

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТРУС ІННА МИКОЛАЇВНА

УДК 504.4.062.2; 628.161; 628.33; 66.081.63; 66.097.8

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТВОРЕННЯ НАУКОВИХ ОСНОВ РЕСУРСОЕФЕКТИВНИХ
ЕКОЛОГІЧНО-БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИКОРИСТАННЯ ВОДИ У
ПРОМИСЛОВОСТІ**

Спеціальність 21.06.01 – Екологічна безпека
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І. М. Трус

Науковий консультант: Гомеля М. Д., доктор технічних наук, професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Трус І.М. Створення наукових основ ресурсоефективних екологічно-безпечних технологій використання води у промисловості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових основ ресурсоефективних екологічно-безпечних технологій використання води у промисловості та направлена на вирішення актуальної проблеми – розширення державного фонду джерел водозабезпечення промисловості та населення України шляхом створення і реалізації проєктів освоєння альтернативних джерел водопостачання, захисту водних екосистем від шкідливого впливу забруднених стічних вод в умовах дефіциту водних ресурсів держави, військових дій, аварійних ситуацій та інших загроз національній безпеці України.

Сучасний стан з водозабезпеченням в Україні давно викликає стурбованість фахівців. Інтенсивне забруднення поверхневих водойм, значна мінералізація та забруднення підземних вод, відсутність ефективних та екологічно безпечних технологій водопідготовки створюють безвихідну ситуацію, котра змушує споживати неякісну воду або подавати її в досить обмежених об'ємах. Проблема поглиблюється ще й тим, що хімічний склад вод в різних регіонах України досить різноманітний. І якщо для сходу більш раціональним є використання в якості джерел водопостачання мінералізованих шахтних вод та вод поверхневих водойм, то захід та південь орієнтовані більше на використання вод із підземних горизонтів, які також мінералізовані та мають підвищену жорсткість. На вирішення приведених проблем, розробку комплексної маловідходної технології водоочищення, придатної до використання в усіх регіонах України і орієнтована дана робота.

В роботі вивчені процеси демінералізації природних та стічних вод та розроблені маловідходні технології кондиціонування шахтних та інших мінералізованих вод, які в умовах обмежених запасів прісних вод практично без очищення скидаються в природні водойми, погіршуючи і без того невисоку якість води в них. Крім того, одночасно будуть вирішуватись проблеми демінералізації артезіанських, ґрунтових та морських вод з отриманням технічної та питної води високої якості. В роботі також передбачено розробку технологій утилізації чи знешкодження рідких та твердих відходів, що утворюються в процесах водопідготовки з отриманням корисних продуктів, що є обов'язковим при створення маловідходних технологій.

Використання отриманих результатів роботи дасть можливість створити наукові основи організації комплексних безвідходних систем водокористування у гальванічних виробництвах, визначити основні закономірності очищення води від біогенних елементів з перспективою отримання матеріалів для виробництва рідких добрив, створити нові реагенти, матеріали та технології стабілізаційної обробки води, зменшити її корозійну агресивність для забезпечення ефективного екологічно-безпечного використання води у промисловості і надійному захисті природних водойм від антропогенного забруднення.

У першому розділі наведені дані про стан водних ресурсів України. Розглянуті методи вилучення з води органічних та неорганічних поліютантів, що дозволяють запобігти кількісному та якісному виснаженню водних ресурсів та підвищити ефективність управління водними ресурсами для безперебійного забезпечення промислових підприємств водою. Обґрунтовано вибір підходів і технологій для забезпечення раціонального використання природних вод та повернення промислових стічних вод у виробництво, що суттєво розширює існуючі фонди джерел водопостачання та знижує антропогенний тиск на водні екосистеми.

