



УДК 628.161+544.6.018.47-036.5+661.8...9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25004

Перспективы разработки методов очистки коллоидных осадков шлам-лигнина ОАО «Байкальского целлюлозного комбината» полимерными электролитами

*Я. Н. Голубева¹, Т. А. Чеботарева¹, А. А. Токарева¹✉, А. В. Крылов¹,
П. В. Жеглатый¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, Россия, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Поступила в редакцию: 27.09.2023 г.; после доработки: 24.11.2023 г.; принята в печать: 28.11.2023 г.:

Аннотация – В работе проведен анализ шламовых осадков карт-наполнителей (КН) Байкальского целлюлозного комбината (БЦК) на содержание солей металлов, накопленных как в результате производственной деятельности БЦК, так и сброса зольных отходов теплостанций и бытового мусора. Установлена зависимость содержания солей металлов от концентрации серосодержащих соединений, кислотности среды и содержания солей жесткости. Изучена эффективность взаимодействия полимерных коагулянтов/флокулянтов на основе четвертичных аммониевых соединений (Q^+X^-) с неорганическими солями металлов состава 1:2 (MeX_2) в широком диапазоне кислотности от сильнощелочных до сильнокислых сред. Показано, что в зависимости от природы металла в кислых хлоридных средах образуются преимущественно двойные соли $(Q^+Cl^-)_2 \cdot MeCl_2$ или комплексные соединения типа $Q^+_2[MeCl_4]^{-2}$, в случае солей Cd возможно образование комплексных полианионов. В щелочных средах полиэлектролит прочно адсорбируется на поверхности твердых гидроокисей и гидроксидов металлов, что приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров частиц по мостиковому механизму. Установленный тип взаимодействия позволяет разработать эффективные методы очистки шламового осадка КН от солей металлов, концентрации которых превышают значения ПДК (Pb, Cd, Ni). с помощью полиэлектролитов на основе четвертичных аммониевых солей.

Ключевые слова: сточные воды, поверхностно-активные вещества, полиэлектролиты, коагулянты, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, коагуляция, флокуляция, надшламовая вода, неорганические соли.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.161+544.6.018.47-036.5+661.8...9

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25004

Prospects the development of purification methods of sludge-lignin deposits of JSC “Baikal Pulp Mill” with polymer electrolytes

*Yaroslava N. Golubeva¹, Tatiana A. Chebotareva¹, Anastasiya A. Tokareva¹✉,
Alexander V. Krylov¹, and Pavel V. Zheglaty¹*

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education “MIREA – Russian Technological University”, Moscow, Russia, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Received: September 27, 2023; Revised: November 24, 2023; Accepted: November 28, 2023

Abstract – The work analyzes the sludge sediments of the filler cards of the Baikal Pulp Mill (BCC) for the content of metal salts accumulated both as a result of the production activities of the BCC and the discharge of ash waste from heating plants and household wastes. The dependence of the content of metal salts on the concentration of sulfur-containing compounds, the acidity of the medium and the content of hardness salts has been established. The effectiveness of the interaction of polymer coagulants/flocculants based on quaternary ammonium compounds (Q^+X^-) with inorganic metal salts of composition 1:2 (MeX_2) in a wide range of acidity from strongly alkaline to strongly acidic environments has been studied. It has been shown that, depending on the nature of the metal, predominantly double salts $(Q^+Cl^-)_2 \cdot MeCl_2$ or complex compounds of the $Q^{+2}[MeCl_4]^{-2}$ type are formed in acidic chloride media; in the case of Cd salts, the formation of complex polyanions is possible. In alkaline media, the polyelectrolyte is strongly adsorbed on the surface of solid metal hydroxides and hydroxychlorides, which leads to the polymer effect of enlarging particle sizes via a bridging mechanism. The established type of interaction makes it possible to develop effective methods for purifying KN sludge from metal salts whose concentrations exceed the MPC values (Pb, Cd, Ni). using polyelectrolytes based on quaternary ammonium salts.

Keywords: wastewater, surfactants, polyelectrolytes, coagulants, polydimethyldiallylammonium chloride, coagulation, flocculation, sludge water, inorganic salts.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка сточных вод предприятий является необходимой мерой защиты экосистемы. За время работы промышленных предприятий целлюлозно-бумажной промышленности накапливается большой объем промышленных отходов в специальных картах-накопителях (КН) для постоянного хранения. Основным отходом предприятий является шлам-лигнин, а их сточные воды имеют высокий уровень загрязненности не только за счет осадков шлам-лигнина, но и сброса зольных отходов теплостанций и бытового мусора. К примеру, площадь Солзанского и Бабхинского полигонов промышленных отходов Байкальского БЦК составляет 350 гектаров. На них размещено 6,2 млн м³ шлам-лигнина с влажностью 85–90% и 2,8 млн т угольной золы ТЭЦ [1]. Все карты покрыты надшламовыми водами, объем которых превышает 1 млн м³.

По данным [2], в картах КН 4, 5, 6 – поверх стабилизированного слоя шлам-лигнина с 1990 года стали сбрасывать щелочную зольную пульпу (рН 8, 5 – 9) и за счет этого они содержат стабилизированную воду с микроэлементной спецификой вод золоотвалов. Карта КН 7 в течение многих лет служит основным местом сброса зольной пульпы ТЭЦ. Выше 3-метрового слоя шлам-лигнина намыт 1,5-метровый слой золы. Состав надшламовой воды соответствует составу воды зольной пульпы, частично измененной водами метеосадков и растворами коллоидного шлам-лигнина.

Бабхинский полигон, на котором расположены КН 12 – 14, предназначался для удаленного сброса зольной пульпы и шлама зеленого щелока. Карта КН 12 после прекращения сброса золы превращена в свалку бытовых отходов со значительными микробиологическим и микроэлементным загрязнениями как самой карты, так и ограничивающих ее дамб.

Таким образом сточные воды КН БЦК относятся к сложно-загрязненным средам и требуют применения процесса коагуляции / флокуляции как этапа предварительной очистки [1, 3, 4].

В ходе анализа состава надшламовых вод и шламовых осадков 11 КН БЦК было определено содержание 72 химических элементов [2]. Для 11 из 16 нормируемых химических элементов (Na, Al, P, S, Cl, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Pb) обнаружены превышения нормативов, установленных для сточных вод, сбрасываемых в водные объекты в пределах экологических зон Байкальской природной территории. Каждая КН характеризуется своим набором элементов, превышающих значения предельно допустимых концентраций (ПДК), и степенью этого превышения [2]. Наибольшее количество элементов, превышающих значения ПДК, характерно для воды КН с нарушенным шламовым осадком, за счет сброса зольной пульпы, зольной карты и промышленным и бытовым мусором. Анализ состава КН показывает, что превышено ПДК у следующих элементов: Zn – превышение более, чем в 10 раз; Ni – более, чем в 40 раз; Pb – более, чем в 2,5 раза, по сульфат-иону превышение в 3 раза [2].

В этих случаях составы шламового осадка КН во многом определяют и состав надшламовых вод, подлежащих химической очистке с применением современных коагулирующих и флокулирующих гибридных неорганогенных средств.

Обоснование выбора методов очистки коллоидных осадков ила-лигнина

Высокие концентрации неорганических солей диктуют применение неорганогенных гибридных материалов на основе органических полимерных флокулянтов, таких как катионный полиакриламид (ПАА) [7] или полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) [8].

Установлено [9], что применение в технологии очистки органических полиэлектролитных флокулянтов приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров частиц коагулянта по мостиковому механизму [10], с одновременным снижением его концентрации.

Такие полиэлектролиты более устойчивы к изменениям pH, и достигают лучших характеристик флота с точки зрения размера, прочности, оседаемости и фильтруемости, что позволяет получить меньший объем осадка. Катионный полиэлектролит ПДМДААХ входит в составы ряда полимерного флокулянта и коагулянта (например ВПК-402 [11]) и др. [12, 13].

