

УДК 544.17+ 628.345.1

DOI: 10.15372/KhUR2022370

EDN: SSTQDK

Особенности применения титансодержащих коагулянтов в процессах водоочистки

Е. Н. КУЗИН¹, М. П. ЗАЙЦЕВА², Н. Е. КРУЧИНИНА¹¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва (Россия)

E-mail: e.n.kuzin@mail.ru

²АО «Композит», Королев (Россия)

(Поступила 25.02.21; после доработки 28.03.21)

Аннотация

Изучены механизмы процесса коагуляционной очистки воды с использованием титансодержащих коагулянтов. Проведены исследования коллоидных систем, образующихся в процессе гидролиза традиционных коагулянтов на основе соединений алюминия и железа, а также инновационных и перспективных титансодержащих коагулянтов. Определены поверхностные характеристики продуктов гидролиза соединений титана (поверхностный заряд, удельная поверхность) в условиях, приближенных к процессам коагуляционной очистки воды. Проведено сравнение поверхностных характеристик продуктов гидролиза традиционных и титановых коагулянтов. Установлено, что продукты гидролиза соединений титана несут на своей поверхности отрицательный заряд и обладают крайне развитой по сравнению с традиционными коагулянтами поверхностью, а это косвенно подтверждает их способность к адсорбции загрязняющих веществ. Изучены седиментационные характеристики образующихся продуктов гидролиза различных коагулянтов. Показано, что образующиеся в результате применения титансодержащих реагентов коагуляционные шламы имеют больший размер хлопьев, а значит, быстрее оседают на дно в процессе отстаивания. Подтверждена и научно обоснована повышенная эффективность комплексных титансодержащих коагулянтов (Al-Ti) за счет явлений нейтрализации заряда и зародышеобразования на поверхности продуктов гидролиза соединений титана. Проведена оценка эффективности титансодержащих коагулянтов в процессах очистки питьевой воды водозабора города Москвы. Установлено, что в процессе очистки воды поверхностного водозабора титансодержащие реагенты значительно превосходят по своей эффективности (снижение содержания взвешенных веществ и показателя цветности) традиционные реагенты, а остаточные концентрации соединений титана в очищенной воде соответствуют требованиям нормативов качества питьевой воды (0.1 мг/л). Полученные с использованием титансодержащих коагулянтов осадки отличаются повышенной скоростью седиментации и легче отдают влагу в процессе фильтрации, что позволит сократить габариты очистного оборудования.

Ключевые слова: коагуляция, соли титана, поверхностные характеристики, дзета-потенциал, зародышеобразование

ВВЕДЕНИЕ

Процесс водоочистки или водоподготовки – сложный, многоступенчатый процесс. В зависимости от вида загрязняющих веществ могут применяться следующие методы очистки:

1. Механические (отстаивание, фильтрация).
2. Физико-химические (коагуляция, флокуляция, адсорбция).
3. Химические (окисление, восстановление, нейтрализация).
4. Биологические (в анаэробных и аэробных условиях).

В большинстве случаев использования одного метода бывает недостаточно и технологическое решение по очистке включает в себя комбинацию вышеуказанных методов.

Важнейшую роль в процессах очистки как сточной, так и питьевой воды играют физико-химические методы, в частности коагуляция. В процессах питьевой водоподготовки коагуляцией удаляют нерастворимые примеси минерального (песок, глина) и биологического происхождения (водоросли, продукты жизнедеятельности, гуминовые кислоты), а в процессе очистки сточных вод – нерастворимые гидроксиды металлов, нефтепродукты, коллоидные минеральные примеси и пр.

В настоящее время в качестве основных коагулянтов используют соединения алюминия в форме сульфатов или оксихлоридов и соединения железа (II) и (III) в форме сульфата и хлорида соответственно. Несмотря на высокую эффективность, низкую стоимость и длительную историю использования, данные реагенты имеют ряд недостатков. Соединения алюминия применимы в узком диапазоне значений pH (от 6.0 до 8.0), не эффективны при низкой температуре воды и образуют медленно оседающие хлопья, что обуславливает необходимость дополнительного применения флокулянтов [1, 2]. Соединения железа, в свою очередь, могут образовывать хорошо растворимые комплексы с органическими соединениями, а в процессе их применения в значительных объемах образуется трудно фильтруемый шлам. Кроме того, существует серьезная проблема подбора и поддержания оптимальной дозы реагента ввиду постоянно изменяющегося состава подаваемой на очистку воды.

