

Введение Одна из главных задач технически развитых стран мира – рациональное использование водных ресурсов планеты, защита их от загрязнения. Решение этой задачи достигается, в частности, использованием флокуляционно-коагуляционных методов очистки природных и сточных вод. В настоящее время возросло количество исследований, связанных с изучением механизма получения и изучения свойств полимеров, обладающих флокулирующими свойствами. Спектр реальных технологических операций, основанный на применении таких полимеров, очень широк. К ним относятся: концентрирование и обезвоживание осадков сточных вод, очистка сточных вод и подготовка воды питьевого качества, производство бумаги и древесноволокнистых плит, обогащение полезных ископаемых и др. Во всех этих процессах в качестве коагулянтов и флокулянтов используются электролиты и полиэлектролиты. Необходимость расширения ассортимента флокулирующих агентов обусловлена большими различиями в составах систем, обрабатываемых коагулянтами и флокулянтами. Полигидроксохлорид алюминия (ПГОХА) широко используется в качестве коагулянта для целей водоподготовки и водоочистки [1, 2], для получения модифицированных коагулянтов на его основе [3, 4], для снижения водопроницаемости нефтяных скважин [5] и в других областях. Однако, промышленный выпуск коагулянтов на базе основных хлоридов алюминия осуществляется преимущественно в жидком виде, что создаёт ряд неудобств при его эксплуатации. Жидкий ПГОХА обладает повышенной коррозионной активностью за счёт свободной хлороводородной кислоты, образующейся вследствие гидролиза ПГОХА. Это требует применения специальной возвратной упаковочной тары, вызывает множество проблем при доставке его к месту потребления. Для устранения этих недостатков целесообразно перевести коагулянт в более удобную твёрдую форму. Существует несколько способов перевода гидроксохлорида алюминия из жидкого состояния в твёрдое. Это, например, осушение путём термического нагрева [6], добавление различных солей (NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 и т.д.) [7, 8], введением в систему аминоксодержащих веществ, например, гексаметилентетраамина [9]. Однако в первом случае требуются значительные энергозатраты, поскольку в исходно жидком гидроксохлориде алюминия содержится 54 – 70 % влаги. Добавки же различных солей увеличивают стоимость твёрдого продукта. Кроме того, вся имеющаяся влага (54 – 70 %) в связанном состоянии остаётся в готовом продукте, что увеличивает транспортные расходы. В данной работе для получения твёрдого ПГОХА был использован метод замены растворителя. В качестве растворителя был выбран ацетон, который неограниченно растворяется в воде, а ПГОХА в нём практически не растворяется. Методика эксперимента Объектом исследования был высокоосновный ПГОХА [10] (ТУ-2152-312-05763450-2001) в виде водного раствора с содержанием основного вещества (полимер $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$) 54 масс. %,

что составляет 10,6 масс. % по алюминию и 5,5 масс. % по хлорид-ионам. В качестве растворителя использовался ацетон марки ч.д.а. (ГОСТ 2603-79). Твердый продукт получали путем перемешивания ацетона с раствором ПГОХА в массовых соотношениях 1 : (1,03 – 4,11) при комнатной температуре. При этом массовое соотношение ацетон : вода в растворе ПГОХА составило 1 : (0,11 – 0,45). Содержание алюминия определяли методом комплексонометрического титрования, хлорид-ионов – аргентометрическим титрованием.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов Для определения оптимального режима перевода ПГОХА из раствора в твёрдое состояние были проведены исследования с различным количественным соотношением ПГОХА : ацетон. Так, например, к 20 г раствора ПГОХА, содержащему 10,8 г основного вещества, добавили 20 мл (15,8 г) ацетона. Выпавший осадок отделили и высушили. Масса твёрдой фазы составила 4,2 г, т.е. в осадок перешло только 38,9 % ПГОХА, остальная часть его осталась в растворе. Такое неполное выделение ПГОХА связано с тем, что массовое соотношение ацетон : вода в растворе составило 1 : 0,58. В данном случае действие воды превалирует. Вода является более полярным веществом и в этой системе растворимость ПГОХА достаточно высока. При увеличении количества введённого ацетона до 50 мл (39,5 г) к прежней навеске раствора ПГОХА (20 г), масса образовавшегося осадка составила 9,6 г или 88,9 %, что значительно больше, чем в предыдущем опыте. В этом случае соотношение ацетон : вода составило по массе 1 : 0,233. Таким образом, на степень перевода ПГОХА из жидкого состояния в твёрдое сильно влияет количество добавляемого ацетона. В ходе проведения эксперимента было отмечено замедление и даже прекращение процесса фильтрации. Это связано с тем, что ацетон, имея низкую температуру кипения (56,24 °C), в ходе фильтрования испаряется, относительная концентрация воды в дисперсионной среде повышается. Вследствие этого осадок начинает растворяться и переходит в сильновязкий гель, который забивает поры фильтра и процесс прекращается. Рассмотрено также влияние очередности введения компонентов в систему, поэтому в следующей серии экспериментов был изменён порядок смешивания реагентов: к 100 мл ацетона добавляли разные количества ПГОХА. Результаты опытов представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, при достижении соотношения ацетон : вода от 1:0,11 до 1:0,27 (опыты 1-3) выделяется твёрдый ПГОХА, который хорошо фильтруется. Это определяет достаточно высокую степень перехода ПГОХА из жидкого состояния в твёрдое. При соотношении ацетон : вода от 1:0,36 до 1:0,45 резко уменьшается количество образуемого осадка, возрастает адгезия к стеклу и фильтрующему материалу. Это указывает на то, что концентрация воды в системе превысила концентрацию ацетона и растворимость ПГОХА значительно уменьшилась, поэтому он остаётся в растворе, образуя сильновязкий гель ПГОХА. Т.е. при соотношении ацетон – вода выше, чем 1 : 0,27 большое количество ПГОХА (50 – 80%) остаётся в растворе и

