

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Е.Н. Кузин, Н.Е. Кручинина

Евгений Николаевич Кузин *, Наталия Евгеньевна Кручинина

Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: e.n.kuzin@mail.ru *, krutch@muctr.ru

В ходе работы были исследованы количественные и качественные характеристики сточных вод машиностроительных предприятий Московской и Пензенской областей. Установлено, что в большинстве случаев наиболее трудноудаляемыми загрязнениями являются нефтепродукты, поступающие в сточные воды от операций обработки металлов, а также ионы тяжелых металлов. Ввиду отсутствия разделения систем ливневой, промышленной и хозяйственно-бытовой канализации исследуемые стоки имели высокие концентрации растворенных органических соединений (биологического и химического потребления кислорода БПК/ХПК) и взвешенных веществ. Проведены лабораторные испытания экспериментальных образцов комплексного коагулянта на сточной воде реальных производств. В качестве реагентов использовали обычный сульфат алюминия и сульфат алюминия, модифицированный продуктами гидролиза тетрагидроксид титана (комплексный коагулянт). Установлено, что комплексные титансодержащие реагенты эффективны в процессах коагуляционной очистки сточных вод машиностроительных предприятий. Процесс хлопьеобразования и седиментации протекал с высокой скоростью, что обусловлено реакциями флокуляции на поверхности гидрооксокомплексов титана, а также явлениями зародышеобразования на поверхности частиц гидроксида титана. Доказана повышенная эффективность образцов модифицированного продукта гидролиза соединений титана коагулянта по отношению к традиционному сульфату алюминия. Расход комплексного коагулянта по сравнению с сульфатом алюминия был примерно в 1,25 - 1,5 раза ниже, при этом его эффективность примерно на 5 - 10 % выше. Отмечена повышенная эффективность комплексных коагулянтов по отношению к показателям содержания нефтепродуктов, ХПК и цветности (органические загрязняющие вещества), что обусловлено развитой адсорбционной поверхностью хлопьев гидроксида титана по сравнению с гидроксидом алюминия.

Ключевые слова: водоочистка, сточная вода, комплексный коагулянт, продукты гидролиза соединений титана

Для цитирования:

Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Оценка эффективности использования комплексных коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 140–146

For citation:

Kuzin E.N., Krutchinina N.E. Evaluation of effectiveness of use of complex coagulants for wastewater treatment processes of mechanical engineering. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 10. P. 140–146

EVALUATION OF EFFECTIVENESS OF USE OF COMPLEX COAGULANTS FOR WASTEWATER TREATMENT PROCESSES OF MECHANICAL ENGINEERING

E.N. Kuzin, N.E. Krutchinina

Evgenii N. Kuzin*, Nataliya E. Krutchinina

Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskay sq., 9, Moscow, 125 047, Russia

E-mail: e.n.kuzin@mail.ru *, krutch@muctr.ru

In the course of the work, the quantitative and qualitative characteristics of the wastewater of the machine-building enterprises of the Moscow and Penza regions were investigated. It was found that in most cases the most difficult to remove contaminants are oil products entering the wastewater from metal processing operations, as well as heavy metal ions. Due to the lack of separation of stormwater, industrial and domestic sewage systems, the effluent under study had high concentrations of dissolved organic compounds (Biological Oxygen Demand BOD/chemical oxygen demand COD) and suspended solids. Laboratory tests of experimental samples of complex coagulant on waste water of real production were carried out. Normal aluminum sulfate and aluminum sulfate modified with hydrolysis products of titanium tetrachloride (complex coagulant) were used as reagents. It has been established that complex titanium-containing reagents are effective in the processes of coagulation sewage treatment of machine-building enterprises. The process of flocculation and sedimentation proceeded at a high rate due to flocculation reactions on the surface of titanium hydroxo-complexes, as well as nucleation phenomena on the surface of titanium hydroxide particles. The increased efficiency of samples modified by hydrolysis products of titanium coagulant compounds with respect to traditional aluminum sulfate has been proved. The consumption of complex coagulant compared with aluminum sulfate was about 1.25 - 1.5 times lower, while its efficiency is about 5 - 10% higher. The increased efficiency of complex coagulants with respect to the indicators of oil products, COD and color (organic pollutants) was noted, which is due to the developed adsorption surface of titanium hydroxide flakes in comparison with aluminum hydroxide.

