

## ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ КОАГУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Е.Н. Кузин

e.n.kuzin@muctr.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

---

### Аннотация

Одним из крупнейших источников поступления соединений тяжелых металлов в гидросферу является гальваническое производство. Несмотря на свою высокую опасность, соединения хрома (VI) нашли широкое применение в гальванотехнике. Электролиты на основе соединений хрома (VI) устойчивы при любых значениях pH и в случае попадания в воду создают серьезную проблему для очистных сооружений. Проведена оценка возможности термического и электрохимического получения растворов комплексных коагулянтов-восстановителей на основе треххлористого титана для очистки сточных вод от соединений хрома (VI). Установлено, что выход треххлористого титана практически не зависит от способа получения, однако электрохимический синтез протекает значительно стабильней, реакционная смесь незначительно нагревается, что положительно влияет на время хранения полученных растворов реагента. Доказано, что по эффективности образцы комплексного коагулянта-восстановителя превосходят индивидуальные реагенты на основе соединений железа (II). Кроме того, применение комплексных реагентов позволяет в значительной мере интенсифицировать седиментацию и фильтрацию образующихся шламов, что дает возможность существенно уменьшить габариты оборудования и повысить экономическую эффективность процесса очистки воды в целом

### Ключевые слова

*Комплексный коагулянт-восстановитель, треххлористый титан, термическое восстановление, электрохимическое восстановление*

Поступила 06.11.2020

Принята 28.12.2020

© Автор(ы), 2021

---

*Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (заявка 3-2020-013)*

**Введение.** Повышение экологической безопасности гальванического производства — одна из наиболее сложных и актуальных задач. Сточные воды, образующиеся при нанесении гальванических покрытий, характе-

ризуются разнообразным химическим составом и валовыми концентрациями загрязняющих веществ (анионы кислот, соединения Cu, Cd, Ni, Fe и др.) [1]. Из множества процессов электрохимического производства необходимо выделить хромирование, в результате которого поверхности детали приобретают характерный блеск, повышенную прочность и твердость. Такие детали и изделия применяют, например, в бытовой технике и в ракетно-космической отрасли. Несмотря на преимущества, хромирование имеет существенный недостаток — образование значительных объемов сточных вод, содержащих высокие концентрации токсичных соединений хрома (VI).

Обычно для очистки сточных вод гальванического производства от соединений тяжелых металлов применяют нейтрализацию и осаждение. Гидрооксиды большинства металлов практически не растворимы, поэтому эффективно осаждаются из воды при увеличении значения pH. Такие процессы очистки характеризуются простым аппаратным оформлением и относительно низкой стоимостью [2].

Однако соединения хрома (VI) не могут быть удалены из воды подобным процессом ввиду высокой растворимости соединений в широком диапазоне pH (хромат-анион (желтый) в щелочной среде, дихромат-аниона (оранжевый) — в кислой среде) [3].

Для очистки сточных вод от соединений хрома (VI) применяют их восстановление до состояния хрома (III) с последующим осаждением нерастворимого гидроксида. В качестве реагентов-восстановителей обычно используют соединения железа (II) [4], сульфиты щелочных металлов [5], органические и некоторые другие виды восстановителей [6]. Соединения железа и сульфиты хорошо зарекомендовали себя в процессах очистки, однако они не лишены существенных недостатков. Сульфиты щелочных металлов эффективны в узком диапазоне pH (2,0–3,0), а в процессе восстановления выделяются оксиды серы, обладающие раздражающим и токсичным действием. В свою очередь, железо и его соли эффективны в широком диапазоне pH, однако возможно образование хорошо растворимых органических комплексов железа и снижение эффективности восстановления, кроме того, в процессе очистки образуются значительные объемы трудно фильтруемого осадка гидрооксидов железа. Объем образующегося шлама может в 3–4 раза превышать объем осаждаемого гидроксида хрома (III) [2].