При использовании ПДМДААХ в сочетании с обычным коагулянтом образуются более крупные агрегаты из уже сформированных микрофлуксов [14], что наблюдалось в водах как с низкой и высокой цветностью, так и с высокой щелочностью и электропроводностью. С помощью ПДМДААХ

удаляется 98% или более взвешенных твердых частиц, концентрация которых не превышает 300 мг/л [8,12,13].

Действие полимерных органических катионных электролитов (КПЭ) описывается по хорошо известному коагуляционному механизму роста флоккул, как дестабилизирующий агент при нейтрализации заряда (дзета потенциал $\zeta \approx 0$) загрязняющих воду частиц с отрицательным зарядом [15].

Эффективность действия катионных полиэлектролитов существенно зависит от молекулярной массы (ММ) и концентрации (КПЭ). При низких концентрациях КПЭ поведение полиэлектролита описывается известной моделью электростатического заряда, катионный полимер адсорбируется на отрицательно-заряженной поверхности флока, образуя участки положительной области (пятна), сохраняя при этом участки с противоположным зарядом на флоке [16].

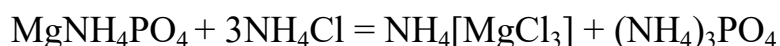
Прямое электростатическое притяжение между пятнами на разных частицах приводит к образованию доменов с противоположным зарядом, что способствует флокуляции без участия мостиковых цепей. Как показали авторы [17], существует баланс между нейтрализацией заряда с помощью высокозаряженных полимеров и межчастичного связывания, когда полимер имеет низкое содержание поликатионов.

Установлено [7, 8, 18], что катионный полиэлектролит ПДМДААХ эффективно взаимодействует с наночастицами кремнезема, алюмосиликатов и полиоксиалюминатов с образованием преимущественно стехиометрических межмолекулярных полимер-коллоидных комплексов (ПКК), которые осаждаются из водного раствора.

Учитывая высокую химическую стойкость ПДМДААХ для сред различной кислотности, наблюдаемых в картах-наполнителях БЦК, в настоящей статье изучены взаимодействия солей металлов: Mg, Ca, Ba, Pb, Ni (MeX_2) состава 1:2 и AlCl_3 с полиэлектролитом в водных средах и в широком диапазоне изменения pH методами потенциометрии, УФ и ИК-спектроскопии.

В нейтральной и слабо кислой среде катионы металлов существуют в форме сольватированного комплексного иона $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+2}$, в котором n составляет 6 для катионов Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} .

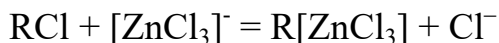
В щелочной среде способность к гидролизу катионов металлов зависит от их размера и заряда. Известно [19], что в щелочной среде при $\text{pH} > 9$ ионы Mg^{2+} осаждаются в виде гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В кислых средах катион магния находится в сольватированной форме $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$. В тоже время MgCl_2 , являясь слабой кислотой Льюиса, может взаимодействовать в кислых солевых средах с образованием комплексного иона $[\text{MgCl}_3]^-$:



Установлено [19] также образование комплексного тетрахлормagneзат иона $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ при взаимодействии с органическими мономерными четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС). По мнению авторов [19], в результате взаимодействия MgCl_2 с NEt_4Cl образуется комплексная соль $[\text{NEt}_4]_2[\text{MgCl}_4]$.

При исследовании кристаллизации в системах $\text{NR}_4\text{X}-\text{MeX}_n-\text{H}_2\text{O}$ авторы [20-22] установили, что для небольших «жестких» оснований таких как Mg преимущественно образуются двойные соли типа $\text{MgX}_2-\text{NMe}_4\text{X}-n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgX}_2-4\text{NBu}_4\text{X}-n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ и $n = 6, 8$. Для следующих элементов, в группе или по периоду (переход в промежуточные или «мягкие основания»), наблюдается образование комплексных ионов, где катионом является аммониевый катион, например: $(\text{NBu}_4)_2[\text{CdBr}_4]$, $(\text{NEt}_4)_2[\text{CdCl}_4]$ или $(\text{NEt}_4)_2[\text{CuBr}_4]$. Полученные результаты согласуются с результатами работы [19] только для солей Cu и как будет показано в нашей работе, реализуются для солей $\text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}$. Основная причина такой разницы в поведении ионов металлов заключается в особом типе гидрофобной гидратации при взаимодействии катиона NR_4^+ с растворителем, которая приводит к увеличению прочности водородных связей между молекулами воды вокруг катиона тетраалкиламмония. Соотношение эффективности взаимодействия NR_4^+ с растворителем по сравнению с взаимодействия NR_4^+ с комплексным ионом $[\text{MeX}_n]^{4-n}$ определяет тип образующегося металлсодержащего соединения. Следует также отметить, что эффективность гидрофобной гидратации катиона NR_4^+ молекулами воды определяется длиной органического радикала R [23].

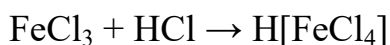
В кислых водных растворах ($\text{pH} < 7$) Zn находится в виде аквакатиона $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$. Известна способность ионов Zn^{+2} образовывать анионные комплексы $[\text{ZnCl}_3]^-$ с хлорид ионом твердого анионита в хлоридной форме RCl , которые хорошо сорбируются на сорбенте в отличие от ионов никеля или магния:



В работе [24] показано, что анионные комплексы $[\text{ZnCl}_{4-n}]^{-n}$ способны также взаимодействовать с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) с образованием комплексных соединений типа $\text{R}_4\text{N}^+[\text{ZnCl}_4]^-$.

Соли $\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cr}$ гидролизуются в щелочной среде и их гидроксиды проявляют амфотерные свойства. Гидроксиды катионов группы растворяются в избытке щелочи и переходят в раствор в виде комплексных ионов. При растворении Zn в разбавленных растворах гидроксида натрия, установлено образование ионов HZnO_2^- и ZnO_2^{-2} , что свидетельствует о кислотной диссоциации с $\text{pK}_1 = 6,92$ и $\text{pK}_2 = 12,74$. При увеличении до $\text{pH} = 9,1$ образуются комплексные ионы со смешанными лигандами, например, $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. При $\text{pH} > 9,1$ образуется гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и при дальнейшем повышении pH происходит переход в тетрагидроксоцинкат ион $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$.

Образование галогенидных комплексных ионов широко используется при экстракции катионов металлов [25], например, экстракция из раствора хлорида железа (III) в соляной кислоте диэтиловым эфиром:



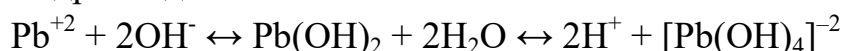
Экстракция кадмия (Cd) зависит от pH , экстракция солей кадмия из нейтральных растворов (при $\text{pH} 5 - 6$) в органическую фазу, по мнению автора [25], происходит с участием хлорид-гидроксильной формы соединения (одного хлорид-иона и одного гидроксил-иона на один ион металла). Увеличение

концентрации хлорид-иона в кислой среде при $pH < 2$, заметно улучшает экстракцию металла, при этом коэффициент распределения кадмия увеличивается более чем на порядок, что может свидетельствовать о наличии различных форм комплексов Cd.

Показано также, что введение ионной жидкости (ИЖ) N-лауроилсаркозината существенно влияет на экстракцию, вероятно из-за участия аниона ИЖ в комплексообразовании с ионом кадмия.

Соли свинца претерпевают изменение как в кислой, так и щелочной области. В нейтральных или кислых средах многие соли свинца (II) склонны присоединять дополнительные галогенидные анионы с образованием комплексных ионов $[PbX_4]^{-2}$ [26]. Например, в избытке ионов Br^- образуется $[PbBr_4]^{-2}$ и в избытке ионов Cl^- образуются $[PbCl_4]^{-2}$.

