

Применение катионных флокулянтов ионенового типа для очистки воды от красителей (обзор)

Application of cationic ionic flocculants of ionene type for water purification from dyes (review)

О.А. КАЗАНЦЕВ, И.Р. АРИФУЛЛИН, С.А. ОЖОГИН, М.В. САВИНОВА,

Е.Б. СПИЦЫНА, Я.В. ДОЛИНОВ, К.В. ШИРШИН

O.A. KAZANTSEV, I.R. ARIFULLIN, S.A. OZHOGIN, M.V. SAVINOVA,

E.B. SPITSYNA, YA.V. DOLINOV, K.V. SHIRSHIN

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

shirshin@mail.ru

В данном обзоре обобщены литературные данные по применению водорастворимых аммонийсодержащих ионеновых флокулянтов для очистки воды от красителей (в том числе в композициях с коагулянтами). Рассмотрено влияние на эффективность очистки типа красителей, молекулярной массы ионенов, их концентрации, pH растворов и других параметров.

Ключевые слова: ионены, применение, очистка сточных вод, катионные флокулянты, красители

This review summarizes the literature data on the use of water-soluble ammonium-containing ionene flocculants for water purification from dyes (including in compositions with coagulants). The influence of the type of dyes, the molecular weight of ionenes, their concentration, the pH of solutions, and other parameters on the purification efficiency is considered.

Keywords: ionene, application, wastewater treatment, cationic flocculants, dyes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-37-41

Введение

Одним из широко применяемых методов очистки сточных вод от примесей, имеющих поверхностный отрицательный заряд или содержащих отрицательно заряженные функциональные группы, является флокуляция с использованием водорастворимых катионных аммонийсодержащих полимеров [1–3]. Данный метод основан на электростатическом связывании противоположно заряженных центров примесей и макромолекул, что приводит к образованию укрупненных совместных частиц – флокул (рис. 1). Благодаря большим размерам и массе, флокулы гораздо быстрее осаждаются в отстойниках под действием силы тяжести по сравнению с исходными загрязнениями, а образующиеся в присутствии флокулянтов осадки сточных вод более эффективно обезвреживаются в центрифугах или фильтр-прессах. Нередко наиболее эффективными являются композиции органических флокулянтов с коагулянтами (неорганическими солями, нейтрализующими заряд коллоидных частиц и образующими нерастворимые гидроксиды металлов, провоцирующими агрегацию частиц в хлопья) [4–5].

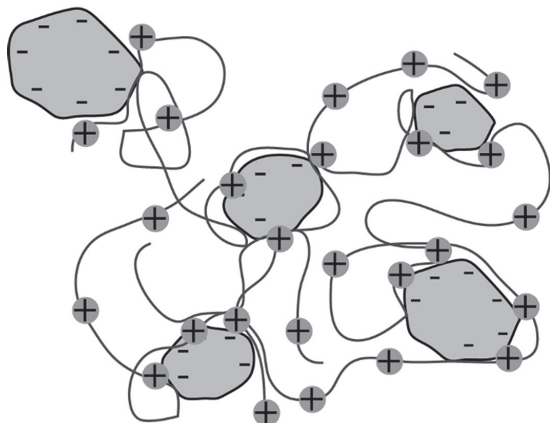


Рис. 1. Общепринятый механизм образования флокулы в очищаемой воде за счет взаимодействия загрязняющих частиц и макромолекул катионных флокулянтов (1).

Эффективность применения катионных флокулянтов определяется двумя основными факторами – их катионным зарядом и молекулярной массой. Используемые промышленные катионные флокулянты традиционно получают радикальной гомо- или сополимеризацией аммонийсодержащих виниловых или аллильных мономеров в водных растворах. В таких полимерах катионные заряды не являются частью основной карбоцепной макромолекулярной цепи, содержание заряженных групп в них определяется составом исходных мономерных смесей, а структура полимеров – выбором иницилирующих систем и полимеризационной активностью сомономеров.