В последнее время в литературе появляется информация о возможности использования в качестве восстановителя соединения титана (III) [7]. Процессы очистки воды от соединений хрома (VI) с использованием растворов треххлористого титана отличаются высокой эффективностью в ши-

роком диапазоне рН [7], а также позволяют дополнительно удалять из воды растворенные органические соединения [8]. Кроме того, в литературе отмечается высокая эффективность титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [9–11], что позволяет дополнительно повысить эффективность очистки сточных вод.

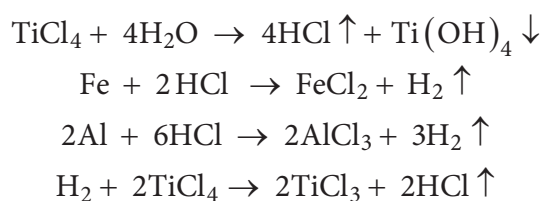
Несмотря на это, треххлористый титан достаточно востребованный реактив — компонент катализатора Циглера — Натта [12, 13], прекурсор синтеза наночастиц диоксида титана [14, 15], ввиду чего использование чистого треххлористого титана в процессах очистки сточных вод крайне нерационально.

*Цель работы* — исследование возможности получения комплексного коагулянта-восстановителя (ККВ) на основе треххлористого титана и оценка эффективности полученных растворов в процессе очистки сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI).

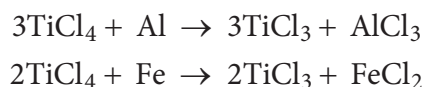
**Методика эксперимента.** На основании предварительных экспериментов установлено, что получение комплексного ККВ возможно термическим или электрохимическим способом [16, 17].

Образцы ККВ получены в процессе термического или электрохимического растворения алюминия и железа в 20%-ных водных растворах хлорида титана (IV). В качестве источников металлов взяты шлак мусоросжигательного завода (95...97 % алюминия) и отходы процесса металлообработки машиностроительного предприятия (скрап стали 3). В процессе синтеза возможно два пути протекания реакции, которые могут быть описаны реакциями [18, 19], приведенными ниже.

В случае гидролиза тетрахлорида титана:



В случае окислительно-восстановительных реакций:



Соединения титана (IV), алюминия (III) и железа (III) в составе ККВ будут выступать в качестве коагулянтов, а соединения титана (III) и железа (II) — в качестве восстановителя, что и обуславливает их комплексное действие [16].

Соответственно используемому способу получения и применяемому в нем металлу-восстановителю образцы полученных растворов ККВ обозначаются следующими аббревиатурами:

ТККВ Al — полученный термическим способом раствор ККВ с использованием алюминия в качестве металла-восстановителя;

ТККВ Fe — полученный термическим способом раствор ККВ с использованием железа в качестве металла-восстановителя;

ЭХККВ Al — полученный электрохимическим способом раствор ККВ с использованием алюминия в качестве металла-восстановителя;

ЭХККВ Fe — полученный электрохимическим способом раствор ККВ с использованием железа в качестве металла-восстановителя.

Содержание железа (II) и хрома (VI) определяли на спектрофотометре *HACH DR 2800* (США), треххлористого титана — обратным титрованием раствора бихромата калия [18], а суммарные концентрации всех форм металлов (для каждого отдельно) — атомно-эмиссионным анализом на приборе «Спектро-Скай» (Российская Федерация) [20]. Количество взвешенных веществ оценивали гравиметрическим методом.

В модельный раствор с содержанием хрома (VI) 10 мг/л (по металлу) вводили заданные объемы раствора ККВ в пересчете на расчетное (стехиометрическое) количество необходимого восстановителя. Исследование эффективности восстановления и удаления соединений хрома из модельного раствора и сточной воды проводили на лабораторном флокуляторе (*VELP*, Италия). Осаждение шламов выполняли при рН 8,5–9,0 с отстаиванием в течение 30 мин. Надосадочную часть анализировали на остаточное содержание хрома (VI) и хрома общего. В качестве образцов сравнения исследовались образцы чистого сульфата железа (II), а также растворы хлорида титана (III). Скорость фильтрации осадка определяли пропусканием заданного объема воды через фильтр с рейтингом фильтрации 5 мкм в течение 60 с.

