4 составила 25 масс. %) (реакция 31) при Т:Ж, равным 1:1. Результаты представлены в таблице 24.

Таблица 24– Материальный баланс синтеза КСХК

Исходные компоненты	Масса компонента, г	Конечные продукты	Выход продукта, г
H_2SO_4	15,0	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	17,5
TiCl_4	7,3	H_2O	45,8
$\text{Al}(\text{OH})_3$	10,0	TiO_2	3,0

окончание таблицы 24

H ₂ O	40,3	AlCl ₃	3,4
–	–	HCl	2,8

Из представленных расчетов материального баланса синтеза КСХК (таблица 24) видно, что в готовом продукте содержится 2 активные фазы алюминия – сульфатная и хлоридная. Следовательно, теоретически можно предположить, что данная технология может быть использована для получения комплексного коагулянта, в состав которого будут входить две активные алюминиевые фазы, приводящие к проявлению синергетического эффекта в процессе коагуляционной очистки. Для подтверждения данного предположения необходимо оценить энергии Гиббса протекающих реакций в ходе синтеза КСХК.

Расчет энергий Гиббса (без учета вклада процесса гидратации ионов) проводили для стандартных температурных условий (298 К) [114]. Результаты расчетов представлены в таблице 25.

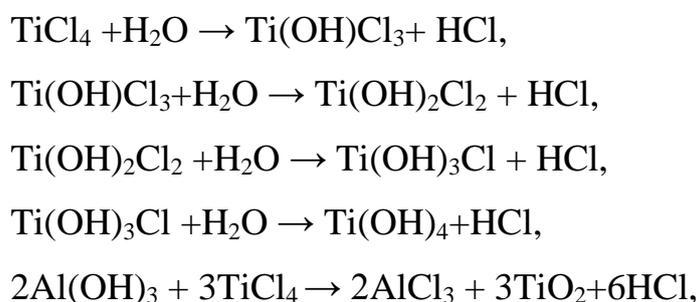
Таблица 25 – Данные термодинамических расчетов

Реакция	Тепловой эффект реакции $\Delta H^{\circ}_{f, 298}$, кДж/моль	Изменение энтропии реакции $\Delta S^{\circ}_{f, 298}$, кДж/(моль·К)	Энергия Гиббса $\Delta G^{\circ}_{f, 298}$ реакции, кДж/моль
$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$	-614,7	0,202	-674,9
$2Al(OH)_3 + 3TiCl_4 \rightarrow 2AlCl_3 + 3TiO_2 + 6HCl$	-167,5	-0,134	-127,5

Данные расчетов энергий Гиббса (таблица 25) показали, что процесс преимущественно должен протекать по реакции обмена (32), при этом смещая равновесие данной реакции в сторону образования продуктов за счет нейтрализации ГА соляной кислотой по реакции (29) (стр. 49).

Таким образом, в ходе нейтрализации ГА растворами TiCl_4 реализуются оба механизма взаимодействия.

С целью подтверждения расчетов были проведены эксперименты (рисунок 17), направленные на исследование и сравнение активностей растворов тетрахлорида титана и соляной кислоты на процесс растворения чистого гидроксида алюминия, который вероятнее всего протекает по варианту нейтрализации через промежуточные продукты неполного гидролиза TiCl_4 с гидролизной соляной кислотой (реакции 24-27 (стр. 45) и реакции обмена (32) [99]):



Образующийся гидроксид титана (метатитановая кислота) в результате гидролиза TiCl_4 со временем дегидратируется по суммарной реакции:

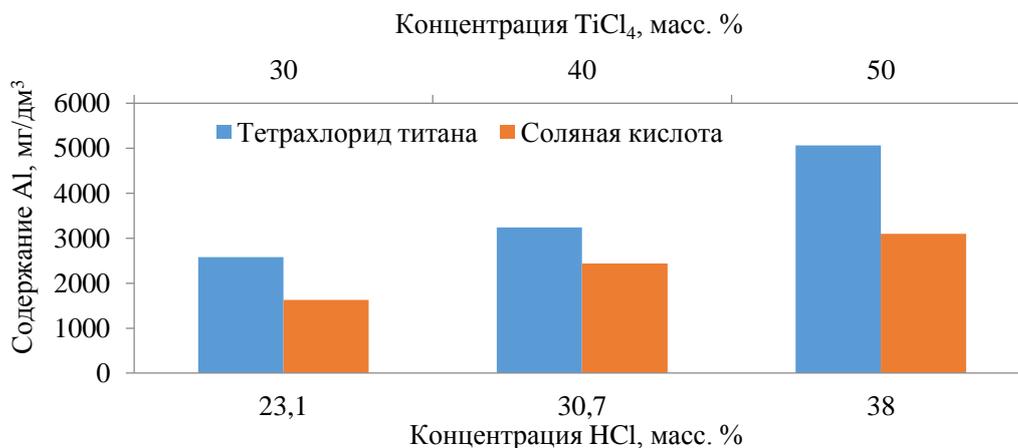
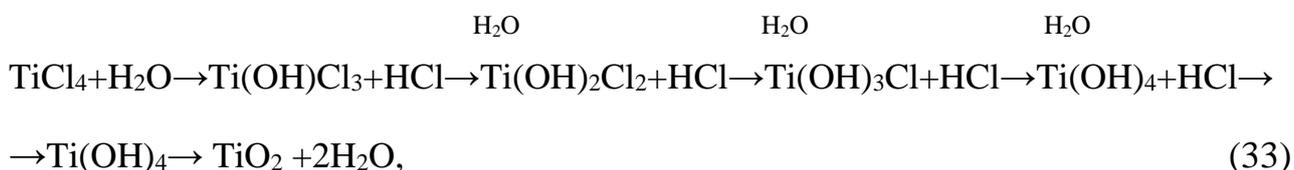


Рисунок 17 – Эффективность растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в зависимости от концентрации нейтрализующего реагента.

Из данных рисунка 17, реакций (24–27) (стр. 45) и реакций (32), (33) видно, что степень растворения гидроксида алюминия в водных растворах тетрахлорида титана примерно в 1,5 – 2,0 раза выше, чем в растворах соляной кислоты эквивалентной концентрации.

Вероятно, подобное явление обусловлено более высокой химической активностью промежуточных продуктов гидролиза тетрахлорида титана [99] по сравнению с активностью чистой соляной кислоты.

Содержание основных соединений в составе сульфатно-хлоридного коагулянта в зависимости от условий синтеза представлен в таблице 26.

Таблица 26 – Состав продуктов синтеза КСХК

	Концентрация раствора TiCl_4 , масс. %			
	10	15	20	25
Соединение	Массовое содержание соединений, %			
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	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
TiO_2	1,99	2,36	2,61	2,82
H_2O	19,83	5,2	1,11	–

Таким образом, показано (таблица 26), что повышение концентрации водного раствора TiCl_4 более 20 масс. % нежелательно, так как в этом случае количество воды для равномерного формирования кристаллогидратов сульфата алюминия будет недостаточным.

В свою очередь снижение концентрации тетрахлорида титана менее 10 масс. % приводит к увеличению влаги в зоне реакции и препятствует процессу самопроизвольной кристаллизации реакционной смеси.

Применение 10%– и 15%–ных растворов TiCl_4 вносит избыточное количество воды в зону синтеза, которого хватает не только для формирования $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, но также может быть достаточно для образования $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

при этом в системе все еще находится избыточная влага (19,83 масс. % и 5,2 масс. % соответственно).

На основании полученных результатов (таблица 26) было сделано заключение, что оптимальная концентрация водного раствора $TiCl_4$ для получения наименее обводненных коагулянтов составляет 20 масс. %, при этом содержание нерастворимой части, представленной в основном соединениями титана (TiO_2) составляет 2,82 масс. %.

В составе свежего твердого продукта также обнаружено 1 – 2 масс. % непрореагировавшего гидроксида алюминия, при этом в процессе хранения (таблица 27) данное количество постоянно уменьшалось (дозревание и завершение реакции нейтрализации через продукты).

Таблица 27– Изменение степени превращения $Al(OH)_3$ в процессе хранения (дозревания)

Время дозревания КСХК, час	Содержание непрореагировавшего $Al(OH)_3$ (при использовании 10%-ного раствора $TiCl_4$), масс. %	Содержание непрореагировавшего $Al(OH)_3$ (при использовании 20%-ного раствора $TiCl_4$), масс. %
24	1,15	1,41
48	1,03	1,29
72	0,95	1,15
96	0,81	0,89

На основании полученных результатов (таблица 27) установлено, что процесс химической дегидратации позволяет получать твердые продукты при использовании в качестве источника кристаллизационной влаги водных растворов тетрахлорида титана. При этом содержание непрореагировавшего гидроксида алюминия находилась в диапазоне от 0,81 до 0,89 масс. % в результате использования 10 %- и 20%-ных растворов $TiCl_4$ соответственно.

Получаемый образец комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта при использовании 20%-ного раствора $TiCl_4$ легко измельчается, запах соляной кислоты отсутствует, что свидетельствует о более полном протекании процесса. Фазовый состав полученного образца представлен на рентгенограмме (рисунок 18).

Из данных, представленных на рентгенограмме (рисунок 18) и таблицы (27) видно, что полученный продукт полностью соответствует заявленным характеристикам и представляет из себя смесь сульфатных и хлоридных форм алюминия с добавкой титанил сульфата.

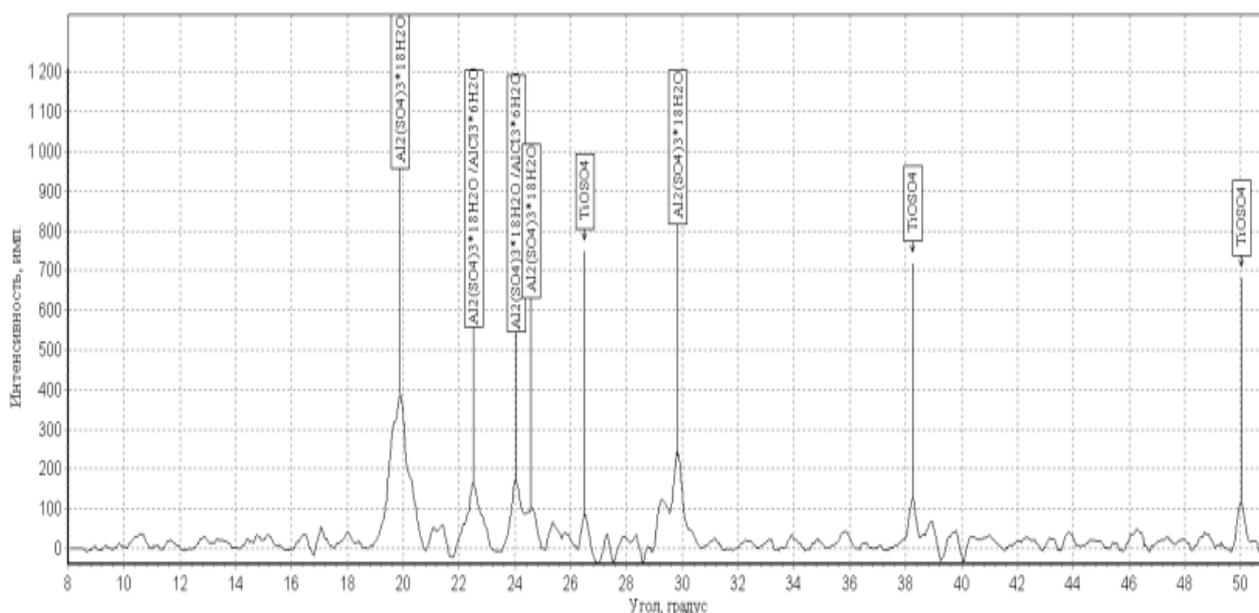


Рисунок 18 – Рентгенограмма комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта

Таким образом, сульфатно-хлоридная технология получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта модифицированного соединениями титана подтвердила свою эффективность и является энергосберегающей и совершенной технологией, не требующей доработки по сравнению с технологиями получения ТК_{баз} и «КК-45».

2.2.5. Получение комплексных титансодержащих реагентов с использованием нефелинового концентрата

Процесс получения комплексного реагента из гидроксида алюминия весьма эффективен, однако, для дополнительного снижения стоимости реагента была рассмотрена возможность использования в качестве алюминийсодержащего сырья отходов различных отраслей промышленности.

Подобное решение позволит одновременно снизить негативное воздействие на окружающую среду за счет разработки технологии утилизации крупнотоннажных минеральных отходов производств, а также уменьшить стоимость производства комплексного реагента для очистки воды.

В качестве альтернативного источника соединений алюминия был выбран отход флотационного обогащения апатит-нефелиновой руды – нефелиновый концентрат (далее НК). Выбор в качестве сырья НК можно объяснить тем, что он содержит в своем составе до 30 масс. % по Al_2O_3 (таблица 8), имеет низкую стоимость и высокую реакционную способность [81, 82, 90, 91].

В основе процесса синтеза комплексного реагента на базе нефелинового концентрата лежит реакция кислотного вскрытия нефелина различными кислотами.

В работах [81, 82, 84, 90, 91] определено, что рекомендуемой концентрацией серной кислоты для вскрытия НК является диапазон от 7 до 12 масс. % и от 5 до 7 масс. % для соляной кислоты.

В данном случае, вместо соляной кислоты в качестве выщелачивающего реагента предлагается использовать водные растворы тетрахлорида титана. С учетом наличия в составе НК легкооскисляемых силикатов, процесс кислотной обработки приводит к образованию активной кремниевой кислоты, склонной к процессам поликонденсации, при условии содержания Si в системе более 1-2 масс. % [81, 82, 90, 91], а значит данный фактор тоже необходимо учесть в процессе получения и дальнейшего хранения растворов.

По аналогии с п. 2.2.3 и п.2.2.4 с целью подтверждения данного факта и определения возможности протекания реакций в процессе синтеза титан-нефелинового коагулянта (далее ТНК) (реакции 34-39), необходимо оценить энергию Гиббса [114] данных реакций при условии взаимодействия индивидуальных оксидов (форма соединений алюминия и других элементов, характеризующих состав НК) и гидролизной соляной кислоты по реакциям :



Расчет проводили как в стандартных температурных условиях при 298К (без учета вклада процесса гидратации ионов). Расчетные значения энергии Гиббса представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Рассчитанные термодинамические данные для синтеза ТНК при использовании соляной кислоты

Реакция	Тепловой эффект реакции ΔH_{298}° , кДж/моль	Изменение энтропии реакции ΔS_{298}° , кДж/(моль·К)	Энергия Гиббса ΔG_{298}° реакции, кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 240,2	- 0,37	- 129,0
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	- 358,9	0,026	- 366,8
$\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	428,3	0,17	- 480,4
$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	28,61	-	-
$\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 181,8	- 0,20	- 121,0
$\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 193,4	0,088	- 219,7

На основании данных термодинамических расчетов, представленных в таблице 28, сформулировано предположение, что возможно самопроизвольное

протеканий реакций (34–39) при нормальных условиях, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергий Гиббса.

Аналогичным образом был произведен расчет энергий Гиббса процесса с применением в качестве кислотного реагента водных растворов тетрахлорида титана (таблица 29) по реакциям:



Таблица 29 – Рассчитанные термодинамические данные для синтеза коагулянта при взаимодействии по механизму обмена при температуре 298К

Реакция	Тепловой эффект реакции $\Delta H^\circ_{f, 298}$, кДж/моль	Изменение энтропии реакции $\Delta S^\circ_{f, 298}$, кДж/(моль·К)	Энергия Гиббса $\Delta G^\circ_{f, 298}$ реакции, кДж/моль
$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 3\text{TiO}_2$	-1159,00	-1,24	-790,37
$2\text{Na}_2\text{O} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{NaCl} + \text{TiO}_2$	-899,12	-0,07	-879,75
$2\text{K}_2\text{O} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 4\text{KCl} + \text{TiO}_2$	-1082,23	0,23	-1152,14
$2\text{MgO} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{TiO}_2$	-214,83	-0,08	-191,88
$2\text{CaO} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2\text{CaCl}_2 + \text{TiO}_2$	-612,43	0,06	-630,13

Как можно заметить из данных, представленных в таблице 29, значения энергий Гиббса отрицательны для всех реакций, что подтверждает возможность обменного механизма взаимодействия исходных компонентов синтеза ТНК. Также сделано предположение (таблицы 28, 29), что в процессе синтеза ТНК возможно параллельное протекание реакций – как по нейтрализационному так и по обменному механизмам.