У другому розділі наведені відомості про об'єкти і методи досліджень. Описані кількісні характеристики водних середовищ, що використовувались в процесі виконання досліджень. Детально описані методики синтезу алюмінієвих коагулянтів – гідроксоалюмінату натрію, 5/6 гідроксохлориду алюмінію, гідроксоалюмінату

кальцію. Наведено перелік приладів і обладнання та його технічні характеристики, що використовуються в роботі під час проведення дослідів. Проведено аналіз природних та стічних вод, які є перспективними для використання в якості джерел водопостачання, запропоновано склади модельних розчинів для детального вивчення процесів водоочищення. Ґрунтовно описані матеріали та установки, що використовувались для проведення досліджень, включаючи фізико-хімічні властивості іонітів, властивості гетерогенних іонообмінних мембран та мембран зворотньоосмотичного очищення води та ін. Наведено схеми та опис лабораторних установок іонообмінного, електрохімічного, баромембранного і реагентних процесів очищення води, детально описані методики реалізації даних процесів. Методологія проведення експериментальних досліджень основана на аналізі характеристик водних середовищ, наведені методи та описані формули, що дозволяють визначити основні кількісні та якісні параметри дослідження. Для підтвердження достовірності отриманих даних представлено методи їх математичної обробки.

У третьому розділі на основі розрахунків з врахуванням хімічного складу, об'єму та корозійної агресивності води, критеріїв термостабільності визначені вимоги води в системі та в підживлюючій воді для відкритих і замкнених систем. Показано, що при сумісному застосуванні алюмінієвих коагулянтів з вапном, содою чи лугом ефективність пом'якшення гідрокарбонатно-кальцієвих вод збільшується більше ніж вдвічі. Визначено умови ефективного очищення концентратів від сульфатів при застосуванні гідроксоалюмінату натрію і гідроксохлоридів алюмінію чи сумісно гідроксоалюмінату натрію й гідроксохлоридів алюмінію, металевого алюмінію, гідроксиду алюмінію, вапна, для оптимізації розрахунку доз реагентів використовується повний факторний план. Проведене випробування щодо підвищення ефективності знесолення води при використанні магnezиту, а також при попередній обробці гідроксиду алюмінію вапном в присутності соди.

Розроблено спосіб стабілізаційної обробки води при використанні слабокислотного катіоніту в кислій формі. Даний метод є перспективним для обробки прісних вод з незначною різницею між загальною та карбонатною жорсткістю забезпечує повну декарбонізацію води, а в сольовій формі забезпечує її ефективне

пом'якшення при підвищенні рН середовища. Експериментально підтверджена доцільність застосування високоосновних аніонітів у основній формі для пом'якшення вод, що містять високі концентрації аніонів сильних кислот, насамперед хлоридів і сульфатів. На основі отриманих даних запропоновано технологію іонообмінного розділення аніонів стічних вод з повною переробкою утворених відходів у цільові продукти.

Зроблено оцінку ефективності використання стабілізаторів накипоутворення для високомінералізованих вод та запропоновано спосіб підвищення їх стабілізаційного і протинакипного ефектів при обробці ультразвуком чи озонуванням. Створено новий доступний стабілізатор осадковідкладень на основі дисульфонату натрію.

У четвертому розділі показано, що при використанні мінералізованих вод єдиним ефективним способом захисту сталі від корозії у водному середовищі при підвищених температурах є надійне знекиснення води. Проведені дослідження показують, що сульфід-аніони досить повільно реагують із киснем у воді, що знижує їх ефективність при знекисненні води. Даний процес можна прискорити у випадку присутності каталізаторів – йонів заліза чи кобальту у невисокій концентрації. Інноваційним технічним рішенням проблеми знекиснення води є розроблений спосіб, що передбачає дозування у воду бісульфіту натрію, йонів кобальту або заліза з подальшим фільтруванням води через аніоніт у сульфідній формі, що забезпечує економну витрату реагенту та значне збільшення фільтроциклу.