Key words: water treatment, waste water, complex coagulant, hydrolysis products of titanium compounds

ВВЕДЕНИЕ

Рост промышленности ведет к постоянному увеличению антропогенной нагрузки на окружающую среду. Функционирующих систем раздельной очистки ливневых и промышленных сточных вод на различных предприятиях крайне мало, а те, что существуют, функционируют крайне неэффективно. Одной из наиболее тяжелых отраслей, с точки зрения воздействия на гидросферу, являются предприятия машиностроительной отрасли.

Строительство полноценных очистных сооружений для большинства предприятий – практически неподъемная задача, однако, с учетом постоянно возрастающих штрафных санкций со стороны органов государственного надзора, перед многими предприятиями встанет вопрос о разработке систем локальной очистки сточных вод. Несомненно, первой стадией внедрения локальных очистных сооружений (за исключением механических решеток) станет физико-химическая очистки воды.

Одним из ключевых методов для данного процесса является коагуляция (флокуляция). С помощью коагуляции (в сочетании с известкованием) из сточной воды успешно удаляют взвешенные вещества, тяжелые металлы, нефтепродукты и отчасти снижают показатели ХПК и БПК [1].

Наибольшее распространение в настоящее время получили коагулянты на основе соединений железа или алюминия (сульфаты/хлориды/оксихлориды). В отдельных случаях (например, вода с высоким уровнем рН) используют коагулянты на основе соединений магния [2]. Несмотря на повсеместное использование, данные реагенты не являются универсальными ввиду сильной зависимости эффективности очистки от рН обрабатываемого стока. Также к основным недостаткам коагулянтов стоит отнести высокие реагентные затраты, коррозионную активность (для железа) и низкую эффективность при пониженных температурах (сульфат алюминия) [3].

В последнее время в процессах водочистки набирают популярность реагенты на основе соединений титана. Так, например, рядом исследователей получены данные по высокой сорбционной емкости фосфата и оксида титана по отношению к ионам тяжелых металлов [4-6]. В литературных источниках имеются данные по высокой эффективности хлоридов и сульфатов титана в качестве коагулянтов [7-10]. Исследованные соединения титана по своей эффективности превосходят традиционные реагенты и лишены их недостатков [11-16]. В отдельных случаях соли титана ($TiCl_3$) могут быть использованы для очистки сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI) в качестве коагулянта-восстановителя [17]. Использование чистых соединений титана в качестве коагулянтов не нашло широкого применения ввиду их высокой стоимости.

Перспективными коагулянтами могут быть комплексные реагенты, например, алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК) и бинарные смешанные коагулянты на основе солей алюминия, железа и титана.

АКФК получают в процессе переработки отходов добычи апатита, в результате обработки нефелинового концентрата разбавленными растворами серной или соляной кислот. Данный реагент проявляет коагуляционные свойства, обусловленные наличием соединений алюминия, и флокуляционные свойства за счет поликонденсации активной кремниевой кислоты в его составе. Данный реагент, несмотря на высокую эффективность и низкую стоимость, не получил широкого распространения ввиду ряда недостатков, таких как: низкий рН раствора коагулянта (<1), низкое содержание активного компонента (менее 2%) и гелирование растворов в процессе хранения (10-14 дней) [18-20].

Комплексные коагулянты (далее КК) – соли алюминия или железа (сульфаты/хлориды), модифицированные продуктами гидролиза соединений титана [21-23]. К основным достоинствам КК стоит отнести высокую коагуляционную эффективность, в том числе при пониженных температурах и в расширенном диапазоне рН, а также относительно невысокую стоимость. Данные особенности комплексных реагентов объясняются синергетическим действием солей металлов с разным зарядом, явлениями поликонденсации орто- и метатитановых кислот [7, 24], а также явлениями зародышеобразования на поверхности отрицательно заряженных гидроксокомплексов или оксидов титана [2, 24-25].