Ввиду того, что уже известно о более высокой химической активности водного раствора тетрахлорида титана по сравнению с чистой соляной кислотой в реакциях с гидроксидом алюминия, целесообразно проведение аналогичного исследования в отношении оксида алюминия.

Сравнение химической активности водных растворов тетрахлорида титана и соляной кислоты по отношению к оксиду алюминия проводили аналогично п. 2.3.4. Полученные результаты представлены на рисунке 19.

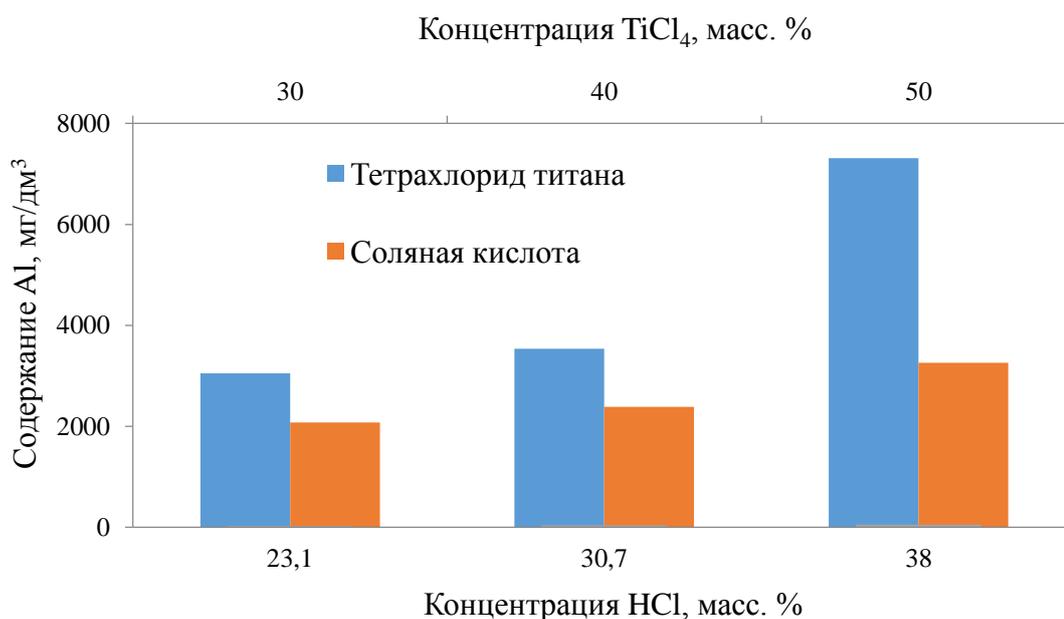


Рисунок 19 – Эффективность растворения Al₂O₃ в зависимости от концентрации выщелачивающего реагента

Из данных рисунка 19 видно, что по аналогии с гидроксидом алюминия водный раствор тетрахлорида титана активнее растворяет оксид алюминия, чем водные растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации.

Учитывая описанные выше факты, логично предположить, что процесс синтеза ТНК будет протекать даже при отсутствии дополнительного нагрева реакционной смеси (не учитывая экзотермические эффекты реакций).

Следующим этапом работы стали исследования по обработке нефелинового концентрата водными растворами тетрахлорида титана.

Концентрацию растворов тетраоксида титана в эксперименте варьировали от 2,5 масс. % до 10,0 масс. %, что соответствует содержанию в них HCl от 3,65 масс. % до 7,7 масс. % соответственно (таблица 10). Время реакции составляло от 2 до 25 минут при соотношении Т:Ж, равным 1:100.

Эффективность синтеза комплексного титан-нефелинового коагулянта оценивали по степени выщелачивания Al из сырья, а также по содержанию нерастворимой части.

В процесс взаимодействия НК с соляной кислотой, помимо оксида алюминия будут извлекаться соединения железа, магния и кальция, образуя незначительные количества активных хлоридных форм в составе титан-нефелинового коагулянта. Наличие в составе раствора водорастворимых хлоридов железа может привести к синергетическому эффекту [12-15] и повышению эффективности очистки.

Примесные соединения, входящие в состав исходного НК (таблица 8), такие как диоксид титана, оксид фосфора (V), оксид марганца (II), предположительно не будут вступать во взаимодействие с гидролизной соляной кислотой (тетраоксидом титана), ввиду их инертности [119].

Данные по эффективности выщелачивания соединений алюминия из НК водными растворами тетраоксида титана и соляной кислотой аналогичной концентрации представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Эффективность выщелачивания алюминия водными растворами тетраоксида титана и соляной кислотой

Концентрация выщелачивающего реагента, масс. %	Время процесса, мин							
	2	4	6	8	10	15	20	25
Эффективность выщелачивания Al, %								
Выщелачивающий реагент – тетраоксид титана								
1	3,2	5,5	9,3	12,4	14,3	16,2	17,4	17,4
2,5	4,4	15,4	27,1	31,8	35,5	39,8	43,6	43,8

окончание таблицы 30

5	7,1	22,7	32,8	36,4	42,4	55,1	57,9	58,0
7,5	9,1	27,3	39,8	54,1	67,4	77,7	85,2	85,4
10	12,8	38,5	59,6	76,4	82,4	88,2	88,9	89,0
Выщелачивающий реагент – соляная кислота								
0,7	0,7	2,1	5,9	9,4	11,3	14,8	15,6	15,7
1,9	4,1	7,2	11,6	13,5	15,8	19,3	23,2	23,4
3,8	5,2	7,3	13,6	15,8	17,6	24,8	31,3	31,4
5,7	5	13,9	21,3	29,4	35,6	46,6	53,8	54,0
7,6	5,6	11,3	30,8	44,2	51,8	63,1	69,3	69,5

Из данных таблицы 30 можно сделать вывод, что при увеличении времени контакта фаз и концентрации выщелачивающего реагента, эффективность вскрытия алюминия в раствор возрастает.

Установлено (таблица 30), что химическая активность растворов тетрахлорида титана в процессе выщелачивания Al превосходит растворы соляной кислоты при аналогичных концентрациях. Также показано, что увеличение времени контакта до 25 минут незначительно повышает эффективность выщелачивания по сравнению с 20-ю минутами, ввиду чего рекомендуемое время контакта составляет диапазон от 15 до 20 минут.

В полученных растворах анализировали содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе «Спектроскай». Состав жидких растворов ТНК (в пересчете на соответствующие хлориды элементов) в, полученных при использовании растворов $TiCl_4$, представлены в таблице 31.

Таблица 31– Состав жидких образцов ТНК, полученного при использовании различных растворов $TiCl_4$

	Концентрация раствора $TiCl_4$, масс. %					
	2,5	2,8	3,0	4,0	5	7,5
Элемент	Содержание элементов, г/дм ³					
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

Анализируя данные (таблица 31) о составе жидких образцов ТНК, установлено, что с увеличением концентрации раствора $TiCl_4$ значительно возрастает не только содержание активного компонента (АI), но также увеличивается количество кремния (активной кремниевой кислоты (АКК)), что в свою очередь приводит к ускорению процессов поликонденсации (гелирование).

Визуальное наблюдение за полученными растворами ТНК, а также проведенные расчеты подтвердили, что увеличение концентрации $TiCl_4$ более 2,8 масс. % приводит к значительному увеличению АКК в жидком коагулянте и поликонденсации с последующим гелированием системы в течение 5 минут.

Показано, что применение 2,8%-ного раствора $TiCl_4$ в процессе синтеза ТНК позволяет получить жидкий образец коагулянта, стабильный до 30 минут, но содержащий крайне малое количество (менее 0,4 масс. %) активной формы алюминия в виде $AlCl_3$.

Применение растворов тетрахлорида титана с концентрацией, превышающей 7,5 масс. %, нецелесообразно также из-за высокой коррозионной активности кислых растворов $TiCl_4$ и практически мгновенно протекающей реакции поликонденсации активной кремниевой кислоты с затвердеванием реакционной смеси и снижением степени выщелачивания основных компонентов.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что использование НК в качестве сырья для получения комплексного реагента ТНК все еще обладает недостатками – крайне низким содержанием активного компонента, затратами на транспортировку жидкого реагента с высокой коррозионной активностью и ограниченным временем хранения.

Поэтому наиболее целесообразно получение ТНК непосредственно на территории потребителя. Для снижения транспортных затрат данный раствор

может быть отвергнут с использованием распылительной сушки, по аналогии с растворами алюмокремниевого флокулянта коагулянта [39]. На основании разработанной технологии синтеза ТНК был получен патент на производство Al – Ti – нефелинового коагулянта (Пат. 2564672 Рос. Федерация. С.5).

2.2.6. Получение комплексного магний-титансодержащего коагулянта

Согласно многочисленным исследованиям, для очистки щелочных сточных вод (строительная промышленность и др. [95, 115, 111]) могут применяться коагулянты на основе солей магния ($MgSO_4$ или $MgCl_2$).

Однако, несмотря на доказанную возможность применения магнийсодержащих реагентов для очистки щелочных сточных вод, им все же присущ недостаток – низкая сорбционная способность гидроксида магния, образующегося в результате гидролиза $MgSO_4$ или $MgCl_2$ в сравнении с гидроксидом железа или алюминия. Кроме того, образующиеся осадки характеризуются крайне низкой скоростью осаждения, что также технологически неудобно.

Устранение этого недостатка представляется возможным путем модификации соединений $MgSO_4$ или $MgCl_2$ соединениями титана. Соли титана, так как образующийся гидроксид титана нерастворим при высоких значениях pH в отличие от гидроксокомплексов алюминия, не будут давать вторичное загрязнение воды катионами металла [92, 93].

Эксперименты проводили аналогично разделам 2.2.3. – 2.2.6. В качестве магнийсодержащего сырья использовали синтетический брусит (таблица 9). Эффективность процесса растворения технического брусита в растворах $TiCl_4$ оценивали по содержанию магния в жидкой фазе. Время синтеза составляло 20 минут при соотношении Т:Ж, равным 1:100. Результаты синтезов титан-магнийсодержащих реагентов представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Эффективность (%) выщелачивания магния из синтетического брусита

Время, мин.							
Концентрация $TiCl_4$, масс. %	3	6	9	12	15	18	20
Тетрахлорид титана							
1	3,1	7,2	9,5	15,2	18,4	19,6	20,1
2,5	7,4	14,5	19,6	21,8	25,9	26,6	27,1
5	11,6	17,9	22,9	24,8	28,3	29,6	30,2
7,5	12,6	19,3	25,4	29,6	34,8	35,2	35,8
10	14,4	22,5	29,8	33,9	39,8	40,2	40,8
15	18,1	26,3	35,3	41,5	45,8	46,5	47,2
20	27,2	42,5	58,4	69,8	77,4	78,2	79,1
30	36,4	49,8	62,6	72,3	80,3	81,2	81,8
40	41,9	71,6	86,5	95,8	98,8	99,1	99,4
50	48,9	78,9	89,6	98,6	99,2	99,4	99,6
Соляная кислота							
Концентрация HCl , масс. %	3	6	9	12	15	18	20
0,7	1,7	5,4	8,1	13,1	15,8	16,2	16,4
1,9	5,1	11,2	15,4	17,3	22,6	23,1	23,4
3,8	7,9	14,8	18,5	21,3	23,6	25,9	26,2
5,7	9,8	15,4	21,3	24,6	26,9	30,5	31,2
7,6	10,8	18,5	23,4	28,9	34,3	36,5	36,1
11,4	12,5	21,3	30,2	35,8	39,6	40,2	40,4
15,2	23,4	37,8	52,8	63,4	70,1	72,1	72,3
22,8	29,5	40,2	54,5	65,9	74,8	76,5	76,8
30,4	36,4	65,8	76,8	88,6	93,5	94,1	94,3
38	42,1	70,3	79,4	90,2	94,3	95,1	95,4

Результаты, представленные в таблице 32, свидетельствуют о том, что эффективность вскрытия синтетического брусита водными растворами тетрахлорида титана превышает эффективность вскрытия растворами соляной кислоты и напрямую зависит от концентрации $TiCl_4$.

Нерастворимая часть в процессе получения титан-магнийсодержащего (далее ТМК) реагента включает в себя соединения кремния, алюминия, кальция и железа (таблица 9), находящиеся в малоактивной форме. Наиболее целесообразным является декантация осадка и использование образующегося раствора в качестве коагулянта. Ввиду того, что в процессе синтеза не наблюдали образования белого студенистого осадка мета-титановой кислоты, гидролиз $TiCl_4$ протекает не полностью, а значит соединения титана находятся в водорастворимой форме.

Данные по содержанию хлорида магния в растворах ТМК, полученные при использовании растворов $TiCl_4$, представлены в таблице 33 с учетом того, что взаимодействие брусита и раствора $TiCl_4$ будет протекать через промежуточные оксихлоридные комплексы титана [34, 74].

Таблица 33 – Состав жидких образцов ТМК

Соединение	Концентрация $TiCl_4$, масс. %			
	2,5	5,0	7,5	10,0
	Содержание активных компонентов, г/дм ³			
$MgCl_2$	4,70	5,22	6,21	7,07
$Ti(O)_x(Cl)_y$	20,30	44,7	68,80	92,90

На основании данных таблицы 33 установлено, что в жидком образце ТМК присутствует два активных компонента – хлорид магния и растворенные оксихлориды титана $Ti(O)_x(Cl)_y$ (где $x=0, 1,2$ и т. д., $y=1,2,3$ и т. д.). При этом показано, что с увеличением концентрации тетрахлорида титана от 2,5 до 10,0 масс. % количество растворенных магния и титана повышается до 7,07 и 92,9 г/л соответственно.

Процесс синтеза ТМК не позволяет получать продукт с меньшим содержанием титана, а значит получаемый реагент будет иметь высокую стоимость. Применение подобного коагулянта наиболее целесообразно только

для отдельных стоков, например, для очистки сточных вод строительной промышленности, образующихся на бетонно-смесительном узле и характеризующиеся повышенным значением pH.

Таким образом, подводя промежуточные итоги по использованию водных растворов тетрахлорида титана для получения различных комплексных коагулянтов установлено:

1. Синтез комплексных алюминий-титансодержащих коагулянтов возможен в результате применения растворов $TiCl_4$ с концентрацией от 10 до 30 масс. % с последующим получением реагентов:

– КК– 45 (таблица 18);

– Комплексный хлоридно–сульфатный коагулянт (далее КСХК) (таблица 21);

– Комплексный титан-нефелиновый коагулянт (ТНК) (таблица 25).

2. Синтез комплексных магний-титансодержащих коагулянтов реализуется при использовании более разбавленных растворов $TiCl_4$ с концентрацией от 2,5 до 10 масс. % с получением комплексного магний-титансодержащего коагулянта (ТМК) (таблица 27).

Для дальнейших исследований эффективности коагуляционной очистки полученных коагулянтов были выбраны следующие образцы, состав которых представлен в таблице 34.

Таблица 34 – Сводный состав коагулянтов по основным активным компонентам

Соединение	Коагулянт				
	ТК _{баз}	КК–45	КСХК	ТНК	ТМК
Массовое содержание основных активных фаз, масс. %					
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	51,0	–	7,13	–	–
$AlCl_3$	–	–	–	0,64	–
$Ti(O)_x(Cl)_y$	–	–	–	6,65	9,29
$Al_2(SO_4)_3$	–	11,7	–	–	–

окончание таблицы 34

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	–	70,53	87,45	–	–
TiOSO_4	–	2,57	–	–	–
TiO_2	11	–	2,61	–	–
MgCl_2	–	–	–	–	0,7
H_2SiO_3	–	–	–	5,92	–
Нерастворимая часть	–	11,32	3,0	–	–

2.2.7. Исследование устойчивости водных растворов тетрахлорида титана

Известно [12-21, 34, 74, 94], что чистый тетрахлорид титана, а также продукты его частичного гидролиза также могут быть использованы в качестве коагулянтов. С учетом особенностей сырья (кварц-лейкоксен) и технологии производства TiCl_4 , содержание кремниевой кислоты в продукте будет зависеть от количества ступеней ректификационного разделения TiCl_4 , SiCl_4 .

С учетом необходимости снижения капитальных и энергозатрат целесообразным является определение минимального количества остаточного количества тетрахлорида кремния, которое не приводит к образованию геля в водных растворах тетрахлорида титана, что позволит транспортировать и использовать растворы тетрахлорида титана в качестве коагулянта/прекурсора для дальнейшего синтеза сульфатно-хлоридных коагулянтов.

