

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ****Е.Н. Кузин, Н.Е. Кручинина**

Евгений Николаевич Кузин (ORCID 0000-0003-2579-3900)*, Наталия Евгеньевна Кручинина (ORCID 0000-0001-7597-1993)

Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация, 125480

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

Основная цель проведенного исследования – разработка технологии получения комплексных титансодержащих коагулянтов. Продукт пирометаллургической переработки кварц-лейкоксена – псевдобрукит может стать недорогим источником соединений титана для производства подобных реагентов. Для снижения себестоимости процесса получения коагулянтов предложено отказаться от традиционной сушки в пользу химической дегидратации растворов. Установлено, что при введении в сернокислые титансодержащие растворы (продукт сернокислотного выщелачивания псевдобрукита) суспензий гидроксида или оксида алюминия возможно самопроизвольное затвердевание реакционной смеси за счет реакции образования 18-водных кристаллогидратов сульфата алюминия. Оптимальная концентрация серной кислоты для получения кристаллогидратов с минимальным содержанием несвязанной влаги составляет 55 – 60%, при этом время процесса не превышает 25 мин, а температура реакционной смеси поддерживается в диапазоне 90 – 95 °С. Наиболее удобным с технологической точки зрения представляется процесс химической дегидратации с использованием гидроксида алюминия, позволяющий проводить реакцию отверждения в более мягких условиях (пониженная температура, сокращение времени процесса). Установлено, что варьируя соотношения псевдобрукит:серная кислота на стадии вскрытия возможно получение комплексных коагулянтов с содержанием модифицирующей добавки соединений титана от 1,5 до 6,5% масс. Проведена оценка эффективности традиционных и синтезированных Ti-содержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод установок газоочистки металлургического производства. Исследуемый в процессах очистки воды образец комплексного титансодержащего коагулянта представлял из себя смесь $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 78%; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ - 17,2%; $TiOSO_4 \cdot H_2O$ - 4,8 %. Доказано, что комплексные титансодержащие реагенты по своей эффективности превосходят бинарные (смесевые) коагулянты, а также индивидуальные коагулянты на основе солей алюминия (сульфат алюминия). Установлена возможность интенсификации процессов фильтрации коагуляционных шламов при использовании свежесинтезированных образцов комплексного титансодержащего коагулянта.

Ключевые слова: псевдобрукит, химическая дегидратация, комплексные титансодержащие коагулянты

Для цитирования:

Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение комплексных титансодержащих коагулянтов методом химической дегидратации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 103–111

For citation:

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

OBTAINING COMPLEX TITANIUM-CONTAINING COAGULANTS BY THE METHOD OF CHEMICAL DEHYDRATION

E.N. Kuzin, N.E. Kruchinina

Evgeniy N. Kuzin (ORCID 0000-0003-2579-3900)*, Nataliya E. Kruchinina (ORCID 0000-0001-7597-1993)
Department of Industrial Ecology, Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev,
Geroev Panfilovtsev st., 20, Moscow, 125480, Russia
E-mail: kuzin.e.n@muctr.ru*, kruchinina.n.e@muctr.ru

The main purpose of the study was to develop a technology for obtaining complex titanium-containing coagulates. Pseudobrookite, a product of pyrometallurgical processing of quartz-leucoxene, can become an inexpensive source of titanium compounds for the production of such reagents. To reduce the cost of the process of obtaining coagulants, it is proposed to abandon traditional drying in favor of chemical dehydration of solutions. It has been established that when aluminum hydroxide or oxide suspensions are introduced into sulfuric acid solutions containing titanium (a product of sulfuric acid leaching of pseudobrookite), spontaneous solidification of the reaction mixture is possible due to the formation of 18-aqueous crystalline hydrates of aluminum sulfate. The optimal concentration of sulfuric acid to obtain crystalline hydrates with a minimum content of free moisture is 55–60%, while the process time does not exceed 25 min, and the temperature of the reaction mixture is maintained in the range of 90–95 °C. From a technological point of view, the process of chemical dehydration with using aluminum hydroxide, which allows the curing reaction to be carried out under milder conditions (lower temperature, reduced process time). It has been established that by varying the ratio of pseudobrookite:sulfuric acid at the opening stage, it is possible to obtain complex coagulants with the content of the modifying additive of titanium compounds from 1.5 to 6.5% wt. The effectiveness of traditional and synthesized Ti-containing coagulants in the processes of wastewater treatment of gas treatment plants of metallurgical production has been evaluated. The sample of the complex titanium-containing coagulant studied in the processes of water purification was a mixture of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 78%; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ - 17.2%; $TiOSO_4 \cdot H_2O$ - 4.8%. It has been proven that complex titanium-containing reagents are superior in their effectiveness to binary (mixed) coagulants, as well as individual coagulants based on aluminum salts (aluminum sulfate). The possibility of intensifying the processes of filtration of coagulation sludge using freshly synthesized samples of a complex titanium-containing coagulant has been established.