В последние 20 лет практическое применение нашел еще один тип катионных полимерных флокулянтов – ионены, содержащие заряженные четвертичные аммониевые группы в основной макромолекулярной цепи [6–9]. Их синтезируют методом нерадикальной ступенчатой полимеризации ди-трет-аминов и сомономеров с двумя или более функциональными группами, способными легко взаимодействовать с аминогруппами. Классическим вариантом синтеза ионенов является взаимодействие ди-третичных аминов и дибромалканов, основанное на многократном повторении реакции Меншуткина, в которой участвуют и концевые группы растущей полимерной цепи.

В последние десятилетия химия ионенов начала развиваться более интенсивно, что связано, в первую очередь, с сильными бактерицидными свойствами получаемых полимерных материалов [10]. В частности, для придания таких свойств различным поверхностям широко начали использовать прививку к ним ионеновых цепочек [11]. Материалы, содержащие ионеновые цепи, предлагаются использовать для решения все новых высокотехнологичных задач – в биомедицине [12], газоразделении [13], при изготовлении солнечных батарей [14] и т.д.

Однако дибромалканы не относятся к доступным промышленным видам сырья, поэтому получаемые классическим методом ионены не используются для производства крупнотоннажных полимеров, в том числе катионных флокулянтов. В литературе описано лишь несколько работ, в которых такие ионены были испытаны в

лабораторных условиях в качестве флокулянтов для водных суспензий каолина (как модели минералсодержащих сточных вод) [15, 16], силиката алюминия или диоксида титана [17].

Промышленное применение для синтеза ионеновых флокулянтов нашла представленная на рис. 2 реакция между крупнотоннажными реагентами – диметиламином (ДМА) и эпихлоргидрином (ЭХГ), в ходе которой бис-амин образуется как промежуточный полупродукт из двух молекул ДМА и одной молекулы ЭХГ, а остальные молекулы ЭХГ выполняют роль бифункционального мономера.

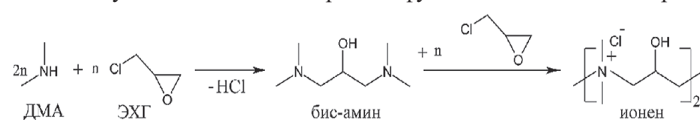


Рис. 2. Схема реакции синтеза ионена взаимодействием диметиламина и эпихлоргидрина (2).

В работах [18, 19] описано влияние условий на протекание данной реакции, продукты которой в различных литературных источниках получили название полиаминов, полиэпихлоргидриндиметиламинов, полиЭХГДМА, полимеров ЭПИ-ДМА, полимеров ЭХГ-ДМА (такой вариант использован в данном обзоре). К выпускаемым ионеновым флокулянтам такого типа относятся, в частности, зарубежные продукты серии Floquat (марки FL 28 P3, FL 17, FL 3249, FL 2250, TS 45 RD), Superfloc C-572, Prodefloc, российские продукты – Каустамин-15 и ЭПАМ [20–23].

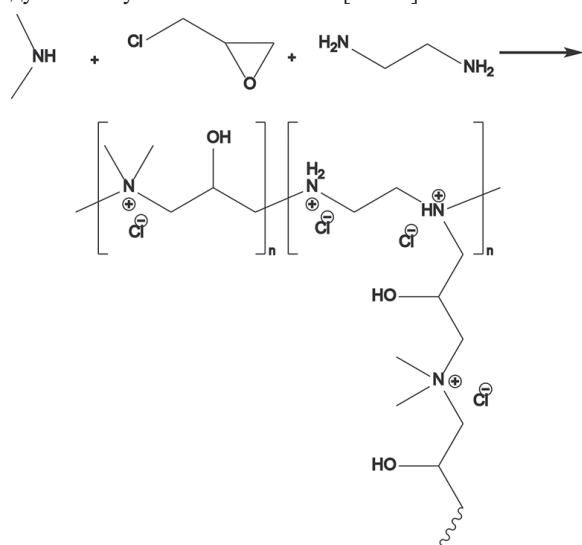


Рис. 3. Синтез слабощитого водорастворимого ионена взаимодействием ДМА и ЭПИ в присутствии этилендиамина [24] (3).

