

КОМПЛЕКСНЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**Е.Н. Кузин**

Евгений Николаевич Кузин (ORCID 0000-0003-2579-3900)*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru*

Вопросам удаления из сточных вод различных производств биогенных элементов в последнее время уделяется все больше внимания. Традиционные коагулянты на основе солей алюминия и железа позволяют эффективно удалять из воды фосфат-ион, однако данные реагенты не эффективны в отношении аммоний-иона. В рамках проделанной работы была рассмотрена возможность применения комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах дефосфатизации сточных вод рыбоперерабатывающей промышленности. Доказано, что применение магнийтитановых реагентов позволяет с высокой эффективностью проводить соосаждение аммоний- и фосфат-ионов в форме сложного соединения магния аммоний фосфата (струвит). Для реализации процесса очистки необходим 10 – 20% стехиометрический избыток соединений магния от расчетного значения, при этом эффективность осаждения соединений аммония превышает 50%, а фосфат-аниона 95%. Оптимальным диапазоном pH для процесса соосаждения аммоний и фосфат-ионов в форме комплексного соединения является 10,0 – 10,5. Результаты исследований, проведенных на реальной воде рыбоперерабатывающего предприятия, продемонстрировали повышенную эффективность комплексных титансодержащих реагентов по сравнению с традиционными коагулянтами на основе солей алюминия, железа и магния. Установлена возможность применения магнийсодержащих отходов производства огнеупорных материалов как в качестве прекурсора для получения комплексных коагулянтов, так и в качестве индивидуального реагента. Доказано, что применение комплексных титансодержащих реагентов позволяет в значительной степени интенсифицировать процессы седиментации (15%) и фильтрации (20%) коагуляционных шламов. Применение комплексных реагентов позволит существенно повысить уровень экологической безопасности производства и снизить антропогенную нагрузку на гидросферу.

Ключевые слова: сточные воды, дефосфатизация, комплексные титансодержащие коагулянты**COMPLEX TITANIUM-CONTAINING REAGENTS
IN WASTEWATER TREATMENT PROCESSES OF THE FISHING INDUSTRY****E.N. Kuzin**

Evgeniy N. Kuzin (ORCID 0000-0003-2579-3900)*

Russian Chemical-Technological University named after. D. I. Mendeleeva, Miusskaya sq., 9, bld. 1, Moscow, 125047, Russia

E-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru*

The issues of removing nutrients from wastewater from various industries have recently received more and more attention. Traditional coagulants based on aluminum and iron salts can

effectively remove phosphate ions from water, but these reagents are not effective against ammonium ions. As part of the work done, the possibility of using complex titanium-containing coagulants in the processes of dephosphatization of wastewater from the fish processing industry was considered. It has been proven that the use of magnesium titanium reagents makes it possible to carry out the coprecipitation of ammonium and phosphate ions in the form of the complex compound of magnesium ammonium phosphate (struvite) with high efficiency. To implement the purification process, a 10–20% stoichiometric excess of magnesium compounds from the calculated value is required, while the efficiency of precipitation of ammonium compounds exceeds 50%, and phosphate anion 95%. The optimal pH range for the process of coprecipitation of ammonium and phosphate ions in the form of a complex compound is 10.0 – 10.5. The results of studies conducted on real water from a fish processing plant demonstrated the increased efficiency of complex titanium-containing reagents compared to traditional coagulants based on aluminum, iron and magnesium salts. The possibility of using magnesium-containing waste from the production of refractory materials has been established both as a precursor for the production of complex coagulants and as an individual reagent. It has been proven that the use of complex titanium-containing reagents makes it possible to significantly intensify the processes of sedimentation (15%) and filtration (20%) of coagulation sludge. The use of complex reagents will significantly increase the level of environmental safety of production and reduce the anthropogenic load on the hydrosphere.

Key words: wastewater, dephosphatization, complex titanium-containing coagulants

Для цитирования:

Кузин Е.Н. Комплексные титансодержащие реагенты в процессах очистки сточных вод рыбной промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 127–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.

For citation:

Kuzin E.N. Complex titanium-containing reagents in wastewater treatment processes of the fishing industry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 127–135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6997.

ВВЕДЕНИЕ

Сооружения глубокой биологической очистки сточных вод – неотъемлемая часть любого населенного пункта. Основной целью эксплуатации сооружений глубокой биологической очистки является удаление из воды биогенных элементов (азот, фосфор) и растворенных органических соединений.

В нормальных условиях эксплуатации и соблюдения требований к соотношению основных компонентов (биохимическое потребление кислорода (далее БПК):N:P 100:5:1) [1] данные сооружения позволяют очищать сточную воду до требуемых нормативов ПДК (предельно допустимых концентраций) для сброса в водоем рыбохозяйственного назначения.

Очистка промышленных стоков – гораздо более сложная задача, требующая применения особых приемов или технологий. Для очистки сточных вод промышленных производств характерны установки локальной очистки сточных вод, позволяющие удалять большую часть специфических загрязняющих веществ, таких как хром (VI), цианиды, тяжелые металлы, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества и др.