Key words: pseudobrookite, chemical dehydration, complex titanium-containing coagulants

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам очистки сточных вод различного происхождения уделяется все больше внимания. Сегодня разработаны десятки высокоэффективных методов очистки стоков различной природы, при этом для каждого отдельного стока применяются индивидуальные комбинации методов и технологий, направленные не только на достижение максимальной эффективности очистки, но и на обеспечение экономической целесообразности процесса.

Безусловно наиболее распространённым методом первичной очистки является физико-химическая обработка, включающая процессы коагуляции или флокуляции в сочетании с процессами седиментации или флотации. В процессе физико-химической очистки из воды удаляются дисперсные частицы, нерастворимые соединения тяжелых

металлов, нефтепродукты, жиры, а также снижаются показатели химического (ХПК) и биохимического (БПК) потребления кислорода [1-3].

Традиционно для реализации коагуляционной очистки применяют реагенты на основе солей алюминия или железа. Данные реагенты применяются достаточно давно, хорошо зарекомендовали себя и характеризуются низкой стоимостью [1-3]. К сожалению, данным реагентам присущи определённые недостатки. Так соли алюминия малоэффективны в холодной воде и работают в ограниченном диапазоне pH (5,5-7,5), а соединения железа могут образовывать хорошо растворимые комплексы с органическими соединениями и приводят к образованию значительного количества трудно-фильтруемого осадка. Помимо этого, применение коагулянтов на основе солей железа может вызвать преждевременную коррозию оборудования.

На смену традиционным реагентам приходят комплексные коагулянты – бинарные смеси солей, лишенные недостатков традиционных реагентов. Так в рамках лабораторных испытаний высокую эффективность продемонстрировали железозалюминиевые коагулянты, работающие в расширенном диапазоне рН [1, 3].

Не менее эффективными являются реагенты на основе соединений алюминия (сульфаты/хлориды) и активной кремниевой кислоты – алюмокремниевые флокулянты-коагулянты, получаемые из дешевого техногенного сырья и обеспечивающие высокую эффективность в процессах очистки сточных вод различной природы. К сожалению, кислая реакция среды, низкое содержание активного компонента (до 20 г/л по Al_2O_3), а также склонность к гелированию (поликонденсации кремниевой кислоты) существенно увеличивают логистические и эксплуатационные затраты, что, в свою очередь, существенно тормозит их повсеместное внедрение [4].

В последние 10 лет в научной среде появилось значительное количество исследований, посвященных применению коагулянтов на основе соединений титана [5-6]. Титановые коагулянты имеют ряд существенных преимуществ (эффективность, пониженная доза, широкий рабочий диапазон рН по сравнению с традиционными реагентами), при этом единственный их недостаток – высокая стоимость [7-11]. Титановые коагулянты хорошо зарекомендовали себя в процессах водоподготовки речной и морской воды [12-14], очистки сточных вод от взвешенных веществ (например, сточные воды горнодобывающей промышленности) [15-17], очистки сточных вод от растворенных органических соединений [18-21], доочистки сточных вод от анионов фосфора и фтора [22-23] и др. [24 - 25].

Как было сказано выше, несмотря на высокую эффективность, титаносодержащие коагулянты не внедряются повсеместно за счет их высокой стоимости. Наиболее рациональным выходом из данной ситуации является применение комплексных титаносодержащих реагентов, когда к основе из традиционного коагулянта (соли алюминия или железа) вводят незначительную (2,5-20%) добавку различных соединений титана (хлорид/сульфат или диоксид), при этом процент добавки будет существенно различаться в зависимости от базового коагулянта [24-26]. Полученный реагент по своей эффективности значительно превосходит традиционные коагулянты, при этом его стоимость незначительно возрастает по сравнению со стоимостью

коагулянта-основы. Реагенты, полученные таким образом, показали свою высокую эффективность в процессах очистки сточных вод молочной [25] и др. отраслей промышленности [27-30].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основной целью данной работы является разработка технологии получения комплексных титаносодержащих коагулянтов методом химической дегидратации сернокислых растворов процесса вскрытия титаносодержащего минерального сырья. В качестве исходного образца титаносодержащего сырья был выбран кварц-лейкоксеновый концентрат. С учетом сложности переработки подобного сырья получение коагулянтов на его основе позволит расширить потенциальную сферу использования данного крупнотоннажного отхода процесса добычи нефти из нефтеносных песчаников [31].