В условиях применения TiCl_4 в процессах водоочистки, а также для предотвращения коррозионного воздействия на эксплуатируемое водоочистное оборудование, наиболее целесообразно использовать слабо концентрированные растворы (не более 10 – 30 масс. %) TiCl_4 , при этом ключевым фактором является их стабильность в процессе хранения/применения.

Растворы с различной концентрацией TiCl_4 и SiCl_4 готовили растворением чистых тетрахлоридов титана и кремния в заданном соотношении

в герметичном реакторе, снабженном охлаждающей рубашкой, поскольку процесс растворения сопровождался активным тепловыделением.

Многими исследователями доказано [81–83], что при содержании в исходном тетрахлориде титана $\text{SiCl}_4 > 1\text{--}2$ масс. %, в процессе разбавления начинается реакция поликонденсации кремниевой кислоты и образуется гель-система, что в последствии оказывает негативное влияние на синтез коагулянтов.

В процессе приготовления растворов TiCl_4 с определенными добавками SiCl_4 для замедления реакции гидролиза воду в реакторе предварительно подкисляли концентрированной соляной кислотой до $\text{pH}=1,5\text{--}2,5$.

Использование не подкисленной воды в процессе растворения исходного 100%-ного раствора TiCl_4 приводило к трудноуправляемой реакции гидролиза с бурным выделением газообразного хлористого водорода.

Полученные растворы были размещены на хранение в герметичной пластиковой посуде (во избежание осаждения оксида кремния на внутренней поверхности стеклянной посуды) при температуре 25°C . С периодичностью раз в 14 суток проводилось измерение оптических плотностей растворов на лабораторном фотоколориметре КФК–3 при длине волны $\lambda = 490$ нм. Суммарное время эксперимента составило 92 дня.

Значительное увеличение оптической плотности в исследуемых образцах свидетельствует о начале процессов гидролиза TiCl_4 и SiCl_4 с образованием соответствующих гидроксидов/оксидов.

В процессе наблюдения за образцами размещенными на хранение, было отмечено, что образцы с концентрацией TiCl_4 равной 30 масс. % и содержанием кремния до 1 масс. % находились в виде растворов в течение всего периода эксперимента (92 суток), а при содержании кремния свыше 1 масс. % в системе образуется гель. Ввиду этого для дальнейших экспериментов были выбраны

образцы с меньшей концентрацией TiCl_4 – 10 и 20 масс. % и SiCl_4 до 0,4 масс. %. Полученные результаты представлены на рисунках 20, 21.

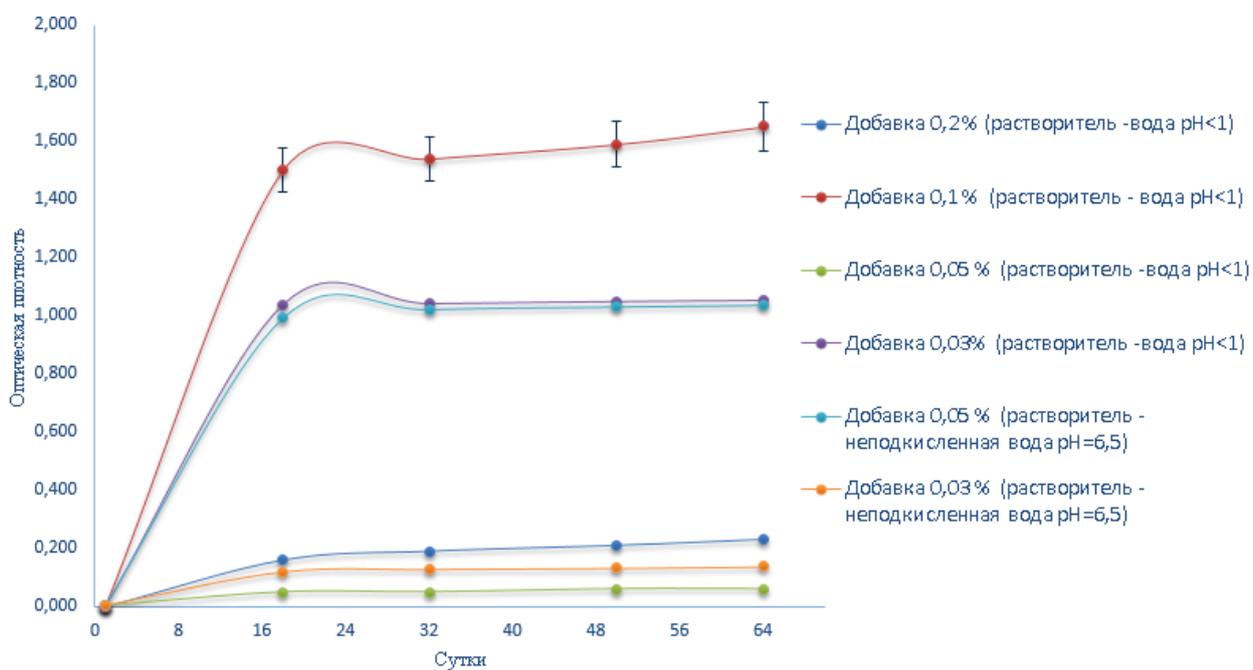


Рисунок 20 – Влияние содержания SiCl_4 на оптическую плотность 10%-ного раствора TiCl_4 во времени.

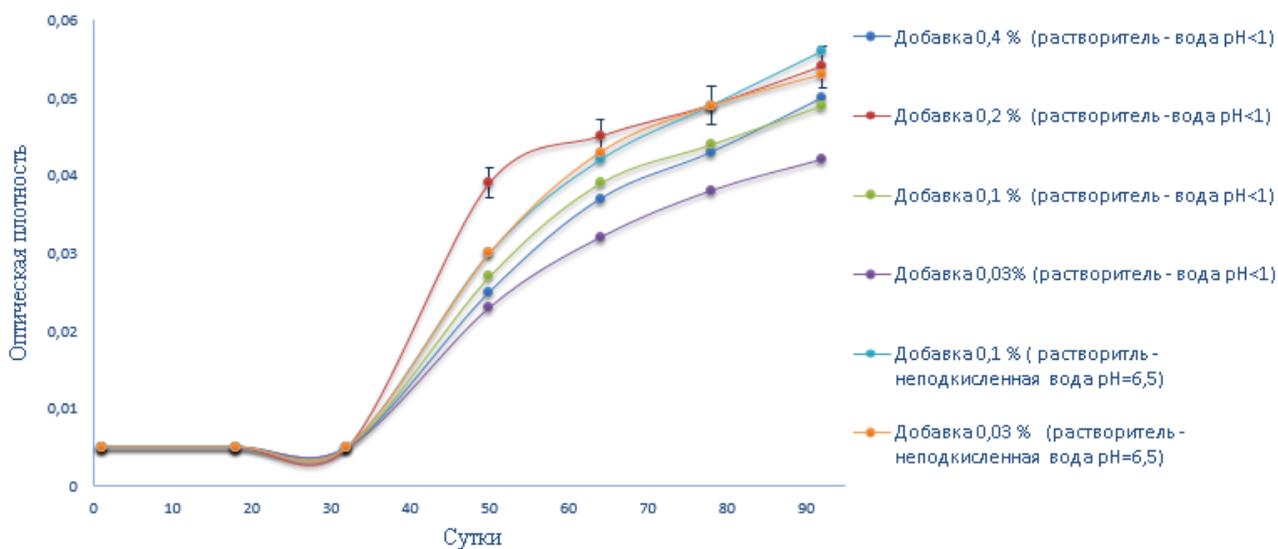


Рисунок 21– Влияние содержания SiCl_4 на оптическую плотность 20%-ного раствора TiCl_4 во времени.

Анализируя данные рисунков 20, 21 можно сделать вывод, что изменение оптической плотности, свидетельствующее об образовании светорассеивающих коллоидных частиц, напрямую связано с началом протекания реакций гидролиза и поликонденсации соединений кремния.

Повышение оптической плотности растворов с концентрацией TiCl_4 10 масс. % и SiCl_4 0,3 масс. % начинается уже в первые сутки, а осадок образуется на 65 сутки (рисунки 20, 21) наблюдений, в то время как 20%-ные растворы начинают изменять свою оптическую плотность только через 30 дней, при этом следов образования осадка не обнаружено. Отмечено, что увеличение концентрации SiCl_4 (от 0,05 до 0,4 масс. %) приводит к заметному уменьшению стабильности водных растворов, о чем свидетельствует рост оптической плотности

Таким образом, стабильность растворов TiCl_4 определяется в первую очередь концентрацией SiCl_4 в системе и связанной с ней интенсивностью поликонденсации кремниевой кислоты.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что помимо времени хранения, на стабильность растворов также влияет рН, что полностью согласуется с данными [81–83].

В процессе визуального контроля было установлено, что через 21 день хранения 10 %-ные растворы TiCl_4 с содержанием SiCl_4 от (0,025 до 0,2 масс. %) помутнели с последующим образованием осадка (предположительно смеси диоксидов титана и кремния).

Установлено, что увеличение минерализации воды (например, использование водопроводной воды), приводит к снижению стабильности 10%-ных растворов TiCl_4 почти в 2 раза (увеличение оптической плотности на 50–е и 92–е сутки соответственно). Снижение стабильности, вероятно, связано с достижением изоэлектрического состояния системы при рН близких к 1,80–2,0 для $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и (рН=2,3) для $\text{Si}(\text{OH})_4$. Отсутствие этого явления в более

концентрированных растворах объясняется сильно кислой реакцией среды (рН менее 1,5). Также для сильно разбавленных растворов становится значительным влияние примеси ионов металлов в воде (кальций, железо и пр.).

Таким образом выявлено, что растворы тетрахлорида титана с концентрацией 20– и 30 масс. % и содержанием SiCl_4 не более 0,4 масс. %, приготовленные на основе предварительно деионизированной воды, наиболее удобны для использования в качестве кислого реагента в синтезах коагулянтов: КК– 45, ТНК, сульфатно-хлоридного коагулянта, ТМК. Однако необходимо отметить, что данные растворы TiCl_4 также могут быть использованы в качестве самостоятельных коагулянтов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛЕЙ ТИТАНА И КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ

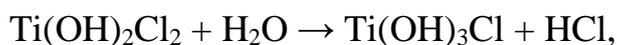
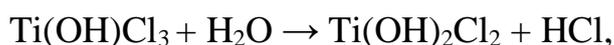
3.1. Исследование влияния индивидуальных соединений титана на процесс коагуляционной очистки

На сегодняшний день большинство источников об эффективности применения коагулянтов, в состав которых входят соединения титана, принадлежат зарубежным авторам [12 – 25, 72, 77, 78, 80], однако механизм влияния соединений титана на эффективность очистки, в частности коагуляцию, все еще требует изучения.

Как уже было сказано в главе 1, на данный момент в РФ существует единственная технология получения комплексного титанового коагулянта и возможным решением является временное применение комплексных реагентов, полученных путем добавления чистых солей титана к сульфату или оксихлориду алюминия, что позволит существенно увеличить эффективность очистки.

В связи с этим, одним из этапов диссертационной работы являлось исследование механизма коагуляционной очистки воды с применением индивидуальных титансодержащих коагулянтов и традиционных алюминийсодержащих реагентов, а также смесевых (комплексных) образцов.

Исследование включает в себя определение поверхностных характеристик: заряд и удельная сорбционная поверхность продуктов гидролиза солей алюминия, а также соединений титана по реакциям (24-27) (стр.45) [34, 72]:





В исследованиях поверхностных зарядов и удельной сорбционной поверхности использовали следующие растворы как традиционных коагулянтов, так и солей титана:

- образцы сравнения – растворы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$;
- раствор TiCl_4 ;
- раствор TiOSO_4 ;
- раствор комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта.

В коагуляционной очистке воды оптимальным диапазоном рН является от 6,5 до 8,5 в зависимости от применяемых коагулянтов (сульфат алюминия, оксихлорид или хлорид алюминия [12–15]).

В качестве базового условия для определения поверхностных характеристик продуктов гидролиза был выбран рН равный $-7,0 \pm 0,1$, что является наиболее «удобным» для большинства алюминийсодержащих коагулянтов [11, 23–26].

Результаты определения поверхностных характеристик, а именно дзета-потенциала на поверхности образующихся частиц в ходе гидролиза, представлены на рисунке 22.

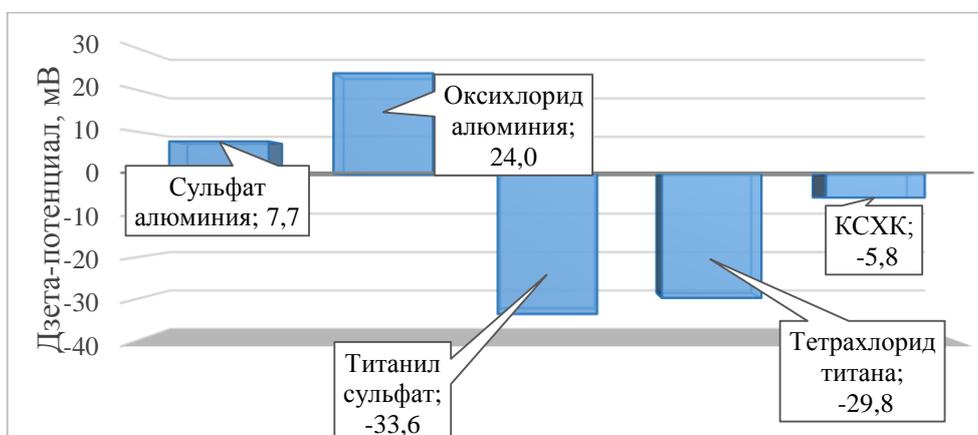


Рисунок 22 – Значения дзета-потенциалов продуктов гидролиза коагулянтов

Значения дзета-потенциалов в условиях гидролиза традиционных коагулянтов и солей титана, представленные на рисунке 22, показывают, что поверхностные заряды алюминийсодержащих коагулянтов и солей титана противоположны друг другу, а значит теория о нейтрализации заряда (зародышеобразование) находит свое подтверждение.

При этом возможно предположить, что для проведения эффективной коагуляционной очистки в качестве основных компонентов комплексных коагулянтов целесообразно применение оксихлорида алюминия и тетрахлорида титана, так как в случае их совместного присутствия суммарное значение дзета-потенциала поверхности частиц будет максимально приближено к нулю ($-5,76$ мВ), что в свою очередь свидетельствует о минимальной агрегативной и седиментационной устойчивости системы [99].

Эффективность применения комплексных титансодержащих реагентов, полученных как в результате смешения растворов традиционного коагулянта и соли титана, так и полученных в процессе синтеза (пункты 2.2.3. – 2.2.7.) будет напрямую зависеть от суммарного поверхностного заряда взвешенных частиц, образующихся в очищаемых водах.

Важной характеристикой любого коагулянта является значение сорбционной поверхности и размера дисперсных частиц продуктов гидролиза, которая помогает понять влияние добавок в составе комплексных коагулянтов и оценить целесообразность получения таких реагентов. Определение удельной поверхности в продуктах гидролиза солей алюминия и титана проводили на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics Instrument Corp., США) методом ВЖН/ВЕТ.

Определение размера дисперсных частиц позволит более точно спроектировать технологическое оборудование для проведения коагуляционной очистки с последующим удалением коагуляционного шлама.

В дистиллированную воду при перемешивании вносили определенную дозу коагулянта ($20 \text{ мг}(\text{Me}_x\text{O}_y)/\text{дм}^3$) с последующей корректировкой pH до значений $7,0 \pm 0,1$ с целью образования хлопьев, их последующим осаждением и отделением (по аналогии с проведением пробной коагуляции).

Образующиеся в процессе гидролиза осадки исследуемых коагулянтов отделяли отстаиванием и фильтрацией.

Перед определением поверхностных характеристик продуктов гидролиза солей алюминия, а также соединений титана в полученных коагуляционных осадках, их промывали и высушивали до постоянной массы при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем анализировали.

В надосадочной жидкости, образующейся после осаждения коагуляционного шлама и содержащей определенное количество дисперсных частиц, дополнительно определяли их размер:

- средний размер агрегатов, образующихся на стадии хлопьеобразования во время медленной коагуляции;
- средний размер дисперсных частиц в надосадочной части после этапа седиментации коагуляционного шлама.