Синтезируемые по реакции (2) полимеры являются низкомолекулярными, поэтому в большинстве случаев при производстве ионеновых флокулянтов для повышения молекулярной массы продуктов вводится аммиак или реагенты, содержащие первичные аминогруппы [24, 25]. Они участвуют в реакции полимеризации, но образующиеся на их основе аминогруппы, вошедшие в поли-

мерную цепь, в отличие от кватернизованных третичных аминогрупп, сохраняют нуклеофильную активность и способность к взаимодействию с эпоксигруппой или связью C–Cl эпихлоргидрина. Это приводит сначала к разветвлению, а затем к подшивке ионеновых цепей и росту их молекулярной массы (рис. 3). Адекватное определение молекулярной массы ионенов представляет собой довольно сложную задачу, поэтому обычно об этом их параметре судят косвенно – по сравнению вязкости получаемых 30–40%-ных растворов ионенов. В случае сильной сшивки полимеры образуют водонерастворимые набухающие гели, которые также предлагается использовать для очистки сточных вод [26, 27]. Но такой вариант является адсорбционной очисткой, не относится к флокуляции и не является предметом рассмотрения в данном обзоре.

В опубликованных ранее обзорах [6–9] были проанализированы и обобщены многие аспекты получения и применения ионеновых полимерных материалов. Но для все более широко исследуемых ионеновых флокулянтов ранее в литературе не проводился анализ достижений и перспектив развития.

Особенностью ионеновых полимеров является высокий катионный заряд при довольно низкой молекулярной массе. Это определяет специфику применения таких полимеров по сравнению с другими типами гораздо более высокомолекулярных карбоцепных катионных флокулянтов. Производители ионеновых флокулянтов сообщают о конкурентоспособности своей продукции по отношению к традиционным катионным флокулянтам в таких стандартных объектах применения флокулянтов, как очистка воды в системах хозяйственно-бытового водоснабжения, на очистных сооружениях, при механическом обезвреживании осадков сточных вод [20]. Сообщается также, что полимеры ЭХГ–ДМА эффективны при очистке сточных вод, образующихся в процессе переработки аккумуляторов [28], при удалении органических примесей и гидролизованного полиакриламида из водного раствора после его использования для заводнения скважин (наиболее эффективной является композиция ионена с коагулянтом [29]). О повышении эффективности в случае использования подобной композиции сообщают и авторы [16], которые в качестве модельных объектов использовали смеси гуминовых кислот и каолина.

Однако в последние 20 лет основные литературные данные по изучению ионеновых флокулянтов связаны с их применением для очистки сточных вод от красителей, что особенно актуально для текстильных производств. Значительная часть (более 15%) используемых в таких производствах красителей попадает в сточные воды, не только окрашивая сточные воды, но и вызывая эвтрофикацию водоемов, а главной проблемой является высокая канцерогенность многих красителей [30]. Большинство опубликованных исследований ионеновых флокулянтов связано с очисткой воды от широко распространенных водорастворимых сульфонатных красителей.

Это, конечно, не случайно. Для вовлечения таких молекул в флокулы логично использовать ионные взаимодействия между анионными группами красителя и катионными центрами флокулянта, а для связывания наиболее эффективными являются водораствори-

Таблица 1. Сводные литературные данные по удалению красителей из водных растворов методом флокуляции ионеновыми полимерами ЭХГ–ДМА.

№	Удаляемые красители	Показано влияние параметров	Эффективность очистки, %	Ссылки
1	Реактивный красный, реактивный голубой, восстановительный желтый	Концентрация и вязкость флокулянта, pH, добавки коагулянта ПОХА	96–97	[31]
2	Реактивный черный 5	Очистка от красителя в присутствии неионогенного ПАВ Triton X100 – влияние концентрации флокулянта	до 94	[32]
3	Реактивные красители K-3R, K-2BP, K-3R	Концентрация флокулянта (для индивидуальных красителей и их смесей)	92–94	[33]
4	Красители SELFAST BLACK BR, LEATHER RED S, ALIZARINE BROWN P-33-D.	Концентрация флокулянта, pH	90–97	[34]
5	Кислотный Cyanine 5R – прямой Violet N	Концентрация и вязкость флокулянта	96–97	[35]
6	Реактивный бриллиантовый красный K-2BP, дисперсный желтый RGFL	Концентрация, вязкость и катионный заряд флокулянта, pH, добавки солей и коагулянта ПОХА	95–98	[24]
7*	Конго красный	Концентрация красителя, флокулянта, pH	95–98	[30]

* Использован сополимер диизопропиламин – ЭХГ (сшивающий агент – этилендиамин).