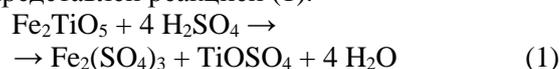
Для достижения поставленной цели планируется решение следующих задач:

- Исследование процесса химической дегидратации сернокислых Тi-содержащих растворов;
- Исследование состава полученного образца комплексного титаносодержащего коагулянта;
- Оценка эффективности комплексного титаносодержащего коагулянта на сточной воде в сравнении с традиционными реагентами.

Образец кварц-лейкоксенового концентрата обжигали в присутствии железосодержащей добавки при температуре 1450 °С в течение 4 ч с получением фазы псевдобрукита (Fe_2TiO_5), сходного по своей химической активности с ильменитом [32].

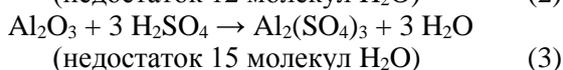
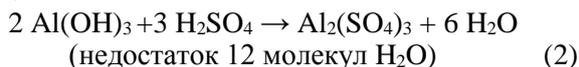
Содержание металлов в растворах (в том числе в сточных водах) определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой на приборе «Спектроскай» (г. Королев, Россия) [33].

Процесс вскрытия псевдобрукита может быть представлен реакцией (1).



Процесс сернокислотного выщелачивания вели 70%-ной серной кислотой в течение 2 ч при температуре 160 °С. Эффективность выщелачивания соединений титана и железа при заданных условиях составляет 86 и 97% соответственно и не зависит от соотношения псевдобрукит:серная кислота. Полученный при различных соотношениях Т:Ж продукт растворяли в воде, при этом количество воды рассчитывали так, чтобы получить заданную условиями эксперимента концентрацию серной кислоты.

Существенный вклад в себестоимость любого реагента вносит процесс сушки, ввиду чего взамен традиционным процессам было предложено использовать процесс химической дегидратации. В основе процесса лежит реакция образования сульфата алюминия в форме 18-водного кристаллогидрата. С учетом недостатка воды, образуемой в результате реакций (2) и (3), сульфат алюминия начинает кристаллизоваться с поглощением влаги из раствора. Непрореагировавший гидроксид/оксид алюминия определяли гравиметрическим методом.



Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе JLT 4 фирмы VELP. Объект исследования – сточная вода установки очистки отходящих газов сталеплавильной печи: содержание взвешенных веществ с размером менее 5 мкм (медленно оседающие) – 197 мг/л, рН – 6,04. Время быстрого смешения коагулянт/обрабатываемая вода – 2 мин, фаза хлопьеобразования – 8 мин, седиментации – 30 мин. Оценку эффективности очистки проводили по изменению содержания взвешенных веществ, определяемых гравиметрическим методом и при использовании портативного турбидиметра-мутномера HANNA 98703 с калибровкой по каолину.

Скорость фильтрации оценивали по изменению объема фильтрата, прошедшего в течение 60 мин через фильтр «белая лента» с постоянным сечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования была проведена оценка влияния времени контакта оксид/гидроксид алюминия/серная кислота, концентрации кислоты и температуры процесса на степень конверсии по реакциям 2 и 3. Все эксперименты проводили на чистых системах. Полученные в результате экспериментов данные представлены на графиках рис. 1-3.

Сопоставляя данные графиков 1-3, можно сделать следующие выводы: использование гидроксида алюминия является более приоритетным за счет более высокой скорости взаимодействия при более мягких условиях в сравнении с аналогичными экспериментами с участием оксида алюминия. Оптимальной концентрацией серной кислоты является диапазон 55-60%, при этом получаемый продукт содержит от 17,1 до 18,2 моль воды. Оптимальные время и температура процесса со-

ставляют 25 мин и 90-95 °С, при этом процесс протекает относительно быстро, а энергозатраты на поддержание температуры (с учетом дополнительного саморазогрева реакционной смеси за счет экзотермической реакции) будут минимальны.