В нейтральной среде чистой соли приводит к образованию средней соли $[Pb(OH)Cl]^0$. Дальнейшее добавление NaOH при потенциометрическом титровании в щелочной среде приводит к образованию трудно растворимого гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ ($IP_{Pb(OH)_2} = 1,4 \times 10^{-20}$ при 25 °C) в форме плотного осадка белого цвета, который является слабым электролитом и обладает амфотерными свойствами, при диссоциации образуют одновременно ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- :



Анионный комплексный ион гидроксостанната (II) $[Pb(OH)_4]^{-2}$ образуется в избытке щелочи.

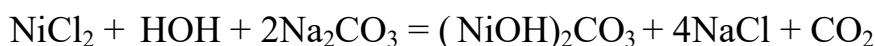
Поведение солей никеля в водных растворах в значительной степени зависит от pH среды и наличия галогенид ионов в растворе. Растворимые соли никеля (II) подвергаются гидролизу по катиону:



В щелочной среде образует нерастворимый в воде гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ ($IP = 1,6 \cdot 10^{-14}$), проявляющего слабые амфотерные свойства, обуславливающие взаимодействие с кислотными свойствами при взаимодействии с щелочами:



При взаимодействии с карбонатами щелочных металлов происходит гидролиз и образуется осадок основного карбоната



Таким образом, поведение катионов металлов состава 1:2 (MeX_2) характеризуются возможностью образования различных типов комплексных ионов, структура которых зависит от кислотности среды и природы иона металла. Для небольших жестких катионов преимущественно образуются двойные соли, для «мягких» и переходных металлов в кислых и нейтральных средах или избытка галогенид ионов наиболее общим случаем является образование комплексных ионов $[MeX_4]^{-2}$. Введение в систему мономерных ЧАС стабилизирует систему с образованием алкиламмоний тетрагалоген-металлатов $(R_4N^+)_2[MeX_4]^{-2}$ [27]. Полученные комплексы можно использовать в

качестве катализатора фазового перехода во многих реакциях межфазового переноса при коагуляции и флокуляции в кислых средах или в избытке анионов X.

Более сложная ситуация реализуется при щелочном гидролизе, при котором необходимо учитывать возможность полимерных оксисоединений, характерных для части исследуемых ионов, таких как Cd^{+2} и Al^{+3} , соли которых образуют полиоксихлорид алюминия (ПОА) [6]. В работе [7] методами вискозиметрии, турбидиметрии и ИК-спектроскопии изучена возможность получения ПКК полиакриламида (ПАА) с солями алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Установлено, что для мономерных солей алюминия образование ПКК со всеми указанными солями не наблюдается. С другой стороны, авторами установлено образование ПКК полизарядных аквагидроксикомплексов различной ММ (ПОА). Коагулянт ПОА, с формулами $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+6}$ и $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{22}(\text{OH})_{48}]^{+6}$ очень хорошо охарактеризован и может присутствовать в воде приблизительно при $\text{pH} = 5,4$. Особенность водных растворов ПОА состоит в том, что они являются коллоидными растворами, в которых ионы алюминия, в основном, находятся в виде полимерных частиц размером от 20 до 50 нм и, по данным DLS, в сферической форме. Число коллоидных частиц ПОА, связанных с одной макромолекулой (ϕ), зависит от соотношения компонентов и существенно меняет свойства образующего ПКК. При $\phi = 1$ концентрация NaCl не влияет на вязкость раствора комплекса и его растворимость. При $\phi > 1$ полимер-коллоидные комплексы приобретают свойства полиэлектролита и приводят к разворачиванию макромолекулярных клубков, за счет отталкивания диффузионных слоев противоионов коллоидных частиц, связанных с полимерной цепью. С повышением концентрации NaCl размер клубка уменьшается, и растворимость ПКК понижается.

Образование продуктов полядерного гидролиза также наблюдается для солей Co, Ni, Zn, Cd с образованием одинарного или двойного гидроксидного мостика (Al) между двумя катионами, а также куба с чередующимися вершинами M^+ и OH^- (Mg, Pb) [28, 29, 30].

Наличие органических групп в ЧАС позволяет регулировать гидрофобность образующихся ПКК, таким образом, что эти комплексы могут приобретать амфипатические характеристики. В различных растворах и средах эти комплексные ионы агрегируют с образованием различных организованных сборок, обеспечивающих как повышения, так и понижения их растворимости. Такой подход позволит разрабатывать технологии очистки загрязненной вод, контактирующих с твердой фазой шламового осадка в щелочной среде.

На основании проведенного анализа видно, что мономерные ЧАС стабилизируют сложные соли и комплексные ионы в растворе. В тоже время, в литературе практически полностью отсутствуют данные о поведении неорганических солей металлов при взаимодействии с полимерными электролитами в средах с различной кислотностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе изучено взаимодействие неорганических солей металлов состава 1:2 (MeX_2) с полимерными электролитами на основе четвертичных аммониевых солей (ПЧАС) в широком диапазоне кислотности от сильнощелочных до сильнокислых сред.

Для исследования взаимодействия с ПЧАС нами выбраны соли MeX_2 группы II A - магния, кальция, бария, группы II B - цинка, кадмия, а также свинца (группа IV A), при этом в качестве X^- были использованы ионы Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Учитывая высокое содержание солей алюминия, в работе также исследовано взаимодействие ПЧАС с AlCl_3 . Соли, использованные в работе, относились к классу х.ч. или ч.д.а., с содержанием не менее 99% масс.

В качестве ПЧАС выбрали препарат «Полипента» АО «Пента Технология» на основе производных ПДМДАХ со средней молекулярной массой $M_w = 50 - 70$ кДа.

В качестве метода исследования выбран метод потенциометрического титрования. Титрование проводилось на автоматическом титраторе АПТ-02 с комбинированным рН-электродом ЭСК-10603/7.

Анализ составов шламовых осадков карт-наполнителей ОАО БЦК

Нами проведен анализ составов шламовых осадков КН, представленных Министерством промышленности и торговли РФ. Представленные данные показывают содержание Me^{+n} для проб из верхнего (4,0 – 5,0 м), среднего (5,0 – 6,0 м) и нижнего (6,0 – 7,5 м) слоев шлам-осадка для КН с 1 по 10 и с 12 по 14. Для оценки общих закономерностей содержания ионов металла и лигнина в шламовых осадках нами использованы усредненные данные по содержанию ионов металлов по высоте осадков для каждой КН. Содержание солей металлов в шламовых осадках варьируется в широком интервале (табл. 1). Общая минерализация шлам-осадка в картах-наполнителях составляет от 102 г/кг (КН 8, 9) до 213 г/кг (КН 4, 5, 12). Содержание лигнина составляет в среднем 20 – 45 мг/кг.

Таблица 1. Содержание солей металлов в шламовых осадках карт-наполнителей

Table 1. The content of metal salts in sludge sediments of the storage card

Содержание солей металлов в шламовых осадках КН, г/кг				
Алюминий	Железо	Кальций	Магний	Суммарная сера
55 (КН 1 – 3, КН 8 – 10)	1,6 (КН 1 – 3,9)	4 (КН 9, 10) 45 (КН 5, 14)	1,4 (КН 9, 10)	1,55 (КН 5)
116,5 (КН 4, 5)	59 (КН 12)	76 (КН 13)	13,6 (КН 12)	16 (КН 2,3)

Результатом длительного сброса зольной пульпы в КН 4, 12 – 14 является значительное превышение содержания ионов Cu (до 0,4 г/кг) и Mn (до 1,1 г/кг) в шламовом осадке.

Важным показателем загрязнения воды является кислотность среды. Основная стадия щелочной делигнификации древесины сульфатным методом,

заключается в обработке древесной щепы водным раствором, содержащим гидроксид NaOH и сульфат натрия Na_2SO_4 при $\text{pH} = 13 - 14$. Многократная промывка водой образующегося полупродукта приводит к образованию надшламовых вод щелочного характера с меньшим значением pH (сильно разбавленный чёрный щелок), что и определяет величины pH шламовых осадков и заметную концентрацию серосодержащих анионов.