мые полимеры с высоким катионным зарядом. Есть сообщения и об очистке воды от неионогенных красителей, но, как будет описано ниже, такие варианты связаны с изменением не только общих закономерностей, но и механизма флокуляции. В качестве примера на рис. 4 представлены структуры водорастворимого сульфонатного и дисперсионного неионогенного азокрасителей, для которых в работе [24] проведено сравнительное исследование флокуляционной очистки ионами.

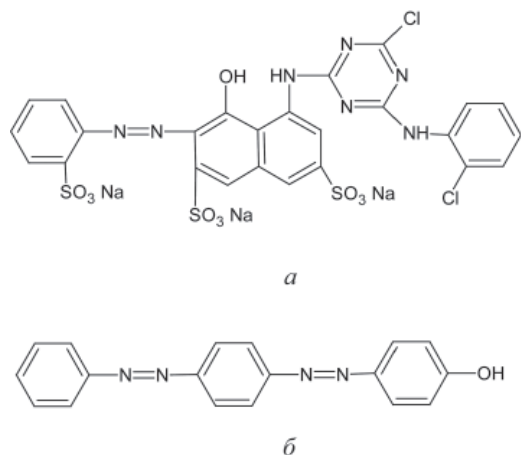


Рис. 4. Структуры использованных в работе [24] для сравнительного анализа флокуляции ионами водорастворимого сульфонатного азокрасителя «Реактивный бриллиантовый красный K-2BP» (а) и водонерастворимого неионогенного азокрасителя «Дисперсный желтый RGFL» (б).

В табл. 1 представлена информация о работах, в которых ионы исследованы в качестве индивидуальных флокулянтов для очистки воды от красителей (большая их часть, кроме отдельно выделенных ниже исключений, являются водорастворимыми сульфонатсодержащими производными, большинство относится к типу азокрасителей). Анализ этих работ показывает наличие ряда общих закономерностей и специфических отличий. Во-первых, практически для всех использованных водорастворимых сульфонатных красителей при оптимизации условий удается достичь высоких степеней очистки, которая составляет 94–98% (табл. 1). Кроме снижения цветности, авторы исследований фиксируют также связанное с удалением органических загрязнителей резкое снижение значений ХПК (обычно оно составляет около 90%) [31].

Во-вторых, могут быть выделены общие тенденции по влиянию условий очистки. Зависимости степеней обесцвечивания от концентраций вводимых ионогенных флокулянтов в большинстве рассматриваемых статей проходят через сильно [32, 33] или слабо [31] выраженные максимумы. Такие зависимости являются характерными и для флокуляционной очистки высокомолекулярными карбоцепными полимерами. При концентрациях выше оптимальных полимеры начинают работать как стабилизаторы загрязнителей, что резко снижает эффективность очистки. На конкретный вид получаемых экстремумов (резко выраженный или сглаженный) сильно влияют такие параметры, как структура красителей, молекулярная масса ионов и pH среды.

Структура водорастворимых анионных красителей (содержание ионогенных сульфонатных, а также аминных групп, неионогенных полярных групп, строение гидрофобных фрагментов) значительно влияет на оптимальную дозу ионогенных флокулянтов. В работе [31] для одинаковых условий очистки оптимальная доза, позволяющая достичь максимальной степени очистки (96–97%), составила для реактивного красного 60 мг/л, реактивного голубого – 100 мг/л, восстановительного желтого – 120 мг/л. А в работе [33] структура красителя определяла степень снижения эффективности флокулянта при удалении от оптимальной концентрации. Например, при повышении концентрации от оптимума (20 мг/л) до 30 мг/л степень обесцвечивания раствора снизилась для красителя K-2BP на 10%, а для K-NB и K-3R – соответственно на 40% и 50%. Аналогичный эффект влияния структуры красителя был зафиксирован и авторами [31].