Основной целью работы является оценка возможности использования комплексных коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства.

Проведено сравнение эффективности очистки сточных вод машиностроительного предприятия образцом комплексного коагулянта, полученным в лаборатории промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева на базе сульфата алюминия (водный раствор), модифицированного продуктами гидролиза соединений титана, в сравнении с обычным сульфатом алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны сточные воды машиностроительных предприятий Московской (ММ) и Пензенской (МП) области. Исходные параметры сточной воды (отобранные из объединенного коллектора предприятий в середине дневной смены) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные параметры очищаемого стока
Table 1. Initial parameters of waste water

Показатель	ММ	МП
рН	7,0	7,1
Железо общее, мг/л	9,1	5,5
Нефтепродукты, мг/л	5,6	2,52
Цветность, град	33	41
Взвешенные вещества, мг/л	423	359
ХПК мг (O_2)/л	438	512

Как видно из данных табл. 1, наибольшее внимание стоит уделить эффективности удаления нефтепродуктов, снижению величины ХПК и содержанию железа общего. Хром в образцах воды обнаружен не был.

Определение содержания нефтепродуктов проводили на концентратометре КН-2М с экстракцией четыреххлористым углеродом согласно утвержденной методике.

Определения показателя цветности (хром-кобальтовая шкала), содержание взвешенных веществ (по каолину) и соединений железа проводили спектрофотометрически на портативном спектрофотометре DR 2800 (HACH USA) в соответствии с утвержденными методиками.

Определение показателя химического потребления кислорода проводили арбитражным методом с бихроматом калия.

Образцы сточной воды объемом 500 мл обрабатывались различными дозами водных растворов коагулянтов. Процесс пробной коагуляции проводили на лабораторном флокуляторе фирмы

VELP. Стадия быстрой коагуляции – 150 об/мин – 2 мин, стадия хлопьеобразования 10 об/мин – 8 мин, осадок отстаивали в течение 30 мин. Пробы надосадочной жидкости анализировали на содержание основных загрязняющих веществ.

Дозы комплексного коагулянта подбирали экспериментально, вплоть до достижения максимальной эффективности очистки. Соотношение традиционный коагулянт (сульфат алюминия): продукты гидролиза соединений титана составляло 4:1 по иону металла [26]. В случае, если после увеличения дозы КК эффективность не изменялась, дальнейшее увеличение дозы не проводилось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по эффективности удаления различных загрязняющих веществ от дозы КК приведены на графиках (рис. 1 и 2).

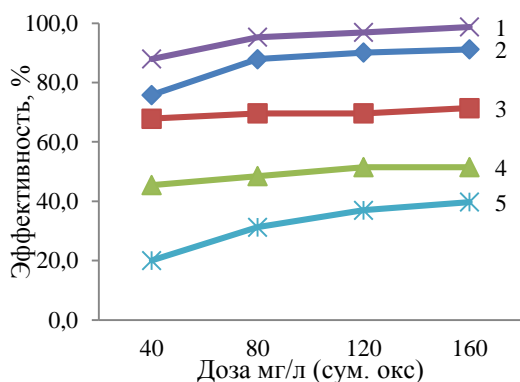


Рис. 1. Эффективность очистки стока ММ: 1 – взв. вещества; 2 – железо; 3 – нефтепродукты; 4 – цветность; 5 – химическое потребление кислорода

Fig. 1. Efficiency of purification of wastewater MM: 1 – rdt. substances; 2-iron; 3 – petroleum products; 4-color; 5-chemical oxygen consumption