У п'ятому розділі визначено ефективність іонного обміну при вилученні ВМ із води, показано високу ефективність сильнокислотних катіонітів для вилучення йонів свинцю із води та слабокислотних катіонітів для концентрування йонів свинцю із надрозведених розчинів при застосуванні стадій сорбції та десорбції. Встановлено, що при використанні сильно- та слабокислотних катіонітів для вилучення з води йонів кадмію, цинку та нікелю селективність іонітів була вищою по іонах кадмію. Досліджено процеси десорбції йонів цинку, кадмію та нікелю розчинами соляної кислоти та хлориду амонію, при цьому ступінь вилучення важких металів залежить від форми іоніту. Для вилучення і концентрування йонів міді, кадмію, цинку та

нікелю застосування фільтрів змішаної дії дозволяє вилучити дані катіони від ~ 50 мкг/дм³ до рівня $\sim 0,05$ мкг/дм³. Встановлено, що на сорбцію іонів ВМ суттєва впливає присутність йонів жорсткості, що обумовлює зниження ефективності іонообмінного вилучення йонів ВМ з води, де присутні йони жорсткості.

Вибір необхідного комплексону дозволяє повністю вилучати йони важких металів з води методами нанофільтраційного очищення. Показано, що НТМФК є ефективним для вилучення йонів нікелю, ОЕДФК – для вилучення йонів кадмію, НТМФК та ОЕДФК – для вилучення йонів міді.

Визначено ефективність процесів вилучення важких металів з води при висадженні фероціанідом калію. Для забезпечення високої ефективності процесу флотації, селективності збирачів, зниження втрат флотаційного реагенту, досягнення оптимальних якісно-кількісних показників необхідно для вибору та наукового обґрунтування реагентів, які застосовуються в якості ПАР, використали квантово-хімічні розрахунки методом неемпіричної молекулярної динаміки по програмі HyperChem.

Розроблено надійні, екологічно безпечні і економічно вигідні методи глибокого очищення води від йонів важких металів у присутності йонів жорсткості при застосуванні сорбентів на основі магнетиту, які отримані при різних співвідношеннях концентрацій Fe^{2+} й Fe^{3+} в магнетиті та модифікованих сульфідом натрію, гуанідину і тіосемікарбазиду. Встановлено, що при застосуванні модифікованих сорбентів на основі магнетиту можна знизити концентрацію важких металів до $1,2$ мкг/дм³. Запропоновані технологічні схеми глибокого очищення води від йонів важких металів, що дозволяють отримувати очищену воду високої якості.

У шостому розділі показано недоцільність використання катіонітів для вилучення йонів амонію.

Досліджено ефективність процесів окислення амонію в однокамерному і двокамерному електролізерах в залежності від складу розчинів. Доведено, що наявність в розчині сульфатів сповільнює процес окислення амонію, тобто вони є інгібіторами процесу, а хлориди навпаки пришвидшують даний процес, тобто є каталізаторами, що дозволяє зменшити витрати електроенергії.

Вивчено процеси сорбції нітратів та показано, що низькоосновний аніоніт Dowex Maraton WBA і високоосновний аніоніт АВ-17-8 мають високу ефективність їх сорбції в хлоридній формі. Показано, що ефективність розділення сульфатів і нітратів на високоосновному аніоніті аніоніті АВ-17-8 у NO_3^- формі є високою за концентрації сульфатів та нітратів нижче 800 й 100 мг/дм^3 , відповідно та залежить від величини та співвідношення їх концентрацій у воді.

Встановлено, що основною перевагою низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA в Cl^- формі при очищенні води від фосфатів є його високий ступінь ефективності регенерації, як в слаболужних, так і лужних середовищах. Застосування аміаку і хлориду натрію дозволяє досягти ступеня регенерації понад ~ 97 %. Для впровадження маловідходних технологій запропоновано методи переробки регенераційних розчинів для виробництва рідких добрив.

Показано придатність застосування високоосновного аніоніту в хлоридній та основній формах для очищення води від фосфатів. Встановлено, що ємність аніоніту майже не залежить від його форми, проте виявляє значну залежність від наявності сульфатів, які є конкуруючими іонами, в зв'язку з чим метод перспективний тільки при концентрації сульфатів $< 1,0 \text{ мг-екв/дм}^3$. Виявлено, що розчини Na_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KOH , дозволяють досягти повну десорбцію фосфатів із аніоніту. Визначено перспективи застосування відпрацьованих регенераційних розчинів виробництва рідких добрив. Отримані результати використано в технології іонообмінного очищення питної води від нітратів, та в технології вилучення нітратів і фосфатів при доочищенні стічних вод.