Влияние фактора молекулярной массы ионов сильно зависит от структуры красителей. В одних случаях указывается на некоторое снижение оптимальной дозы для очистки от водораствори-

мых сульфокрасителей при использовании более высоковязких ионов (по сравнению с менее вязкими) [24], в других случаях [31] такие эффекты не были заметны. В работе [31] показано, что в случае маловязких ионов (например, синтезированных без использования сшивающих агентов и имеющих динамическую вязкость 100 мПа·с), экстремальный характер зависимости степени очистки от дозы флокулянта является гораздо более заметным. При повышении концентрации со 100 до 120 мг/л эффективность обесцвечивания уменьшается с 97% до 70%, в то время как для ионов с вязкостью от 165 до 400 мПа·с она снижается только на 3–4%.

Обратная зависимость продемонстрирована авторами [35] для кислотного цианинового красителя. При концентрациях до 20 мг/л одинаковая степень очистки достигалась для ионов с вязкостями 120, 1000 и 3200 мПа·с (она достигала 96–97%), а при более высоких дозировках для двух наиболее вязких образцов степень обесцвечивания быстро снижалась (до 30–40% при 40 мг/л), но сохраняла высокий уровень для наименее вязкого образца. Аналогичные зависимости были получены для красителя «Прямой Violet N» (содержащего и сульфонатные, и аминные группы).

Максимальные степени очистки (при оптимизированных концентрациях флокулянтов) различных водорастворимых красителей в одних работах достигаются в широком интервале pH (от 2 до 10) [24], в других этот интервал может сужаться, например, до 3–5 [34] или 6–7,5 [31], а для красителя ALIZARINE BROWN P-33-D степень очистки составляет 90% при pH = 3 и неуклонно снижается по мере роста pH [34]. В [30] показано, что при концентрациях красителя 10 мг/л высокие степени очистки не достигаются ни при каких pH, при концентрациях от 20 до 40 мг/л – только при pH = 4, при концентрациях от 60 до 100 мг/л – в интервале pH от 4 до 10. Повышение ионной силы раствора негативно сказывается на ионных взаимодействиях между положительными зарядами ионов и отрицательными зарядами водорастворимых сульфонатных красителей (эффект экранирования зарядов). Результатом становится заметное снижение эффективности флокуляционной очистки [24].

Следует отметить, что при очистке от неионогенного водонерастворимого красителя «Дисперсный желтый RGFL» (его структура показана на рис. 4б) ни введение хлорида натрия, ни изменение pH в интервале 2–10 практически не изменяют степень очистки (при оптимизированных дозах флокулянта) [24]. Показано также, что молекулярная масса иона при концентрациях флокулянта ниже оптимальных или соответствующих оптимальным не влияла на удаление данного красителя. Однако в случае применения маловязкого (низкомолекулярного) иона при концентрациях выше оптимальных степень очистки начинает резко снижаться. Так, для иона, раствор которого имеет динамическую вязкость 120 мПа·с, при концентрации флокулянта 40 мг/л степень очистки составляет 94%, но при повышении концентрации до 60 мг/л этот показатель снижается практически до нуля. При этом ионы с более высокой вязкостью (1000 и 3200 мПа·с) при аналогичном повышении концентрации сохраняли свою эффективность неизменной. Следовательно, для дисперсного красителя при использовании ионов с низкой вязкостью требуется гораздо более строгое соблюдение оптимальных значений концентраций флокулянтов.

Очевидно, что при удалении образующих в водных растворах коллоидные системы неионогенных дисперсных красителей задействован иной – адсорбционный – механизм очистки по сравнению с преобладанием электростатических взаимодействий в случае сульфонатных производных [24]. Можно предположить, что для адсорбционного механизма теряются основные преимущества ионов (высокий катионный заряд) перед большинством гораздо более высокомолекулярных катионных флокулянтов, синтезируемых радикальной полимеризацией. Неслучайно так мало примеров дисперсных красителей использовано в работах по исследованию эффективности ионогенных флокулянтов.

Важным аспектом при практическом применении ионогенных флокулянтов для очистки от красителей может стать присутствие в растворах ПАВ. В статье [34] указано, что хотя подшитый пентаэтилентетрамин полимер ЭХГ–ДМА в индивидуальных водных растворах эффективно удалял не только указанные в табл. 1 анионные красители, но и анионные закрепители, в то же время не был эффективен для удаления жирорастворяющих средств (на основе

эмульгаторов). Однако в работе [32] отмечено, что введение неионогенного ПАВ Triton X100 не помешало достичь высокой степени очистки от красителя.