Все КН по кислотности надшламовых осадков можно разделить на две группы:

- близкие к нейтральным $\text{pH} = 5,7 - 6,4$ (КН 1 – 3, 7 – 9)
- щелочные среды $\text{pH} = 7,3 - 8,3$ (КН 4 – 6, 12 – 14).

Анализ карт-наполнителей БЦК показал, что кроме растворимых солей Na^+ , K^+ (16 г/кг в КН 13, 14 и 24 г/кг в КН 7) в водной фазе находятся соли жесткости Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} и Al^{+3} , содержание которых определяется в значительной степени щелочностью раствора (рис. 1, 2).

Номера точек соответствуют номерам КН на всех рисунках настоящей статьи.

Из зависимости выпадают точки для КН 4, 5 и 12 – 14, в которых поверх стабилизированного слоя шлам-лигнина находится щелочная зольная пульпа.

К солям металлов, зависящих от величины pH и превышающих ПДК относится Zn, который содержится в интервале концентраций от 100 до 220 мг/кг в различных КН (рис. 3). Как видно из рисунка 3 концентрация Zn практически линейно зависит от щелочности среды в КН.

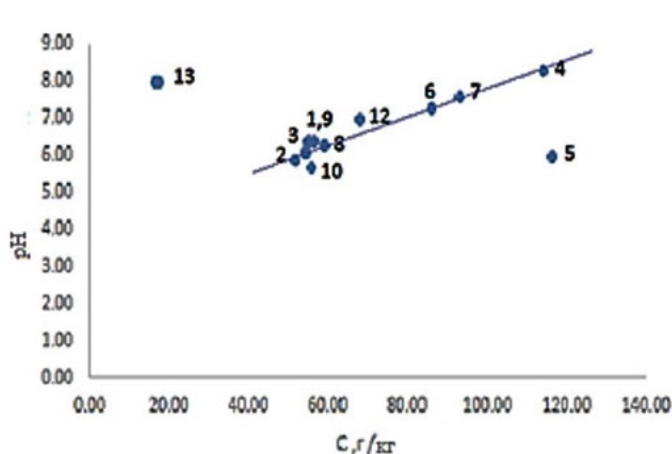


Рис.1. Зависимость pH от содержания Al

Fig.1. Dependence of pH on Al content

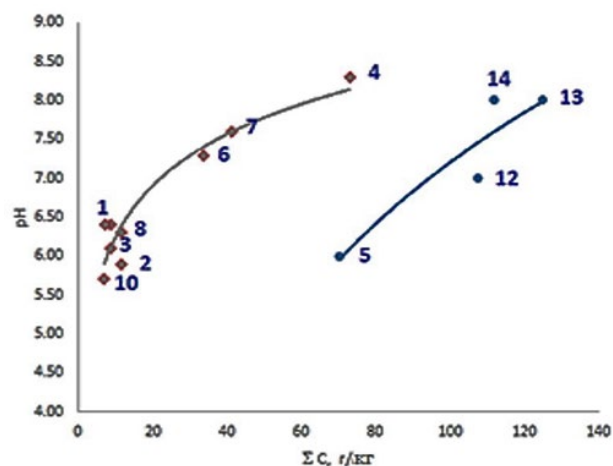


Рис.2. Зависимость pH от содержания солей жесткости Ca, Mg

Fig.2. Dependence of pH on the content of hardness salts Ca, Mg

Анализ осадков карт наполнителей БЦК показал, что концентрации практически всех тяжелых металлов, образующих труднорастворимые соли существенно ниже, чем содержание K, Na и солей жесткости Ca, Mg, но в тоже время превышают ПДК. Нами установлено, что содержание солей тяжелых металлов, таких как Cd, Cu, Pb (мг/кг) определяется концентрацией серосодержащих анионов, таких как SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , SH^- и уменьшается с

увеличением общего содержания S (г/кг) в шламовом осадке (рис. 4), что согласуется с понижением растворимости сульфатов металлов или произведения растворимости в том же ряду.

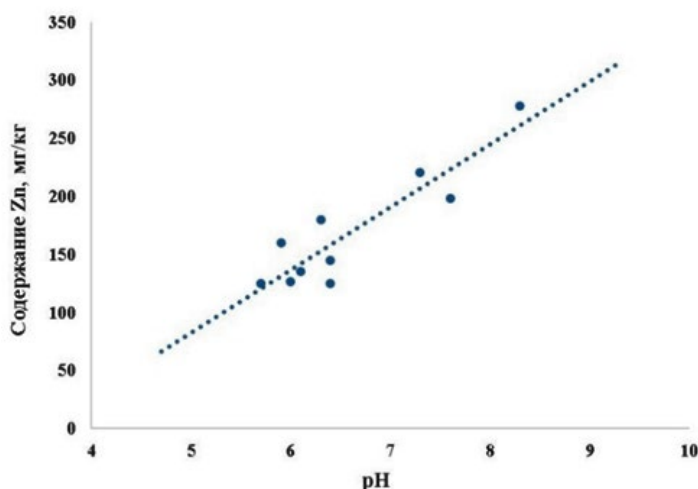


Рис.3. Зависимость содержания Zn от pH

Fig.3. Dependence of Zn content on pH

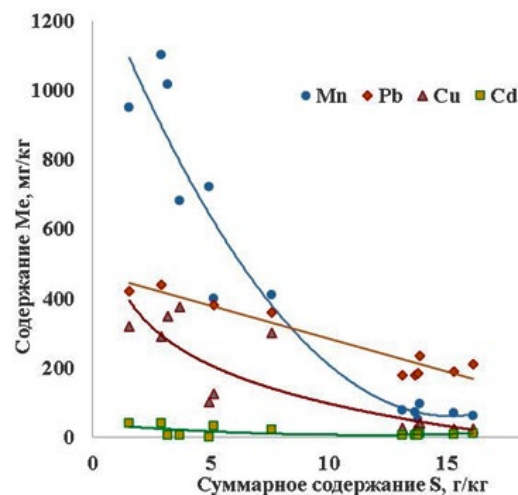


Рис.4. Зависимость содержания солей Mn, Pb, Cu, Cd от содержания суммарной S

Fig.4. Dependence of the content of Mn, Pb, Cu, Cd salts on the content of total S

На основании проведенного анализа КН БЦК, хорошо видно, что при выборе технологий и схем очистки надшламовых вод и регенерации шламоосадков необходимо учитывать специфику их состава, а именно: содержание в высокой концентрации солей алюминия и железа, применяемых самостоятельно в качестве неорганических коагулянтов для очистки сточных вод [5, 6].

Исследование аналитических форм солей металлов в системах MeX_2-H_2O и $MeX_2-ПЧАС-H_2O$ в средах с различной кислотностью потенциометрическим методом

Параллельно исследовались две системы MeX_2-H_2O и $MeX_2-ПЧАС-H_2O$. Для каждого pH-исследования проводили отдельное титрование солей MeX_2 с 0,1 н соляной кислотой (HCl) и с 0,1 н гидроксидом натрия (NaOH). Концентрация ПЧАС в пересчете на чистый полиэлектролит сохранялась постоянной и равной 0,3 моль/л. Полученные результаты титрования в щелочной и кислой области объединялись на одной потенциометрической кривой.

Число скачков pH на кривой титрования определяет число промежуточных или комплексных форм солей, существующих как в щелочной, так и кислой области титрования. Критерием взаимодействия ПЧАС с различными формами солей являлось изменение отношения n_{HCl}/n_{MeX_2} или n_{NaOH}/n_{MeX_2} для точек эквивалентности (ТЭ) на потенциальной кривой.

Соли алюминия. Первоначально были исследованы системы $AlCl_3-H_2O$ и $AlCl_3-ПЧАС-H_2O$, результаты которых представлены на рис.5.