Полученные результаты представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Поверхностные характеристики дисперсных частиц в процессах коагуляции

Коагулянт	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер агрегатов до начала осаждения, мкм	Средний размер дисперсных частиц в надосадочной части, мкм
TiCl_4	137,8	1580,0	0,6
TiOSO_4	201,3	960,0	0,31
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	45,2	486,0	0,8
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	63,6	598,0	1,4
КК-45	77,6	768,0	0,9
КСХК	79,4	801,0	1,0

Из данных таблицы 35 следует, что сорбционная поверхность частиц, образующихся при гидролизе солей титана, значительно больше сорбционной поверхности соединений алюминия (в 1,5–2 раза).

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

Полученные результаты (таблица 35) позволяют предположить, что коллоидные частицы, образующиеся в процессе гидролиза солей титана, обеспечат большую скорость седиментации и фильтрации коагуляционного шлама, по сравнению с солями алюминия.

Полученные данные по размеру образующихся флокулов, а также данные натуральных экспериментов показали возможность интенсификации процессов седиментации и фильтрации коагуляционных шламов [93, 94].

3.2. Исследование процессов коагуляционной очистки воды синтезируемыми образцами титансодержащих коагулянтов

Апробация полученных образцов титансодержащих коагулянтов в процессах очистки природных и модельных сточных вод:

1. Фильтрат полигона ТКО «Тимохово» Московской области: рН 4,50–7,50; химическое потребление кислорода (далее ХПК) – 33000 мгО/дм³; содержание ВВ 23400 мг/дм³, цветность 13000 град;

2. Пластовые воды процесса нефтедобычи Ярегского нефтетитанового месторождения: температура 75°С, общая минерализация 20 г/дм³, рН= 7,6–7,8, содержание ВВ – 54 мг/дм³, содержание НП – 49,75 мг/дм³, цветность 47 град;

3. Сточные воды молокоперерабатывающего завода Московской области: рН – 6,61; ХПК – 1070 мгО/дм³; содержание жиров 17,5 мг/дм³; Al – 0,002 мг/дм³; Fe – 0,19 мг/дм³; содержание ВВ – 176,4 мг/дм³;

4. Сточные воды строительной промышленности Московской области, образующиеся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов: рН = 12,60; содержание ВВ – 5 830 мг/дм³, цветность – 505град;

5. Сточные воды абсорбционной очистки газов машиностроительного предприятия Московской области: рН – 6,4, содержание ВВ – 2 327 мг/дм³.

6. Реальная природная вода поверхностного водозабора Московского Сходненского деривационного канала: рН – 7,4, цветность – 50 град (по Сr–Со шкале), содержание взвешенных веществ (далее ВВ) – 15,3 мг/дм³, перманганатная окисляемость (далее ПО) – 13,9 мгО/дм³.

7. Реальная природная вода поверхностного водозабора Московского Сходненского деривационного канала: рН – 7,5, цветность – 30 град, ВВ – 14,2 мг/дм³, ПО – 11,2 мгО/дм³ ;

С целью подтверждения эффективности применения растворов солей титана, диоксида титана в качестве индивидуальных коагулянтов, а также в качестве модифицирующих добавок в процессах очистки воды, было проведено сравнение их коагуляционной эффективности с эталонными коагулянтами.

В качестве эталонных коагулянтов использовали: сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), хлорид алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксихлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, хлорид железа FeCl_3 , сульфат железа FeSO_4 .

3.2.1. Оценка эффективности применения раствора TiCl_4 в процессе очистки фильтрата полигона ТКО

На сегодняшний день проблема захоронения отходов потребления крайне актуальна и распространенным способом обращения с ними является захоронение на специализированных площадках – полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО).

Ввиду того, что эксплуатация специализированных полигонов ТКО состоит из ряда мероприятий по организации и обустройству котлована для захоронения [122], в том числе организации противofильтрационного барьера и технологии сбора и утилизации фильтрата ТКО, вопрос его очистки остается до сих пор трудоемкой и нерешенной проблемой.

С целью защиты почвенного слоя и грунтовых вод от загрязнения фильтратом полигона ТКО, как одного из вариантов минимизации воздействия на окружающую среду, применяют противofильтрационный барьер – герметичную бетонную линзу. Захороненные отходы, подвергаясь воздействию атмосферных осадков, обуславливают накопление значительного количества фильтрата ТКО. Состав фильтрата, учитывая разнообразие количества и состава отходов, входящих в состав тела полигона, классифицируется как 3 класс опасности, что зачастую превышает токсичность промышленных сточных вод. Фильтрат не может быть направлен на городские очистные сооружения без предварительной очистки. В зависимости от фазы биодеструкции, времени года и интенсивности атмосферных осадков, химический состав фильтрата значительно варьируется.

Среди основных способов очистки фильтрата выделяют: термическое обезвреживание, глубокую биологическую очистку, сорбцию, физико-химическую очистку (частный случай коагуляция – флокуляция), фильтрацию на различных органических и неорганических носителях и мембранные методы [123–125].

Наиболее распространенными способами первичной очистки фильтрата являются коагуляционное осаждение, известкование и флокуляция. Данные методы в зависимости от состава фильтрата могут быть использованы как самостоятельно, так и комплексно. На сегодняшний день эффективность применения традиционных коагулянтов (сульфат алюминия, хлорид железа) не превышает 50 % и сопровождается высокими расходами [11, 23–26].

В качестве объекта исследований выступал фильтрат ТКО полигона «Тимохово» Московской области (рисунок 23), полученный от представителя полигона.



Рисунок 23 – Полигон ТКО «Тимохово» и пруд накопитель фильтрата

Основными параметрами оценки эффективности процесса очистки фильтрата ТКО являются: цветность, содержание взвешенных веществ и ХПК.

В качестве титансодержащих коагулянтов использовали 5%-ный водный раствор $TiCl_4$, КК-45 и КСКХК, а в качестве эталонных коагулянтов выступали водные растворы сульфата алюминия и хлорида железа (III).

Данные зависимости эффективности очистки от дозы внесенного коагулянта приведены в таблице 36 и на рисунке 24.

Таблица 36 – Эффективность (%) снижения ХПК и содержания взвешенных веществ

	ХПК, мгО/дм ³			Взвешенные вещества, мг/дм ³		
	Доза коагулянта по оксиду (Me_xO_y), мг/дм ³					
	375	500	625	375	500	625
Коагулянт	Эффективность очистки, %					
$TiCl_4$	67,1	68,5	76,5	28,2	32,3	36,9
$Al_2(OH)_5Cl$	27,4	34,1	47,5	11,3	13,0	19,0

окончание таблицы 36

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	57,0	58,2	65,0	18,3	21,0	24,0
FeCl_3	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

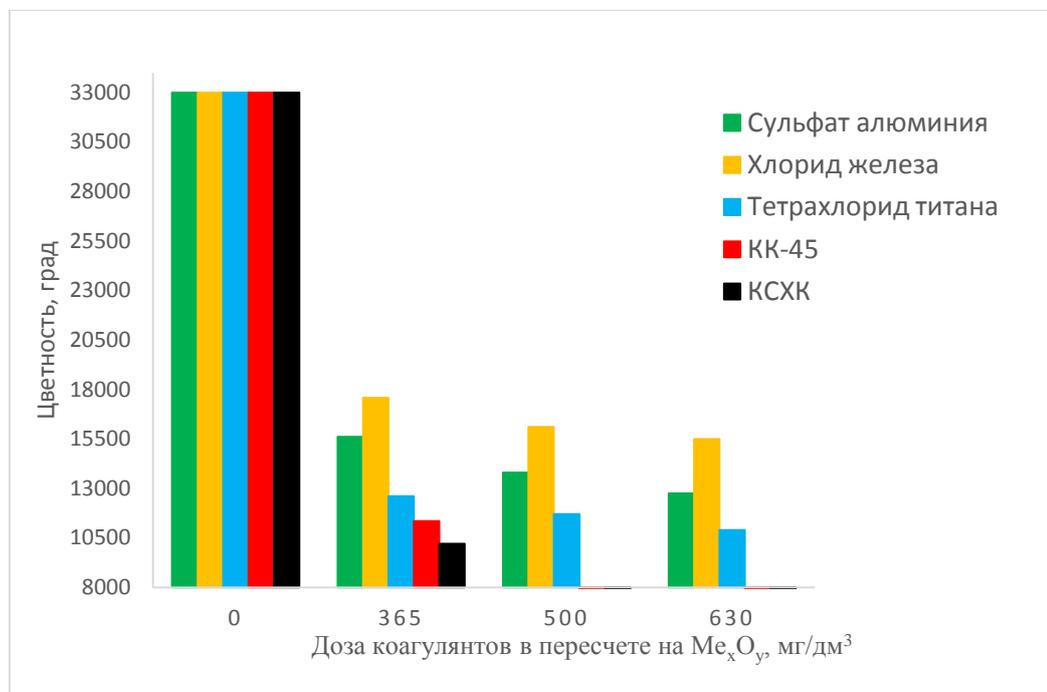


Рисунок 24 – Изменение показателя цветность от дозы вносимого коагулянта

Как видно из данных таблицы 36 и рисунка 24, применение в качестве коагулянта 5 % – ного раствора TiCl_4 , а также комплексных коагулянтов КК– 45 и КСХК позволяет достичь наибольшей эффективности удаления ВВ (до 53%), (ХПК свыше 81%) и цветности (более 98%) по сравнению с традиционными коагулянтами.

Повышенная эффективность очистки как в случае применения TiCl_4 , так и комплексных титансодержащих реагентов объясняется значительно превосходящей поверхностью сорбции гидратированного диоксида титана (более чем в 1,5–2 раза) по сравнению с гидроксидами Al и Fe (таблица 35).

На примере коагуляционной очистки фильтрата полигона ТКО «Тимохово», была проведена оценка реагентных затрат для апробируемых

индивидуальных классических и комплексных коагулянтов (таблица 37) в отношении снижения ХПК. Ориентировочный годовой расход фильтрата ТКО составляет 10080 м³/год.

Таблица 37– Реагентные затраты в процессе очистки фильтрата ТКО «Тимохово»

Реагент	Расход реагента (по товарному продукту, т/год)	Стоимость 1т товарного продукта, руб	Затраты на очистку 1 м ³ сточной воды, руб	Эффективность снижения ХПК, %
Al ₂ (SO ₄) ₃	21,06	16776,65	35,05	65,00
FeCl ₃	12,79	406 250	515,75	9,70
TiCl ₄	14,96	100000	148,43	67,06
КК-45 (Al ₂ (SO ₄) ₃ +TiOSO ₄)	12,64 + 0,378	16776,65; 237480	21,03 + 8,90	68,67
КСХК (Al ₂ (SO ₄) ₃ + TiCl ₄)	12,64 + 0,67	16776,65; 100000	21,03 + 6,67	71,08

На основании рассчитанных реагентных затрат (таблица 37) на очистку 1 м³ фильтрата ТКО «Тимохово» доказано, что применение комплексных коагулянтов способствует не только снижению расхода реагентов при условии сохранения эффективности снижения ХПК, но и позволяет сократить реагентные затраты (в среднем на 15– 20%) по сравнению с индивидуальным применением сульфата алюминия.

3.2.2. Оценка эффективности очистки пластовой воды растворами солей титана и комплексными титансодержащими коагулянтами

В качестве объекта исследования использовали реальные попутные пластовые воды процесса нефтедобычи.

Процесс нефтедобычи сопровождается операциями заводнения нефтеносных пластов и, как следствие, образованием больших объемов пластовой высокоминерализованной воды. При добыче 1 тонны нефти в среднем образуется до 5 тонн загрязненных вод [39, 93, 124].

Пластовая вода имеет сложный химический состав и характеризуется высокой минерализацией (свыше 10 г/дм^3), высокой температурой ($70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$), а также содержит такие компоненты, как:

- нефтепродукты, нефтяные кислоты и их соли;
- конденсационную и остаточную капиллярную (поро-капиллярную) влагу;
- фильтрат бурового раствора;
- различные растворы, применяемые в процессе ремонта, эксплуатации скважин (ингибиторы коррозии, кислоты, реагенты, влияющие на поверхностное натяжение и смачивание, и т.п.);
- растворенные газы: CO_2 , H_2S , CH_4 , H_2 , N_2 и др.

Известно, что содержание нефтепродуктов в пластовых водах может достигать до 500 мг/дм^3 [39, 93, 124].

Нефтепродукты и их производные, попадая в водоем, уже при их концентрации выше 2 мг/дм^3 существенно ухудшают органолептические показатели воды (запах, привкус) и нарушают процессы тепло- и кислородообмена.

Исследования эффективности очистки пластовой воды проводили с использованием следующих реагентов:

- 30%-ный водный раствор TiCl_4 (далее ТХТ) [12–21];
- водный раствор титанил сульфата TiOSO_4 (далее ТС) [14];
- комплексный КК-45 или сульфатно-хлоридный коагулянты (п. 2.2.3 и 2.2.4).

Исходные параметры пластовой воды: температура 75°C, общая минерализация 20 г/дм³, рН= 7,6–7,8, содержание ВВ – 54 мг/дм³, содержание НП– 49,75 мг/дм³, цветность 47 град (по Cr–Со шкале).

Оценку эффективности определяли по содержанию ВВ, цветности (рисунки 25, 26) и НП (рисунок 27).

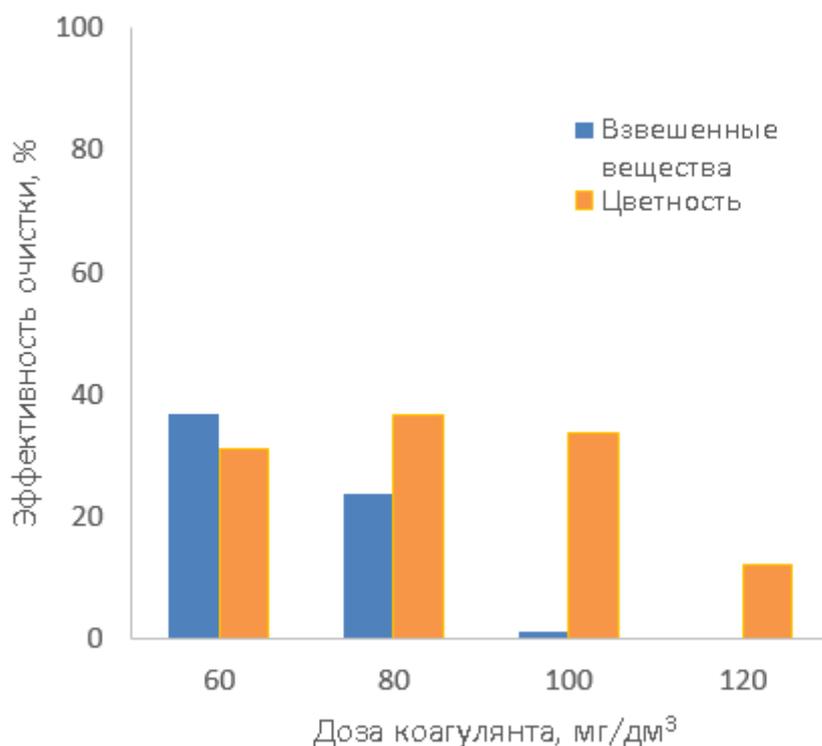


Рисунок 25 – Эффективность очистки пластовой воды при использовании сульфата алюминия.

На основании данных рисунка 25 была определена эффективная доза сульфата алюминия, составившая 70 мг/дм³ (в пересчете на Al₂O₃), при использовании которой эффективность удаления ВВ и снижение показателя цветности находятся в оптимальном пиковом значении (36,7%).

Установлено (рисунок 25), что последующее увеличение дозы сульфата алюминия приводит к дополнительному снижению цветности, но при этом отмечено существенное снижение рН и, как следствие, увеличение расхода реагента и остаточного алюминия в очищенной воде.

По всей вероятности, увеличение содержания взвешенных веществ обусловлено процессами перезарядки алюминиевых комплексов, приводящее к стабилизации коллоидной системы с последующим увеличением сил электростатического отталкивания между заряженными гидроксокомплексами алюминия и взвешенными веществами, несущими на своей поверхности отрицательный заряд [23–26].