Как и для высокомолекулярных карбоцепных катионных флокулянтов, использование композиций с коагулянтами во многих случаях повышает эффективность иононовой очистки воды. Этот прием работает не всегда – в работе [31] добавление полихлорида алюминия (полиоксихлорида алюминия) не улучшало степень очистки. Но в большинстве случаев совместное использование с коагулянтом позволяет повысить степень очистки или уменьшить оптимальную дозу вводимых агентов [24]. Данные о работах, в которых достигнут положительный эффект от применения комбинации ионов с коагулянтами, сведены в табл. 2.

Таблица 2. Сводные литературные данные по удалению красителей из водных растворов при использовании комбинации полимеров ЭХГ–ДМА и неорганических коагулянтов.

№	Удаляемые красители	Коагулянт	Показано влияние параметров	Эффективность очистки, %	Ссылки
1	Реактивный красный	ХЖ*	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	не сообщается	[36]
2	Бриллиантовый красный	ХЖ	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	до 80	[37]
3	Реактивный красный, дисперсный желтый	ХЖ	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	97,5	[38]
4	Реактивные красители	ХЖ	Концентрация флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 95	[39]
5	Реактивный красный, реактивный голубой	ХЖ	Концентрация флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 98	[40]
6	Реактивный бриллиантовый красный	ПХА**	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 97	[41]
7	Не сообщается	квасцы (8 масс.% Al_2O_3)	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов композиции, pH	75	[42]
8	Не сообщается	квасцы (8 масс.% Al_2O_3)	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов	до 83	[43]

* Хлорид железа (III)

** Полихлорид алюминия (полиоксихлорид алюминия)

Таким образом, анализ литературных данных показал, что к настоящему времени создан хороший научный задел для практического применения иононовых флокулянтов для очистки сточных вод

от красителей. Наиболее перспективным направлением использования является удаление водорастворимых анионных красителей, содержащие сульфонатные группы. Для каждой конкретной очищаемой водной системы необходим индивидуальный подбор оптимальной молекулярной массы ионена, его концентрации, pH, совместного использования с тем или иным коагулянтом. В этом случае вполне достижимой для промышленных условий может стать степень очистки от красителей 95–98%.

Благодарности

Работа была финансово поддержана Российским научным фондом в рамках выполнения проекта № 23-73-01260.