Особняком стоят предприятия пищевой промышленности, так как по своему химическому и компонентному составу сточные воды пищевой промышленности (сырная, молочная, мясная др. виды пищевой промышленности) «относительно близки» к хозяйственно-бытовым сточным водам, ввиду чего недобросовестные производители сбрасывают свои стоки напрямую в городской коллектор. Попадание высоко концентрированных стоков [2-3] (химическое потребление кислорода (далее ХПК) до 30-40 тыс., БПК 20-25 тыс., содержание азота (преимущественно NH_4^+) и фосфора более 500 мг/дм³, рН ниже 4,0 для кисломолочных производств) может оказать негативное воздействие на биогеоценозы активного ила и на длительное время снизить эффективность работы городских очистных сооружений.

Ответственные производители очень часто строят локальные очистные сооружения физико-химической очистки стоков с целью снижения концентраций специфических загрязняющих веществ (жиры, клетчатка, коррекция рН и снижение БПК/ХПК). Локальные очистные сооружения пищевой промышленности обычно включают в себя жироловки, песколовки, коррекцию рН, а также стадию реагентной физико-химической очистки.

Реагентная обработка позволяет не только снизить содержание жиров, ХПК и БПК, но и удаляет из воды соединения фосфора за счет образования нерастворимых фосфатов [4].

Обычно в качестве реагентов применяют коагулянты на основе солей алюминия и железа, которые используют достаточно давно. Они являются относительно недорогими и хорошо зарекомендовали себя в процессах очистки различных сточных вод. Несмотря на все преимущества, соединения алюминия малоэффективны при низкой температуре воды и работают в узком диапазоне pH (6,0-8,0), а также имеют достаточно жесткий норматив по остаточному содержанию алюминия [5-6]. Коагулянты на основе соединений железа могут образовывать хорошо растворимые комплексы с органическими кислотами, ввиду чего не используются для очистки стоков пищевой и фармацевтической промышленности, а также приводят к образованию значительных объемов труднофильтруемого, коррозионно-активного осадка.

Решением данной проблемы может стать использование титаносодержащих коагулянтов, которым в последнее время уделяется повышенное внимание. Титановые коагулянты хорошо зарекомендовали себя в процессах очистки сточных вод пищевой [7], металлургической и машиностроительной [8-9], бумажной [10-11], нефтехимической [12] и др. видов промышленности [13-14], а также были высокоэффективны в процессах водоподготовки [15-16].

Титановые коагулянты лишены недостатков традиционных реагентов, однако их применение в чистом виде не всегда экономически целесообразно, и в отдельных случаях для повышения эффективности очистки используют добавку 5-10% солей титана к традиционным реагентам [17].

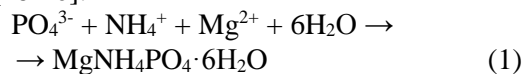
Несмотря на все преимущества коагуляционной предочистки воды, данный процесс не позволяет удалять из воды соединения аммония, и по-прежнему остается актуальным вопрос снижения содержания соединений азота (преимущественно аммонийных солей).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

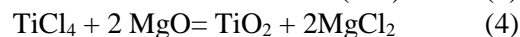
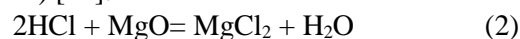
Основной целью данной работы является оценка возможности совместного удаления соединений азота и фосфора в процессе физико-химической очистки сточных вод рыбоперерабатывающего производства с использованием магний-титановых реагентов.

В основе предлагаемого процесса совместного удаления ионов аммония и фосфатов лежит

реакция образования плохо растворимого магний аммонийфосфата (струвита) по реакции (1) и его осаждение под действием сил тяжести и в процессе коагуляционной обработки воды различными реагентами [18-20].



Образцы магний-титаносодержащего коагулянта получали растворением магнийсодержащего материала (отхода производства огнеупорных материалов) в водных растворах тетрахлорида титана (реакции 2-4) [21].



При этом хлорид магния будет выполнять роль связующего фосфат и аммоний ионы реагента, соединения титана будут коагулировать образующуюся твердую фазу магний аммонийфосфата и интенсифицировать процессы осаждения и фильтрации.

Необходимо отметить, что коагулянты на основе солей титана в данном случае будут иметь ряд преимуществ по сравнению с солями алюминия [22-23]:

- Более мягкий норматив по остаточному содержанию ионов коагулянта в очищенной воде – 0,1 мг/дм³;
- Широкий диапазон pH, без образования хорошо растворимых соединений в кислых и щелочных средах;
- Повышенная эффективность при низких температурах воды (менее 14 °С);
- Способность значительно ускорять процессы седиментации и фильтрации осадков, что положительно скажется на габаритах очистного оборудования.

Содержание металлов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре «Спектроскай»

Содержание взвешенных веществ определяли гравиметрическим методом.