Оптимальные дозы реагентов испытаны на сточной воде машиностроительного завода, находящегося на территории Московской обл. Исходный состав сточной воды: Ti < 0,01 мг/л, Fe (общ.) 15,2 мг/л; Al 0,2 мг/л; Cr (VI) 11,28 мг/л; Cr (общ.) 15,2 мг/л; Cu 9,2 мг/л; взвешенные вещества 122 мг/л; рН = 3,2.

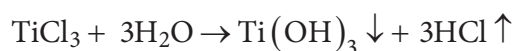
**Результаты и их обсуждение.** Характеристики процесса получения образцов раствора ККВ приведены в табл. 1. В качестве исходного раствора для получения ККВ использованы 20%-ные водные растворы тетрахлорида титана.

## Характеристика процесса получения образцов раствора ККВ

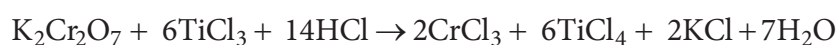
Номер образца раствора ККВ	Используемый способ синтеза	Массовая доля, % масс.		Продолжительность процесса, мин
		металла-восстановителя	образовавшегося $TiCl_3$	
1	Термический	2,70 (Al)	5,5	55
2		4,02 (Al)	2,7	78
3		8,42 (Fe)	6,1	45
4		11,12 (Fe)	3,3	65
5	Электрохимический	2,82 (Al)	5,8	74
6		4,70 (Al)	3,3	98
7		8,72 (Fe)	6,3	63
8		12,04 (Fe)	4,2	89

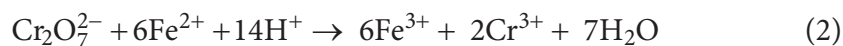
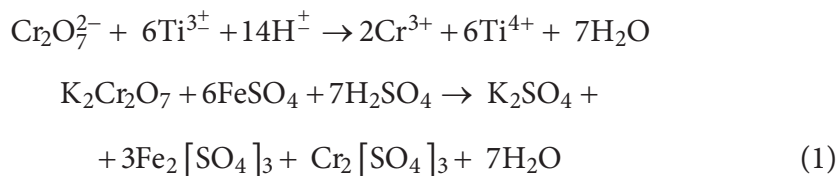
Выход треххлористого титана практически одинаковый независимо от выбранного способа синтеза (электрохимический/термический). Однако процесс электрохимического восстановления характеризуется значительно более низкими энергозатратами и более низкой температурой реакционной смеси, что положительно влияет на стабильность раствора в процессе его синтеза и дальнейшего хранения.

При увеличении расхода металла-восстановителя (железо/алюминий) и рН начинается процесс частичного разложения треххлористого титана, при этом большая часть избыточно растворенных (от стехиометрии) алюминия и железа переходит в раствор с образованием промежуточных гидроксихлоридов железа ( $Fe(OH)_nCl(3-n)$ ) и алюминия ( $Al(OH)_nCl(3-n)$ ) [21, 22]:

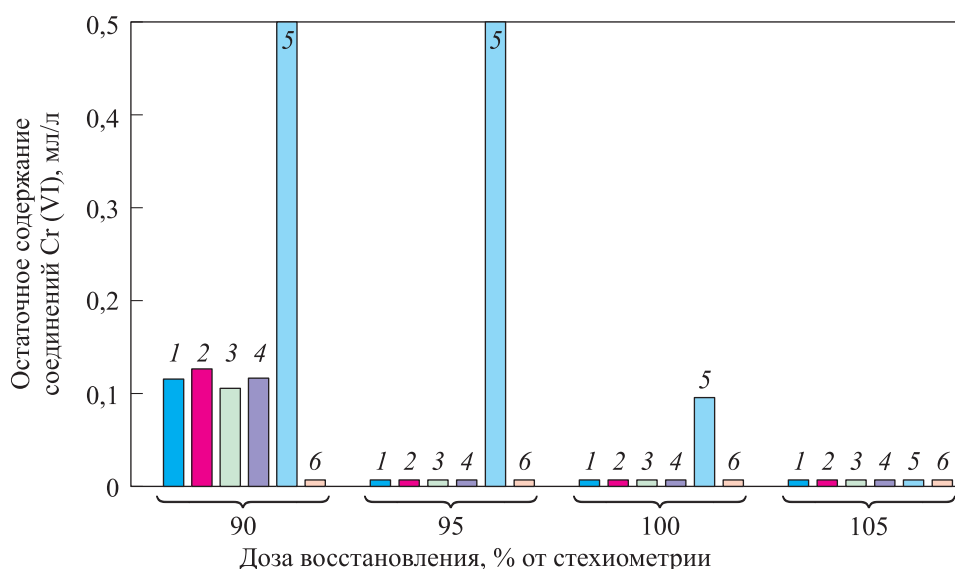


Поскольку тетрагидрид титана весьма дорогостоящий реагент, наиболее целесообразно получение растворов с максимальным содержанием по сумме активных компонентов (Al/Fe + Ti), при этом добавка соединений титана, согласно литературным данным, должна варьироваться от 5 до 20 % массы основного металла [23]. Для оценки эффективности очистки воды полученными растворами выбраны образцы №№ 2, 4, 6, 8 (см. табл. 1), поскольку содержание активных компонентов в этих растворах максимальное. Расчет дозы реагента проводили по уравнениям реакции





Данные по эффективности восстановления (удаления) соединений хрома из модельного раствора различными реагентами приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Диаграмма, иллюстрирующая эффективность очистки модельного раствора от соединений хрома (VI)

1 — ТККВ Al — ККВ; 2 — ТККВ Fe — ККВ; 3 — ЭХККВ Al — ККВ; 4 — ЭХККВ Fe — ККВ; 5 — FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O; 6 — TiCl<sub>3</sub>

Эффективность восстановления соединений хрома (VI) с использованием комплексных реагентов практически не уступает чистому треххлористому титану, при этом стоимость комплексных реагентов примерно в 3–5 раз ниже, чем индивидуальных титансодержащих восстановителей. Остаточная концентрация хрома при обработке модельного раствора только сульфатом железа (II) при стехиометрическом количестве была примерно в 3 раза выше, чем при использовании ККВ. Повышенная эффективность удаления хрома (VI) соединениями титана при дозе, ниже стехиометрической, можно объяснить явлениями адсорбции части ионов хрома на поверхности, образующихся при коагуляции продуктов гидролиза соединений титана (III) и (IV), которые обладают крайне развитой поверхно-

стью, а также аналогичными процессами на поверхности гидроксидов алюминия (III) или железа (II и III).

Для подтверждения этой теории проведен эксперимент по очистке сточных вод гальванического производства (машиностроительный завод, Московская обл.). Сточную воду обрабатывали образцами реагентов из расчета 100 % стехиометрического количества (восстановление хрома (VI)) по реакциям (1), (2). Остаточные концентрации соединений хрома после коагуляционной обработки приведены в табл. 2.