выносятся вместе с фильтратом. Это происходит из-за того, что ацетон испаряется быстрее воды и в данной гетерогенной системе концентрация воды возрастает, осадок ПГОХА начинает растворяться и в итоге исчезает. В результате образуется сильновязкий гель ПГОХА. Таким образом, при достижении соотношения 1 : 0,30 возникает необходимость в регенерации системы ПГОХА-ацетон-вода с целью повторного использования ацетона. Для этого проводилась фракционная разгонка фильтрата, содержащего ацетон, воду и частично ПГОХА. В этой серии опытов был выбран фильтрат с соотношением ацетон:вода = 1:0,55. В таблице 2 приведены результаты по разгонке 60 мл надосадочной жидкости. Таблица 1 - Влияние соотношения в системе ацетон : вода на образование твёрдого ПГОХА

Масса раствора ПГОХА (г), добавляемого к 100 мл ацетона	Масса воды (г), введённой с ПГОХА	Отношение ацетон: вода, масс.ч.	Примечание
19,2	8,8	1 : 0,11	Образуется 98,6% твёрдого ПГОХА
29,6	13,6	1 : 0,17	Образуется 95,7% твёрдого ПГОХА
46,1	21,2	1 : 0,27	Образуется 88,7% твёрдого ПГОХА
62,6	28,8	1 : 0,36	Система разделилась на две фазы: 54% осадка и гель
76,9	35,4	1 : 0,45	Система разделилась на две фазы: 27% осадка и сильновязкий гель, обладающий большой адгезией к стеклу и фильтрующему материалу

Таблица 2 - Результаты фракционной разгонки водно-ацетонового фильтрата

Температура, 0С	Объём отогнанной фракции, мл	Остаток, мл
58 – 59	35	25
61 – 62	20	5

При температуре кипения чистого ацетона (56,24 0С) отгонки нет. В области температур 58 – 59 0С (таблица 2) отгоняется ацетон с частичным содержанием воды (азеотроп), при этом количество водно-ацетоновой фракции составило 58,3 % от исходного объёма. Согласно справочным данным [11], в этом интервале отгоняется смесь ацетона с водой, содержащая 83,4 % ацетона. В области температур 61 – 62 0С отгоняется 33,3 % водно-ацетоновой смеси с содержанием ацетона 53,7 – 58,0 %. Остаток (вода и ПГОХА) в объёме составил 8,4 %. Полученные водно-ацетоновые фракции были испытаны для определения возможности выделения ПГОХА из раствора. Оказалось, что фракция № 1 выделяет ПГОХА в виде осадка в количественном отношении несколько меньшим, чем при использовании чистого ацетона. Фракция № 2 хуже, чем фракция №1 выделяет осадок, при этом наблюдается процесс гелеобразования из-за большого содержания воды в растворе. Фракция №3 не выделяет ПГОХА из раствора, поскольку в ней практически отсутствует ацетон. С целью определения вероятности изменения состава ПГОХА при выделении его из раствора ацетоном, был проведён химический анализ различных фракций, результаты которого представлены в таблице 3. Таблица 3 - Процентное соотношение ионов Al^{3+} : Cl^{-} в различных фракциях

Фракция	Содержание компонентов, масс.%	Процентное соотношение Al^{3+} : Cl^{-} во фракции
Исходный раствор ПГОХА	10,60	5,50
1	0,519	Твёрдый ПГОХА, выделенный ацетоном
2	22,10	11,50
3	0,1	0,056
4	0,560	1 : 0,560

Как видно из таблицы 3, процентное соотношения ионов Al^{3+} : Cl^{-} в жидком и твёрдом состояниях

ПГОХА одинаково, т.е. обработка ацетоном не изменяет химический состав ПГОХА. Анализ фильтрата показал некоторое увеличение в нём хлорид-ионов по сравнению с их исходной концентрацией и концентрацией в твёрдом продукте. Это может быть связано с тем, что часть хлороводородной кислоты из раствора ПГОХА перешла в фильтрат. Выводы Проведенные исследования показали возможность перевода жидкого ПГОХА в твёрдое состояние путем взаимодействия его с ацетоном. Данный процесс протекает без каких-либо энергозатрат в течение короткого промежутка времени. Методами аналитического контроля доказано, что выделение твердого ПГОХА из раствора предложенным способом не меняет его химический состав. Из-за отсутствия в полученном продукте дополнительных неорганических солей (в отличие от предложенных в [7], [8]) он не обладает повышенной гигроскопичностью, что позволяет длительно хранить его в неблагоприятных условиях.