Определение содержания аммония и фосфатов проводили на портативном спектрофотометре DR 2800 (HACH USA) в соответствии с методиками.

Определение содержания жиров проводили на концентратометре КН-2 М.

Определение химического (ХПК) и биохимического (БПК₅) потребления кислорода проводили согласно ГОСТ 31859- 2012 и НДП 10.1:2:3.131-2016 соответственно.

Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе JLT 4 (VELP). Время смешения – 2 мин, хлопьеобразования – 8 мин, время седиментации – 30 мин.

Скорость оседания определяли визуально в мерных цилиндрах, засекая время оседания крупных агрегатов, а скорость фильтрации – пропусканием воды через фильтр с рейтингом фильтрации 15 мкм течение 60 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе экспериментов было проведено исследование химического и фазового состава магнийсодержащего отхода производства огнеупорных материалов, используемого в качестве источника магния для синтеза магний-титанового коагулянта. Данные по химическому составу образца представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав бруситсодержащего отхода
Table 1. Chemical composition of brucite-containing waste

Формула компонента	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Др. примеси
Массовая доля, %	0,85	15,56	2,38	5,1	74,99	1,12

Таблица 2

Химический состав растворов магний-титансодержащих коагулянтов
Table 2. Chemical composition of solutions of magnesium-titanium-containing coagulants

Концентрация TiCl ₄ , %	Степень извлечения Mg, %	Содержание элементов в растворе, г/дм ³						Нераств. прим.
		Fe	Si	Ca	Al	Mg	Ti	
3,0	89,6	1,63	0,017	3,37	1,60	42,28	7,45	24,9

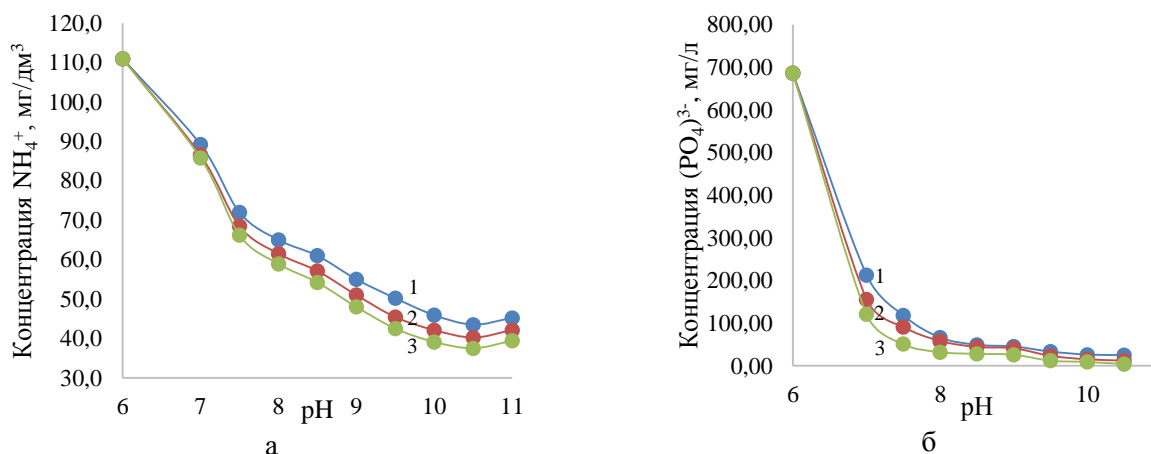


Рис. 1. Содержание аммоний (а) и фосфат (б) иона от рН: 1 – Бруситсодержащий отход; 2 – Хлорид магния; 3 – комплексный магний-титансодержащий коагулянт

Fig. 1. Ammonium (a) and phosphate (б) ion content versus pH: 1 – Brucite-containing waste; 2 – Magnesium chloride; 3 – complex magnesium-titanium-containing coagulant

Из данных табл. 1 видно, что большую часть отхода составляет оксид магния (до 75% масс). В продукте также обнаружены примеси оксидов алюминия, кремния, кальция и железа. Химический состав растворов, полученных при обработке магнийсодержащего отхода 3,0% водным раствором тетраоксида титана представлен в табл. 2.

На втором этапе исследований был установлен расход соединений магния, необходимый для максимального удаления из модельного раствора NH₄⁺ и (PO₄)³⁻ ионов. Содержание фосфата и

аммоний иона в исходном модельном растворе соответствовало стехиометрическому соотношению согласно реакции 1 (110 мг/дм³ NH₄⁺; 686 мг/дм³ (PO₄)³⁻, pH 10,0).

Данные по влиянию рН на эффективность удаления аммоний-иона из воды представлены на рис. 1, а и б. Условия эксперимента аналогичны, доза соединений магния 110 и 120% от стехиометрии для хлорида магния и магнийсодержащего отхода соответственно.