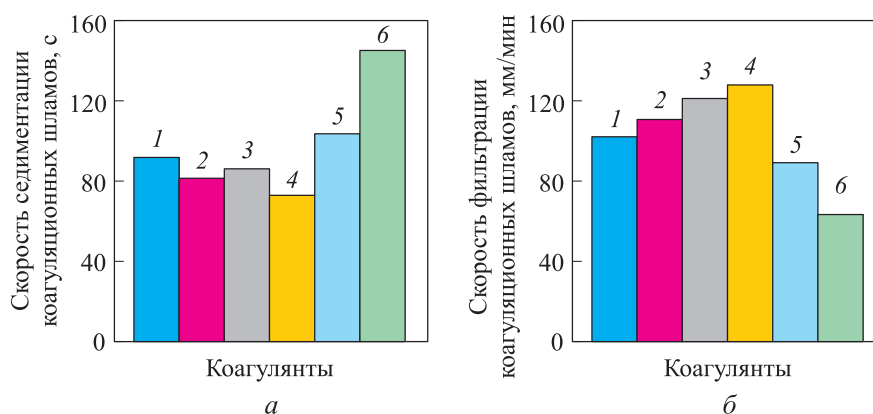
Таблица 2

**Соответствие между используемым образцом коагулянта  
и остаточным содержанием загрязняющих веществ в сточной воде**

Реагент	Массовая концентрация компонентов после обработки сточной воды образцами ККВ, мг/л						
	Ti	Fe	Al	Cr <sub>(общ)</sub>	Cr (VI)	Cu	Взвешенное вещество
<i>Комплексный ККВ</i>							
ТККВ Al	0,09	0,8	0,31	0,2	< 0,01	0,30	1,8
ТККВ Fe	0,08	0,8	0,09	0,21	< 0,01	0,28	1,9
ЭХККВ Al	0,06	0,6	0,32	0,20	< 0,01	0,29	1,1
ЭХККВ Fe	0,06	0,6	0,08	0,20	< 0,01	0,30	1,0
<i>Индивидуальный коагулянт-восстановитель (ИКВ)</i>							
Сульфат железа	< 0,01	1,5	0,10	0,22	0,28	0,29	10,8
Треххлористый титан	0,26	0,2	0,10	0,18	< 0,01	0,30	9,8

Все образцы ККВ по эффективности не уступают традиционным реагентам. Степень удаления соединений хрома при использовании треххлористого титана была максимальной, однако наблюдался рост концентрации взвешенных веществ и вторичное загрязнение воды ионами титана. Это явление обуславливается гидролизом индивидуальных соединений титана с образованием мелкодисперсных, отрицательно заряженных (более 30 мВ) частиц, в результате чего процесс оседания значительно замедляется [21]. В случае использования ККВ такого процесса не наблюдается, а происходит образование первичных мицелл коагуляции за счет взаимной нейтрализации заряда и первичной коагуляции положительно заряженных частиц гидроксидов железа или алюминия отрицательно заряженными частицами титана (зародышеобразование) [24, 25].

При наблюдении за седиментацией образовавшихся осадков отмечено, что скорость оседания, а также конечный объем осадка, полученный при использовании ККВ, значительно отличались от индивидуальных коагулянтов. В целях подтверждения этого проведена оценка скорости седиментации и фильтрации осадков (степень водоотдачи, размер агрегатов). Данные по изменению скоростей седиментации и фильтрации коагуляционных шламов приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Диаграммы соответствия скорости седиментации (а) и скорости фильтрации (б) коагуляционных шламов и используемых коагулянтов:

1 — ТККВ Al — ККВ; 2 — ТККВ Fe — ККВ; 3 — ЭХККВ Al — ККВ;  
4 — ЭХККВ Fe — ККВ; 5 —  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 6 —  $\text{TiCl}_3$

Комплексные реагенты характеризуются повышенной скоростью оседания и фильтрации осадков, что, вероятно, обусловлено изменением механизма хлопьеобразования. Отрицательно заряженные продукты гидролиза соединений титана нейтрализуют положительный заряд на поверхности соединений алюминия и железа, приводя к образованию первичных коагуляционных структур — зародышей [26]. Полученные хлопья продуктов гидролиза соединений титана могут быть эффективно удалены с использованием процессов электрофлотации [27, 28]. Повышение скоростей седиментации и фильтрации шламов позволит уменьшить габариты оборудования и повысить его производительность.

**Заключение.** Изучен процесс термического и электрохимического восстановления 20%-ных водных растворов тетрахлорида титана металлом-восстановителем (алюминием и железом) с получением образцов ККВ на основе треххлористого титана.