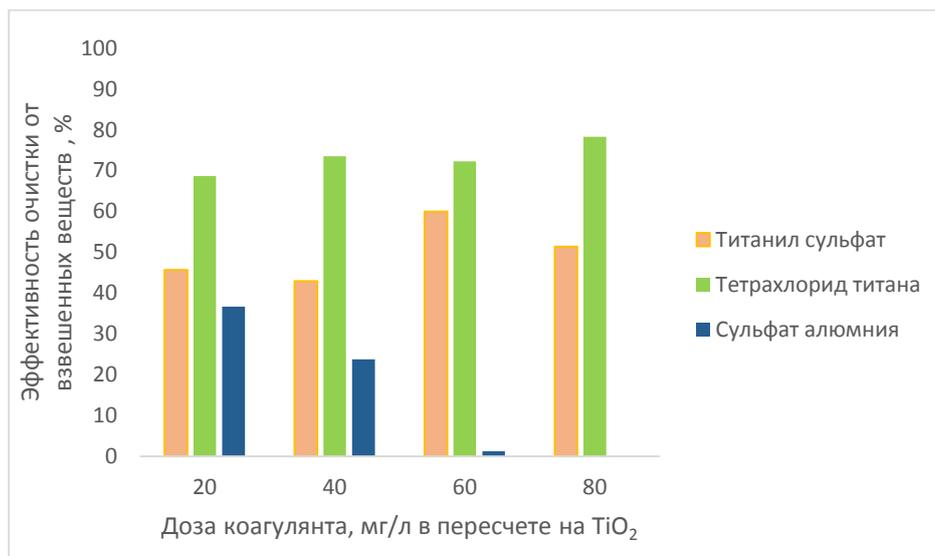


Рисунок 26 – Эффективность очистки пластовой воды от взвешенных веществ

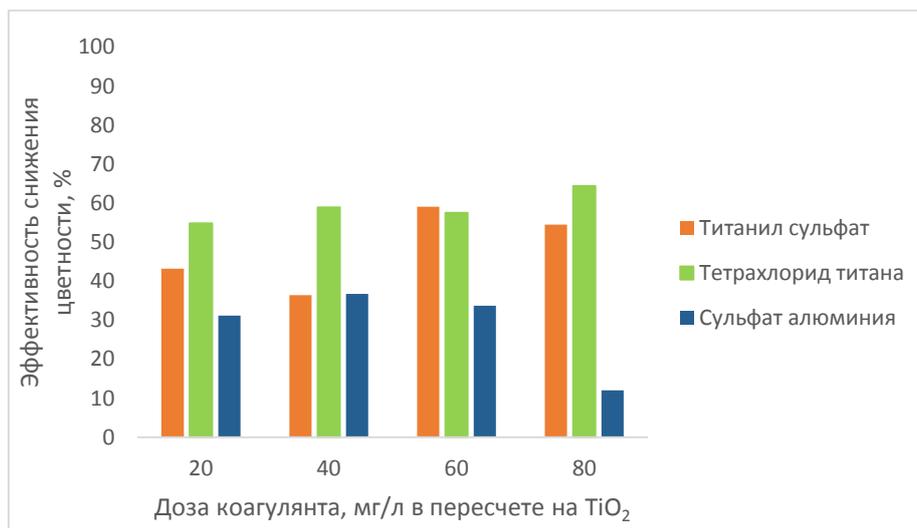


Рисунок 27 – Эффективность снижения цветности пластовой воды

Сравнивая данные рисунков 26, 27 можно отметить, что применение солей титана в качестве коагулянтов более эффективно по сравнению с традиционным сульфатом алюминия. Данный факт соответствует правилу Шульце-Гарди и связан также с протеканием процессов поликонденсации [81–83] соединений титана, приводящих к образованию более развитой сорбционной поверхности (таблица 31) и обладающих большим отрицательным зарядом на поверхности мицелл (рисунок 22).

Из литературных данных известно [11, 23–26], что применение комплексных алюможелезных коагулянтов в ряде случаев позволяет повысить эффективность очистки сточной воды, а также снизить реагентные затраты по сравнению с их индивидуальным использованием.

Принимая во внимание данное обстоятельство, были исследованы комплексные алюмотитановые коагулянты (рисунки 28, 29). В качестве комплексных коагулянтов исследовали образцы КК–45, КСХК с различным содержанием соединений титана, которое варьировалось от 2,5 до 10,0 масс. % по TiO_2 от массы комплексного коагулянта [93,94, 101–103].

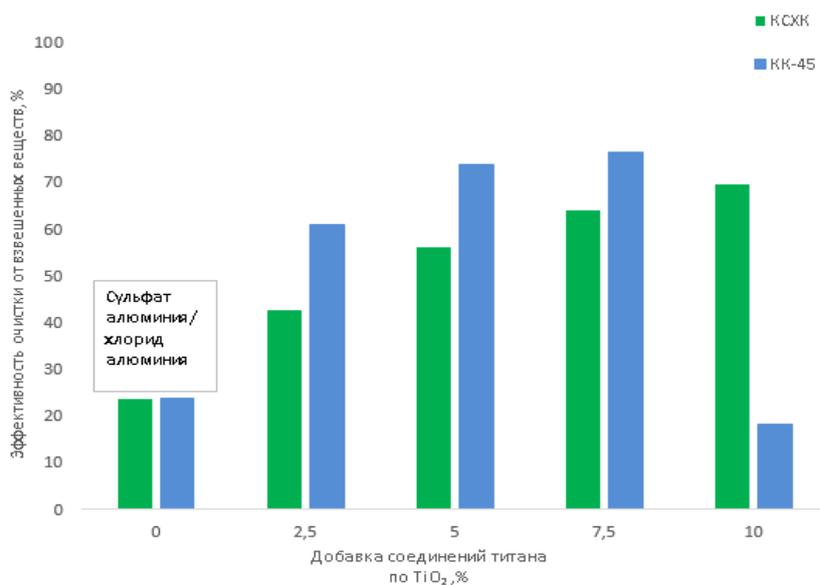


Рисунок 28 – Эффективность очистки пластовой воды от взвешенных веществ при использовании комплексных коагулянтов КК-45 и КСХК

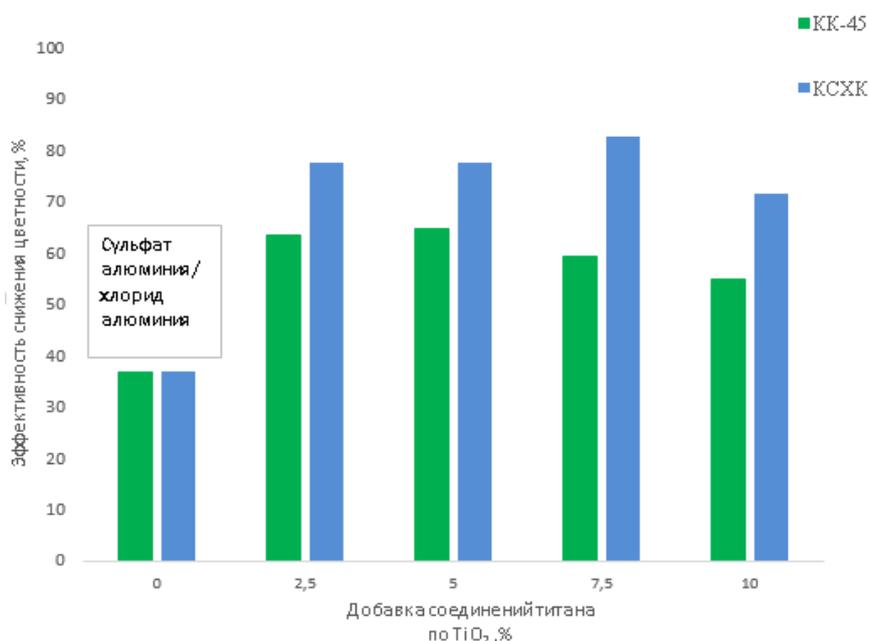


Рисунок 29 – Эффективность очистки пластовой воды при использовании комплексных коагулянтов КК-45 и КСХК

Из данных, представленных на рисунках 28, 29 видно, что введение добавки соединений титана в количестве до 5–7,5 масс. % позволяет дополнительно увеличить эффективность удаления ВВ и цветности до 1,5 раз по сравнению с применением индивидуального $Al_2(SO_4)_3$.

Повышенная эффективность очистки при использовании комплексного коагулянта КК–45 объясняется особенностями его гидролиза и явлениями, протекающими на поверхности образующихся оксихлоридов титана или титанил сульфата [99].

Отмечено, что увеличение массовой доли соединений титана в составе комплексного коагулянта свыше 2,5–5,0 масс. % не увеличивает эффективность очистки при существенном увеличении стоимости реагента за счет дорогостоящей добавки титана.

В процессе дальнейших экспериментов были определены эффективные дозы коагулянтов, обеспечивающие наилучшую очистку от нефтепродуктов.

Результаты экспериментов по очистке пластовой воды представлены в таблице 38.

Таблица 38 – Эффективность очистки пластовой воды от нефтепродуктов

Коагулянт	Доза коагулянта, мг/дм ³ (в пересчете на Me _x O _y)	Остаточное содержание НП, мг/дм ³	Эффективность удаления НП, %	Остаточное содержание Al, мг/дм ³	Остаточное содержание Ti, мг/ дм ³
Al ₂ (SO ₄) ₃	70	5,40	89,2	0,37	ниже предела обнаружения
TiOSO ₄	50	2,90	94,2	0,001	0,081
TiCl ₄	70	5,70	88,6	0,001	0,086
КК-45	52,5	4,70	90,6	0,063	0,080
КСХК	55,0	5,70	88,5	0,048	0,050

Данные, представленные в таблице 38, подтверждают, что не только индивидуальные растворы солей титана обладают высокой коагуляционной эффективностью, но и комплексные титансодержащие коагулянты способствуют увеличению эффективности очистки, в частности, в процессе удаления нефтепродуктов из попутных пластовых вод.

Показано, что добавка соли титана в количестве до 5 масс. % позволяет снизить на 28,5% дозу комплексного коагулянта (относительно дозы сульфата алюминия) без потери эффективности удаления нефтепродуктов.

На примере коагуляционной очистки пластовых вод, образующихся в ходе добычи пластовой нефти на Ярегском нефтетитановом месторождении, была проведена оценка реагентных затрат для апробируемых коагулянтов

(таблица 39) в процессе удаления нефтепродуктов. Ориентировочный годовой расход пластовых вод составляет 15 768 000 м³/год.

Таблица 39 – Реагентные затраты на очистку пластовых вод по НП

Реагент	Расход реагента (по товарному продукту, т/год)	Стоимость 1т товарного продукта, руб	Затраты на очистку 1 м ³ сточной воды, руб	Эффективность удаления НП, %
Al ₂ (SO ₄) ₃	3689,71	16776,65	3,90	89,2
TiCl ₄	2239,05	100000	14,20	94,2
TiOSO ₄	1576,80	237480	23,75	88,6
КК-45 (Al ₂ (SO ₄) ₃ + TiOSO ₄)	2633,25+ 78,84	16776,65; 237480	2,80+1,19	90,6
КСХК (Al ₂ (SO ₄) ₃ + TiCl ₄)	2633,25+ 140,43	16776,65; 100000	2,80+0,89	88,5

На основании рассчитанных реагентных затрат (таблица 39) на очистку 1 м³ пластовой воды установлено, что применение комплексных коагулянтов, в частности, КСХК позволяет не только снизить расход реагента при условии сохранения эффективности удаления НП, но и уменьшить реагентные затраты по сравнению с индивидуальным применением сульфата алюминия.

Важным параметром, характеризующим процесс коагуляционной очистки, является скорость фильтрации образующегося шлама, так как именно от этого параметра зависят габариты и производительность фильтрующего оборудования. В связи с этим был проведен ряд экспериментов, позволяющих оценить влияние комплексных титансодержащих коагулянтов на скорость фильтрации коагуляционного шлама после очистки пластовых вод.

Определение скорости фильтрации вод осуществляли после коагуляционной очистки сразу же после завершения медленной стадии коагуляции, фильтруя суспензию через предварительно подготовленный фильтр «синяя лента» и фиксируя объем фильтрата, образующегося за 1 минуту. Результаты эксперимента приведены на рисунке 30.

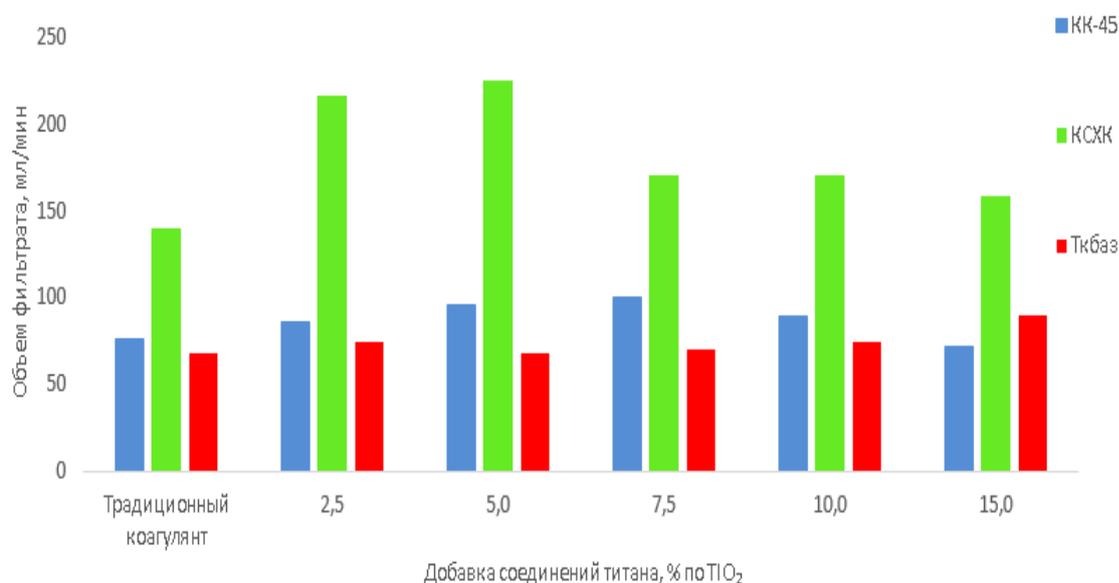


Рисунок 30 – Влияние добавок соединений титана на фильтрацию коагуляционных шламов после очистки пластовой воды

Из результатов (рисунок 30) видно, что скорость фильтрации коагуляционного шлама значительно возрастает при использовании комплексного КК–45 и комплексного сульфатно-хлоридного коагулянтов в условиях, когда добавка соединений титана находится в диапазоне от 2,5 до 5 масс. % (в пересчете на TiO_2) от массы комплексного коагулянта (по Al_2O_3).

Однако, наиболее эффективная добавка соответствует 5 масс. % TiO_2 , при которой достигается максимальная скорость фильтрации (225 мл/мин) для комплексного коагулянта КСХК, превышающая более чем в 2 раза скорость фильтрации по сравнению с комплексным коагулянтом КК– 45 (рисунок 30).

При этом отмечено, что повышение количества добавки соединений титана более 5 масс. % неэффективно, так как в этом случае скорость фильтрации коагуляционного шлама снижается на 25%.

Данное явление можно объяснить процессом перезарядки, протекающим на поверхности мицеллярных частиц гидроксидов металлов.

Так, например, в случае увеличения добавки соединений титана в комплексном реагенте КК–45 или сульфатно-хлоридном до 10 масс. %, вероятнее всего, происходит перезарядка поверхности в область положительного дзета-потенциала (дзета-потенциал индивидуальных соединений сульфата алюминия и титанил сульфата равен (–) 25,92 и (–) 5,76 мВ соответственно). Мицеллярные частицы гидроксидов алюминия и титана, а также положительно заряженные нефтепродукты (от 60 мВ и более [99]) приобретают в этом случае одноименный заряд и силы Вандерваальсового отталкивания увеличиваются, что приводит к снижению эффективности фильтрации коагуляционного шлама.

При дальнейшем увеличении процентного содержания солей титана (до 20 масс. %) в комплексном реагенте, заряд поверхности мицеллярных частиц приобретает положительный знак в результате процесса перезарядки и фильтрации коагуляционного шлама изменяется незначительно ввиду стабилизации ДЭС.

Увеличение скоростей фильтрации осадка после коагуляции пластовых вод при использовании комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта по сравнению с индивидуальным применением $Al_2(SO_4)_3$ или комплексным коагулянтом КК– 45, по-видимому, можно объяснить явлениями специфического гидролиза соединений титана и сложной структурой продуктов совместного гидролиза [34, 72, 99], а также явлениями зародышеобразования на развитой поверхности продуктов гидролиза соединений титана [99].