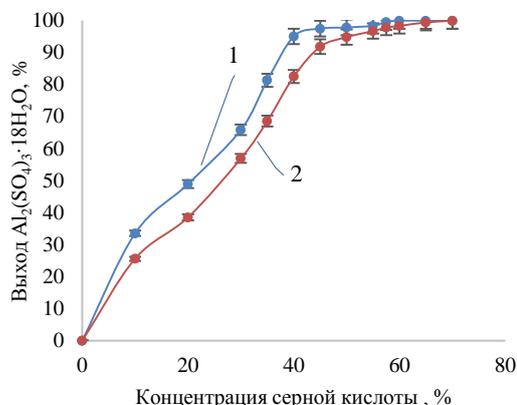


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на степень конверсии Al(OH)₃/Al₂O₃ → Al₂(SO₄)₃ (100 °С, 30 мин) 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

Fig. 1. Effect of sulfuric acid concentration on conversion degree of Al(OH)₃/Al₂O₃ → Al₂(SO₄)₃ (100°C, 30 min) 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

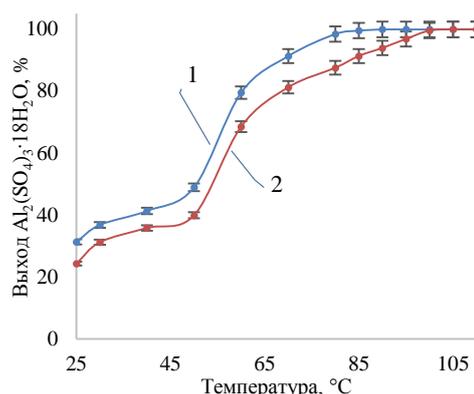


Рис. 2. Влияние температуры реакционной смеси на степень конверсии (55% H₂SO₄) 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

Fig. 2. Effect of the temperature of the reaction mixture on the degree of conversion (55% H₂SO₄) 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

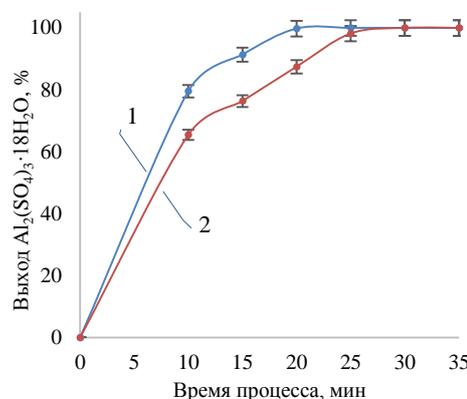


Рис. 3. Влияние времени процесса на степень конверсии (T = 100 °С). 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

Fig. 3. Effect of process time on conversion degree (T = 100 °С). 1 – Al(OH)₃; 2 – Al₂O₃

Сернокислые растворы, полученные при различном соотношении Т:Ж (псевдобрукит:кислота), дегидратировали согласно описанной выше методике. Данные по химическому составу продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав продуктов дегидратации
Table 1. Composition of dehydration products

Соотношение при вскрытии Т:Ж(H ₂ SO ₄)	Состав твердого продукта, % масс.			
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	TiOSO ₄	Примеси
1:2	74,31	19,07	6,62	0,3
1:3	78,01	17,21	4,78	0,1
1:4	83,34	12,91	3,75	0,1
1:5	86,71	10,21	3,08	0,1
1:6	88,83	8,62	2,65	0,1
1:7	90,32	7,41	2,27	0,1
1:8	91,49	6,38	2,03	0,1
1:9	92,40	5,69	1,81	0,1
1:10	93,24	5,21	1,65	0,1
1:11	93,77	4,71	1,52	0,1

Из данных табл. 1 видно, что процесс дегидратации протекал идентично для всех образцов, при этом по мере увеличения соотношения Т:Ж происходит снижение содержания соединений титана вплоть до заданных значений. Варьируя соотношения Т:Ж, возможно получение образцов комплексных титансодержащих коагулянтов с различным содержанием модифицирующей добавки [24-26]. На основании полученных результатов было установлено, что оптимальным соотношением Т:Ж для выщелачивания псевдобрукита и синтеза коагулянтов можно считать 1:3, при этом полученный продукт имел следующий состав: Al₂(SO₄)₃·18 H₂O – 78%; Fe₂(SO₄)₃·6H₂O – 17,2%; TiOSO₄·H₂O – 4,8% (дифрактограмма рис. 4).

Из данных дифрактограммы рис. 4 видно, что преобладающей фазой в составе комплексного коагулянта является сульфат алюминия в форме 17 – 18 водного кристаллогидрата, при этом в продукте также присутствуют оксисульфат титана (IV) и сульфат железа (III).