Перспективным направлением коагуляционной очистки воды является применение коагулянтов на основе соединений титана [3–10]. Данные реагенты достаточно эффективны и лишены недостатков, характерных для коагулянтов на основе соединений алюминия и железа, однако высокая стоимость препятствует их повсеместному внедрению. Несмотря на это, в ряде случаев использование коагулянтов на основе соединений титана может быть вполне оправданным, в частности, при очистке незначительных объемов вод, в отношении которых традиционные реагенты малоэффективны (например, очистка от растворенных органических соединений [11] и др.). В отдельных работах встречается информация о перспективности применения солей титана в процессах предочистки морской воды (перед установкой

обратного осмоса) для питьевых нужд [12, 13]. Альтернативным решением в процессе снижения стоимости может стать использование так называемых комплексных коагулянтов – традиционных реагентов, модифицированных добавкой продуктов гидролиза соединений титана в количестве 2.5–10 мас. %. Комплексные титансодержащие коагулянты уже показали свою высокую эффективность в процессах очистки сточных вод молочной, металлургической и нефтехимической промышленности [14–16].

Цель работы – расширение представлений о процессах коагуляционной очистки модельной и реальной воды при использовании титансодержащих коагулянтов.

Основными задачами исследования являются оценки:

- эффективной дозы реагентов;
- характеристик агрегатов, образующихся в процессе коагуляции (площадь поверхности и заряд);
- размера и скорости седиментации агрегатов;
- остаточного содержания и характеристик продуктов коагуляции в обработанной воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Используемые реактивы (материалы): TiCl_4 (квалификация “ос. ч.”, ООО “Промхимперм”, Россия), FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (квалификация “х. ч.”, Kemira, Финляндия), TiOSO_4 , NaOH (квалификация “ос. ч.”, Sigma-Aldrich, США).

Определение остаточного содержания ионов металлов в обработанной воде проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой “Спектро-Скай” (ГК “Скайград”, Россия) [17], размеров взвешенных частиц и дзета-потенциала – на анализаторах Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия), Photocor Compact-Z (ООО “Фотокор”, Россия) и Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания).

Определение поверхностных характеристик образцов проводили с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390t (Micromeritics Instrument Corp., США).

Значения pH измеряли на портативном ионометре И-160 (Россия).

Остаточное содержание взвешенных веществ (мутность по каолину) измеряли с помощью портативного турбидиметра HI 98703-02 (Hanna

Instruments, Германия). Определение показателя цветности проводили спектрофотометрически с использованием портативного спектрофотометра DR 2800 (Hach Lange, США).

Для изучения характеристик продуктов коагуляции применяли следующую методику: в дистиллированную воду при постоянном перемешивании вносили коагулянт (10 мг/л по металлу), а затем pH системы повышали до значения 7.0 ± 0.1 путем добавления раствора гидроксида натрия. Быстрое смешение реагентов проводили в течение 2 мин, хлопьеобразование – при медленном перемешивании в течение 8 мин. Образующиеся в процессе гидролиза осадки отделяли отстаиванием и фильтрацией.

Полученные образцы осадка промывали водой, высушивали при температуре 105°C до постоянной массы, затем анализировали.

Надосадочную жидкость дополнительно анализировали на содержание взвешенных веществ с определением поверхностных характеристик дисперсных частиц.

Пробную коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе JLT 4 (Velp, Италия). Продолжительность быстрого перемешивания – 2 мин, медленного (хлопьеобразование) – 8 мин, осаждения – 30 мин [2].