3.2.3. Оценка эффективности очистки сточных вод молочной промышленности

В качестве объекта исследования использовали реальные сточные воды молокоперерабатывающего завода Московской области.

Сточные воды молочной промышленности представляют собой сложную систему, в которой присутствуют растворенные в воде, а также взвешенные и эмульгированные загрязняющие вещества.

Источниками их формирования могут быть:

- процесс мойки оборудования, технологических трубопроводов, емкостей, полов, панелей производственных помещений и т.д.;
- процесс охлаждения молока и молочных продуктов.

Данный вид стоков после очистки чаще всего направляют на повторное использование, например, в систему оборотного водоснабжения или на повторное использование для первичной мойки оборудования.

Сточные воды молочной промышленности характеризуются неравномерностью их качественного и количественного состава, зависящие от сезонности. Так, обычной практикой очистки подобных стоков является очистка на городских очистных сооружениях, включающие глубокую биологическую очистку. Однако для того, чтобы не нарушить технологическую эффективность существующих городских очистных сооружений, качество сточных вод молочной промышленности необходимо довести до требуемых нормативов для приема на городские очистные сооружения.

Поэтому сточные воды должны проходить стадию предварительной очистки перед сбросом в городской коллектор. Одной из успешно реализуемых в промышленности стадий является коагуляционная очистка совместно с напорной (реагентной) флотацией [23–26].

На практике для интенсификации стадии коагуляционной очистки чаще всего применяют растворы известкового молока, который не только

корректирует рН системы, но также способствует дополнительному связыванию жирных кислот в нерастворимые соединения, а также является «замутнителем» для формирования устойчивых и быстрооседающих хлопьев после введения коагулянта и флокулянта в сточную воду.

В качестве применяемых коагулянтов в процессе очистки стоков молочной промышленности используются соли алюминия и железа. Однако, несмотря на устоявшуюся практику их применения, эффективность очистки при использовании солей алюминия или железа не превышает 40% [23, 24] и при их применении сопровождается рядом отрицательных факторов.

Так, соединения железа приводят к образованию труднофильтруемого коагуляционного шлама, увеличивая нагрузку на фильтрующее оборудование [23–26]. Соединения алюминия (как уже было упомянуто в главе 1) в холодной воде (образуется в процессе охлаждения молочных продуктов и оборудования) малоэффективны и повторно загрязняют воду остаточным алюминием [11, 23–26].

В связи с рядом существенных ограничений применения солей железа или алюминия в процессах очистки сточных вод молочной промышленности было исследовано в качестве индивидуальных коагулянтов, так и в качестве модифицирующих добавок к классическим реагентам – соли титана.

В качестве эталонов сравнения классических коагулянтов были использованы коагулянты: сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, хлорид железа (III).

В качестве индивидуальных коагулянтов и модифицирующих добавок в экспериментах использовали соли титана и комплексные коагулянты:

- 30%-ный водный раствор тетрахлорида титана (далее ТХТ) [12–21];
- водный раствор тиосульфата титана $TiOSO_4$ [14];
- комплексный КК-45 или сульфатно-хлоридный коагулянты (п. 2.2.3 и 2.2.4).

Состав сточных вод молокоперерабатывающего предприятия представлен: рН – 6,50; ХПК – 1100 мгО/дм³; жиры – 17,4 мг/дм³; Al – 0,001 мг/дм³; Fe – 0,176 мг/дм³; Ti – 0,001 мг/дм³; ВВ – 181 мг/дм³.

Эффективность коагуляционной очистки сточных вод оценивали по параметрам: рН, ХПК, содержание ВВ и жиров, остаточные концентрации Al, Fe, Ti. Результаты представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Эффективность очистки сточных вод молочной промышленности

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

Анализируя данные, представленные в таблице 40, установлено, что образцы комплексных коагулянтов превосходят по своей эффективности индивидуальные коагулянты ≈ 10%.

Установлено, что применение комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта, в состав которого входит TiCl₄, более эффективно по сравнению с комплексным коагулянтом КК-45, в состав которого входит титанил сульфат – TiOSO₄, что, вероятно, можно объяснить механизмом процесса гидролиза солей титана, в результате которого образуются частицы с различной активностью и нейтрализующей способностью [99–102].

3.2.4. Оценка эффективности применения комплексных коагулянтов, полученных из отходов производств в процессах очистки сточных вод

Эффективность коагуляционной очистки определяли для образцов, полученных в данной диссертационной работы:

- титан-нефелиновый коагулянт (ТНК) (п. 2.2.5);
- титан-магниевого коагулянт (ТМК) (п.2.2.6).

Апробацию коагуляционной эффективности образцов комплексных коагулянтов проводили на следующих системах:

- сточная вода строительной промышленности Московской области, образующаяся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов;

- сточные воды абсорбционной очистки газов машиностроительного предприятия Московской области.

Сточные воды строительной промышленности Московской области, образующиеся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов характеризуются высоким значением рН, находящимся в диапазоне от 11 и более. Как показывает мировая практика коагуляционной очистки высокощелочных сточных вод [109, 110, 95], в качестве альтернативного классическим коагулянтам применяют растворы солей магния.

В связи с этим в качестве эталонных реагентов сравнения использовали сульфат алюминия, хлорид алюминия и хлорид магния. Исходные показатели сточной воды строительной промышленности, образующиеся на бетонно-смесительном узле после промывок оборудования и бетоно-проводов: рН = 12,60; ВВ – 5 830 мг/дм³, цветность – 505 град. Результаты оценки эффективности снижения взвешенных веществ и цветности сточных вод, образующихся на бетонно-смесительном узле, представлены на рисунках 31, 32.

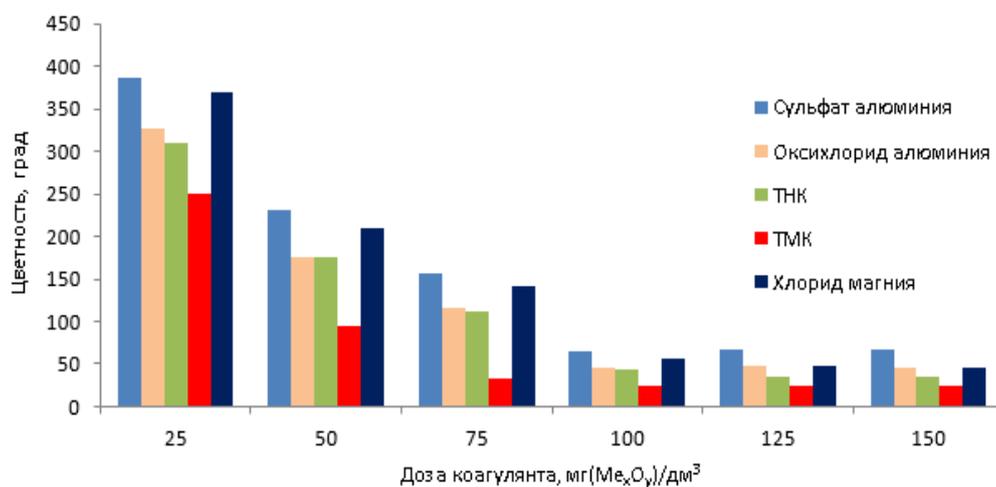


Рисунок 31– Изменение показателя цветности при использовании титан-нефелинового и титан-магниевого коагулянтов.

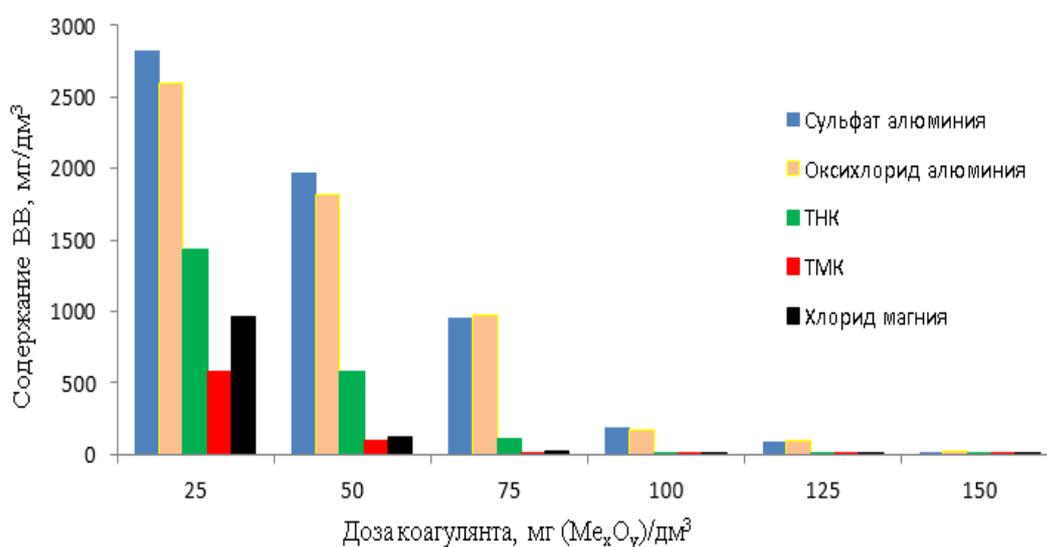


Рисунок 32 – Изменение показателя содержания взвешенных веществ при использовании титан-нефелинового и титан-магниевого коагулянтов.

Данные, представленные на рисунках 31, 32 действительно подтверждают, что магниесодержащие коагулянты при высоких значениях рН эффективнее снижают основные показатели качества сточной воды строительной промышленности (более чем на 15% по сравнению с традиционными коагулянтами на основе Al).

В качестве еще одного контролируемого показателя качества очищенных сточных вод, образующихся на бетонно-смесительном узле в строительной промышленности выступал рН очищенной воды. Установлено, что использование комплексного магнийсодержащего коагулянта рН очищенной воды находился в диапазоне от 10,1 до 10,9, в то время как для ТНК показатель рН находился в пределах от 9 до 9,8. Однако в результате применения традиционных коагулянтов рН очищенной воды несущественно изменялся, оставаясь в пределах от 12,30 до 12,40.

С целью установления возможности применения нефелин- и магнийсодержащих комплексных коагулянтов в процессах коагуляционной очистки природной воды в качестве объекта исследования выступали природные воды московского водозабора Сходненского деривационного канала.

Качество исходной природной воды характеризовалось следующими показателями: цветность –50 град, ВВ–15,3 мг/дм³, рН–7,4, ПО–13,9мгО/ дм³. Эффективность очистки природной воды представлена в таблице 41.

Таблица 41– Эффективность коагуляционной очистки воды московского водозабора Сходненского деривационного канала

Коагулянт	Доза коагулянта по Me_xO_y , мг/дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	Цветность, град	ПО, мгО/дм ³	рН	Остаточное содержание Al, мг/дм ³	Остаточное содержание Ti, мг/ дм ³
Норматив по СанПин 1.2.3685-21		не более 1,5	не более 20	не более 5,0	6,50-8,50	0,5	0,1
Исходная вода		15,3	50	13,9	7,40	0,001	0,001
ТМК	10	2,24	17	12,4	7,12	0,001	0,08
	15	1,37	14	11,1	6,97	0,001	0,083
	20	0,72	13	9,9	6,76	0,002	0,085
MgCl ₂	10	8,13	32	13,4	7,25	0,001	0,001
	15	6,49	29	12,3	7,08	0,001	0,001

окончание таблицы 41

MgCl ₂	20	5,69	25	11,9	6,95	0,001	0,001
ТНК	10	0,15	13	8,2	7,09	0,31	0,084
	15	0,14	6	7,1	6,84	0,33	0,085
	20	0,13	7	4,5	6,61	0,35	0,089
AlCl ₃	10	0,28	15	11,4	7,21	0,31	0,001
	15	0,21	11	10,6	7,01	0,34	0,001
	20	0,19	11	8,5	6,88	0,37	0,001
Al ₂ (SO ₄) ₃	10	0,31	18	10,5	7,11	0,36	0,001
	15	0,25	14	9,1	6,95	0,4	0,001
	20	0,25	13	7,9	6,63	0,46	0,001

Из данных таблицы 41 видно, что в процессе очистки природной воды применение ТНК, в состав которого входит активная алюминиевая составляющая, снижает содержание взвешенных веществ \approx в 2 раза эффективнее в сравнении с Al₂(SO₄)₃ или AlCl₃. Установлено, что применение индивидуального MgCl₂ в процессе очистки природной воды малоэффективно в сравнении с алюминийсодержащими коагулянтами, что в свою очередь согласуется с правилом Шульце-Гарди.

Эффективность коагуляционной способности титан-нефелинового коагулянта подтвердили не только на природной воде, но также и на стоках, образующихся при эксплуатации мокрых циклонов очистки газоздушных выбросов машиностроительного завода. Исходные параметры сточной воды после мокрой очистки: ВВ – 2 327 мг/дм³, рН – 6,4. В качестве эталонных коагулянтов использовали Al₂(SO₄)₃ и AlCl₃. Результаты эффективности очистки и остаточные количества ионов Al и Ti представлены на рисунках 33, 34.

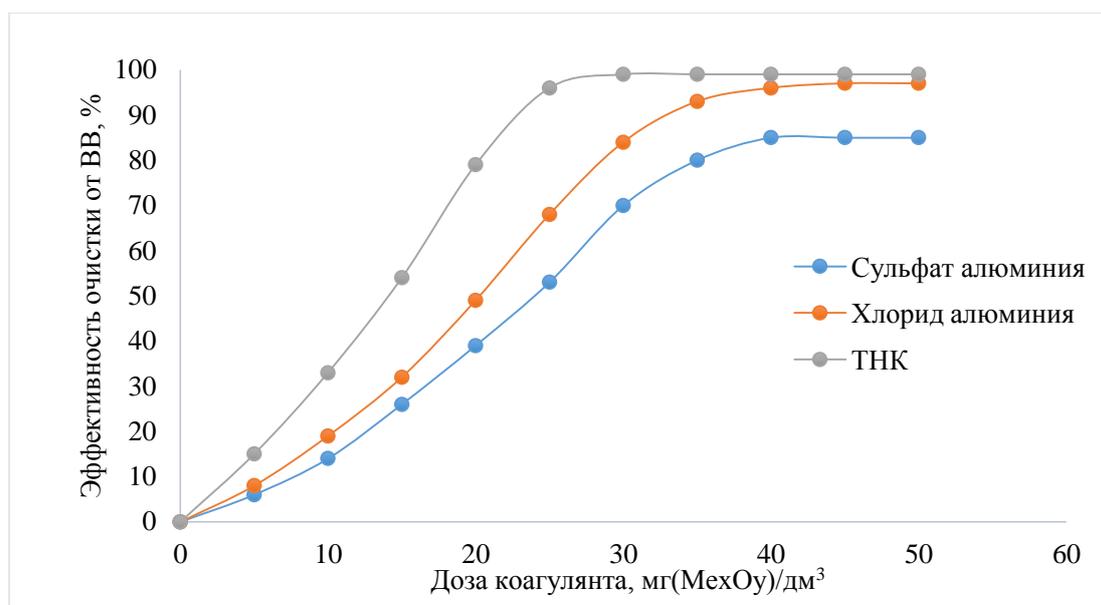


Рисунок 33 – Эффективность очистки сточных вод машиностроительного завода титан-нефелиновым коагулянтом.