Оценку коагуляционной эффективности полученного образца (Т:Ж 1:3) проводили в сравнении с чистым сульфатом алюминия, а также со смесью 80% Al₂(SO₄)₃·18 H₂O и 20% Fe₂(SO₄)₃·6H₂O. Данные по эффективности процесса очистки представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что по своей эффективности бинарный Al/Fe коагулянт превосходит традиционный сульфат алюминия, при этом

для достижения эквивалентной остаточной концентрации взвешенных веществ доза бинарного реагента в среднем на 15-20% ниже. В свою очередь добавка соединений титана к бинарной смеси позволяет дополнительно повысить эффективность очистки и снизить остаточную концентрацию взвешенных веществ без увеличения дозы коагулянта, при этом минимальное содержание взвешенных веществ (максимальная эффективность очистки) была получена именно при использовании комплексного титансодержащего коагулянта.

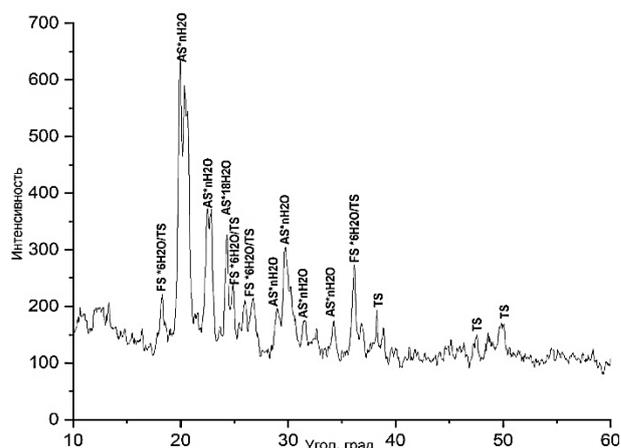


Рис. 4. Дифрактограмма образца комплексного титансодержащего коагулянта (Т:Ж 1:3) TS – TiOSO₄; AS – Al₂(SO₄)₃·nH₂O; FS – Fe₂(SO₄)₃·nH₂O

Fig. 4. Diffraction pattern of a sample of a complex titanium-containing coagulant (S:L 1:3) TS – TiOSO₄; AS – Al₂(SO₄)₃·nH₂O; FS – Fe₂(SO₄)₃·nH₂O

Таблица 2

Сравнение коагуляционной эффективности образцов коагулянтов
Table 2. Comparison of the coagulation efficiency of coagulant samples

Коагулянт	Остаточная концентрация взвешенных веществ, мг/л			Скорость фильтрации, при оптимальной дозе коагулянта, мл/мин
	20	25	30	
Доза коагулянта, мг(МсхОу)/л	20	25	30	
Чистый сульфат алюминия	58,9	39,8	20,9	56
Бинарный Al/Fe коагулянт	25,8	20,6	13,4	66
Комплексный титансодержащий коагулянт	21,3	12,9	9,4	74

Не менее важным является тот факт, что скорость фильтрации коагуляционного шлама, полученного при использовании различных реагентов, возрастала в ряду:

Комплексный титансодержащий коагулянт > Бинарный Al/Fe коагулянт > Сульфат алюминия.

Повышенная эффективность бинарного Al/Fe коагулянта по сравнению с чистым сульфатом алюминия можно объяснить расширением диапазона pH (pH 6,02 близок к нижней рабочей границе для чистого сульфата алюминия) и интенсификацией процессов гидролиза. Повышенная эффективность титансодержащего реагента обусловлена в первую очередь процессами флокуляции орто- и метатитановых кислот и зародышеобразования на поверхности отрицательно заряженных продуктов гидролиза соединений титана [1, 27-29, 34]. Полученные в результате процесса шламы могут быть удалены из воды с использованием типового технологического оборудования (например, флотатора) [35-36].

ВЫВОДЫ

В рамках проделанных экспериментов изучен процесс химической дегидратации сернокислых растворов переработки псевдобрукита.

Установлено, что приемлемым с технологической точки зрения реагентом для реализации процесса дегидратации является гидроксид алюминия, позволяющий проводить дегидратацию в более мягких условиях (время, температура, концентрация кислоты);

ЛИТЕРАТУРА

1. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Науч. изд. 2005. 576 с.
2. Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ». 2008. 271 с.
3. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами М.: Наука. 1977. 378 с.
4. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевых коагулянтов и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки. *Цвет. металлы*. 2016. № 10. С. 8-13. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01.
5. Gan Y., Li J., Zhang L., Wu B., Huang W., Li H., Zhang S. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives. *Chem. Eng. J.* 2021. N 126837. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126837.
6. Maciej Thomas, Joanna Bąk, Jadwiga Królikowska. Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review. *Desalin. Water Treat.* 2020. V. 208. P. 261-272. DOI: 10.5004/dwt.2020.26689.
7. Wan Y., Huang X., Shi B., Shi J., Hao H., Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment. *Chemosphere*. 2018. V. 219. P. 28-35. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.117.