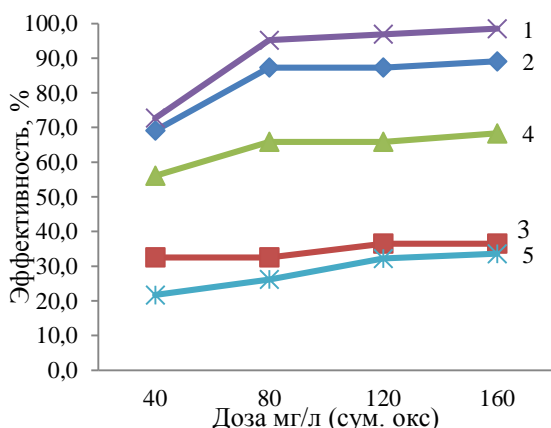


Рис. 2. Эффективность очистки стока МП: 1 – взв. вещества; 2 – железо; 3 – нефтепродукты; 4 – цветность; 5 – химическое потребление кислорода

Fig. 2. Efficiency of purification of wastewater MP: 1 – rdt. substances; 2-iron; 3 – petroleum products; 4-color; 5-chemical oxygen consumption

Из данных рис. 1 и 2 видно, что оптимальная доза реагента (соотношение доза/эффективность) составляет 80 мг/л (по сумме оксидов Al и Ti). Последующее увеличение дозы не приводит к улучшению качества обрабатываемой воды (за исключением ХПК). По ряду показателей удалось добиться эффективного снижения содержания загрязняющих веществ, остаточные концентрации которых удовлетворяли требованиям со стороны водоканала.

Аналогично на данном стоке проверялась эффективность обычного сульфата алюминия. Данные по эффективности удаления различных загрязняющих веществ в зависимости от дозы обычного $Al_2(SO_4)_3$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эффективность очистки стока при использовании сульфат алюминия, %
Table 2. Efficiency of purification by normal aluminum sulfate

Показатель	Доза сульфата алюминия, мг (Al_2O_3)/л							
	ММ				МП			
	40	80	120	160	40	80	120	160
Железо общее, мг/л	54,9	79,1	86,8	90,1	60,0	67,3	83,6	85,4
Нефтепродукты, мг/л	23,2	37,5	57,1	58,9	16,7	20,6	24,6	28,6
Цветность, град	39,3	45,4	48,5	48,5	60,9	63,4	63,4	65,8
Взв. вещества, мг/л	75,2	87,7	93,6	96,2	71,3	86,9	94,7	95,5
ХПК мг (O_2)/л	8,4	18,3	26,5	32,6	11,1	17,4	22,6	29,5

Как видно из приведенных данных, при использовании сульфата алюминия удалось достигнуть требуемых показателей по большинству загрязняющих веществ при эффективной дозе реагента около 120 мг (Al_2O_3)/л.

При сопоставлении данных рис. 1 и 2 и табл. 3 видно, что эффективные дозы сульфата алюминия были примерно в 1,25-1,5 раза больше, чем эффективные дозы КК. Данное явление в первую очередь объясняется процессами, протекающими на поверхности продуктов гидролиза соединений титана: коагуляция, полимеризация (флокуляция) [14, 16, 24], зародышеобразование [1-3]. Сравнение эффективности реагентов при оптимальных дозах коагулянтов представлено на рис. 3.

Из данных диаграммы (рис. 3) видно, что даже при дозе комплексного коагулянта в 1,5 раза ниже, чем у сульфата алюминия, его эффективность примерно на 5-7% выше. Данное явление обусловлено наличием соединений металла с ва-

лентностью (IV) в составе коагулянта, а также явлениями зародышеобразования и флокуляции на поверхности гидролизующихся соединений титана.