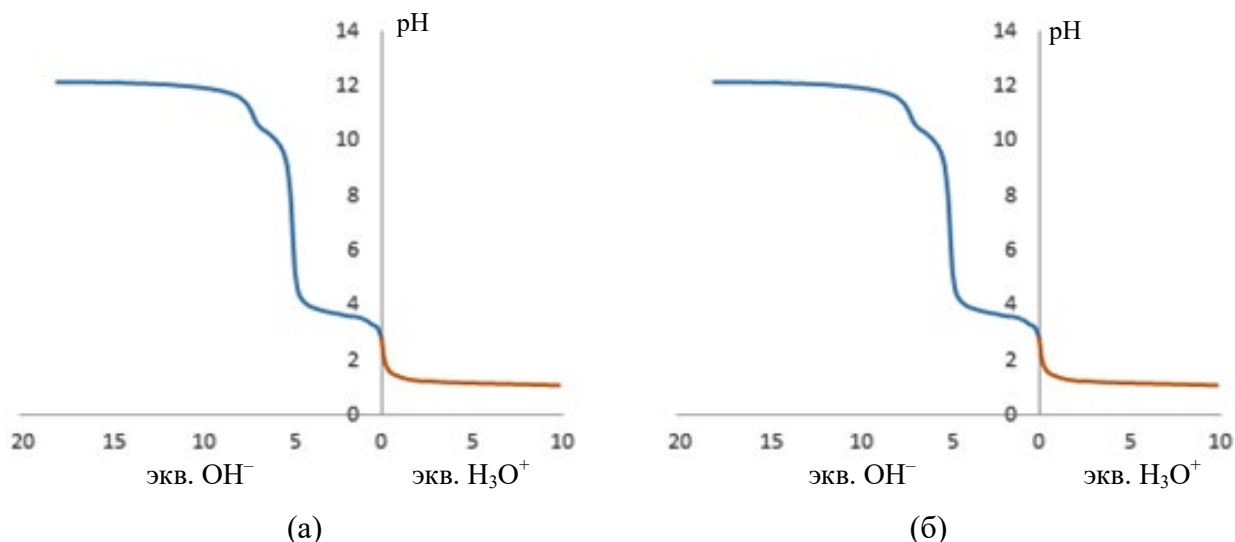


Рис. 5. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{AlCl}_3\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.
Fig. 5. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{AlCl}_3\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

Как видно из рисунка 5 кривые титрования характеризуются тремя скачками pH, соответствующими $\text{Al}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6$ в нейтральной среде, $\text{Al}_{3-n}(\text{OH})_n((\text{H}_2\text{O})_{6-n})$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ в щелочной области. Как видно из сравнения (а) и (б), положение скачков pH не меняется при добавлении ПЧАС, что подтверждает отсутствие взаимодействия с катионным полиэлектролитом и согласуется с данными [7] для полиакриламида.

Соли кальция. Аналогичный результат получен для CaCl_2 , для которого характерен только один скачок потенциала pH как для чистой соли кальция, так и в смеси с полимером. Небольшой сдвиг в кислой области $\Delta n_{\text{HCl}} = 0,37$, показывает на присутствие в растворе солей кальция карбонатных солей.

Соли бария. Иная картина наблюдается для солей бария на примере BaCl_2 как в кислой, так и щелочной области (рис. 6).

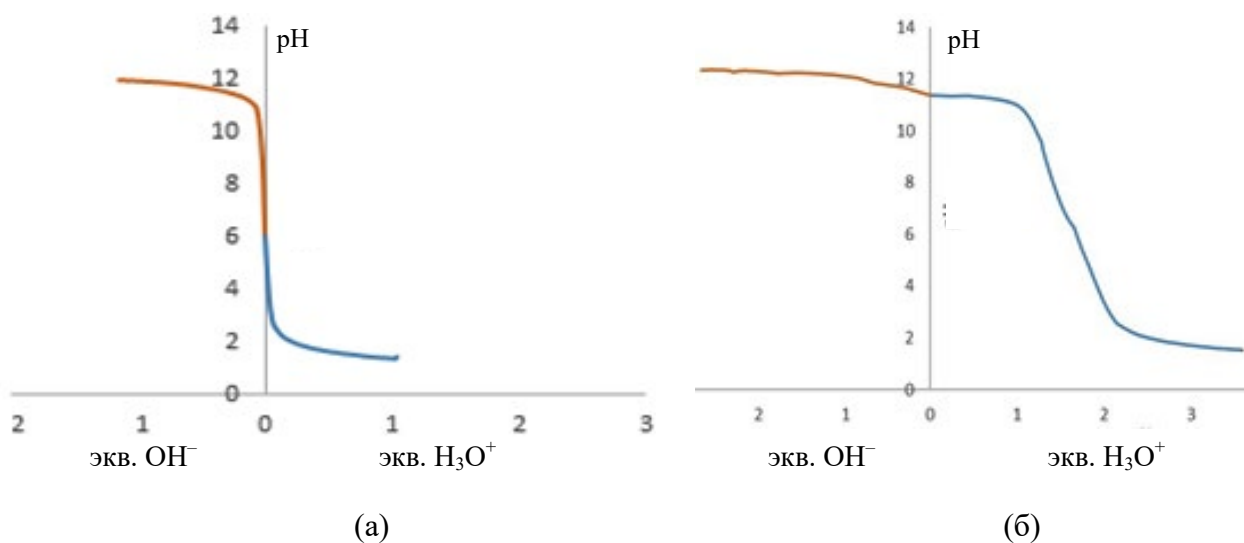


Рис. 6. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{BaCl}_2\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.
Fig. 6. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{BaCl}_2\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

В отсутствии ПЧАС наблюдается один скачок потенциала для чистой соли BaCl_2 , при этом на переходе в щелочную область наблюдается образование обильного осадка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и практически не наблюдается образование смешанной соли $\text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$.

При добавлении ПЧАС (Q^+Cl^-) наблюдается небольшой скачок pH в области $\Delta n_{\text{NaOH}} \approx 0,9 - 1,0$, что можно интерпретировать как образование двойной промежуточной соли $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{Ba}(\text{OH})\text{Cl}$, адсорбированной на твердых частицах гидроксида бария.

При переходе в кислую область и смещении Δn_{HCl} на 1,32 и 1,60 фиксируется образование двух, нечетко разделенных, хлоридных форм двойных солей $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{BaCl}_2$ и $(\text{Q}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot \text{BaCl}_2$. Но не происходит образование комплексных ионов $[\text{BaCl}_4]^{-2}$ из-за большего сродства катиона бария к иону OH^- , по сравнению с Cl^- .

Соли магния. Наиболее существенные изменения наблюдаются для солей магния. Гидролиз MgSO_4 может протекать как по катиону, так и по аниону с образованием промежуточной соли $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что подтверждается двумя скачками pH на кривой титрования, как для чистой соли, так и в системе MgSO_4 -ПЧАС- H_2O (рис.7). При переходе от водного раствора MgSO_4 к системе с ПЧАС наблюдается существенный сдвиг $\text{pH}_{\text{TЭ}}$ как в щелочной области $\Delta n_{\text{NaOH}} = 1,0$, так и кислой области $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$. Как показано на рис.7, введение ПЧАС существенно повышает стабильность комплексной соли с участием иона $[\text{MgOH}]^-$ [(б) – постоянство $\Delta \text{pH} \approx 3$] по сравнению с системой MgSO_4 - H_2O [(а) - $\Delta \text{pH} \approx 0,1$].