В качестве исследуемой воды выбрана реальная вода источника питьевого водоснабжения города Москвы (Сходненский деривационный канал). Условия эксперимента для исследования эффективности коагулянтов были идентичны для всех реагентов: pH 6.89 ± 0.10 , содержание взвешенных веществ 28.7 мг/л, цветность 58 град, солесодержание 700 мг/л. Дозу коагу-

лянта подбирали экспериментально в диапазоне от 5 до 30 мг/л по Me_xO_y , где Me = Al, Fe или Ti.

Объем фильтрата определяли, пропуская обработанную воду через фильтр “синяя лента” с рейтингом фильтрации 5 мкм в течение 60 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований были получены данные по поверхностным характеристикам образующихся в ходе гидролиза частиц гидроксокомплексов металлов (рис. 1).

Видно, что при выбранном значении pH (6.89 ± 0.10), наиболее характерном для коагуляционной очистки природных вод, соединения алюминия имеют положительный поверхностный заряд, а соединения титана и железа – отрицательный. Необходимо отметить, что, согласно литературным данным, исследуемый диапазон значений pH не является оптимальным для коагулянтов на основе соединений железа [1]. На следующем этапе была проведена оценка поверхностных характеристик полученных осадков (табл. 1).

Из представленных данных видно, что по удельной поверхности осадки, образующиеся при гидролизе титановых солей в условиях, близких к условиям коагуляционной очистки воды, значительно превосходят поверхностные характеристики осадков на основе соединений алюминия и примерно на 15–20 % – соединения железа(III). Низкие поверхностные характеристики продуктов гидролиза сульфата железа(II) объясняются неполным протеканием процесса гидролиза ввиду низкого значения pH [1]. Уве-

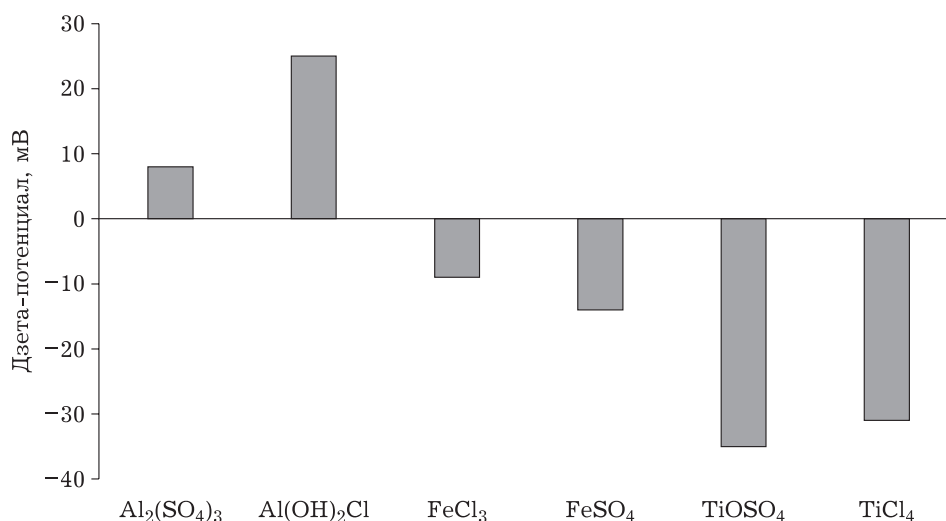


Рис. 1. Значения зета-потенциала продуктов гидролиза коагулянтов.

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики полученных осадков

Коагулянт	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
TiCl ₄	137.76	4.21
TiOSO ₄	201.26	4.01
FeCl ₃	114.39	2.97
FeSO ₄	27.96	22.31
Al ₂ (SO ₄) ₃	45.24	25.35
Al(OH) ₂ Cl	63.58	23.12

личение значения pH до оптимальных величин для применения сульфата железа(II) повысит расход реагентов и окажет большее влияние на состав воды (рост концентрации ионов натрия). Следует отметить, что также возможен выход значений pH за пределы установленных нормативов [1].