Установлено, что выход треххлористого титана не зависит от применяемой технологии синтеза. Отмечено, что электрохимическое восстановление протекает более стабильно, при этом нагрев реакционной смеси значи-



тельно ниже, что оказывает положительный эффект на содержание треххлористого титана в полученных растворах. Сформулирована гипотеза о возможности образования гидрооксихлоридных форм алюминия и железа в процессе получения комплексного реагента. Наличие в составе реагента указанных веществ будет способствовать повышению его коагуляционной активности.

Подтверждена высокая эффективность использования ККВ в очистке сточных вод гальванического производства. Показано, что по эффективности удаления из воды соединений хрома (VI) полученные реагенты не уступают чистому треххлористому титану и значительно превосходят традиционный сульфат железа (II). Отмечено, что добавка соединений титана к коагулянтам на основе соединений железа позволит значительно интенсифицировать седиментацию (на 20...25 %) и фильтрацию (на 15...20 %) образующихся шламов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М., Техносфера, 2006.
- [2] Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М., Глобус, 2002.
- [3] Перельгин Ю.П., Яскула М., Фролов А.В. Влияние рН раствора на равновесные концентрации хромат- и дихромат-ионов. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки*, 2016, № 2, с. 39–43.
- [4] Gheju M., Balcu I. Removal of chromium from Cr (VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 196, pp. 131–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.002>
- [5] Vemula M., Ambavaram V.B.R., Kalluru G.R., et al. An overview on research trends in remediation of chromium. *Res. J. Recent Sci.*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 71–83.
- [6] Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 223–224, pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- [7] Kuzin E.N., Chernyshev P.I., Vizen N.S., et al. The purification of the galvanic industry wastewater of chromium (VI) compounds using titanium (III) chloride. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 13, pp. 2954–2957. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363218130200>
- [8] Hussain S., Awad J., Sarkar B., et al. 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 pp. 213–223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.038>

- [9] Xu J., Zhao Y., Gao B., et al. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, no. 13, pp. 13147–13158. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1482-8>
- [10] Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 185, no. 2-3, pp. 1536–1542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
- [11] Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 152, pp. 94–100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.009>
- [12] Kamrul Hasan A.T.M., Fang Y., Liu B., et al. Surface analytical approach to TiCl<sub>3</sub>-based Ziegler — Natta catalysts combined with microstructure analysis of polymer. *Polymer*, 2010, vol. 51, no. 16, pp. 3627–3635. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.POLYMER.2010.05.053>
- [13] Takahashi S., Wada T., Taniike T., et al. Precise active site analysis for TiCl<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> Ziegler — Natta model catalyst based on fractionation and statistical methods. *Catalysts*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 137–147. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal3010137>
- [14] Xue B., Sun T., Mao F., et al. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO<sub>2</sub> nanostructures from TiCl<sub>3</sub>. *Mater. Res. Bull.*, 2011, vol. 46, iss. 9, pp. 1524–1529. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.019>
- [15] Bernardes J.C., Pinheiro G.K., Muller D., et al. Novel modified nonalkoxide sol-gel synthesis of multiphase high surface area TiO<sub>2</sub> aerogels for photocatalysis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2020, vol. 94, pp. 425–434. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05286-z>
- [16] Kuzin E.N., Krutchinina N.E. Hydrolysis and chemical activity of aqueous TiCl<sub>4</sub> solutions. *Inorg. Mater.*, 2019, vol. 55, no. 8, pp. 834–837. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168519080065>
- [17] Kuzin E.N., Krutchinina N.E., Chernyshev P.I., et al. Synthesis of titanium trichloride. *Inorg. Mater.*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 507–511. DOI: <https://doi.org/10.1134/s002016852005009x>
- [18] Лучинский Г.П. Химия титана. М., Химия, 1971.
- [19] Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев, Наукова думка, 1970.
- [20] 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.
- [21] Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М., АСВ, 2008.
- [22] Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., АСВ, 2005.