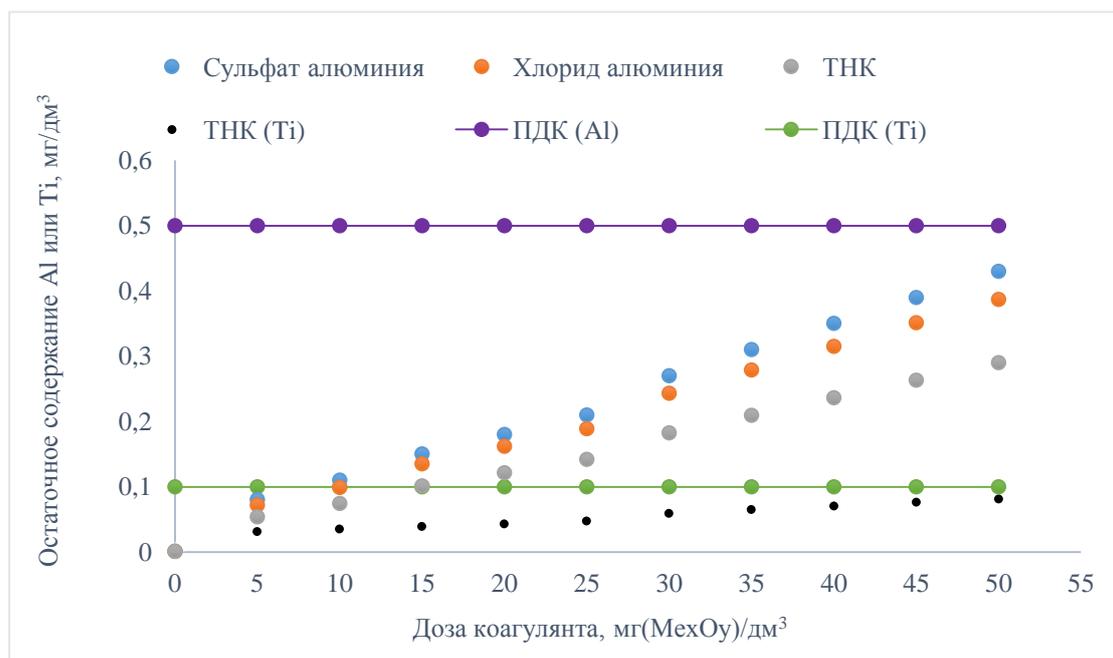


Рисунок 34 – Остаточное содержание ионов Al или Ti после коагуляционной очистки

Результаты, представленные на рисунках 33, 34 доказывают, что наибольшая эффективность очистки машиностроительного стока находится в диапазоне 97–98% в результате применения титан-нефелинового коагулянта при дозе примерно в 1,5 раза ниже в сравнении с хлоридом алюминия. Также

показано, что остаточные количества ионов Al и Ti после очистки не превышает нормативы качества очищенной воды по СанПин.

Эффективность применения сульфата алюминия находится на более низком уровне в сравнении с титан-нефелиновым коагулянтом и хлоридом алюминия, что по всей вероятности объясняется рН сточной воды, находящемся ниже оптимального диапазона для $Al_2(SO_4)_3$.

3.2.5. Оценка эффективности применения комплексных коагулянтов в очистке природных вод

С целью определения эффективности коагуляционной способности полученных образцов комплексных коагулянтов в данном разделе в качестве исследуемых образцов реагентов использовали:

– образец комплексного коагулянта «КК–45 (п.2.2.3).

В качестве сравнения были использованы промышленные коагулянты: сульфат алюминия, оксихлорид алюминия (марка «Аква-Аурат - ТМ30») и ТК_{баз}.

В качестве объекта исследования использовали природную воду Сходненского деривационного канала с добавками фосфат-ионов и раствора гуматов.

Природная вода характеризовалась: рН – 7,1; цветность – 42 град; ВВ – 4,39 мг/дм³; алюминий – 0,02 мг/ дм³; ПО – 15,5 мгО/дм³.

При оценке эффективности очистки к качеству очищенной воды предъявляли требования действующей нормативной документации СанПин 1.2.3685–21. Измерение показателей проводили на отфильтрованной воде с использованием фильтра марки «белая лента». Результаты коагуляционной очистки природной воды представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Эффективность коагуляционной очистки воды московского водозабора Сходненского деривационного канала

Коагулянт	Доза коагулянта по активному компоненту, мг/дм ³	pH	Взвешенные вещества, мг/дм ³	Цветность, град	Перм. Окис. мгО/дм ³	Al, мг/дм ³	Ti, мг/дм ³
СанПин 1.2.3685-21		6-9	≤1,5	≤20	≤5,0	≤0,2	≤0,1
Исходная вода		7,1	4,39	42	15,5	0,02	0,001
Al ₂ (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	-
Al ₂ (OH) ₅ 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
TK _{баз}	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
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

Как видно из данных таблицы 42, исследуемые образцы комплексных коагулянтов показали хорошую эффективность очистки реальной природной воды. При этом были достигнуты требуемые параметры качества очищенной воды по СанПин 1.2.3685–21.

Показано (таблица 42), что наибольшую эффективность коагуляционной очистки по всем исследуемым показателям продемонстрировал комплексный коагулянт КСХК, КК-45 и ТНК при меньшей дозе по сравнению с $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, оксихлоридом и $Tk_{баз}$. Таким образом показано, что комплексные реагенты превосходят по своей эффективности традиционные на 5 – 10 %.

Аналогичные эксперименты были проведены на воде питьевого источника водоснабжения Сходненского деривационного канала с целью определения скорости фильтрации коагуляционного шлама. Полученные результаты представлены на рисунке 35. В экспериментах использовали комплексный коагулянт КК-45, КСХК, а также индивидуальные соли алюминия и титана.

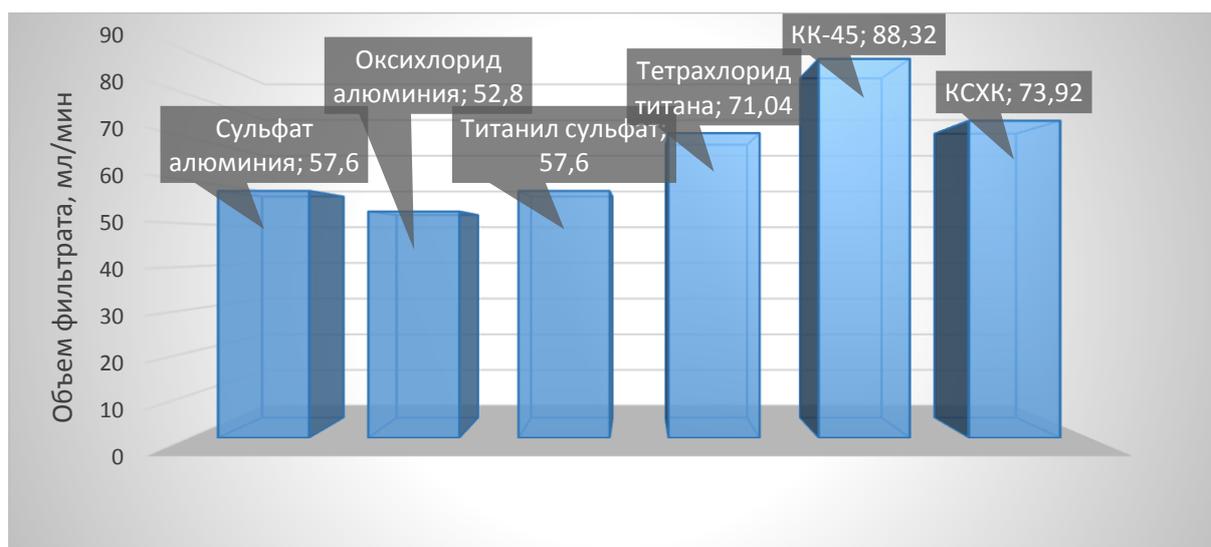


Рисунок 35 – Влияние добавок соединений титана на фильтрацию коагуляционных шламов после очистки воды из Сходненского деривационного канала

Представленные результаты на рисунке 35 доказывают, что применение индивидуальных солей титана и комплексных реагентов позволяет интенсифицировать процессы фильтрации коагуляционного шлама на 10% и более по сравнению с традиционными коагулянтами при очистке природной воды.

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 $TiCl_4$ превосходят растворы соляной кислоты эквивалентной концентрации в среднем в 1,5 – 2,0 раза. Определены поверхностные характеристики в продуктах 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 масс. %-ных (по TiO_2) добавок солей титана ($TiOSO_4$, $TiCl_4$), 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия/ Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
2. Улитин М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: учебное пособие / Улитин М.В. Филиппов Д.В., Лукин М.В. – Иваново: Ивановский государственный технический университет, 2007. – 108 с.
3. Синайский Э.Г. Сепарация многофазных многокомпонентных систем / Синайский Э.Г., Лапига Е.Я., Зайцев Ю.В. – Москва: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 621 с.
4. Гончаренко Е.Е., Бадаев Ф.З., Авсинеева Н.К. Устойчивость и коагуляция лиофобных золь: метод. ук. к вып. лабораторных работ по курсу «Физическая и коллоидная химия» / МГТУ им. Н.Э. Бауман. – Москва, 2011. – 48 с.
5. Островский Г.М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.2. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии, 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: «Химия», 1975. – 512 с.
7. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия. – Москва: Издательство: Высшая школа, 1990. – 487 с.
8. Вихрев В.Ф. Водоподготовка. Учебник для вузов / Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. – Москва: «Энергия», 1973. – С.46.
9. Анисимова Л.С. Практикум по физической и коллоидной химии: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения / Анисимова Л.С., Пикула Н.П., Михеева Е.В. – Томск: ТПУ, 2007. –108 с.

10. Фрог Б. Н. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов / Фрог Б.Н., Левченко А. П. – Москва: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
11. Гандурина Л.В. Исследование коагулирующих свойств «АКВА-АУРАТ™18» и сульфата алюминия при самостоятельном и совместном применении / Л. В. Гандурина, С. В. Гетманцев, А. В. Сычев. 2008., №8.– С.65–68.
12. Okour, Y., Shon, H. & El Saliby, I. Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment // *Water Science and Technology*. – 2009. , vol. 59, №. 12. – P. 2463–2473.
13. J. Galloux L. Chekli , S. Phuntsho, L.D. Tijing, S. Jeong, Y.X. Zhao, B.Y. Gao, S.H. Park, H.K. Shon. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment // *Separation and Purification Technology*. – 2015., №. 152. – P. 94–100.
14. Y.X. Zhao, B.Y. Gao, G.Z. Zhang, Q.B Qi, Y. Wang a, S. Phuntsho, J.-H. Kim, H.K. Shon, Q.Y. Yue, Q. Li. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // *Separation and Purification Technology*. – 2014., №. 130. – P.19–27.
15. Yuxia W., Jinming D., Wei L., Simon B., Dennis M. Aqueous arsenite removal by simultaneous ultraviolet photocatalyticoxidation-coagulation of titanium sulfate// *Journal of Hazardous Materials*. – 2016., № 303. – P.162–170.
16. Y.X. Zhao, B.Y. Gao, H.K. Shon, Y. Wang, J.-H. Kim, Q.Y. Yue, X.W. Bo. Anionic polymer compound bioflocculant as a coagulant aid with aluminum sulfate and titanium tetrachloride // *Bioresource Technology*. – 2012., № 108. – P. 45–54.
17. Y.X. Zhao, B.Y. Gao, Q.B. Qi, Y. Wang, S. Phuntsho, J.-H. Kim, Q.Y. Yue, Q. Li, H.K. Shon. Cationic polyacrylamide as coagulant aid with titanium

- tetrachloride for low molecule organic matter removal // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013., № 258-259. – P. 84–92 .
18. Y.X. Zhao, B.Y. Gao, G.Z. Zhang, S. Phuntsho, Y. Wang, Q.Y. Yue, Q. Li, H.K. Shon. Comparative study of floc characteristics with titanium tetrachloride against conventional coagulants: Effect of coagulant dose, solution pH, shear force and break-up period // *Chemical Engineering Journal*. – 2013., № 233 . – P. 70–79.
 19. Y.X. Zhao, B.Y. Gao, G.Z. Zhang, S. Phuntsho, H.K. Shon. Coagulation by titanium tetrachloride for fulvic acid removal: Factors influencing coagulation efficiency and floc characteristics // *Desalination*. – 2014., № 335. – P. 70–77.
 20. Y.X. Zhao, H.K. Shon, S. Phuntsho, B.Y. Gao. Removal of natural organic matter by titanium tetrachloride: The effect of total hardness and ionic strength // *Journal of Environmental Management* . – 2014., №134. – P.20–29.
 21. Yanxia Zhao, Sherub Phuntsho, Baoyu Gao, Hokyong Shon. Poly titanium sulfate (PTS): Coagulation application and Ti species detection // *Journal of environmental science* . – 2016., № 20. – P.1–9.
 22. Александров В. И., Гембицкий П. А., Кручинина Н. Е., Захарова А. А. Новые коагулянты-флокулянты для очистки стоков кожевенного и мехового производства // *Экология и промышленность России*. –2002., № 4. –С. 4–6.
 23. Гетманцев С. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. – Москва: «АСВ», 2008. – 271 с.
 24. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – Москва: Изд. «Наука», 1977. –356 с.
 25. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. –Москва, Науч. изд., 2005. – 576 с.

26. Гетманцев, С.В. Комбинированная технология производства высокоэффективных коагулянтов/ С.В. Гетманцев, В.С. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 9.
27. Бобоев Х.Э. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд // Докл. АН Республики Таджикистан. – 2005., Т. 48, № 9-10. – С.34–38.
28. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – Москва: «Наука», 1982. – 208 с.
29. Глазков С.В., Лукашева Г.Н. Очистка природных вод с помощью электрохимически генерированных гидроксидов железа и алюминия // Сервис в России и за рубежом. –2011., № 1(20). – С.43–49.
30. Кульский, Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды / Когановский А.М. – Киев: Изд-во Акад. архитектуры Укр. ССР, 1955. – 16 с.
31. Захарова, В.И. Алюможелезные коагулянты из отходов металлургического производства / В.И. Захарова, И.В. Николаев, Г.Н. Луценко // Химия и технология воды. –1985. , Т. 7, № 5. – С. 65–66.
32. Аминова А.Ф., Сухарева И.А., Мазитова А.К. Окислительная деструкция фенола реактивом Фентона // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018., №4 (76). – С. 3-8.
33. Измайлова, Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы /Н.Л. Измайлова // Конференция XVII МЭСК – 2012 «Экология России и сопредельных территорий»: сб. статей / Новосибирский гос. университет. – 2012., Т.1. – С. 109 – 110.

34. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Hydrolysis and chemical activity of aqueous $TiCl_4$ solutions // *Neorganicheskie Materialy*. –2019., Vol. 55, No. 8. – P.885–889.
35. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Азопков С. В. Очистка сточных вод линии переработки полимеров// *Химическая промышленность сегодня*. –2019. № 4. – С. 36 – 40.
36. Treatment of titanium tetrachloride dryer residue: Пат. 3742612 США / Pefferman W.; Опубл. 03.07.1973.
37. Y.X. Zhao, B. Y. Gao, G.Z. Zhang, Q.B. Qi, Y. Wang, S. Phuntsho, J.-H. Kim, H.K. Shon, Q.Y. Yue, Q. Li Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // *Separation and Purification Technology*.–2014., V. 130. – P. 19–27 DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.015.
38. Способ получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта: Пат. 2388693 Рос. федерация / Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. ; № 2015111988/05; заявл. 2015.04.02; опубл. 27.06.2016. 5 с.
39. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов. Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа / Г. Р. Авджиев. – Ухта: ВНИИГАЗ, 1968. – 26 с.
40. Масленников А. Н. Получение тетрахлорида титана из титанового сырья Ярегского месторождения хлорированием в кипящем слое дис. ... к.х.н. Москва, 2027. 136 с.
41. Заблоцкая Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила, дисс... к.т.н. Москва, 2014. 133с.
42. Швецова, И. В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. – Москва: Наука, 1975. –127 с.

43. Конык, О. А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья: Препринт. – Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1985. – Вып. 135. – 28 с.
44. Дмитриевский, Е. Б. Разработка схемы использования лейкоксеносодержащих руд / Е. Б. Дмитриевский, В. А. Резниченко, В. П. Соломаха // Титан и его сплавы - Вып. 5. – Москва: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 13–16.
45. Дмитриевский Е. Б. Усовершенствование способа использования лейкоксеносодержащих титановых руд. / Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмистрова, В. А. Резниченко // Титан и его сплавы - Вып. 8. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 14–21.
46. Горошенко Я.Г. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом / Горошенко Я.Г., Белякова Е.П., Козачек Н.Н., Двернякова А.А., Лыков Е.П., Парахневич Л.А., Широкова Г.А., –Киев: «Наукова думка», 1968. – 88 с.
47. Гончаров К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрOMETаллургическое извлечение ванадия из шлака, дисс...к.т.н. Москва, 2015. 127с.
48. Дмитриевский, Е. Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата. / Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмистрова, В. А. Резниченко // Проблемы металлургии титана. –1967. – С. 90–101.
49. Сысолятин, С. А. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников комбинированным флотационно-автоклавным методом / С. А. Сысолятин, А. А. Маркова, М. Н. Федорова // Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. – 1969. – С. 4–8.