Из данных диаграмм рис. 1 видно, что оптимальным рН осаждения магний аммоний-фосфата является 10,0-10,5. Дальнейшее увеличение

pH не привело к увеличению эффективности осаждения. В случае использования комплексного магний-титанового реагента удалось увеличить эффективность осаждения фосфат иона, за счет параллельно протекающей реакции образования нерастворимого фосфата титана (реакция 5)



На графике (рис. 2, а и б) представлены данные влияния дозы различных соединений магния на эффективность очистки воды от аммоний и фосфат ионов.

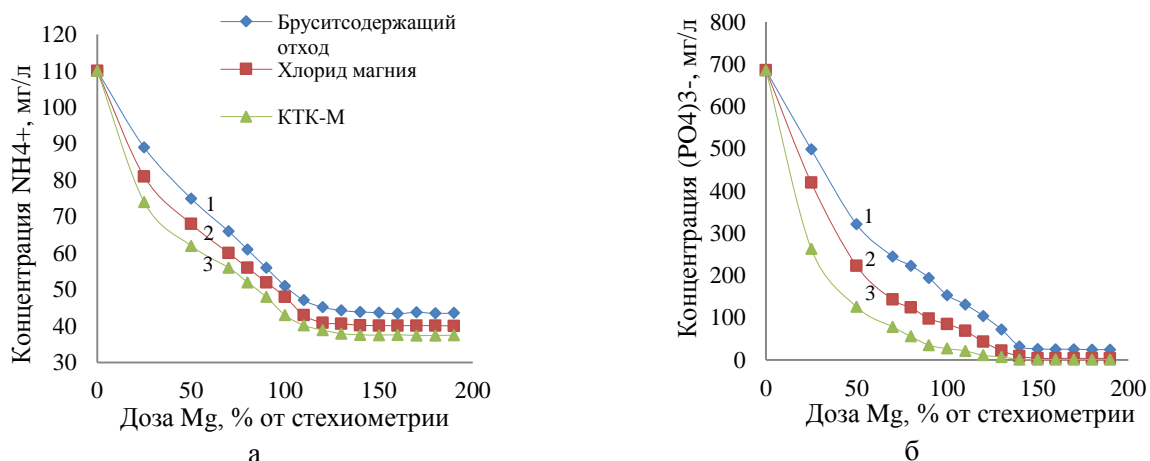


Рис. 2. Влияние дозы соединений магния на эффективность удаления аммоний (а) и фосфат (б) иона 1 - бруситсодержащий отход; 2 – хлорид магния; 3 – комплексный магний-титансодержащий коагулянт

Fig. 2. Effect of the dose of magnesium compounds on the efficiency of removal of ammonium (a) and phosphate (б) ions 1 - brucite-containing waste; 2 – magnesium chloride; 3 – complex magnesium-titanium-containing coagulant

Таблица 3

Остаточные концентрации загрязняющих веществ после коагуляционной очистки воды рыбоперерабатывающего производства

Table 3. Residual concentrations of pollutants after coagulation purification of fish processing water

Показатель	Вода до очистки	Сульфат алюминия	Оксихлорид алюминия	Хлорид железа 3	Хлорид магния	Магнийсодержащий отход	Магний-титановый коагулянт	Тетрахлорид титана чистый
Эффективная доза реагента, мг(Ме)/дм ³	-	140	110	230	120	135	100	140
Взвеш. вещества*, мг/дм ³	2231,5	38,2	22,9	41,8	55,8	104,3	11,2	6,8
ХПК, мг(О ₂)/дм ³	16620	11384	10236	10592	11857	11358	8760	8230
БПК ₅ , мг(О ₂)/дм ³	7547	5565	4896	5128	5368	5155	4520	4289
Жиры, мг/дм ³	273,8	73,5	24,2	31,31	42,52	20,4	12,51	9,6
Аммоний-ион (по N), мг/дм ³	91,6 (70,9**)	68,6	67,2	68,4	44,62	43,83	40,31	59,8
Нитрат-ион (по N), мг/дм ³	16,4	16,2	15,9	15,95	16,23	16,1	16,24	16,3
Фосфат-ион (по P), мг/дм ³	156 (121**)	1,1	0,8	2,21	3,32	4,5	0,32	69,3
Железо, мг/дм ³	2,8	0,8	0,64	5,63	2,34	0,28	0,25	0,15
Алюминий, мг/дм ³	0,92	5,57	3,22	0,71	0,72	0,58	0,08	0,05
Титан, мг/дм ³	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,04
Магний, мг/дм ³	1,3	0,9	0,89	0,92	6,92	19,6	2,26	1,2

Примечания: *Показатель взвешенных веществ измерен для воды, прошедшей механическую фильтрацию через сетку 1 мм.