Полученные в ходе эксперимента результаты (удельная поверхность, средний диаметр пор) несколько отличаются от литературных данных по получению промышленных оксидов/гидроксидов исследуемых металлов [18], что можно объяснить “неоптимальными” условиями. Однако необходимо подчеркнуть, что основной задачей исследований было определение характеристик поверхности агрегатов, образующихся в условиях коагуляционной очистки. Заключительным этапом первой части исследования стало определение размеров частиц перед началом осаждения, а также размера дисперсных частиц, присутствующих в системе после полного осаждения всех агрегатов. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным, можно предположить, что частицы, образующиеся при использовании тетрахлорида титана, будут обладать наибольшей скоростью седиментации. Определение размера дисперсных частиц в очищенной воде необходимо для оценки потенциально опасных эффектов, связанных с попаданием наноразмерных частиц (менее 100 нм) [19, 20] в организм человека совместно с питьевой водой.

Наиболее распространенный и дешевый реагент – сульфат алюминия [1, 2], поэтому его модификации был посвящен ряд последующих экспериментов. Образцы комплексных коагулянтов приготовлены введением солей титана в количестве 10 мас. % в состав традиционных реагентов, а для полученных образцов определены поверхностные характеристики. Дзета-потенциал коллоидных частиц, полученных из

ТАБЛИЦА 2

Размер образующихся агрегатов и дисперсных частиц коагулянта в очищенной воде

Коагулянт	Средний размер агрегатов до начала осаждения, мкм	Средний размер дисперсных частиц в очищенной воде, мкм
TiCl ₄	89.5	0.62
TiOSO ₄	71.3	0.31
FeCl ₃	78.1	0.98
FeSO ₄	28.6	0.74
Al ₂ (SO ₄) ₃	54.3	0.77
Al(OH) ₂ Cl	69.5	1.40

смеси Al₂(SO₄)₃ + 10 % TiCl₄ составил 5 мВ, для Al₂(SO₄)₃ + 10 % TiOSO₄ – 3 мВ. На основании этих данных можно сделать вывод, что присутствие в составе комплексного коагулянта сульфата алюминия и солей титана позволяет достичь частичной нейтрализации поверхностного заряда и образования первичных агрегатов (в первую очередь продуктов гидролиза соединений титана) уже на стадии приготовления коагулянта (процесс зародышеобразования).

В рамках заключительного этапа исследования проведена сравнительная оценка эффективности очистки реальной воды поверхностного питьевого водозабора (Сходненский деривационный канал) различными коагулянтами (рис. 2). Основными загрязняющими веществами были отрицательно заряженные (–26 мВ) коллоидные частицы – смесь песка и гуминовых кислот. Дозы коагулянта рассчитывали по оксиду: Al₂O₃ – для солей алюминия; Fe₂O₃ – для солей железа; TiO₂ – для солей титана; Al₂O₃ + TiO₂ – для комплексных реагентов.

Видно (см. рис. 2), что по своей эффективности коагулянты на основе соединений титана (и особенно комплексные титансодержащие) превосходят традиционные алюминий- и железосодержащие коагулянты. Эффективная доза Ti-содержащих реагентов, необходимая для достижения максимально возможной эффективности очистки (минимальное значение показателя цветности и содержания взвешенных веществ), в среднем на 25–30 % ниже, чем у традиционных аналогов. При эквивалентных дозах коагулянтов (например, 15 мг/л) эффективность очистки воды от взвешенных веществ при использовании хлорида титана(IV) примерно на 10 % выше, чем у наиболее эффективного оксихлорида алюминия – 99 и 89 % соответственно. При этом значение показателя цветности (коллоидные частицы гуминовых кислот [21]) в очищенной воде при ис-