50. Петровский И.А. Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение, дисс...к.т.н., Сыктывкар, 2020. 142 с.
51. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов. Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа / Г. Р. Авджиев. – Ухта: ВНИИГАЗ, –1968. – 26 с.
52. Найфонов, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титансодержащих руд / Т. Б. Найфонов. – Л.: Наука, 1979. – 165 с.
53. Способ хлорирования титансодержащих материалов: А.С. 357807 (А) СССР / В.В. Бородай, В.С. Устинов, А.Н. Петрунько и др.; заявл. №1447177 от 08.06.1970; опубл.07.07.1984
54. Стефанюк, С.Л. Хлорирование титановых шлаков в расплаве хлористых солей / С.Л. Стефанюк // Цветные металлы. – 1968. – Вып.11. – С. 69–71.
55. Production of titanium tetrachloride: Пат. 548995 (А) Канада. / Zera L. Hair; заявка № 548995; опубл. 19.11.1957.
56. Method for the production of titanium tetrachloride: Пат. 653849 (А) Канада /J.D. Groves, A.W. Evans ; заявка №653849; опубл. 11.12.1962.
57. Methods of the production of titanium tetrachloride: Пат. 613198 (А) Канада /J.D. Groves, A.W. Evans; заявка №613198; опубл. 24.01.1961.
58. Process for the production of nearly aluminium chloride-free titanium tetrachloride from titaniferous raw materials containing aluminium compounds: US Pat. 4521384 / A. Hartmann, H. Thumm; заявка № 06416262 от 09.09.1982; опубл. 04.06.1985.
59. Production of titanium tetrachloride: Пат. 8081721 (В2) Япония / Katayama Hirouki, Tanaka Katsumi; заявка №22026494 от 14.09.1994, опубл. 26.03.1996.

60. Production of titanium tetrachloride using a fluidized bed reactor: Пат. WO/2006/115402A1 США / М.К. Keegel, J.C. Katsman, R.P. Kalmeijer и др.; опубл. 02.11.2006.
61. Production of titanium tetrachloride using a fluidized bed reactor: Пат. 2009/0148363A1 США/ М.К. Keegel, J.C. Katsman, R.P. Kalmeijer и др.; опубл. 11.06.2009.
62. Chlorination of titanium ores using lignitic reactive carbon: Пат. 4440730 США/ J.P. Bonsack; опубл. 03.1984.
63. Methods for the production of titanium tetrachloride: Пат. 622225 Канада /A.W. Evans, J.D. Groves; Опубл. 20.06.1961.
64. Titanium slag-coke granules suitable for fluid bed Chlorinating: Пат. 4187117 США/М. Gueguin; опубл. 02.05.1980.
65. Process and apparatus for producing purified titanium tetrachloride: Пат. 1657218A1 Европа / R. Robbe, P.C. Van Beek; опубл. 17.05.2006.
66. Gupta, С.К. Chemical Metallurgy: Principles and Practice / С.К. Gupta. - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2003. – 811 pages. 26.
67. Stanaway, K.J. Overview of titanium dioxide feedstocks / K.J. Stanaway // Mining engineering. – 1994. – P. 1367 – 1370.
68. Dunn, W.E. High Temperature Chlorination of Titanium Bearing Minerals: Part IV / W.E. Dunn // Metallurgical Transactions B. – 1979. – P. 271 – 277.
69. Bergholm, A. Chlorination of rutile / A. Bergholm // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1961., vol. 221. – P. 1121 – 1127.
70. Мачкасов, Е.И. Исследование процесса хлорирования гранулированного высокотитанистого шлака в кипящем слое / Е.И. Мачкасов, Э.Н. Сулейменов, В.Д. Пономарев. // Труды Института металлургии и обогащения АН Казахской ССР, Сообщение 1. – 1963. – Т.8. – С. 32-39.
71. Лучински Г.П. Химия титана: «Химия», 1971. – 458 с.

72. T.H. Wang , A. M. Navarrete-López , S. Li , D. A. Dixon , and J. L. Gole . Hydrolysis of TiCl_4 : Initial steps in the production of TiO_2 // J. Phys. Chem. – 2010., A114(28). – P.7561–7570.
73. Кузин Е.Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод// Вода и экология: проблемы и решения. – 2020.,Т. 4, №84. – С. 16–23.
74. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета . – 2002., Т.306, № 4. – С.86–90
75. Семенов Е.А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (БЕМИТА):. дисс. ... к. х. н. Москва, 2019. 176 с.
76. Бойчинова Е.С. Сорбция анионов и некоторых органических перекисей гидратированными диоксидами циркония, титана и олова / Е.С. Бойчинова, Т.С. Бондаренко, Н.В. Абовская, М.М. Колосова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. Т. 10, Вып. 2. – С. 314–324.
77. Shao Xiong Qian. Phenol Degradation by TiO_2 Nanotubes Film Electrode Electrocatalytic Technology / Xiong Qian Shao, Yanni Gao, Ge Ling Lin, Jie Cao Ni, Yang Ping Wu, Yi Zhang. // Advanced Materials Research. – 2012., Vol.610. – P. 1756–1759.
78. Yi Zhang. Phenol Degradation by TiO_2 photocatalysts combined with different pulsed discharge systems / Yi Zhang, Jiani Lu, Xiaoping Wang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013., Vol. 409. – P. 104–111.
79. Кострикин А.В. ИК-спектр гидратированного диоксида титана / А.В. Кострикин, Р.В. Кузнецова, О.В. Косенкова и др. // Вопросы современной науки и практики. – 2007., № 2 (8). – С. 181–186.

80. Y.X. Zhao, H.K. Shon, S. Phuntsho, B.Y. Gao. Removal of natural organic matter by titanium tetrachloride: The effect of total hardness and ionic strength // *Journal of Environmental Management*. – 2014., №134. – P.20–29.
81. Кручинина Н. Е. Алюмокремниевые флокулянты-коагулянты в процессах водоподготовки и водоочистки дис. ... д.т.н. Иваново, 2007. 278 с.
82. Кузин Е.Н. Технология коагулянтов на основе отходов апатит-нефелиновой флотации в инженерной защите объектов окружающей природной среды дис. ...к.т.н. Москва, 2015. 168 с.
83. Шабанова Н.А. Химия и технология нано-дисперсных оксидов. Учебное пособие Текст./ Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. – Москва: ИКЦ «Академкнига». –2007. –309 с.
84. Запольский А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья: монография. –Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
85. Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочник А.А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. – Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. –264 с.
86. Матвеев В. А., Захаров В. И., Майоров Д. В., Филюк А. С. Получение алюмокалиевых квасцов и диоксида кремния из кремнеземсодержащих растворов серно-кислотного разложения нефелинсодержащего сырья // *Химическая технология*. – 2012., № 2. – С. 68–71.
87. Равич Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Равич Б.М., Окладников В.П. и др. – Москва: Химия, 1988. –288 с.
88. Матвеев В. А. Физико-химические и технологические основы повышения эффективности комплексной переработки нефелиносодержащего сырья кислотными методами: автореф. дис. ... д. т. н. Апатиты, 2009. 41 с.
89. Веляев Ю. О. «Химико-технологическое обоснование и разработка сернокислотной технологии переработки нефелина с получением

коагулянтов, калиевых квасцов и кремнеземных продуктов: автореф. дис. ... к. т. н. - Апатиты, 2012. 25 с

90. Кручинина Н.Е., Моргунов А.Ф., Тимашева Н.А., Моргунов П.А. Исследования физико-химических свойств алюмокремниевого флокулянта-коагулянта // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –2005., Т. 48, вып. 12. – С. 111–114.
91. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. – 2016., №10. – С.8–13.
92. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. и др. Алюмо-титановый коагулянт – новое направление в процессах водоподготовки// сб. статей «Химия и инженерная экология» (Казань, 25-27 сентября 2016 г.) / КНИТУ КАИ. – 2016., – С.193 - 197.
93. Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов // с. статей международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 26 февраля - 2 марта 2018г.) / ОмскГТУ Омск. – 2018. – С. 209–210.
94. 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 издательство. – 2017. , № 8. – С. 36– 4.
95. Гаязова Э. Ш., Шайхиев И. Г., Фридланд С.В. и др. Исследование сульфата магния для очистки сточных вод производства целлюлозы из рапса // Вестник Казанского технологического университета. – 2012., №9. – С. 159–161.
96. Способ получения коагулянта титанового для очистки и обеззараживания природных и сточных вод и способ использования коагулянта титанового

- для очистки и обеззараживания природных и сточных вод (варианты): Пат. 2399591 Рос. Федерация / Муляк В.В., Родак В.П., Исав Г.М.; №2009107907/1; заявл. 2009.03.06; опубл. 2010.09.20.
97. Коагулянт титановый. Технические условия 2163-002-87707082-2013. Дата введения в действие – 01.11.2013, разработана ЗАО «Ситтек», Москва, 2013.
98. Tsang-Hsiu Wang, Alejandra M. Navarrete-López, Shenggang Li, and David A. Dixon. Hydrolysis of $TiCl_4$: Initial Steps in the Production of TiO_2 // The Journal of Physical Chemistry A., 2010, vol.114, № 28, pp. 7561–7570.
99. Е. Н. Кузин, М. П. Зайцева, Н. Е. Кручинина. Особенности применения титансодержащих коагулянтов в процессах водоочистки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022., Т.30. – С.167-173.
100. Azopkov S. V., Kuzin E. N., and Kruchinina N. E. Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters // Russian Journal of General Chemistry. – 2020., Vol. 90, No. 9. – P. 1811–1816.
101. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundrywastewater treatment CIS «Iron and Steel Review» // CIS Iron and Steel Review. – 2020., Vol. 20, №. 2. – P. 66–69.
102. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Gromovykh P.S., Tyaglova Ya. V. Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry // Chemistry for sustainable development. – 2020., V. 28. – P. 388-393 DOI: 10.15372/CSD2020244
103. Титановый коагулянт для процессов водоочистки и водоподготовки / н. Е. Кручинина, е. Н. Кузин, с. В. Азопков, е. С. Панкова // Успехи в химии и химической технологии. – 2016., Т. 30, № 9. – С. 84–86.
104. 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., № 21(2). – С. 24–27.

105. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе минеральных концентратов и их использование в процессах очистки воды // Обогащение руд. – 2019., № 3. – С. 43-48.
106. Кузин Е. Н. Коагуляционные свойства твердого алюмокремниевого флокулянта // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – С. 24–26.
107. Гордиенко М.Г., Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Войновский А. А. Оптимизация процесса получения отвержденных форм алюмокремниевого флокулянта-коагулянта для применения в очистке сточных вод / Безопасность в техносфере. – 2012. – С. 21–25.
108. Способ получения алюмокремниевого коагулянта: Пат. 2624326 Рос. федерация/ Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В; № 2016138521; заявл. 2016.09.29; опубл. 03.07.2017.
109. Кузин Е.Н., Визен Н.С., Чернышев П.И. Получение модифицированных магниевых коагулянтов из отходов для очистки сточных вод с высоким показателем рН // Успехи в химии и химической технологии. –2017.,Т. 31, № 9. – С. 57–59.
110. Получение новых высокоэффективных коагулянтов из отходов производств/ Елхов В.Д., Абдрахимов Ю.Р., Елхов А.А.// Башкирский химический журнал. – 2006., №3., Т.13. – С. 31-35.
111. Зефиоров Н.С. Химическая энциклопедия / Золотов Ю.А., Кабанов В.А., Калечиц И.В., Колотыркин Я.М., Коптюг В.А., Кутепов А.М., Малюсов В.А., Нефедов В.Л., Спирин А.С., Степанов Н.Ф., Шолле В.Д., Ягодин Г.А. – Москва: Научное издательство «Большая научная энциклопедия», Т.2, 1995. – 432 с.
112. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.. – Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 248 с.

113. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / Равдель А.А., Пономарев А.М. – Санкт-Петербург: Изд-во «Специальная литература» 1974. – 232 с.
114. Алдущенко Н.А., Азопков С.В., Кузин Е.Н. Технология получения комплексных коагулянтов // XII международная научно-практическая конференция «Молодежь и научно-технический прогресс»: сб. статей / МГТУ им. Н.Э. Баумана. –2019. – С. 139 – 142.
115. Маджанов З.Н., Шаминдинов И.Т. Исследование выщелачивания алюминия из каолиновых глин Ангреноского месторождения// Universum: технические науки. – 2018.,Т. 7, №52. – С.26–29.
116. Наумов К.И., Шведов И.М., Малолетнев А.С. Применение новых технологий для получения коагулянта (сульфата алюминия) из углеотходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014.,Т. 6. – С. 67– 72.
117. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренин В.А. Расчет стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия // Журнал неорганической химии. – 2015., Т. 60, №8. – С. 1048 – 1055.
118. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ. Уч. Пос./Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. – Москва: АРГАМАК-МЕДИА, 2019. – 480с.
119. Конончук О.О. Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов, дисс...к.т.н. – Санкт-Петербург, 2020. 115 с.
120. ТСН 30-308-2002 «Проектирование, строительство и рекультивация полигонов твердых бытовых отходов в Московской области».

121. Глушанкова И.С. Очистка фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов на различных этапах жизненного цикла – Автореферат диссертации д.т.н. - Пермь – 2004 - 52 с.
122. Способ очистки фильтрата полигона твердых бытовых отходов: Пат. 2400437 Рос. Федерация / Гонопольский А.М., Кушнир К.Я., Миташова Н.И., Николайкина Н.А.; № 2009135301/05; заявл. 2010.12.07; опубл. 10.09.2012 .
123. Способ очистки фильтрата полигона твердых бытовых отходов: Пат. 2401250 Рос. Федерация / Гонопольский А.М., Мартынов П.Н., Миташова Н.И., Николайкина Н.А., Подзорова Е.А., Чабань А.Ю.; № 2009134291/05; заявл. 2009.09.15; опубл. 10.10.2010 .
124. Мещурова Т.А., Ходяшев М.Б. К вопросу о пластовой и подтоварной воде // Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. – 2018., №4.– С. 68– 73.
125. Serpokrylov N. S., Wilson E. V., Getmantsev S. V., Marochkin A. A. Ecology of wastewater treatment by physical and chemical methods// Publishing house of the association of construction universities. – 2009., – 264 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



АО «СИТТЕК»
 Россия, Москва, 125080
 Космополитический проезд, д. 1
 тел.: (495) 411-77-77
 факс: (495) 733-98-18
 www.sittec.ru

№ 174 от «19» 04 2018 г.

Проректору по науке
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 А.А. Щербиной

Уважаемая Анна Анатольевна!

В ответ на Ваш запрос (исх. № АЩ-26.58/2055 от 09.07.2018 г.) сообщаем, что результаты диссертационной работы С.В. Азопкова, выполненной по договору №26.58-Д-1-64/2017 от 24.04.2017 г. с РХТУ им. Д.И. Менделеева, имеют экономическую привлекательность и будут по-возможности приняты к внедрению в производство. На основании полученных результатов были разработаны технические условия ТУ 20.13.31-003-87707082-2017 Литера О на товарный продукт.

Образцы коагулянтов, полученные по предложенным технологиям, показали более высокую эффективность в процессах очистки сточных вод сложного состава (фильтрат твердых коммунальных отходов, пластовые воды нефтяных месторождений).

С уважением,

Директор по коммерческим
 вопросам и развитию



А.В. Премудров

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СИТТЕК»
(АО «СИТТЕК», г. Москва)

ОКПД2 20.13.31.000

Группа Л14
(ОКС 71.100.99)

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «СИТТЕК»



В.Д. Ким

«11» сентября 2017 г.

КОАГУЛЯНТ ТИТАНОВЫЙ

Технические условия
ТУ 2163-001-87707082-2012
Изменение № 3

Дата введения в действие
«11» сентября 2017 г.

РАЗРАБОТАНО
АО «СИТТЕК»

Российская Федерация

г. Москва,
2017 г.



Имя, № подл.	Подп. и дата.	Взам. инв. №	Или, № дубл.	Подп. и дата.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СИТТЕК»
(АО «СИТТЕК», г. Москва)

ОКПД2 20.13.31.000

Группа Л14
(ОКС 71.100.99)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
АО «СИТТЕК»



В.Д. Ким

«14» июня 2018 г.

КОАГУЛЯНТ ТИТАНОВЫЙ

Технические условия
ТУ 20.13.31-003-87707082-2017

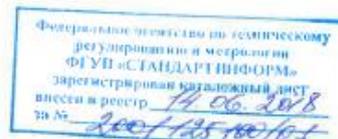
Литера О

Изменение № 1

РАЗРАБОТАНО
АО «СИТТЕК»

Российская Федерация

г. Москва,
2018 г.



Изм. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Иив. № дубл.	Подп. и дата