Обґрунтовано застосування методів електрокоагуляції в процесах ефективного вилучення фосфатів із розчинів у вигляді осаду. Даний метод забезпечує ефективність процесу на рівні ~ 99 %. Показано, що застосування алюмінієвих електродів в процесі висадження фосфатів є більш ефективним в порівнянні з стальними анодами. Експериментально підтверджено, що електроди не пасивуються при наявності у розчині чи слабокислому середовищі хлоридів, як наслідок, це дозволяє пришвидшити процеси електрокоагуляції.

Розроблені принципові маловідходні технологічні схеми очищення води від нітратів та фосфатів.

У цьому розділі показано можливість переробки електрохімічним методом у двокамерному електролізері, що має аніону мембрану, вод різної мінералізації чи навіть концентратів мембранного знесолення. Даний метод дозволяє ефективно знесолити воду та отримати окислені сполуки хлору. Показано, що інтенсивність окислення хлоридів знижується при наявності в концентраті йонів жорсткості та підвищується при збільшенні початкової концентрації хлоридів в розчині і підвищенні анодної густини струму. Визначено перспективність застосування при електрохімічному окисненні хлоридів високоосновного аніоніту АВ-17-8, який внаслідок фіксації окислених сполук хлору на аніоніті дозволяє знизити втрати активного хлору в результаті дегазації.

Підтверджено доцільність застосування трикамерних електролізерів з двома аніонними мембранами в процесах демінералізації розчинів, які мають високий вміст хлоридів та сульфатів і значний рівень жорсткості. Показано, що ні введення магnezиту, ні концентрація луку понад $0,1 \text{ г-екв/дм}^3$ в катодній області на даний процес не впливають. Даний метод є перспективним та вирішує проблему знесолення мінералізованих вод. Встановлено, що в процесі електролізу можна отримувати сірчану кислоту і луг та підвищувати їх концентрацію $\sim 45 \%$ при використанні двокамерного електролізера з іонообмінною мембраною.

Розроблені методи утилізації осадів, що утворюються при очищенні мінералізованих, шахтних вод та вод у промисловості будівельних матеріалів. Показана перспективність їх застосування як добавки-розширювача для розширливих і тампонажних цементів; замітника природного гіпсового каменю; активатора тверднення цементів з активними мінеральними добавками; добавки-прискорювача тужавлення в складі бетонів і розчинів, що призначені для торкретних робіт.

Ключові слова: водопідготовка, водопостачання, стічні води, демінералізація, стабілізаційна обробка, знекиснення, важкі метали, біогенні елементи, будівельні матеріали

ANNOTATION

Trus I. M. Development of Scientific Foundations for Resource-Efficient and Environmentally Safe Water Use Technologies in Industry – Qualification Scientific Work as Manuscript.

Dissertation for the Doctor of Technical Sciences Degree in the Specialty 21.06.01 – Environmental Safety. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is dedicated to establishment the scientific foundations of resource-efficient and environmentally safe water utilization technologies in industry. It aims to address the pressing issue of expanding the state's water supply sources for both industrial and public use in Ukraine. This involves the creation and implementation of projects for harnessing alternative water sources and safeguarding aquatic ecosystems from the harmful impact of polluted wastewater, especially in the face of water resource shortages, military actions, emergency situations, and other threats to Ukraine's national security.

The current state of water supply in Ukraine has long been a cause for concern among experts. Intensive pollution of surface water bodies, significant mineralization, and contamination of groundwater, along with the absence of effective and environmentally friendly water treatment technologies, have created a dire situation. This forces people to consume low-quality water or receive it in limited quantities. Furthermore, the chemical composition of water varies significantly in different regions of Ukraine. While using mineralized mine waters and surface water bodies as water sources is more rational for the eastern regions, the western and southern regions are more oriented toward using water from underground sources, which are also mineralized and have elevated hardness. This work is oriented towards finding solutions to these issues, developing a comprehensive, low-waste water purification technology suitable for use in all regions of Ukraine.