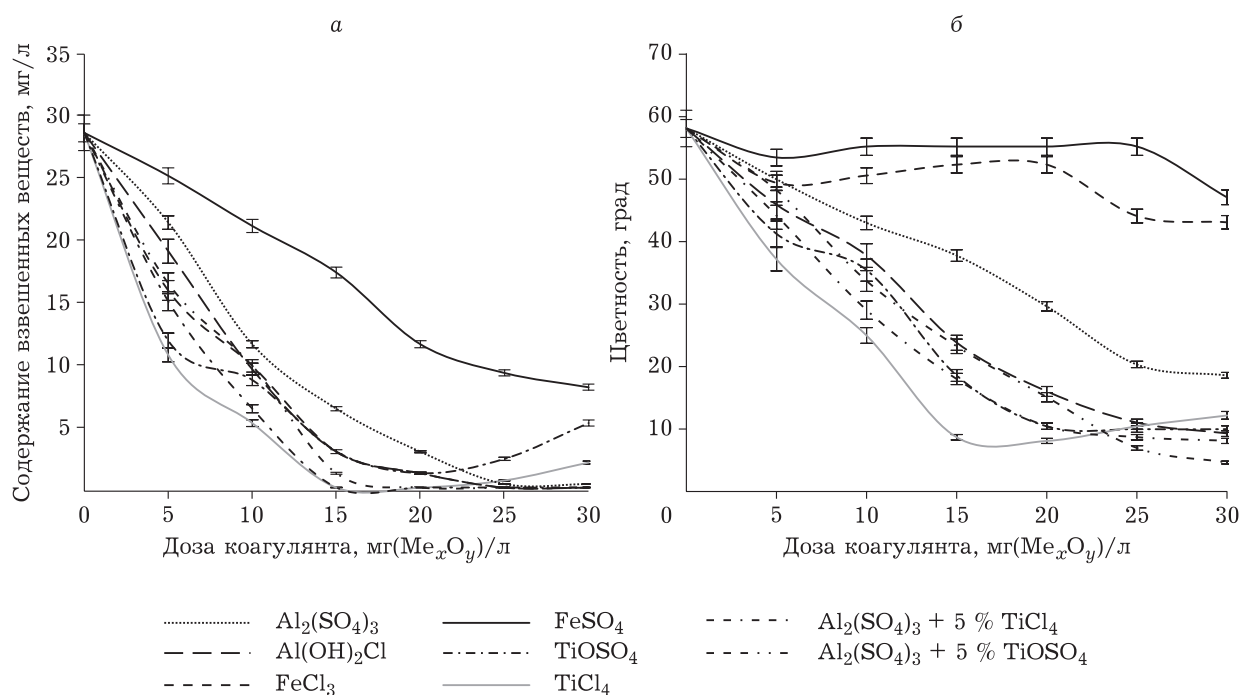


Рис. 2. Зависимость содержания взвешенных веществ (а) и показателя цветности (б) для осветленной воды от дозы различных коагулянтов.

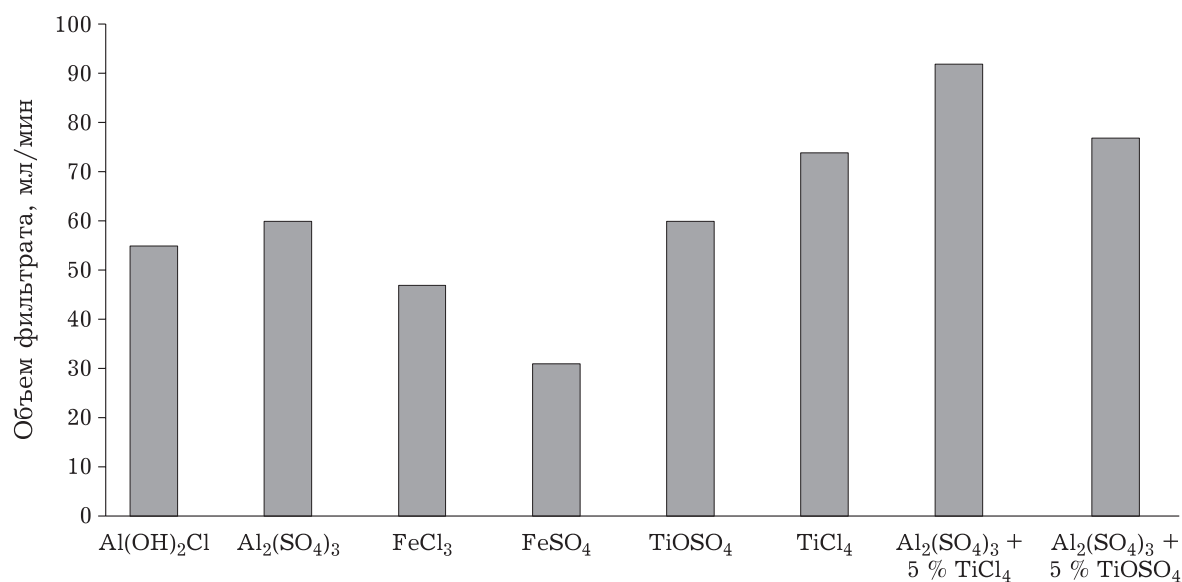


Рис. 3. Объем фильтрата при использовании различных коагулянтов.