- [23] Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., et al. Preparation and characterization of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) from sludge produced by  $\text{TiCl}_4$  flocculation with  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  coagulant aids in wastewater. *Sep. Sci. Technol.*, 2009, vol. 44, iss. 7, pp. 1525–1543. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496390902775810>
- [24] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов М., Академкнига, 2007.
- [25] Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., et al. Hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ : initial steps in the production of  $\text{TiO}_2$ . *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, iss. 28, pp. 7561–7570. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp102020h>
- [26] Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Научное издание, 2005.
- [27] Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., et al. Electroflotation extraction of highly disperse titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  from water solutions of electrolytes. *Glass Ceram.*, 2018, vol. 75, no. 5-6, pp. 237–241. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0063-0>
- [28] Мешалкин В.П., Колесников А.В., Савельев Д.С. и др. Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четыреххлористого титана из техногенных стоков. *ДАН*, 2019, т. 486, № 6, с. 680–684. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866680-684>

**Кузин Евгений Николаевич** — канд. техн. наук, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Кузин Е.Н. Получение растворов комплексных коагулянтов на основе треххлористого титана. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 4 (97), с. 86–99. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-4-86-99>

## PREPARATION OF SOLUTIONS OF TITANIUM TRICHLORIDE-BASED COMPLEX COAGULANTS

E.N. Kuzin

e.n.kuzin@muctr.ru

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation

### Abstract

One of the largest sources of heavy metal compounds entering the hydrosphere is galvanic production. Despite their high danger, chromium (VI) compounds are widely used in electroplating. Electrolytes based

### Keywords

Complex coagulant-reducing agent, titanium trichloride, thermal reduction, electrochemical reduction

on chromium (VI) compounds are stable at all pH values and, if released into water, pose a serious problem for wastewater treatment plants. The purpose of this study was to assess the possibility of thermal and electrochemical preparation of solutions of complex coagulants-reducing agents based on titanium trichloride for wastewater treatment from chromium (VI) compounds. Findings of research show that the yield of titanium trichloride is practically independent of the production method, however, the process of electrochemical synthesis is much more stable, the reaction mixture is slightly heated, which has a positive effect on the storage time of the obtained reagent solutions. The study proves that in terms of their effectiveness, the samples of the complex coagulant-reducing agent are superior to individual reagents based on iron (II) compounds. Moreover, the use of complex reagents makes it possible to considerably intensify the processes of sedimentation and filtration of the resulting sludge, which allows us to significantly reduce the dimensions of the equipment and increase the economic efficiency of the water purification process as a whole

Received 06.11.2020

Accepted 28.12.2020

© Author(s), 2021

---

*The work was carried as part of program to support young scientists-teachers of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (application no. Z-2020-013)*

## REFERENCES

- [1] Gamburg Yu.D. Gal'vanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu [Galvanic coatings. Application handbook]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2006.
- [2] Vinogradov S.S. Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Ecologically safe galvanic production]. Moscow, Globus, 2002.
- [3] Perelygin Yu.P., Yaskula M., Frolov A.V. Influence of solution's PH on equilibrium concentrations of chromate and dichromate ions. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Estestvennye nauki* [University Proceedings. Volga Region. Natural Sciences], 2016, no. 2, pp. 39–43 (in Russ.).
- [4] Gheju M., Balcu I. Removal of chromium from Cr (VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 196, pp. 131–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.002>
- [5] Vemula M., Ambavaram V.B.R., Kalluru G.R., et al. An overview on research trends in remediation of chromium. *Res. J. Recent Sci.*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 71–83.
- [6] Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *J. Hazard. Mater.*, 2012, vol. 223–224, pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>