The research has investigated the demineralization processes of natural and wastewater and developed low-waste conditioning technologies for mine and other mineralized waters. In conditions of limited fresh water resources, these mineralized waters are often discharged into natural water bodies without proper treatment, further deteriorating water quality. Additionally, the work simultaneously addresses the challenges of

demineralizing artesian, groundwater, and seawater to obtain high-quality technical and drinking water. The research also includes the development of technologies for the utilization or safe disposal of liquid and solid waste generated in water treatment processes, with the goal of producing valuable products, which is essential for creating low-waste technologies.

The application of the research results will enable the establishment of scientific foundations for organizing comprehensive zero-waste water supply systems in electroplating plants. It will help determine the fundamental principles of water purification from biogenic elements with the prospect of producing materials for liquid fertilizers, create new reagents, materials, and technologies for water stabilization, and reduce its corrosive aggressiveness. This will ensure the effective and environmentally safe use of water in industry and the reliable protection of natural water bodies from anthropogenic pollution.

The first chapter provides data on the state of water resources in Ukraine, as well as methods for removing organic and inorganic pollutants from water. These methods prevent the quantitative and qualitative depletion of water resources, enhancing the efficient management of water resources for uninterrupted industrial water supply. The choice of approaches and technologies to ensure the rational use of natural water and the return of industrial wastewater to the production process is justified. This significantly expands existing water supply sources and reduces anthropogenic pressure on aquatic ecosystems.

The second chapter provides information about the research objects and methods. It describes quantitative characteristics of the water systems used in the research work. The synthesis methods of aluminum coagulants, including sodium hydroxyaluminate, 5/6 aluminum hydroxychloride, and calcium hydroxyaluminate, are detailed. A list of devices and equipment, along with their technical specifications, used during the research is provided. Natural and wastewater analysis is conducted to identify potential sources of water supply. The composition of model solutions for a comprehensive study of water treatment processes is suggested.

Materials and installations used for research are thoroughly described, including the physico-chemical properties of ionites, properties of heterogeneous ion exchange membranes, and reverse osmosis membranes. Schemes and descriptions of laboratory

equipment or ion exchange, electrochemical, baromembrane, and reagent-based water treatment processes are presented. The methodologies for implementing these processes are detailed. The methodology for conducting experimental research is based on the analysis of water system characteristics. Methods and formulas are provided to determine the main quantitative and qualitative parameters of the research. To validate the obtained data, mathematical processing methods are presented.

In the third chapter, based on calculations considering the chemical composition, volume, and corrosive aggressiveness of water, criteria for water requirements in open and closed systems are defined. It is demonstrated that when aluminum coagulants are used in conjunction with calcium, soda, or alkali, the softening efficiency of bicarbonate-calcium water is more than doubled. Conditions for effective removal of sulfates in concentrates using sodium hydroxyaluminate and aluminum hydroxychlorides, or a combination of sodium hydroxyaluminate and aluminum hydroxychlorides, metallic aluminum, aluminum hydroxide, and lime, are determined. A full factorial design is used to optimize the reagent dosage calculations. Tests are conducted to enhance the desalination efficiency of water using magnesite, as well as through the prior treatment of aluminum hydroxide with lime in the presence of soda.

A method for stabilization treatment of water using weakly acidic cationite in acidic form is developed. This method is promising for treating freshwater with a slight difference between total and carbonate hardness, providing complete decarbonization of water in the salt form and effectively softening it by raising the pH of the system. The appropriateness of using highly basic anionites in their basic form to soften water containing high concentrations of strong acid anions, particularly chlorides and sulfates, is experimentally confirmed. Based on the obtained data, a technology for ion exchange separation of anions in wastewater with complete processing of the generated waste into target products is proposed.