пользовании хлорида титана(IV) почти в 2 раза ниже, чем при использовании оксихлорида алюминия. Остаточные концентрации катионов коагулянтов в очищенной воде (Ti – 0.1, Al – 0.5, Fe – 0.3 мг/л) соответствуют нормативам ПДК для питьевой воды (Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03).

Повышенная эффективность хлорида титана(IV) обусловлена процессами поликонденсации, характерными для мета- и ортотитановой кислот [22, 23], и явлениями нейтрализационной коагуляции и зародышеобразованием [2, 24].

Пониженная эффективность оксисульфата титана(IV) обусловлена процессами стабилизации поверхностных частиц за счет повышения концентрации электролита, а значит, увеличения отрицательного поверхностного заряда свыше (–30) мВ (граница устойчивости) [1].

Пониженная эффективность оксисульфата титана(IV) обусловлена процессами стабилизации поверхностных частиц за счет повышения концентрации электролита, а значит, увеличения отрицательного поверхностного заряда свыше (–30) мВ (граница устойчивости) [1].

Низкая эффективность очистки сульфатом железа(II) и хлоридом железа(III) обусловлена низкими значениями pH и недостаточной степенью протекания процесса гидролиза.

Данные по эффективности отделения осадков, полученных при эффективной дозе коагулянтов (20 мг/л для титансодержащих образцов и 25 мг/л для традиционных коагулянтов), обеспечивающей наилучшую очистку, представлены на рис. 3.

По результатам эксперимента установлено, что даже добавка 5 мас. % соединений титана к традиционному сульфату алюминия позволяет не только повысить эффективность очистки (см. рис. 2), но и значительно (в 1.25–1.5 раза) ускорить процессы фильтрации осадка (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что высокая эффективность очистки воды коагулянтами на основе соединений титана и комплексными титансодержащими коагулянтами обусловлена следующими особенностями:

- высоким дзета-потенциалом гидратированных форм титана(IV), что обеспечивает более высокую коагулирующую активность;
- развитой поверхностью образующихся продуктов гидролиза соединений титана;
- наличием отрицательного поверхностного заряда на поверхности продуктов гидролиза соединений титана, способствующих процессам нейтрализации положительного заряда на поверхности гидроксокомплексов алюминия или железа в составе комплексных коагулянтов и явлениям зародышеобразования.

Полученные данные позволяют подтвердить теорию образования зародышей и объяснить повышенную эффективность комплексных коагулянтов Al-Ti за счет явлений частичной нейтрализации поверхностного заряда между компонентами коагулянта. Образование первичных агрегатов за счет процессов зародышеобразования, а также развитая поверхность продуктов гидролиза соединений титана обуславливают его высокую эффективность в процессах очистки воды.

Соединения титана в чистом виде применимы не всегда, так как помимо высокой стоимости по мере увеличения значений pH среды и концентрации соединений титана в воде происходит рост отрицательного дзета-потенциала

частиц на поверхности дисперсной фазы, ввиду чего система приобретает седиментационную устойчивость.