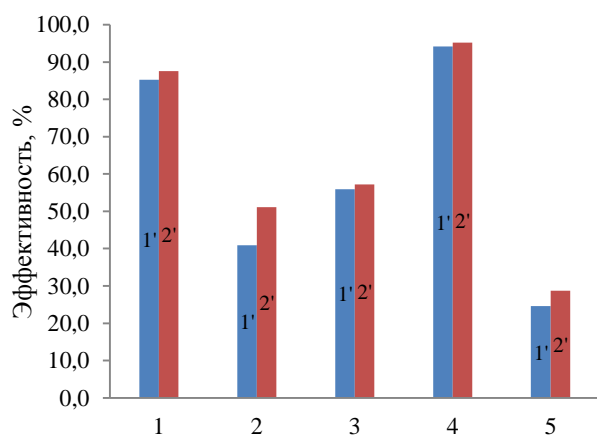


Рис. 3. Сопоставление эффективности исследуемых реагентов по отношению к основным загрязняющим веществам. 1' - сульфат алюминия, 2' - комплексный коагулянт
Fig. 3. Comparison of the effectiveness of the studied reagents in relation to the main pollutants. 1' - aluminum sulfate, 2' - complex coagulant

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ». 2008. 271 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: "Наука". 1997. 347 с.
3. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Науч. изд. 2005. 576 с.
4. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Калинин В.Т. Зависимость ионообменных свойств сорбента на основе гидрофосфата оксититана от состава. *Журн. приклад. химии*. 2008. Т. 81. № 5. С. 726-729.
5. Kanna M., Wongnawa S., Sherdshoopongse P., Boonsin P. Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide surface. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2005. 27 (5). P. 1017–1026. DOI: 10.1016/j.bfopcu.2017.01.002.
6. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И. Сорбция катионов металлов гидрофосфатами титана (IV). Науч.-практич. пробл. в обл. химии и хим. технол.: Матер. науч. конф. в рамках Всеросс. науч. конф. с междунауч. уч. «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008. Апатиты. 2008. С.49-53.
7. Zhao Y., Phuntsho S., Gao B. Preparation and Characterization of Novel Polytitanium Tetrachloride Coagulant for Water Purification. *Environ. Sci. Technol.* 2013. 47. P. 12966-12975. DOI: 10.1021/es402708v.
8. Okour Y., Shon H.K., El Saliby, I. Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 2009. 59(12). P. 2463–2473. DOI: 10.2166/wst.2009.254.
9. Wu Y.-F., Liu W., Gao N.-Y. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment. *Water Res.* 2011. 45. P. 3704-3711. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.023.

ВЫВОДЫ

Образцы комплексного коагулянта, полученные в лаборатории промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, обладают высокой коагуляционной активностью, превосходящей наиболее распространенный в настоящее время сульфат алюминия. Эффективные дозы комплексного реагента были в среднем примерно на 25-50% ниже, при этом эффективность комплексного коагулянта была на 5-7% выше. Расчетная стоимость комплексного реагента, при условии промышленного производства, превысит стоимость сульфата алюминия на 15-20%.

Принимая во внимание полученные в результате работы данные, можно сделать вывод, что комплексные коагулянты могут стать альтернативой существующим реагентам, в частности сульфату алюминия. Полученный в процессе использования комплексных коагулянтов осадок может быть переработан в диоксид титана [26-27].