- [7] Kuzin E.N., Chernyshev P.I., Vizen N.S., et al. The purification of the galvanic industry wastewater of chromium (VI) compounds using titanium (III) chloride. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 13, pp. 2954–2957.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363218130200>
- [8] Hussain S., Awad J., Sarkar B., et al. 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, pp. 213–223.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.038>
- [9] Xu J., Zhao Y., Gao B., et al. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, vol. 25, no. 13, pp. 13147–13158. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1482-8>
- [10] Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H.K., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 185, no. 2-3, pp. 1536–1542.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
- [11] Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 2015, vol. 152, pp. 94–100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.009>
- [12] Kamrul Hasan A.T.M., Fang Y., Liu B., et al. Surface analytical approach to  $\text{TiCl}_3$ -based Ziegler — Natta catalysts combined with microstructure analysis of polymer. *Polymer*, 2010, vol. 51, no. 16, pp. 3627–3635.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2010.05.053>
- [13] Takahashi S., Wada T., Taniike T., et al. Precise active site analysis for  $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$  Ziegler — Natta model catalyst based on fractionation and statistical methods. *Catalysts*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 137–147. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal3010137>
- [14] Xue B., Sun T., Mao F., et al. Facile synthesis of mesoporous core-shell  $\text{TiO}_2$  nanostructures from  $\text{TiCl}_3$ . *Mater. Res. Bull.*, 2011, vol. 46, iss. 9, pp. 1524–1529.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.019>
- [15] Bernardes J.C., Pinheiro G.K., Muller D., et al. Novel modified nonalkoxide sol-gel synthesis of multiphase high surface area  $\text{TiO}_2$  aerogels for photocatalysis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2020, vol. 94, pp. 425–434. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05286-z>
- [16] Kuzin E.N., Krutchinina N.E. Hydrolysis and chemical activity of aqueous  $\text{TiCl}_4$  solutions. *Inorg. Mater.*, 2019, vol. 55, no. 8, pp. 834–837  
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168519080065>
- [17] Kuzin E.N., Krutchinina N.E., Chernyshev P.I., et al. Synthesis of titanium trichloride. *Inorg. Mater.*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 507–511.  
DOI: <https://doi.org/10.1134/s002016852005009x>
- [18] Luchinskiy G.P. Khimiya titana [Titanium chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1971.

[19] Goroshchenko Ya.G. Khimiya titana [Titanium chemistry]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970.

[20] Kuchumov V.A., Shumkin S.S. Analysis of the chemical composition of the bearing alloy used in the production of Sm–Co-based permanent magnets. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU* [St. Petersburg Polytechnic University Journal of Engineering Science and Technology], 2017, vol. 23, no. 1, pp. 219–225 (in Russ.).

[21] Getmantsev S.V., Nechaev I.A., Gandurina L.V. Ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod koagulyantami i flokulyantami [Purification of production waste water by coagulants and flocculants]. Moscow, ASV Publ., 2008.

[22] Draginskiy V.L., Alekseeva L.P., Getmantsev S.V. Koagulyatsiya v tekhnologii ochistki prirodnykh vod [Coagulation and purification technology for natural water]. Moscow, ASV Publ., 2005.

[23] Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J., et al. Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) from sludge produced by TiCl<sub>4</sub> flocculation with FeCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> coagulant aids in wastewater. *Sep. Sci. Technol.*, 2009, vol. 44, iss. 7, pp. 1525–1543. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496390902775810>

[24] Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov [Chemistry and technology of nanodisperse oxides]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007.

[25] Wang T.-H., Navarrete-López A.M., Li S., et al. Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>: initial steps in the production of TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 114, iss. 28, pp. 7561–7570. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp102020h>

[26] Draginskiy V.L., Alekseeva L.P., Getmantsev S.V. Koagulyatsiya v tekhnologii ochistki prirodnykh vod [Coagulation in purification technology for natural water]. Moscow, Nauchnoe izdanie Publ., 2005.

[27] Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., et al. Electroflotation extraction of highly disperse titanium dioxide TiO<sub>2</sub> from water solutions of electrolytes. *Glass Ceram.*, 2018, vol. 75, no. 5-6, pp. 237–241. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0063-0>

[28] Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Savel'yev D., et al. The analysis of physical and chemical efficiency of electroflotation process the removing products of hydrolysis titanium tetrachloride from technogenic effluents. *Doklady Akademii nauk*, 2019, vol. 486, no. 6, pp. 680–684 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866680-684>

**Kuzin E.N.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Kuzin E.N. Preparation of solutions of titanium trichloride-based complex coagulants. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 4 (97), pp. 86–99 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-4-86-99>