С учетом относительно небольшой добавки соединений титана (10 мас. %) стоимость комплексных реагентов вырастет не более чем на 15 %, что будет сглажено уменьшением дозировки коагулянта и снижением стоимости последующей доочистки. Полученные при использовании титансодержащих реагентов коагуляционные шламы могут быть эффективно удалены традиционными методами (например, флотацией [25, 26]) и переработаны с получением товарного диоксида титана [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
- 2 Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Науч. изд., 2005. 576 с.
- 3 Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: Comparison with conventional Al- and Fe-based coagulant // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. Vol. 25, No. 13. P. 13147–13158.
- 4 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. Vol. 185, No. 2–3. P. 1536–1542.
- 5 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. Vol. 233. P. 70–79.
- 6 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. Vol. 175. P. 99–106.
- 7 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. Vol. 142. P. 155–161.
- 8 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 // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 130. P. 19–27.
- 9 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. Vol. 32, No. 3. P. 167–175.
- 10 Кручинина Н. Е., Кузин Е. Н., Азопков С. В., Чечиков И. А., Петрухин Д. Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // *Экология и промышленность.* 2017. № 2. С. 24–27.

- 11 Hussain S., Awad J., Sarkar B., Chow Ch. W. K., Duan J., Leeuwen J. Coagulation of dissolved organic matter in surface water by novel titanium(III) chloride: Mechanistic surface chemical and spectroscopic characterization // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 213. P. 213–223.
- 12 Chekli L., Corjon E., Tabatabai S. A. A., Naidu G., Tamburic B., Park S. H., Shon H. K. Performance of titanium salts compared to conventional FeCl_3 for the removal of algal organic matter (AOM) in synthetic seawater: Coagulation performance, organic fraction removal and floc characteristics // *J. Environ. Manage.* 2017. Vol. 201. P. 28–36.
- 13 Naidu S. G., Johir M. A., Kandasamy J., Vigneswaran S. Performance of flocculation titanium salts for seawater reverse osmosis pretreatment // *Desalin. Water Treat.* 2017. Vol. 98. P. 92–97.
- 14 Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Тяглова Я. В., Громо-вых П. С. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод молочной промышленности // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 4. С. 401–406.
- 15 Ланина Т. Д., Быков И. Ю., Селиванова Е. С., Носов Г. А., Донин С. Н. Эффективность работы титансодержащих коагулянтов при очистке буровых сточных вод // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море.* 2016. № 9. С. 30–35.
- 16 Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2019. Т. 27, № 4. С. 43–49.
- 17 Кучумов В. А., Шумкин С. С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // *Научно-технические ведомости СПбГПУ.* 2017. Т. 23, № 1. С. 219–225.
- 18 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов М.: Мир, 1973. 648 с.
- 19 Голохваст К. С., Паничев А. М., Мишаков И. В., Ведягин А. А., Мельгунов М. С., Данилова И. Г., Козлова И. Г., Габуда С. П., Мороз Н. К., Киселев Н. Н., Чайка В. В., Гульков А. Н. Экотоксикология нано- и микрочастиц минералов // *Изв. Самарского науч. центра РАН.* 2011. Т. 13, № 1-5. С. 1256–1259.
- 20 Зейналов О. А., Комбарова С. П., Баргов Д. В. О влиянии наночастиц оксидов металлов на физиологию живых организмов // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии.* 2016. Т. 14, № 3. С. 24–33.
- 21 Гандурина Л. В., Гаврилова Н. Н., Кузин Е. Н., Рафф П. А. Применение метода динамического светорассеяния для характеристики гумусовых кислот природных вод // *Водоснабжение и санитарная техника.* 2017. Т. 7. С. 25–28.
- 22 Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ “Академ-книга”, 2007. 309 с.
- 23 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. Vol. 114, No. 28. P. 7561–7570.
- 24 Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: АСВ, 2008. 272 с.
- 25 Kolesnikov A. V., Savel'ev D. S., Kolesnikov V. A., Davyd-kova T. V. Electroflotation extraction of highly disperse titanium dioxide TiO_2 from water solutions of electrolytes // *Glass and Ceramics.* 2018. Vol. 75, No. 5–6. P. 237–241.
- 26 Мешалкин В. П., Колесников А. В., Савельев Д. С. Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четыреххлористого титана из техногенных стоков // *Докл. Акад. наук.* 2019. Т. 486, № 6. С. 680–684.
- 27 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 (TiO_2) from sludge produced by TiCl_4 flocculation with FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coagulant aids in wastewater // *Separation Science and Technology.* 2009. Vol. 44, No 7. P. 1525–1543.