An evaluation of the effectiveness of scale inhibitors for highly mineralized water is made, and a method to enhance their scale inhibition and anti-scaling effects using ultrasonication or ozonation is suggested. A new cost-effective sediment dispersant based on sodium disulfonate is created.

In the fourth chapter, it is shown that when using mineralized water, the only effective method for protecting steel from corrosion in a high-temperature aqueous environment is reliable deoxygenation of the water. Research demonstrates that sulfite anions react relatively slowly with oxygen in water, reducing their effectiveness in deoxygenating water. This process can be accelerated in the presence of catalysts, such as iron or cobalt ions at low concentrations. An innovative technical solution for water deoxygenation has been developed, involving the dosing of sodium bisulfite and cobalt or iron ions, followed by water filtration through an anionite in sulfite form. This ensures economical reagent usage and significantly extends the filter cycle.

In the fifth chapter, the effectiveness of ion exchange for removing heavy metals from water is determined. High-efficiency cationites are shown to be effective in removing lead ions from water, while weakly acidic cationites are effective for concentrating lead ions from dilute solutions, using sorption and desorption stages. It is established that the selectivity of ionites for removing cadmium, zinc, and nickel ions from water was higher for cadmium ions when using both strongly acidic and weakly acidic cationites. The desorption processes of zinc, cadmium, and nickel ions with hydrochloric acid and ammonium chloride solutions were investigated, and the extent of heavy metal removal depended on the ionite form. To remove and concentrate copper, cadmium, zinc, and nickel ions, the use of mixed-bed filters allows the reduction of these ions from approximately $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ to around $0.05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. It is found that the sorption of heavy metal ions is significantly influenced by the presence of hardness ions, leading to a decrease in the efficiency of ion exchange in removing heavy metal ions from water where hardness ions are present.

The choice of the appropriate complexing agent allows for the complete removal of heavy metal ions from water using nanofiltration methods. High removal efficiencies are shown for nickel ions using NTMPK, cadmium ions using OEDPK, and both NTMPK and OEDPK for copper ions.

The efficiency of heavy metal removal processes in water by precipitation with potassium ferrocyanide is determined. To ensure high efficiency of the flotation process, selectivity of collectors, reduction of losses of flotation reagent, achievement of optimal

qualitative and quantitative indicators for the selection and scientific justification of reagents used as surfactants, quantum chemical calculations using the method of non-empirical molecular dynamics using the HyperChem program were used.

Reliable, environmentally friendly, and cost-effective methods for deep water purification from heavy metal ions in the presence of hardness ions using magnetite-based sorbents are developed. It is established that when using modified magnetite-based sorbents, heavy metal concentrations can be reduced to $1.2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Proposed technological schemes for deep water purification from heavy metal ions that allows to obtain high-quality purified water.

In the sixth chapter, the inexpediency of using cationites for the removal of ammonium ions is demonstrated.

The effectiveness of the ammonium oxidation processes in single-chamber and two-chamber electrolyzers is studied depending on the composition of the solutions. It is proven that the presence of sulfates in the solution slows down the ammonium oxidation process, acting as inhibitors, while chlorides, on the contrary, accelerate this process, acting as catalysts, which reduces energy consumption.

The processes of nitrate sorption are investigated, showing that the low-base anionite Dowex Marathon WBA and high-base anionite AV-17-8 are highly effective in sorbing them in chloride form. It is shown that the efficiency of separating sulfates and nitrates on the high-base anionite AV-17-8 in the NO_3^- form is higher for concentrations below 800 and $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$, respectively, depending on their concentration and ratio in the water.

The main advantage of the low-base anionite DOWEX MARATHON WBA in the Cl^- form in water purification from phosphates is its high regeneration efficiency in both weakly alkaline and alkaline solutions. The use of ammonia and sodium chloride allows achieving a regeneration rate of over $\sim 97\%$. Methods for processing regeneration solutions to produce liquid fertilizers are proposed for the implementation of low-waste technologies.