** В том числе растворенные формы

Notes: *Suspended solids measured on water that has undergone mechanical filtration through a 1mm mesh

** Including dissolved forms

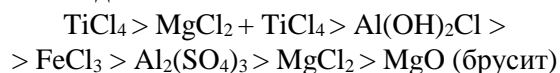
Из данных графика видно, что минимальная остаточная концентрация аммоний-иона достигается при 1,2- 1,3 кратном (от стехиометрии) избытке магнийсодержащего отхода и при 1,1 – 1,2 избытке водорастворимых солей магния. Дальнейшее увеличение дозы магния не приводит к существенному снижению концентрации аммоний-иона ввиду достижения предела растворимости магний аммонийфосфата [19-20]. Значительный перерасход магнийсодержащего отхода по сравнению с водорастворимыми соединениями объясняется механизмом образования нерастворимого магний аммонийфосфата. Так в случае растворимых солей процесс образования — это гомогенный процесс, а в случае использования твердого порошка нерастворимое соединение образуется на поверхности гранулы брусита, предотвращая дальнейшую реакцию.

Поскольку процесс осаждения аммония протекает в щелочной среде (рН от 10,0 и выше) возникает технологическая проблема, связанная с невозможностью использования алюминиевых коагулянтов при данном значений рН. Образующийся в процессе коагуляции гидроксид алюминия, как представитель амфотерных соединений, в щелочной среде образует хорошо растворимые комплексы, переходит в раствор и тем самым снижает эффективность коагуляционной очистки [4, 6]. Кроме того, происходит увеличение остаточной концентрации ионов алюминия в растворе, в результате чего норматив по содержанию ионов алюминия не соблюдается, и сброс такой воды без доочистки в водоемы рыбохозяйственного назначения запрещен.

Заключительным этапом эксперимента стала оценка суммарной эффективности очистки воды с использованием традиционных и вновь предложенных реагентов на образцах реальной сточной воды рыбоперерабатывающего производства. Данные по остаточным концентрациям загрязняющих веществ и оптимальным дозировкам коагулянтов представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что почти 60% соединений аммония в составе сточных вод рыбоперерабатывающего производства находятся в форме нерастворимых соединений и могут быть удалены традиционными коагулянтами. Использование соединений магния в качестве осадителя для удаления аммоний и фосфат-ионов в щелочной среде позволяет дополнительно повысить эффективность очистки и сократить габариты очистных со-

оружений глубокой биологической очистки. Необходимо отметить, что расход соединений магния был на 25-40% выше по сравнению с модельным раствором, что объясняется в первую очередь параллельно протекающими процессами химического связывания и коагуляции (гидролиза). Снижение показателей ХПК и БПК₅ для всех образцов коагулянтов были сопоставимы между собой, однако в общем виде эффективность удаления органических веществ (ХПК/БПК₅) убывает в следующей последовательности



Необходимо отметить, что эффективность коагуляционной очистки соединениями титана была максимальной, при этом доза реагентов была в среднем в 1,5-2,0 раза ниже, чем для традиционных коагулянтов, а образующийся в процессе коагуляции шлам быстрее оседал на дно и легче фильтровался. Средний размер коллоидных частиц для наиболее эффективных реагентов составил: TiCl_4 – 654 мкм; $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ – 748 мкм; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – 386 мкм; FeCl_3 – 568 мкм; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 278 мкм; MgCl_2 – 104 мкм; MgO (брусит) – 65 мкм.

Соединения фосфора эффективно удаляются всеми традиционными реагентами, что хорошо согласуется с литературными данными [4, 6]. Высокая остаточная концентрация фосфат-иона при использовании TiCl_4 объясняется низкой дозой коагулянта (недостаточной для полного связывания).

В процессе наблюдений было отмечено, что осадки, образующиеся при использовании титансодержащих реагентов, быстрее оседают на дно и легче фильтруются. Для получения сравнительных характеристик была проведена оценка эффективности фильтрации осадков (рис. 3, а и б соответственно).

Из данных рис. 3 видно, что добавка соединений титана к магнийсодержащему коагулянту позволяет повысить скорость осаждения и фильтрации образующихся шламов примерно на 15 и 20% соответственно. Максимальная скорость осаждения наблюдалась при использовании чистых соединений титана. Повышенная эффективность коагулянтов на основе соединений титана обусловлена, в первую очередь, высоким зарядом катиона [24] металла, явлениями поликонденсации [25-27] и зародышеобразования (для комплексных реагентов) [4, 6].