Литература

- Seow T.W., Seow C., Lim K., Norb M. et al. Review on Wastewater Treatment Technologies // Int. J. Appl. Environ. 2016. Vol. 11, N1. P. 111–126. ISSN 2278 – 0181.
- Nishat A., Yusuf M., Qadir A.. Wastewater treatment: A short assessment on available techniques // Alex. Eng. J. 2023. Vol. 76. P. 505–516. DOI: 10.1016/j.aej.2023.06.054.
- Moub A. Polymer based flocculants: Review of water purification applications // JWPE2022. Vol. 48. P. 102938. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102938.
- Abujazar M., Karaagac S., Amr S., Alazaiza M., Bashir M.. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review // J. Cleaner Product. 2022. Vol. 345. P. 131133. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131133.
- Bharti S.A. Critical Review on Flocculants and Flocculation // Non-Metallic Material Science. 2019. Vol. 1, N1. P. 11–21. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131133.
- Klun T.P. Wendling L.A., Bogart J.W.C., Robbins A.F. Structure-property relationships of ionene polymers // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1987. Vol. 25. P. 87–109. DOI: 10.1002/pen.20069.
- Williams S.R., Long T.E. Recent advances in the synthesis and structure-property relationships of ammonium ionenes // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34, N 8. P. 762–782. DOI: 10.1016/j.prog-polymsci.2009.04.004.
- Lee J.S. Advances in the molecular design of ionenes for a diverse range of applications // Mol. Syst. Des. Eng. 2021. Vol. 6. P. 334–354. DOI: 10.1039/D1ME00007A.
- Bara J.E., Harra K.O. Recent Advances in the Design of Ionenics: Toward Convergence with High-Performance Polymers // Macromol. Chem. Phys. 2019. Vol. 220. P. 1900078. DOI:10.1002/macp.201900078.
- Zhu Y. Liu L., Mustafi M., Rank L.A. et al. Local rigidification and possible coacervation of the Escherichia coli DNA by cationic nylon-3 polymers // Biophys. J. 2021. Vol. 120. P. 5243–5254. DOI: 10.1016/j.bpj.2021.10.037.
- Zheng A., Xu X., Xiao H., et al. Preparation of antistatic and antimicrobial polyethylene by incorporating of comb-like ionenes // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 7201–7209. DOI: 10.1007/s10853-012-6666-x.
- Mahdieh A., Motasadizadeh H., Maghsoudian S., et al. Novel polyurethane-based ionene nanoparticles electrostatically stabilized with hyaluronic acid for effective gene therapy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2024. Vol. 236. P. 113802. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2024.113802.
- Mittenthal M.S., Flowers B.S., Bara J.E. et al. Ionic Polyimides: Hybrid Polymer Architectures and Composites with Ionic Liquids for Advanced Gas Separation Membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56, N17. P. 5055–5069. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00462.
- Abate A., Petrozza A., Roiati V., Guarnera S.. A polyfluoroalkyl imidazolium ionic liquid as iodide ion source in dye sensitized solar cells // Org. Electron. 2012. Vol. 13, N11. P. 2474–2478. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.07.009.
- Sun S., Yang Z., Xuang X. et al. Coagulation performance and membrane fouling of polyferric chloride/epichlorohydrin–dimethylamine in coagulation/ultrafiltration combined process // Desalination. 2015. Vol. 357. P. 163–170. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.031.
- Sun S., Bu F., Huang X. et al. Effects of epichlorohydrin–dimethylamine on coagulation and membrane performance of ferric chloride in coagulation–ultrafiltration hybrid process // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 280. P. 634–642. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.011.