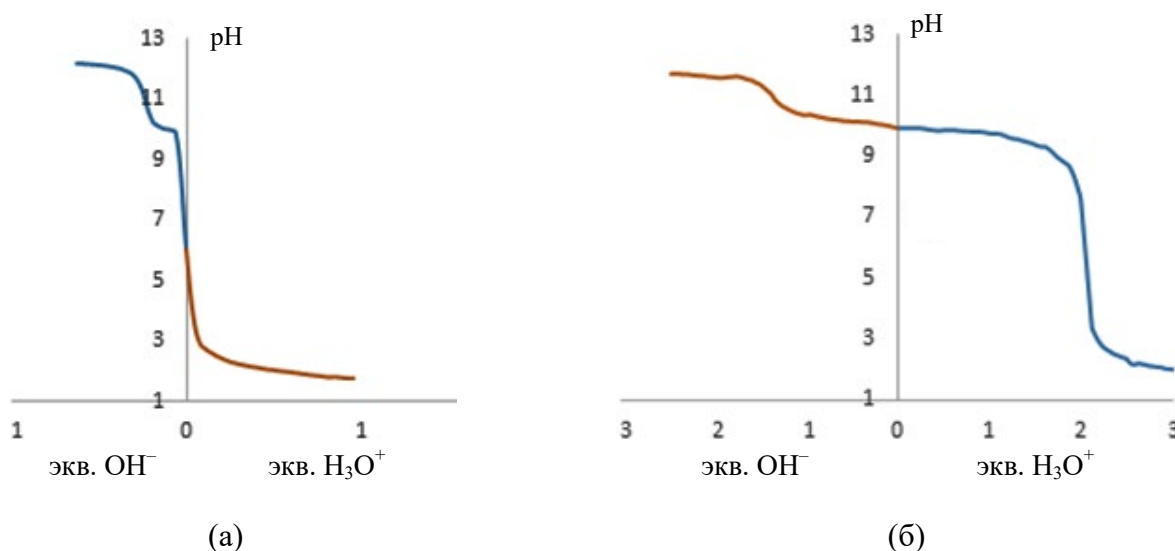


Рис. 7. Потенциометрические кривые титрования системы (а) MgSO_4 - H_2O ; (б) MgSO_4 -ПЧАС- H_2O .
Fig. 7. Potentiometric titration curves of the system (a) MgSO_4 - H_2O ; (б) MgSO_4 -PQAC- H_2O .

Учитывая, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является достаточно сильной щелочью, сдвиг на $\Delta n_{\text{NaOH}} = 1,0$ может свидетельствовать об образовании растворимой двойной соли ПЧАС и $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot \text{Mg}(\text{OH})(\text{HSO}_4)$.

В кислой среде, учитывая высокую концентрацию Cl^- , образуется ПКК полиэлектролита с комплексным ионом магния $\text{Q}_2^+[\text{MgCl}_4]^{-2}$, в котором источником хлорид-ионов является полиэлектролит Q^+Cl^- , что согласуется с данными для комплексов MgCl_2 с мономерными ЧАС [19].

Соли цинка. Поведение катионов солей группы ПВ цинка и кадмия в кислой области аналогично солям магния и отличается только в щелочной области, где проявляются амфотерные свойства металлов.

Результаты потенциометрических исследований для растворов ZnSO_4 в воде (а) и в смеси воды с ПЧАС (б) приведены на рисунке 8.

В кислой среде в системе ZnSO_4 -ПЧАС- H_2O при $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$, учитывая высокую концентрацию Cl^- , наиболее вероятно образование ПКК полиэлектролита с комплексным ионом цинка $\text{Q}_2^+[\text{ZnCl}_4]^{-2}$, что согласуется с данными для комплексов ZnCl_2 с мономерными ЧАС [24].

Результатом добавления NaOH в систему $\text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ является образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который растворяется с образованием ряда мало различающихся по щелочности гидроксилсодержащих форм цинка $[\text{Zn}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ или анионных форм цинка HZnO_2^- и ZnO_2^{-2} .

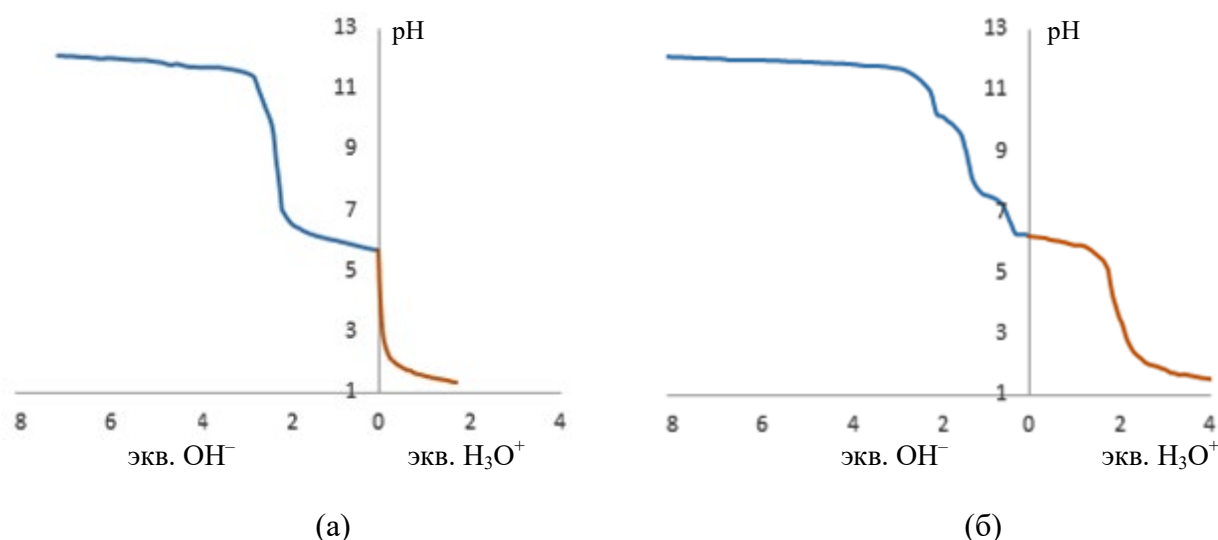


Рис. 8. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{ZnSO}_4\text{-ПЧАС-}\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 8. Potentiometric titration curves of the system (a) $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{ZnSO}_4\text{-PQAC-}\text{H}_2\text{O}$.

Введение ПЧАС приводит к стабилизации анионных форм и на кривой титрования наблюдается три четко выраженных скачка pH, комплексов с ПЧАС с содержанием OH-групп от $n = 1$ до 4. Одним из вариантов ПКК могут быть комплексы $\text{Q}^+[\text{HZnO}_2]^-$ и $\text{Q}_2^+[\text{ZnO}_2]^{-2}$.

Соли кадмия. При титровании CdSO_4 наблюдаются заметные изменения, как в кислой, так и щелочной области, как показано на рисунке 9. По сравнению с раствором чистой соли, введение ПЧАС в кислой (HCl) области приводит к двум нечетко выраженным скачкам pH при $\Delta n_{\text{HCl}} = 1,5$ и $\Delta n_{\text{HCl}} = 2$, что подтверждает образование комплексных металлсодержащих анионов $\text{Q}^+[\text{Cd}_2\text{Cl}_5]^-$ и $\text{Q}_2^+[\text{CdCl}_4]^{-2}$. Полученные данные хорошо согласуются с

результатами кристаллографических исследований для мономерных ЧАС [20–22].

При титровании CdSO_4 в щелочной области наблюдалось выпадение обильного плотного осадка как в растворах чистой соли, так и при добавлении ПЧАС.

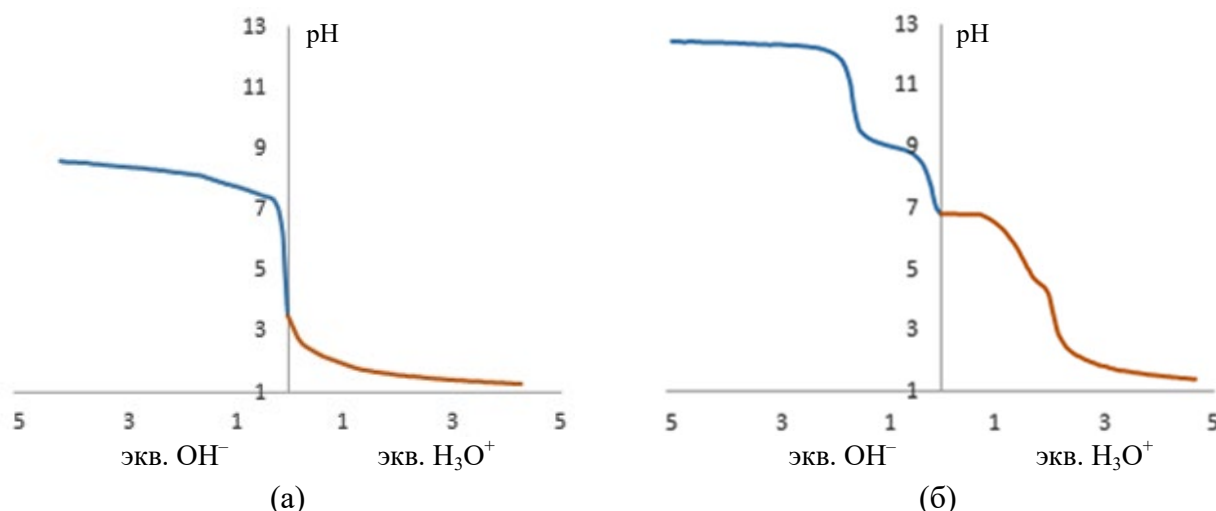


Рис. 9. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и (б) $\text{CdSO}_4\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.