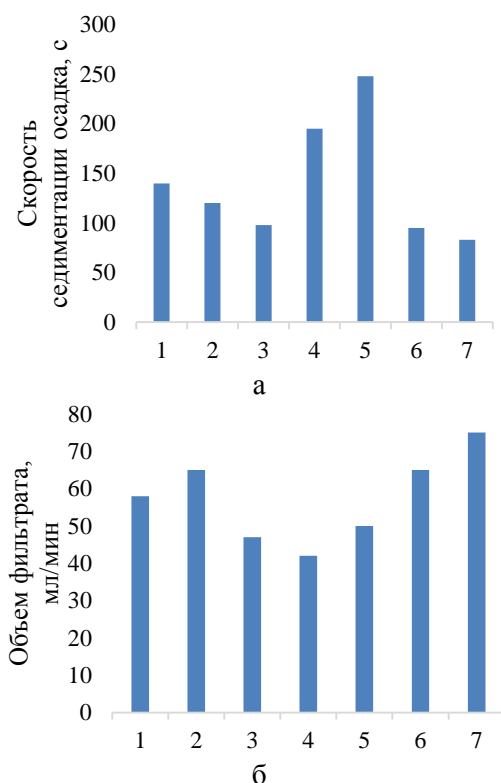


Рис. 3. Скорость фильтрации (а) и седиментации (б) осадка. Реагенты: 1 - сульфат алюминия; 2 – оксихлорид алюминия; 3 – хлорид железа; 4 – хлорид магния; 5 – магнийсодержащий отход; 6 магний-титановый коагулянт; 7 – тетрахло-рид титана

Fig. 3. Rate of filtration (a) and sedimentation (б) of sediment. Reagents: 1 - aluminum sulfate; 2 – aluminum oxychloride; 3 – ferric chloride; 4 – magnesium chloride; 5 – magnesium-containing waste; 6 magnesium-titanium coagulant; 7 – titanium tetrachloride

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы доказана возможность совместного удаления соединений аммония и фосфатов из модельной и реальной сточной воды.

Установлено, что для достижения максимальной степени удаления аммоний и фосфат ионов из модельной воды необходим 110 и 120%

избыток соединений водорастворимых солей магния и магнийсодержащего отхода от стехиометрического количества. Увеличение расхода магнийсодержащего отхода обусловлено в первую очередь механизмом образования магний аммоний-фосфата (струвита) на поверхности частиц без дальнейшего связывания, в то время как при использовании водорастворимых солей реакция образования нерастворимых соединений протекает в гомогенной фазе.

Доказана возможность использования инновационного комплексного магний-титансодержащего реагента, позволяющего не только эффективно удалять из воды аммоний-ион, но и дополнительно снижать содержание фосфатов за счет образования нерастворимого фосфата магния. Разработка и внедрение новых реагентов позволит значительно повысить эффективность процессов водоочистки и снизить уровень антропогенного воздействия на окружающую среду [28].

При испытании предлагаемых реагентов на реальных сточных водах рыбоперерабатывающего предприятия в сравнении с индивидуальными соединениями магния и традиционными коагулянтами было установлено, что титансодержащие реагенты по своей эффективности значительно превосходят традиционные коагулянты (показатели содержания взвешенных веществ, показатели ХПК и БПК₅), при этом доза титансодержащих реагентов в среднем в 1,5-2,0 раза ниже, чем доза традиционных алюминий и железосодержащих коагулянтов. Отмечено, что образующийся в процессе коагуляции титансодержащими реагентами осадок быстрее оседал на дно и легче фильтровался, что будет являться дополнительным преимуществом комплексных титансодержащих реагентов по сравнению с традиционными коагулянтами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bashaar Y.A.** Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment. *African J. Biotechnol.* 2004. V. 3. N 4. P. 236–238 DOI: 10.5897/ajb2004.000-2042.
2. **He Y., Xu P., Li C., Zhang B.** High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Res.* 2005. V. 39. N 17. P. 4110–4118. DOI: 10.1016/j.watres.2005.07.030.
3. **Falletti L., Conte L., Zaggia A., Battistini T., Garosi D.** Food Industry Wastewater Treatment Plantbased on Flotation and MBBR. *Modern Environ. Sci. Eng.* 2014. V. 1. N 12. P. 562-566. DOI: 10.15341/mese(2333-2581)/02.01.2015/006.

REFERENCES

1. **Bashaar Y.A.** Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment. *African J. Biotechnol.* 2004. V. 3. N 4. P. 236–238 DOI: 10.5897/ajb2004.000-2042.
2. **He Y., Xu P., Li C., Zhang B.** High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. *Water Res.* 2005. V. 39. N 17. P. 4110–4118. DOI: 10.1016/j.watres.2005.07.030.
3. **Falletti L., Conte L., Zaggia A., Battistini T., Garosi D.** Food Industry Wastewater Treatment Plantbased on Flotation and MBBR. *Modern Environ. Sci. Eng.* 2014. V. 1. N 12. P. 562-566. DOI: 10.15341/mese(2333-2581)/02.01.2015/006.