17. Bortel E, Styslo M. Influence of Different Water Soluble Polymers and Poly(Ethylene Oxide). Ionene Complexes on Sedimentation of Suspended Particles and Filter Cake Resistance // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1986. Vol. 138, N1. P. 61–73. DOI:10.1002/apmc.1986.051380105.
18. Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Baruta D.S., et al. The Influence of Association of Reagents on the Polycondensation of Epichlorohydrin and 1,3-Bis(dimethylamino)propanol-2 in Water // *Polym. Sci. Ser. D*. 2022. Vol. 15. P. 581–585. DOI: 10.1134/S1995421222040323.
19. Годжаева А.Р. Подбор оптимальных условий синтеза полиэлектролита из эпихлоргидрина и диметиламина // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. N12. С. 19–21. EDN: RUPIRH.
20. Даминев Р.Р., Асфандияров Р.Н., Фаткуллин Р.Н., Асфандиярова Л.Р., Юнусова Г.В. Синтетические полиэлектролиты отечественного производства – области применения, перспективы использования // *Нефтегазовое дело*. 2015. №6. С. 431–442. EDN: VKHFBZ.
21. Крючков Н.В., Орлов Ю.Н., Левнова С.В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(α -метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N-диметил-N-2 гидроксипропил-аммонийхлорида // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, №11. С. 1893–1897. EDN: QFHANM.
22. Bolto B., Xi Z. The Use of Polymers in the Flotation Treatment of Wastewater // *Processes*. 2019. Vol. 7. P. 374. DOI:10.3390/pr7060374.
23. Patent US-11142590-B2, МКП C08L7/02, C08C1/02, C08C1/07, C08C2/06, Solidification of a natural rubber latex by polyquaternary polymers. App. 11.08.2017; published 12.10.2021 / Gagliardi G. (ITALY), Regattieri G. (ITALY), Mazzotti E. (Italy).
24. Wang Y., Gao B., Yue Q. et al. Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater // *J. Environ. Manag.* 2009. Vol. 91, N 2. P. 423–431. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.09.012.
25. Пат. 2266301 РФ (2005). МПК C08G 65/26. Способ получения водорастворимого сополимера / Шварева Г.Н., Казанцев О.А., Сухотин А.Е. и др.; заявл. 29.06.2004; опубл. 20.12.2005.
26. Jiang X., Ding W., Li H., et al. Facile synthesis of Poly(epichlorohydrin-diethylenetriamine) hydrogel for highly selective diclofenac sodium removal // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 283. P. 120215. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120215.
27. Li D., Bai N., Dong H., Mao D. One-Step Synthesis of Cationic Hydrogel for Efficient Dye Adsorption and Its Second Use for Emulsified Oil Separation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, N6. P. 5598–5607. DOI: 10.1021/acsomega.0c00103.
28. Zueva S.B. Macolino P., Veglio F. Polyamine flocculation applied to household batteries recycling // *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 2015. Vol. 17. P. 504–512. DOI:10.1007/s10163-014-0265-7.
29. He Q., Deng C., Xu Y., et al. Optimization of and mechanism for the coagulation–flocculation of oil-field wastewater from polymer flooding // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, N50. P. 23709–23718.
30. Gupta S. K., Nayunigari M. K., Ansari F. A., et al. Synthesis and Performance Evaluation of a New Polymeric Composite for the Treatment of Textile Wastewater // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, N1. P. 13–20. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03714>.
31. Yue Q.Y., Gao B.Y., Wang Y., et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 152, N1. P. 221–227. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.089.
32. Fang L., Zhang X., Ma J., et al. Eco-friendly cationic modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 45654–45661. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.08.049.
33. Kang Q., Gao B., Yue Q., Zhou W., Shen D.. Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 299. P. 45–53. DOI:10.1016/j.colsurfa.2006.11.021.
34. Niu Y., Ding Z., Chen B., Chen Y.. The Application of Epichlorohydrin-dimethylamine Polymer Flocculant for Tannery Wastewater Treatment // *Adv. Mat. Research*. 2013. Vol. 610–613. P. 480–484. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.480.
35. Wang Y.F., Gao B.Y., Yue Q.Y., et al. Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin–dimethylamine: Flocculation performance and floc aggregation properties // *Bioresour. Technol.* 2012. Vol. 113. P. 265–271. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.09.012.
36. Yang Z., Liu X., Gao B., et al. Flocculation kinetics and floc characteristics of dye wastewater by polyferric chloride–poly-epichlorohydrin–dimethylamine composite flocculant // *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 118. P. 583–590.
37. Yang Z., Gao B., Wang Y., et al. Synthesis and application of polyferric chloride–poly(epichlorohydrin–dimethylamine) composites using different crosslinkers // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 213. P. 8–15. DOI:10.1016/j.cej.2012.09.120.
38. Chen T., Gao B., Yue Q. Effect of dosing method and pH on color removal performance and floc aggregation of polyferric chloride–polyamine dual-coagulant in synthetic dyeing wastewater treatment // *Colloids Surf., A*. 2010. Vol. 355, N1–3. P. 121–129. DOI:10.1016/j.cej.2009.02.012.
39. Yang Z., Lu X., Gao B., et al. Fabrication and characterization of poly(ferric chloride)-polyamine flocculant and its application to the decolorization of reactive dyes // *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. P. 4962–4972. DOI:10.1007/s10853-014-8197-0.
40. Gao B., Liu B., Chen T., Yue Q. Effect of aging period on the characteristics and coagulation behavior of polyferric chloride and polyferric chloride–polyamine composite coagulant for synthetic dyeing wastewater treatment // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 187. P. 413–420. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.01.044.
41. Wang Y., Gao B., Yue Q.. Effect of viscosity, basicity and organic content of composite flocculant on the decolorization performance and mechanism for reactive dyeing wastewater // *J. Environ. Sci.* 2011. Vol. 23, N10. P. 1626–1633. DOI:10.1016/S1001-0742(10)60624-9.
42. Choi J., Shin W., Lee S., et al. Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36, N 13. P. 2945–2958. DOI: 10.1081/SS-10010763843.
43. Joo D. J., Shin D. J. W. S., Kim Y. H., et al. Effect of Polyamine Flocculant Types on Dye Wastewater Treatment // *Sep. Sci. Technol.* 2003. Vol. 38, N3. P. 661–678. DOI:10.1081/SS-120016657.