REFERENCES

1. Getmantsev S.V., Nechaev I.A., Gandurina L.V. Waste water treatment by coagulants and flocculants. М.: «ASB». 2008. 271 p. (in Russian).
2. Babenkov E.D. Water treatment by coagulants. М.: "Nauka". 1997. 347 p. (in Russian).
3. Draginskyi V.L., Alekseeva L.P., Getmantsev S.A.V. Coagulation in processes treatment natural water. М.: Nauc. izd. 2005. 576 p. (in Russian).
4. Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneikov R.I., Aksenova S.V., Kalinnikov V.T. Dependence of the ion-exchange properties of the sorbent on the basis of oxothitan phosphate on the composition. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2008. V. 81. N 5. P. 726-729 (in Russian).
5. Kanna M., Wongnawa S., Sherdshoopongse P., Boonsin P. Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide surface. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2005. 27 (5). P. 1017–1026. DOI: 10.1016/j.bfopcu.2017.01.002.
6. Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneikov R.I. Sorption of metal cations by titanium (IV) phosphates. Scientific and practical problems in the field of chemistry and chemical technology: Proceedings of the scientific conference in the framework of the All-Russian scientific conference with international participation "Scientific basis of chemistry and technology for processing complex raw materials and the synthesis of functional materials on its basis" and SNTK-2008. Apatity. 2008. P. 49-53 (in Russian).
7. Zhao Y., Phuntsho S., Gao B. Preparation and Characterization of Novel Polytitanium Tetrachloride Coagulant for Water Purification. *Environ. Sci. Technol.* 2013. 47. P. 12966-12975. DOI: 10.1021/es402708v.
8. Okour Y., Shon H.K., El Saliby, I. Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 2009. 59(12). P. 2463–2473. DOI: 10.2166/wst.2009.254.
9. Wu Y.-F., Liu W., Gao N.-Y. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment. *Water Res.* 2011. 45. P. 3704-3711. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.023.

10. 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. *Хим. пром-ть сегодня*. 2017. № 8. С. 36–40.
11. Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H.K., Yue Q.Y., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 130. P. 19–27. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.015.
12. Zhao Y., Gao B., Shon H., Cao B., Kim J.H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.* 2011. 185. P. 1536-1542. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
13. Zhao Y., Gao B., Cao B. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 2011. 166. P. 544-550. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
14. Chekli L., Eripret C., Park S.H., Tabatabai S.A.A., Vronska O., Tamburic B., Kim J.H., Shon H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and ferric chloride (FeCl₃) in algal turbid water. *Sep. Purif. Technol.* 2017. 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
15. Zhao Y., Gao B., Shon H. Floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2011. 81. P. 332-338. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.12.043.
16. Huang X., Gao B., Wang Y., Yue Q., Li Q., Zhang Y. Coagulation Performance and Flocc Properties of a New Composite Coagulant: Polytitanium-silicate-sulfate. *Chem. Eng. J.* 2014. 245. P. 173–179. DOI: 10.1016/j.cej.2014.02.018.
17. Чернышев П.И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Очистка сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI) и использованием хлорида титана (III). *Эколог. химия*. 2018. 27(5). С. 253–257.
18. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевых коагулянтов и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки. *Цветные металлы*. 2016. № 10. С. 8-13. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01.
19. Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Захаров К.В. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевых коагулянта-флокулянта на основе серноокислотного вскрытия нефелина. *Хим. технология*. 2011. № 10. С. 614-620.
20. Кручинина Н.Е. АКФК как альтернатива традиционным коагулянтам в процессах водоочистки и водоподготовки. *Экология производства*. 2006. № 2. С. 46-50.
21. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом. *Экология и пром-ть*. 2017. № 2. С. 24-27. DOI: 10.18412/1816-0395-2017-2-24-27.
22. Измайлова Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы. Тезисы конф. XVII МЭСК – 2012 «Экология России и сопредельных территорий». Т. 1. Новосибирск: Новосибир. гос. ун-т. 2012. С. 109 – 110.
10. Kruchinina N.E., Kuzin E.N., Azopkov S.V. The use of coagulants based on titanium and silicon chlorides in the processes of cleaning the filtrate of a landfill of municipal solid waste. *Khim. Prom-t' Sgodnya*. 2017. N 8. P. 36 - 40 (in Russian).
11. Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H.K., Yue Q.Y., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts. *Separat. Purificat. Technol.* 2014. V. 130. P. 19–27. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.015.
12. Zhao Y., Gao B., Shon H., Cao B., Kim J.H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.* 2011. 185. P. 1536-1542. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
13. Zhao Y., Gao B., Cao B. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 2011. 166. P. 544-550. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
14. Chekli L., Eripret C., Park S.H., Tabatabai S.A.A., Vronska O., Tamburic B., Kim J.H., Shon H.K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and ferric chloride (FeCl₃) in algal turbid water. *Sep. Purif. Technol.* 2017. 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
15. Zhao Y., Gao B., Shon H. Floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2011. 81. P. 332-338. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.12.043.
16. Huang X., Gao B., Wang Y., Yue Q., Li Q., Zhang Y. Coagulation Performance and Flocc Properties of a New Composite Coagulant: Polytitanium-silicate-sulfate. *Chem. Eng. J.* 2014. 245. P. 173–179. DOI: 10.1016/j.cej.2014.02.018.
17. Chernyshev P.I., Wiesen N.S., Kuzin E.N., Kruchinina N. E. Wastewater treatment of electroplating from chromium (VI) compounds and using titanium (III) chloride. *Ekolog. Khimiya*. 2018. 27 (5). P. 253–257 (in Russian).
18. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Obtaining of hardened forms of alumina-silicon coagulant and their use in water purification and water treatment processes. *Tsvetnye metally*. 2016. N 10. P. 8-13 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01.
19. Veliyev Yu.O., Mayorov D.V., Zakharov K.V. Research and development of an improved technology for producing alumina-silicon coagulant-flocculant based on nepheline sulfuric acid dissection. *Khim. Tekhnola*. 2011. N 10. P. 614-620 (in Russian).
20. Kruchinina N. AKFC as an alternative to traditional coagulants in the processes of water purification and water treatment. *Ekol. Proizvodstva*. 2006. N 2. P. 46-50 (in Russian).
21. Kruchinina N.E., Kuzin E.N., Azopkov S.V., Chechikov I.A., Petrukhin D.Yu. Modification of a titanium coagulant by the sulphate method. *Ekol. Promysh.* 2017. N 2. P. 24-27 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2017-2-24-27.
22. Izmailova N.L. Investigation of the coagulating ability of composite coagulants based on titanium and aluminum salts with respect to the paper pulp components. Abstracts of the Conference of the XVII MESK - 2012 "Ecology of Russia and adjacent territories." V. 1. Novosibirsk: Novosib. state un-t. 2012. P. 109 – 110 (in Russian).