The suitability of high-base anionites in chloride and hydroxide forms for water purification from phosphates is demonstrated. It is established that the capacity of anionites is almost independent of their form but significantly depends on the presence of sulfates, which are competing ions. Therefore, the method is only promising for sulfate

concentrations $< 1.0 \text{ mg-eq/dm}^3$. It was found out that solutions of Na_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KOH allow to achieve complete desorption of phosphates from anionite. The prospects of using spent regeneration solutions in the production of liquid fertilizers are determined. The results obtained are used in ion exchange technology for drinking water nitrate removal and in technology for nitrate and phosphate removal in wastewater post-treatment.

The application of electrocoagulation methods is substantiated for the effective removal of phosphates from solutions in the form of precipitates. This method ensures process efficiency at around $\sim 99\%$. It is shown that the use of aluminum electrodes in the phosphate precipitation process is more effective than steel anodes. It is experimentally confirmed that the electrodes do not passivate in the presence of chlorides in the solution, which accelerates the electrocoagulation processes.

Innovative low-waste technological schemes for water purification from nitrates and phosphates are developed.

In the seventh chapter, the possibility of processing water by electrochemical methods in a two-chamber electrolyzer with an anion membrane is demonstrated, which can be applied to water of various mineralization levels or even to the concentrate from membrane desalination. This method effectively desalinates water and yields oxidized chlorine compounds. It is shown that the intensity of chloride oxidation decreases in the presence of hardness ions in the concentrate and increases with higher initial chloride concentrations in the solution and higher anodic current density. The potential of using the high-base anionite AV-17-8 in electrochemical chloride oxidation is determined. The fixation of oxidized chlorine compounds on the anionite allows for reducing losses of active chlorine due to degassing.

The feasibility of using three-chamber electrolyzers with two anion membranes in the demineralization of solutions with high chloride and sulfate content and significant hardness levels is confirmed. The addition of magnesite and a concentration of alkali above 0.1 g-eq/dm^3 in the cathode area does not affect this process. This method is promising and addresses the issue of desalting highly mineralized water. It is established that sulfuric acid

and alkali can be obtained and their concentration increased by ~45 % in the process of electrolysis using a two-chamber electrolyzer with an ion-exchange membrane.

Methods for utilizing sediments formed during the treatment of mineralized mine waters and water in the construction materials industry are developed. Their potential applications include serving as an additive-expander for expansive and tamponing cements, a substitute for natural gypsum stone, an activator for cement hardening with active mineral additives, and an accelerator-additive for hardening in concretes and mortars used in shotcrete work.

Keywords: water treatment, water supply, wastewater, demineralization, stabilization treatment, deoxygenation, heavy metals, biogenic elements, construction materials.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. **Трус І.М.** Маловідходні технології демінералізації води: монографія. – К.: Кондор-Видавництво, 2016. – 250 с.

2. **Трус І.М.**, Флейшер Г.Ю., Гомеля М.Д., Токарчук В.В. Екологічно-безпечні методи знесолення мінералізованих вод та утилізація осадів у складі будівельних матеріалів. – К.: Кондор-Видавництво, 2018. – 164 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 3 розділів з 5.*

3. **Трус І.М.**, Галиш В.В., Скиба М.І., Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поліютантів. – К.: Кондор-Видавництво, 2020. – 272 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 2 розділів з 5.*

4. **Трус І.М.**, Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 216 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні підрозділів 2.4 та 2.5.*

5. **Трус І.М.**, Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення

води. – К.: Кондор-Видавництво, 2023. – 115 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу з 3.*

Статті у наукових фахових виданнях

6. **Trus I.M.** Desalination of mineralized waters using reagent methods / I.M. Trus, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – № 29(3). – P. 417–424. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у синтезі гідроксоалюмінату натрію та проведенні випробування даного реагенту для пом'якшення води та вилучення з неї сульфатів.*

7. **Trus I.** Purification of Mine Waters Using Lime and Aluminum Hydroxochloride / I. Trus, M. Gomelya, M. Tverdokhlib, V. Halysh, I. Radovenchyk, D. Benatov // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – № 5. – P. 169–176. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці схеми процесу та визначенні ефективності пом'якшення води та вилучення з неї сульфатів при використанні вапна та 5/6 ГОХА.*