4. **Бабенков Е.Д.** Очистка воды коагулянтами. М.: Наука. 1977. 368 с.
5. **Moussas P.A., Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I.** Advances in coagulation/flocculation field: Al- and Fe-based composite coagulation reagents. *Desalination Water Treat.* 2011. V. 33. N 1-3. P. 140–146. DOI: 10.5004/dwt.2011.2622.
6. **Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В.** Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Науч. изд. 2005. 576 с.
7. **Kuzin E., Averina Y., Kurbatov A., Kruchinina N., Boldyrev V.** Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. *Processes.* 2022. 10. P. 440. DOI: 10.3390/pr10030440.
8. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.** Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 140-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939.
9. **Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L.D., Jeong S., Zhao Y.X., Shon H.K.** Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. *Separat. Purificat. Technol.* 2015. V. 152. P. 94–100. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
10. **Wulan Safrihatini Atikah, Octianne Djamaluddin, Radyan Manggala.** The potential use of titanium tetrachloride (TiCl₄) as an alternative for coagulant in textile wastewater treatment. 4th Internat. Conf. on Sust. Built Environ. “Sustainable Bulding and Environment for Sophisticated Life”. October 12-14, 2016. Yogyakarta. 2016. P. 238-243.
11. **Чернобережский Ю.М., Минеев Д.Ю., Дягилева А.Б., Лоренцон А.В.** Исследование механизмов взаимодействия продуктов гидролиза титанил сульфата с сульфатным лигнином. *Коллоид. журн.* 2002. Т. 2. № 64. С. 257-262.
12. **Ланина Т.Д., Селиванова Е.С., Коржаков В.В.** Применение коагулянтов из отходов титанового производства для очистки буровых сточных вод. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море.* 2013. № 11. С. 19-23.
13. **Okour Y., Shon H.K., El Saliby I.** Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 2009. V. 59. P. 2463–2473. DOI: 10.2166/wst.2009.254.
14. **Huang X., Gao B., Zhao S., Sun S., Yue Q., Wang Y., Li Q.** Application of titanium sulfate in a coagulation-ultrafiltration process: a comparison with aluminum sulfate and ferric sulfate. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 55. P. 49469–49477. DOI: 10.1039/c6ra05075a.
15. **Chekli L., Eripret C., Park S.H., Tabatabai S.A.A., Vronska O., Tamburic B., 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. *Separat. Purificat. Technol.* 2017. N 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.019.
16. **Zhao Y.X., Shon H.K., Phuntsho S., Gao B.Y.** Removal of natural organic matter by titanium tetrachloride: The effect of total hardness and ionic strength. *J. Environ. Manag.* 2014. V. 134. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.002.
17. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M.H., Kim J.B., Cho D.L., Kim J.-H.** Preparation and Characterization of Titanium Dioxide (TiO₂) from Sludge produced by
4. **Babenkov Ye.D.** Water purification with coagulants. M.: Nauka. 1977. 368 p. (in Russian).
5. **Moussas P.A., Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I.** Advances in coagulation/flocculation field: Al- and Fe-based composite coagulation reagents. *Desal. Water Treat.* 2011. V. 33. N 1-3. P. 140–146. DOI: 10.5004/dwt.2011.2622.
6. **Draginskiy V.L., Alekseyeva L.P., Getmantsev S.V.** Coagulation in natural water purification technology. M.: Nauch. izd. 2005. 576 p. (in Russian).
7. **Kuzin E., Averina Y., Kurbatov A., Kruchinina N., Boldyrev V.** Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. *Processes.* 2022. 10. P. 440. DOI: 10.3390/pr10030440.
8. **Kuzin E. N., Kruchinina N.E.** Evaluation of effectiveness of use of complex coagulants for wastewater treatment processes of mechanical engineering. *ChemChemTech [Изв. Высш.Учебн. Завед. Хим. Хим. Технол.].* 2019. V. 62. N 10. P. 140-146 DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939.
9. **Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L.D., Jeong S., Zhao Y.X., Shon H.K.** Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. *Separat. Purificat. Technol.* 2015. V. 152. P. 94–100. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
10. **Wulan Safrihatini Atikah, Octianne Djamaluddin, Radyan Manggala.** The potential use of titanium tetrachloride (TiCl₄) as an alternative for coagulant in textile wastewater treatment. 4th Internat. Conf. on Sust. Built Environ. “Sustainable Bulding and Environment for Sophisticated Life”. October 12-14, 2016. Yogyakarta. 2016. P. 238-243.
11. **Chernoberezhskiy Yu.M., Mineyev D.Yu., Dyagileva A.B., Lorentsson A.V.** Investigation of the mechanisms of interaction of titanyl sulfate hydrolysis products with sulfate lignin. *Kolloid. Zhurn.* 2002. V. 2. N 64. P. 257-262 (in Russian).
12. **Lanina T.D.** Application of coagulants from titanium production waste for the treatment of drilling wastewater. *Stroitel'stvo Neftnyanykh Gazovykh Skvazhin Sushe More.* 2013. N 11. P. 19-23 (in Russian).
13. **Okour Y., Shon H.K., El Saliby I.** Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 2009. V. 59. P. 2463–2473. DOI: 10.2166/wst.2009.254.
14. **Huang X., Gao B., Zhao S., Sun S., Yue Q., Wang Y., Li Q.** Application of titanium sulfate in a coagulation-ultrafiltration process: a comparison with aluminum sulfate and ferric sulfate. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 55. P. 49469–49477. DOI: 10.1039/c6ra05075a.
15. **Chekli L., Eripret C., Park S.H., Tabatabai S.A.A., Vronska O., Tamburic B., 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. *Separat. Purificat. Technol.* 2017. N 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.019.
16. **Zhao Y.X., Shon H.K., Phuntsho S., Gao B.Y.** Removal of natural organic matter by titanium tetrachloride: The effect of total hardness and ionic strength. *J. Environ. Manag.* 2014. V. 134. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.002.
17. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M.H., Kim J.B., Cho D.L., Kim J.-H.** Preparation and Characterization of Titanium Dioxide (TiO₂) from Sludge produced by