Fig. 9. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{CdSO}_4\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

Как видно из рисунка 9, для CdSO_4 в щелочной области наблюдается два скачка pH, связанных с образованием твердых продуктов полиядерного гидролиза согласно [28, 29, 30], и, в нашем случае, стабилизированных полиэлектролитом.

Соли свинца претерпевают изменение как в кислой, так и щелочной области, как видно на рисунке 10. В нейтральной или слабощелочной среде чистая соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ гидролизуеться с образованием средней соли $[\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3]^0$, дальнейшее добавление NaOH при потенциометрическом титровании в щелочной среде приводит к образованию гидроксида $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при $n_{\text{NaOH}} = 2$, в форме плотного осадка белого цвета.

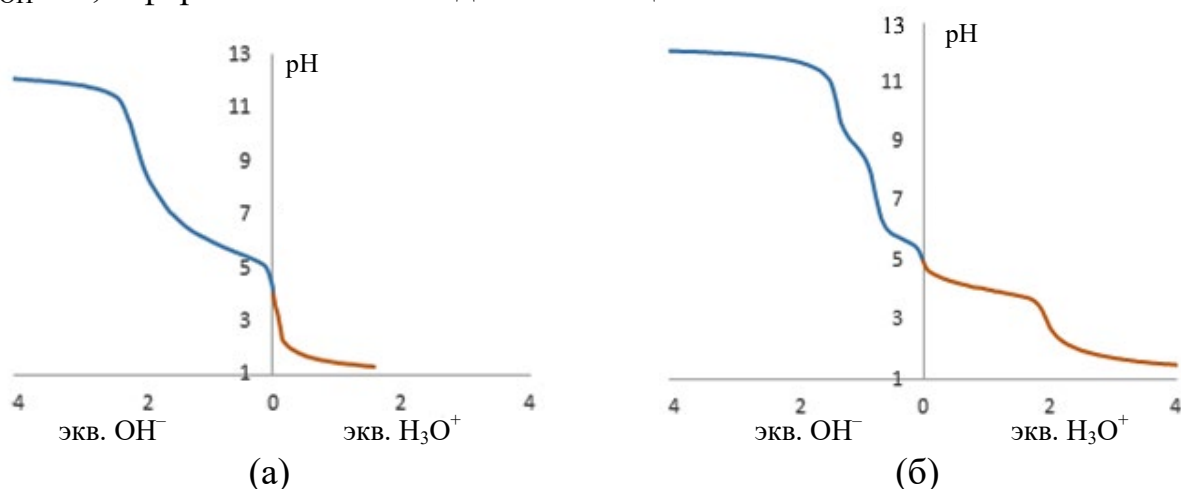


Рис. 10. Потенциометрические кривые титрования системы (а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-ПЧАС-H}_2\text{O}$.

Fig. 10. Potentiometric titration curves of the system (а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; (б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-PQAC-H}_2\text{O}$.

При диссоциации гидроксида свинца (II) по типу кислоты образуется анионный комплексный ион $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$. В кислой среде для чистой соли в воде не установлено образование комплексных ионов типа $[\text{PbX}_4]^{2-}$ до $n_{\text{HCl}} = 2$. В тоже время добавление ПЧАС стабилизирует систему с образованием ПКК $\text{Q}_2^+[\text{PbCl}_4]^{2-}$ в кислой области. В щелочной области наблюдается три скачка pH, связанных с образованием твердых гидроксисодержащих ПКК типа $(\text{Q}^+\text{Cl}^-) \cdot [\text{Pb}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$, где $n = 0; 1,5; 2$ стабилизированных полиэлектролитом «Полипента».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по изучению эффективного комплексного действия коагуляции / флокуляции с применением неорганогидрических гибридных материалов на основе органических полимерных электролитов и/или ПДМДААХ в отношении солей двухвалентных металлов MeX_2 с различными анионами X в средах различной кислотности, можно сделать следующие выводы:

1. В нейтральных и кислых солевых средах происходит образование стабилизированных ПЧАС сложных двойных солей или стабилизированных анионных форм комплексных солей, в зависимости от основности и размера сольватированного катиона металла. Это позволяет селективно извлекать из шламового осадка элементы, концентрации которых превышают значения ПДК (Pb, Cd). Исключение составляют соли Al, Ca, которые практически не взаимодействуют с ПДМДААХ как в кислой, так и щелочной среде.
2. Взаимодействие существенным образом меняется в щелочной области, в которой практически все изученные соли образуют нерастворимые гидроксиды металлов. Установлено, что в этом случае полиэлектролит «Полипента» прочно адсорбируется на поверхности твердых гидроокисей и гидроксидов металлов, что приводит к полимерному эффекту укрупнения размеров их частиц по мостиковому механизму с одновременным снижением концентрации металлов в надшламовых водах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Monney I., Buamah R., Donkor E. A., Etuaful R., Nota H. K., Ijzer H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>.
2. Чебыкин Е. П., Дамбинов Ю. А., Сутурин А. Н. (2020). Многоэлементный анализ надшламовых вод карт-накопителей байкальского целлюлозно-бумажного комбината для

- выбора стратегии ремедиации территории. *Вода и экология: проблемы и решения*. 4(84), 67–80. DOI: <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.4.67-80>.
3. Богданов А.В. Дисс.... докт. техн. наук. Иркутск: ИрГТУ, 2006.
4. Сутурин А. Н. (2012). Экосистема Байкала может быть уничтожена техногенными отходами. *Экология и жизнь*, 2, 82–85.
5. Veit M.T., Novais G.V., Juchen P.T., Palácio S.M., Gonçalves G.C., Zanette J.C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x>.
6. Комаровский Д.П., Моряк Т.М. (2016). Применение алюминийсодержащих коагулянтов для очистки воды реки Западная Двина. *Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология*, 2, 74–77.
7. Новаков И. А., Радченко Ф. С., Паписов И. М. (2003). Об образовании поликомплексов на основе полиакриламида и солей алюминия. *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 45(8), 1340–1344.
8. Токарева А. А., Крылов А. В., Бондарева А. М., Чеботарева Т. А., Жеглатый П. В. (2023). Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод. *Химическая безопасность*, 7(1), 81–92. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>.
9. Xin-Hui, Su C., Tow Teng T., Morad N., Rafatullah M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38. <https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05>.
10. Abujazar M., Karaagac S.U., Bashir M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>.
11. Шевченко В.С., Захаров В.Р. (2002). Представлен опыт применения флокулянта ВПК-402 в практике водоподготовки на водоочистных сооружениях. *Омский научный вестник*. 18, 70–71.
12. Brandt M.J., Johnson K. M., Elphinston A.J., Ratnayaka D.D. (2017). Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00008-9>.
13. Tian B., Ge X., Pan G., Fan B., Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012>.
14. Jianfeng Y., Dongsheng W., Mingquan Y., Changqing Y., Min Y., Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377–386. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3>.
15. Mihai M., Dragan E. S., Schwar S., Janke A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <https://doi.org/10.1021/jp071655q>.
16. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B. Zh., Kozhakhmetov S.K., Aseyev V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14>.
17. Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>.