Оптимальной концентрацией серной кислоты является диапазон 55-60%, при этом получаемый продукт содержит от 17,1 до 18,2 моль воды, а время и температура процесса составляют 25 мин и 90-95 °С.

Варьируя соотношение псевдобрукит:серная кислота, возможно получение комплексных титансодержащих коагулянтов с различным содержанием модифицирующей добавки соединений титана (от 1,5 до 6,5%), при этом наиболее удобным соотношением Т:Ж можно считать соотношение 1:3 (содержание модифицирующей добавки соединений титана в форме TiOSO₄ составляет 4,8%).

Полученные образцы комплексных титансодержащих реагентов по своей эффективности существенно превосходят бинарные смеси солей алюминия и железа и чистые соли алюминия, что обусловлено процессами полимеризации соединений титана (флокуляция) и зародышеобразования на поверхности продуктов гидролиза соединений титана.

БЛАГОДАРНОСТИ

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.

REFERENCES

1. Draginsky V.L., Alekseeva L.P., Getmantsev S.V. Coagulation in natural water purification technology. M.: Nauch. izd. 2005. 576 p. (in Russian).
2. Getmantsev S.V., Nechaev I.A., Gandurina L.V. Purification of industrial wastewater with coagulants and flocculants. M.: "ASV". 2008. 271 p. (in Russian).
3. Babenkov E.D. Water purification with coagulants M.: Nauka. 1977. 378 p. (in Russian).
4. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Preparation of cured forms of aluminum-silicon coagulant and their use in water treatment and water treatment processes. *Tsvet.Metally*. 2016. N 10. P. 8-13 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01.
5. Gan Y., Li J., Zhang L., Wu B., Huang W., Li H., Zhang S. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives. *Chem. Eng. J.* 2021. N 126837. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126837.
6. Maciej Thomas, Joanna Bąk, Jadwiga Królikowska. Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review. *Desalin. Water Treat.* 2020. V. 208. P. 261-272. DOI: 10.5004/dwt.2020.26689.
7. Wan Y., Huang X., Shi B., Shi J., Hao H., Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment. *Chemosphere*. 2018. V. 219. P. 28-35. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.117.

8. **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.
9. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Cao B.C., Kim J.-H.** Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 185. N 2-3. P. 1536–1542. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
10. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Phuntsho S., Wang Y., Yue Q.Y., Li Q., Shon H.K.** Comparative study of floc characteristics with titanium tetrachloride against conventional coagulants: Effect of coagulant dose, solution pH, shear force and break-up period. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 233 P. 70–79. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.017.
11. **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.* 2010. V. 32. P. 167–175. DOI: 10.3103/S1063455X10030069.
12. **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. V. 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.019.
13. **Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Cao, B. C., Yang, Z. L., Yue, Q. Y., Shon, H. K., Kim, J.-H.** Comparison of coagulation Behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. N 2. P. 544–550. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.014.
14. **Okour Y., Saliby I.El., Shon H.K., Vigneswaran S., Kim J.H., Cho J., Kim I.S.** Recovery of sludge produced from Ti-salt flocculation as pretreatment to seawater reverse osmosis. *Desalination* 2009. V. 247. P. 53–63. DOI: 10.1016/j.desal.2008.12.012.
15. **Chekli L., Galloux J., Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K.** Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 142. P. 155–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.12.043.
16. **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. *Sep. Purif. Technol.* 2015 V. 152. P. 94–100. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
17. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Kim J.H., Yue Q.Y., Wang Y.** Floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 81. P. 332–338. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.07.041.
18. **Hussaina S., Awada J., Sarkarc B., Chowa C.W.K., Duana J., Leeuwena J.V.** Coagulation of dissolved organic matter in surface water by novel titanium (III) chloride: 8. **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.
9. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Cao B.C., Kim J.-H.** Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 185. N 2-3. P. 1536–1542. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.084.
10. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Phuntsho S., Wang Y., Yue Q.Y., Li Q., Shon H.K.** Comparative study of floc characteristics with titanium tetrachloride against conventional coagulants: Effect of coagulant dose, solution pH, shear force and break-up period. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 233 P. 70–79. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.017.
11. **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.* 2010. V. 32. P. 167–175. DOI: 10.3103/S1063455X10030069.
12. **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. V. 175. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.11.019.
13. **Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Cao, B. C., Yang, Z. L., Yue, Q. Y., Shon, H. K., Kim, J.-H.** Comparison of coagulation Behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. N 2. P. 544–550. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.014.
14. **Okour Y., Saliby I.El., Shon H.K., Vigneswaran S., Kim J.H., Cho J., Kim I.S.** Recovery of sludge produced from Ti-salt flocculation as pretreatment to seawater reverse osmosis. *Desalination* 2009. V. 247. P. 53–63. DOI: 10.1016/j.desal.2008.12.012.
15. **Chekli L., Galloux J., Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K.** Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 142. P. 155–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.12.043.
16. **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. *Sep. Purif. Technol.* 2015 V. 152. P. 94–100. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.08.009.
17. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Kim J.H., Yue Q.Y., Wang Y.** Floc characteristics of titanium tetrachloride (TiCl₄) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2011. V. 81. P. 332–338. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.07.041.
18. **Hussaina S., Awada J., Sarkarc B., Chowa C.W.K., Duana J., Leeuwena J.V.** Coagulation of dissolved organic matter in surface water by novel titanium (III) chloride:

- Mechanistic surface chemical and spectroscopic characterization. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 213. P. 213–223. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.038.
19. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Qi Q.B., Phuntsho S., Wang Y., Kim J.-H.** Characterization of coagulation behavior of titanium tetrachloride coagulant for high and low molecule weight natural organic matter removal: The effect of second dosing. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 516–525. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.042.
 20. **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. Manage.* 2014. V. 134. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.002.
 21. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.H., Yue Q.Y., Li Q., Shon H.K.** Cationic polyacrylamide as coagulant aid with titanium tetrachloride for low molecule organic matter removal. *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 258–259. P. 84–92. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.044.
 22. **Jeon K.-J., Ahn J.-H.** Evaluation of titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride to remove phosphorus from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 197. P. 197–201. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.01.016.
 23. **Zhang J.F., Brutus T.E., Cheng J.M., Meng X.G.** Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. *J. Environ. Sci.* 2017. V. 57. P. 190–195. DOI: 10.1016/j.jes.2017.03.015.
 24. **Azopkov S.V., Kuzin E.N., Kruchinina N.E.** Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters. *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 1811–1816. DOI: 10.1134/S1070363220090364.
 25. **Kuzin E.N., Kruchinina N.E., Gromovykh P.S., Tyaglova Ya.V.** Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry. *Chem. Sust. Develop.* 2020. V. 28. P. 388–393. DOI: 10.15372/CSD2020244.
 26. **Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., 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. *Sep. Sci. Technol.* 2009. V. 44. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
 27. **Imramova V.S., Koroleva N.L., Lorentsson A.V., Chernoberezhskii Y.M.** Effect of pH value on coagulation and filtration properties of aqueous dispersions of microcrystalline cellulose, TiO₂, and products of TiOSO₄ hydrolysis. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. P. 512–515. DOI: 10.1134/S1070427217040036.
 28. **Izmailova N.L., Lorentson A.V., Chernoberezhskii Y.N.** Composite coagulant based on titanyl sulfate and aluminum sulfate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. P. 458–462. DOI: 10.1134/S1070427215030155.
 29. **Chernoberezhskii Y.M., Mineev D.Y., Dyagileva A.B., Lorentsson A.V., Belova Y.V.** Recovery of kraft lignin from aqueous solutions with oxotitanium sulfate, aluminum sulfate, and their mixture. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. P. 1096–1699. DOI: 10.1023/A:1022252423563.
 30. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.** Оценка эффективности использования комплексных титаносодержащих 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.
- Mechanistic surface chemical and spectroscopic characterization. *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 213. P. 213–223. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.038.
19. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., Qi Q.B., Phuntsho S., Wang Y., Kim J.-H.** Characterization of coagulation behavior of titanium tetrachloride coagulant for high and low molecule weight natural organic matter removal: The effect of second dosing. *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 516–525. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.042.
 20. **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. Manage.* 2014. V. 134. P. 20–29. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.01.002.
 21. **Zhao Y.X., Gao B.Y., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.H., Yue Q.Y., Li Q., Shon H.K.** Cationic polyacrylamide as coagulant aid with titanium tetrachloride for low molecule organic matter removal. *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 258–259. P. 84–92. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.044.
 22. **Jeon K.-J., Ahn J.-H.** Evaluation of titanium tetrachloride and polytitanium tetrachloride to remove phosphorus from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 197. P. 197–201. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.01.016.
 23. **Zhang J.F., Brutus T.E., Cheng J.M., Meng X.G.** Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. *J. Environ. Sci.* 2017. V. 57. P. 190–195. DOI: 10.1016/j.jes.2017.03.015.
 24. **Azopkov S.V., Kuzin E.N., Kruchinina N.E.** Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters. *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 1811–1816. DOI: 10.1134/S1070363220090364.
 25. **Kuzin E.N., Kruchinina N.E., Gromovykh P.S., Tyaglova Ya.V.** Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry. *Chem. Sust. Develop.* 2020. V. 28. P. 388–393. DOI: 10.15372/CSD2020244.
 26. **Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., 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. *Sep. Sci. Technol.* 2009. V. 44. P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
 27. **Imramova V.S., Koroleva N.L., Lorentsson A.V., Chernoberezhskii Y.M.** Effect of pH value on coagulation and filtration properties of aqueous dispersions of microcrystalline cellulose, TiO₂, and products of TiOSO₄ hydrolysis. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. P. 512–515. DOI: 10.1134/S1070427217040036.
 28. **Izmailova N.L., Lorentson A.V., Chernoberezhskii Y.N.** Composite coagulant based on titanyl sulfate and aluminum sulfate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. P. 458–462. DOI: 10.1134/S1070427215030155.
 29. **Chernoberezhskii Y.M., Mineev D.Y., Dyagileva A.B., Lorentsson A.V., Belova Y.V.** Recovery of kraft lignin from aqueous solutions with oxotitanium sulfate, aluminum sulfate, and their mixture. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. P. 1096–1699. DOI: 10.1023/A:1022252423563.
 30. **Kuzin E.N., Kruchinina N.E.** Evaluation of effectiveness of use of complex coagulants for wastewater treatment processes of mechanical engineering. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 10. P. 140–146 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939.