- TiCl₄ Flocculation with FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ and Ca(OH)₂ Coagulant Aids in Wastewater. *Separat. Sci. Technol.* 2009. V. 44. N 7. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
18. **Zin M.M.T., Tiwari D., Kim D.-J.** Maximizing ammonium and phosphate recovery from food wastewater and incinerated sewage sludge ash by optimal Mg dose with RSM. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 6. P. 136–143. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.02.020.
 19. **Перельгин Ю.П., Гришин Б.М.** Реагентная очистка сточных вод дрожжевого завода от фосфат-ионов и ионов аммония. *Регионал. архит. и строит.* 2019. № 3 (40). С. 167–182.
 20. **Xu H., He P., Gu W., Wang G., Shao L.** Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *J. Environ. Sci.* 2012. 24(8). P. 1533–1538. DOI: 10.1016/s1001-0742(11)60969-8.
 21. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.** Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств. *Цвет. металлы.* 2021. N. 1. С. 13–18. DOI: 10.15372/CSD2020244.
 22. **Mamchenko A.V., Gerasimenko N.G., Deshko I.I., Pakhar' T.A.** The investigation of the efficiency of coagulants based on titanium when purifying water. *J. Water Chem. Technol.* 2012. V. 32. N 3. P. 167–175. DOI: 10.3103/s1063455x10030069.
 23. **Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q.** Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 13. P. 13147–13158. DOI: 10.1007/s11356-018-1482-8.
 24. **Серпокрялов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А.** Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. М.: АСВ. 2009. 264 с.
 25. **Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.** Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 308 с.
 26. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kim I.S., Cho J., Kim G.J., Kim J.B., Kim J.-H.** Preparation of Titanium Dioxide (TiO₂) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride (TiCl₄). *Floccul. Wastewater. Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. N 4. P. 1372–1377. DOI: 10.1021/es062062g.
 27. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.** Получение комплексных титаносодержащих коагулянтов методом химической дегидратации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 103–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6578.
 28. **Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М.** Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
 18. **Zin M.M.T., Tiwari D., Kim D.-J.** Maximizing ammonium and phosphate recovery from food wastewater and incinerated sewage sludge ash by optimal Mg dose with RSM. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 6. P. 136–143. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.02.020.
 19. **Perelygin Yu.P., Grishin B.M.** Reagent purification of yeast plant wastewater from phosphate ions and ammonium ions. *Regional. Arkhit. Stroit.* 2019. N 3 (40). P. 167–182 (in Russian).
 20. **Xu H., He P., Gu W., Wang G., Shao L.** Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *J. Environ. Sci.* 2012. 24(8). P. 1533–1538. DOI: 10.1016/s1001-0742(11)60969-8.
 21. **Kuzin Ye.N., Kruchinina N.Ye.** Preparation of complex coagulants based on large-scale waste and products of large-scale industrial waste. *Tsvet. Metall.* 2021. N 1. P. 13–18 (in Russian). DOI: 10.15372/CSD2020244.
 22. **Mamchenko A.V., Gerasimenko N.G., Deshko I.I., Pakhar' T.A.** The investigation of the efficiency of coagulants based on titanium when purifying water. *J. Water Chem. Technol.* 2012. V. 32. N 3. P. 167–175. DOI: 10.3103/s1063455x10030069.
 23. **Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q.** Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 13. P. 13147–13158. DOI: 10.1007/s11356-018-1482-8.
 24. **Serpokrylov N.S., Vil'son Ye.V., Getmantsev S.V., Marochkin A.A.** Ecology of wastewater treatment by physico-chemical methods. М.: ASV. 2009. 264 p. (in Russian).
 25. **Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D.** Chemistry and technology of nanodisperse oxides. М.: IKTS «Akademkniga». 2007. 308 p. (in Russian).
 26. **Shon H.K., Vigneswaran S., Kim I.S., Cho J., Kim G.J., Kim J.B., Kim J.-H.** Preparation of Titanium Dioxide (TiO₂) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride (TiCl₄). *Floccul. Wastewater. Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. N 4. P. 1372–1377. DOI: 10.1021/es062062g.
 27. **Kuzin E.N., Kruchinina N.E.** Obtaining complex titanium-containing coagulants by the method of chemical dehydration. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 103–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6578.
 28. **Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M.** New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.

Поступила в редакцию 23.10.2023

Принята к опубликованию 26.12.2023

Received 23.10.2023

Accepted 26.12.2023