18. Buchhammer Heide-Marie, Petzold G., Lunkwitz K. (1999) Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310. <https://doi.org/10.1021/la980992a>.
19. Гринвуд Н.Н., Эрншоу А. (2021). *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний.
20. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю., Спектор К., (2011) Старова Г. Л. Решение-равновесие твердой фазы в системах $\text{MgBr}_2\text{-NR}_4\text{Br-H}_2\text{O}$ при 25°C ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$). *Российский журнал общей химии*, 81(4). 623–627. <https://doi.org/10.1134/S1070363211040013>.
21. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю. (2011) Образование комплексных и двойных солей в системах $\text{MX}_2\text{-NR}_4\text{X-H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cd(II), Cu(II), Co(II), Mg(II)}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$] при 25°C. *Российский журнал общей химии*, 84(1). 25–35. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010046>.
22. Гусев И. М., Скрипкин М. Ю., Бурков К. (2010) Решение-равновесие твердой фазы в системах $\text{MBr}_2\text{NR}_4\text{BrH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cd, Cu, Co}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}$) при 25°C. *Российский журнал общей химии*, 80(8), 1563–1567 <https://doi.org/10.1134/S1070363210080049>.
23. Кустов А.В. (2014). *Гидрофобные эффекты: Структурные, термодинамические, прикладные аспекты. Достижения последних лет*. М.: КРАСАНД.
24. Hlela F., Rheima A., Guerfelb T., Guidaraa K. (2006) Synthesis, Calorimetric Study, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure Investigation of β -[Tetraethyl-ammonium Tetramethylammonium Tetrachlorozincate(II)] [β]- $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ZnCl}_4$. *Z. Naturforsch.* 61b, 1002–1006. <https://doi.org/10.1515/znB-2006-0812>.
25. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучатин Л.К. (1973). *Экстракция галогенидных комплексных металлов*. М.: Наука.
26. Филиппова Н.А. (1975). *Фазовый анализ руд и продуктов их переработки*. М.: Химия.
27. Tripathi U. P. (1972) *Synthesis and structural study of some new alkylammonium tetrachlorometallates (II)* (Ph.D. dissertation). Montana State University.
28. Baes C.F., Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of Cations*. New York: Wiley. P. 89.
29. Richens D. T. (1997) *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*. Wiley. P. 68.
30. Pesterfield L.L., Schweitzer G.K. (2010) *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford University Press. P. 146. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195393354.001.0001>.

References:

1. Monney I., Buamah R., Donkor E. A., Etuaful R., Nota H. K., & Ijzer H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>.
2. Chebykin E.P., Dambinov YU.A., & Suturin A.N. (2020). Multi-element analysis of above-sludge waters in the accumulation cells of baykalsk pulp and paper mill for territory remediation strategy choosing. *Water and ecology: problems and solutions*. 4(84), 67–80. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2020.25.4.67-80>.
3. Bogdanov A.V. (2009) *Development of scientific and practical foundations of technologies for complex processing of sediment from sludge storage tanks* (Doctoral dissertation). Irkutsk: Irkutsk State Technical University 2009. (in Russ.).
4. Suturin A. N. (2012). The Baikal ecosystem can be destroyed by man-made waste. *Ecology and life*, 2, 82–85 (in Russ.).
5. Veit M.T., Novais G.V., Juchen P.T., Palácio S.M., Gonçalves G.C., & Zanette J.C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x>.
6. Komarovskiy D.P., & Monyak T.M. (2016). Application of aluminum-containing coagulants for water treatment of the Western Dvina river. *Bulletin of the Brest State Technical University*.

Series: Water management construction, thermal power engineering and geoecology, 2, 74–77 (In Russ.).

7. Novakov I. A., Radchenko F. S., & Papisov I. M. (2003) On the formation of polycomplexes based on polyacrylamide and aluminum salts. *High molecular weight compounds. Series A*, 45(8), 1340–1344.
8. Tokareva A.A., Krylov A.V., Bondareva A.M., Chebotareva T.A., & Zheglaty P.V. (2023) Integrated approaches to the treatment of complexly contaminated wastewater. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*. 7(1), 81–92.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>.
9. Xin-Hui, Su C., Tow Teng T., Morad N., & Rafatullah M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38.
<https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05>.
10. Abujazar M., Karaagac S.U., & Bashir M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>.
11. Shevchenko V.S., & Zakharov V.R. (2002). The experience of using flocculant VPK-402 in the practice of water treatment at water treatment plants. *Omsk Scientific Bulletin*. 18, 70–71. (in Russ.).
12. Brandt M.J., Johnson K. M., Elphinston A.J., & Ratnayaka D.D. (2017). Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00008-9>.
13. Tian B., Ge X., Pan G., Fan B., & Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012>.
14. Jianfeng Y., Dongsheng W., Mingquan Y., Changqing Y., Min Y., & Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377–386. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3>.
15. Mihai M., Dragan E. S., Schwar S., & Janke A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <https://doi.org/10.1021/jp071655q>.
16. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B. Zh., Kozhakhmetov S.K., & Aseyev V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14>.
17. Beltrán-Heredia J., & Sánchez-Martín J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>.
18. Buchhammer Heide-Marie, Petzold G., & Lunkwitz K. (1999) Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310. . <https://doi.org/10.1021/la980992a>.
19. Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of elements*. N.Y.: Pergamon Press.
20. Gusev I.M., Skripkin M.Yu., Spektor K., & Starova G.L. (2011) Solution-equilibrium of the solid phase in $\text{MgBr}_2\text{-NR}_4\text{Br-H}_2\text{O}$ systems at 25°C (R = Me, Et, Bu) *Journal of General Chemistry*, 81(4), 623–627.<https://doi.org/10.1134/S1070363211040013>.
21. Gusev I.M., & Skripkin M.Yu. (2011) Formation of complex and double salts in $\text{MX}_2\text{-NR}_4\text{X-H}_2\text{O}$ systems [M = Cd(II), Cu(II), Co(II), Mg(II) ; X = Cl, Br; R = Me, Et, Bu] at 25°C. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(1), 25–35.<https://doi.org/10.1134/S1070427211010046>.

22. Gusev I.M., Skripkin M.Yu., & Burkov K. (2010) Solution-solid phase equilibrium in the systems $MBr_2NR_4 \cdot BrH_2O$ ($M = Cd, Cu, Co$; $R = Me, Et, Bu$) at $25^\circ C$. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(8), 1563–1567 <https://doi.org/10.1134/S1070363210080049>.
23. Kustov, A.V. (2014). *Hydrophobic effects: Structural, thermodynamic, applied aspects. Achievements of recent years*. M.: KRASAND(in Russ.).
24. Hlela F., Rheima A., Guerfelb T., & Guidaraa K. (2006) Synthesis, Calorimetric Study, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure Investigation of β -[Tetraethyl-ammonium Tetramethylammonium Tetrachlorozincate(II)] $[\beta]-[(C_2H_5)_4N][(CH_3)_4N]ZnCl_4$. *Z. Naturforsch. 61b*, 1002–1006. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0812>
25. Zolotov, Yu.A., Iofa, B.Z. & Chuchatin, L.K. (1973) *Extraction of halide complex metals*. M.: Science (in Russ.).
26. Filippova, N.A. (1975). *Phase analysis of ores and products of their processing*. M.: Chemistry (in Russ.).
27. Tripathi U. P. (1972) *Synthesis and structural study of some new alkylammonium tetrachlorometallates (II)* (Ph.D. dissertation). Montana State University.
28. Baes C.F., & Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of Cations*. New York: Wiley. P. 89.
29. Richens, D. T. (1997) *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A Tour Through the Periodic Table of the Elements*. Wiley. P. 68.
30. Pesterfield, L.L. & Schweitzer, G.K. (2010) *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford University Press. P. 146. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195393354.001.0001>