31. **Zanaveskin, K.L., Meshalkin, V.P.** Chlorination of Quartz-Leucoxene Concentrate of Yarega Field. *Metal. Mater. Trans.* 2020. V. 51. P. 906–915. DOI: 10.1007/s11663-020-01810-2.
32. **Kuchumov V.A., Shumkin S.S.** Analysis of the chemical composition of the initial alloy in the production of permanent magnets from alloys of the Sm-Co system. Scientific-technical department of St. Petersburg State Polytechnic University, Russia. 2017. V. 23. Iss. 1. P. 219–225.
33. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е., Фадеев А.Б., Носова Т.И.** Принципы пиро-гидрометаллургической переработки кварц-лейкоксового концентрата с формированием фазы псевдобрукита. *Обогащение руд.* 2021. № 3. С. 33–38. DOI: 10.17580/or.2021.03.06.
34. **Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.** Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 308 с.
35. **Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., Davydova T.V.** Electroflotation Extraction of Highly Disperse Titanium Dioxide TiO_2 from Water Solutions of Electrolytes. *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 237–241. DOI: 10.1007/s10717-018-0063-0.
36. **Мешалкин В.П., Колесников А.В., Савельев Д.С.** Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четырёххлористого титана из техногенных стоков. *Докл. Акад. наук.* 2019. Т. 486. № 6. С. 680–684. DOI: 10.31857/S0869-56524866680-684.
31. **Zanaveskin, K.L., Meshalkin, V.P.** Chlorination of Quartz-Leucoxene Concentrate of Yarega Field. *Metal. Mater. Trans.* 2020. V. 51. P. 906–915. DOI: 10.1007/s11663-020-01810-2.
32. **Kuchumov V.A., Shumkin S.S.** Analysis of the chemical composition of the initial alloy in the production of permanent magnets from alloys of the Sm-Co system. Scientific-technical department of St. Petersburg State Polytechnic University, Russia. 2017. V. 23. Iss. 1. P. 219–225.
33. **Kuzin E.N., Kruchinina N.E., Fadeev A.B., Nosova T.I.** Principles of pyrohydro metallurgical processing of quartz-leucoxene concentrate with the formation of pseudobrocite phase. *Obogashchenie Rud.* 2021. N 3. P. 33-38 (in Russian). DOI: 10.17580/or.2021.03.06.
34. **Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D.** Chemistry and technology of nanodisperse oxides. М.: ИКТs "Akademkniga". 2007. 308 p. (in Russian).
35. **Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., Davydova T.V.** Electroflotation Extraction of Highly Disperse Titanium Dioxide TiO_2 from Water Solutions of Electrolytes. *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 237–241. DOI: 10.1007/s10717-018-0063-0.
36. **Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Saveliev D.S.** Analysis of the physico-chemical efficiency of the electroflotation process of extraction of titanium tetrachloride hydrolysis products from technogenic effluents. *Dokl. Acad. Nauk.* 2019. V. 486. N 6. P. 680-684 (in Russian). DOI: 10.31857/S0869-56524866680-684.

*Поступила в редакцию 14.01.2022
Принята к опубликованию 22.03.2022*

*Received 14.01.2022
Accepted 22.03.2022*