23. **Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В.** Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов. Матер. 8-й междунар. науч.-техн. конф. Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2018. С. 209-210.
24. **Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.** Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 309 с.
25. **Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., Gole J.L.** Hydrolysis of $TiCl_4$: Initial steps in the production of TiO_2 . *J. Phys. Chem. A*. 2010. 114(28). P. 7561–7570. DOI: 10.1021/jp102020h.
26. **Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H.** Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by $TiCl_4$ flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ coagulant aids in wastewater. *Sep. Sci. Technol.* 2009. 44. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
27. **Shon H., Vigneswaran S., Kim I.S.** Preparation of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) Flocculation of Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 2007. 41. P. 1372-1377. DOI: 10.1021/es062062g.
23. **Kruchinina N.E., Kuzin E.N., Azopkov S.V.** Complex coagulants in wastewater treatment processes with a high content of petroleum products. Materials of the 8th International Scientific and Technical Conference Technique and Technology of Petrochemical and Oil and Gas Production. Omsk: Omsk State Technical University Publishing House. 2018. P. 209-210 (in Russian).
24. **Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D.** Chemistry and technology of nanodispersed oxides. M.: ICC "Academkniga". 2007. 309 p. (in Russian).
25. **Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., Gole J.L.** Hydrolysis of $TiCl_4$: Initial steps in the production of TiO_2 . *J. Phys. Chem. A*. 2010. 114(28). P. 7561–7570. DOI: 10.1021/jp102020h.
26. **Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J.H.** Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by $TiCl_4$ flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ coagulant aids in wastewater. *Sep. Sci. Technol.* 2009. 44. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
27. **Shon H., Vigneswaran S., Kim I.S.** Preparation of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) Flocculation of Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 2007. 41. P. 1372-1377. DOI: 10.1021/es062062g.

Поступила в редакцию 10.12.2018
Принята к опубликованию 30.07.2019

Received 10.12.2018
Accepted 30.07.2019