8. **Trus I.M.** Removal of sulfates from aqueous solution by using red sludge / I.M. Trus, Y.P. Kryzhanovska, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – № 30(3). – P. 431-440. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення ефективності та сорбційної ємності червоного шламу при вилученні сульфатів, узагальнення результатів.*

9. **Trus I.** The use of coagulants from industrial waste in water treatment processes / I. Trus, M. Gomelya, Y. Kryzhanovska // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2023. – № 1 (58). – P. 178–186. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо освітлення та знебарвлення води при використанні коагулянтів, узагальнення результатів.*

10. **Trus I.** Development of Resource-Saving Technologies in the Use of Sedimentation Inhibitors for Reverse Osmosis Installations / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, T. Pylypenko, T. Krysenko // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – № 23 (1). – P. 206–215. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення стабілізаційного та*

протинакипного ефектів при використанні антискалантів оброблених ультразвуком чи озонуванням.

11. **Trus I.** Development of Scaling Reagent for Waters of Different Mineralization / I. Trus, M. Gomelya, O. Levytska, T. Pylypenko // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – № 4. – P. 81–87. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення впливу часу обробки ультразвуком гіпану на стабілізаційний та протинакипний ефекти для високомінералізованих вод.*

12. **Trus I.** Applications of antiscalants in circulating water supply systems / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2023. – № 58 (2). – P. 360–366. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення стабілізаційного та протинакипного ефектів при використанні гіпану в якості антискаланту для вод різного складу.*

13. **Trus I.** Optimal conditions of ion exchange separation of anions in low-waste technologies of water desalination / I. Trus // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – № 57 (3). – P. 550–558. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для визначення оптимальних умов іонообмінного розділення сульфатів та хлоридів.*

14. **Trus I.** Determining the influence of the medium reaction and the technique of magnetite modification on the effectiveness of heavy metals sorption / I. Trus, N. Gomelya, G. Trokhymenko, N. Magas, O. Hlushko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 6/10 (102). – P. 49–54. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень впливу рН середовища на ефективність сорбції іонів важких металів на магнетиті модифікованого сульфідом натрію магнетиту.*

15. Гомеля М.Д. Очистка води від іонів міді при використанні магнетиту / М.Д. Гомеля, **І.М. Трус**, О.В. Глушко // Вчені записки ТНУ імені В.І.Вернадського. Серія: технічні науки – 2019. – №30 / 69 (2). – С. 92–97. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів сорбційного*

очищення води від іонів міді під час використання синтезованого магнетиту сульфідом натрію, гуанідіном, тіосемікарбазидом та тіокарбамідом.

16. **Трус І.М.** Використання сорбентів на основі магнетиту для очищення води від іонів важких металів / І .М. Трус, М.Д. Гомеля, Т.В. Крисенко, К.С. Сенькова // Технічні науки та технології. – 2019. – № 4 (18). – С. 175–182. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у постановці задачі і узагальненні інформації про ефективність сорбційного очищення та доочищення природних вод, вивченні процесів сорбційного очищення води від іонів по іонах міді, цинку, нікелю та кадмію на магнетиті модифікованого сульфідом натрію.*

17. **Trus I.** Study of the efficiency of water purification from heavy metal ions with magnetite sorbent / I. Trus, M. Gomelia, T. Krysenko, Y. Bulhakov // Energy Technologies and Resource Saving. – 2020. – № 1. – P. 46–51 (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по вивченню впливу співвідношення концентрацій Fe^{2+} Fe^{3+} в реакційній суміші на сорбційну ємність магнетиту.*

18. **Trus I.M.** The Study of the particular aspects of water purification from heavy metal ions using the method of nanofiltration / I.M. Trus, M.D. Gomelya, I.M. Makarenko, A.S. Khomenko, G.G. Trokhymenko // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2020. – № 4. – P. 117–123. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці високоефективних технологій глибокого очищення природних і стічних вод від сполук та іонів важких металів із використанням нанофільтраційних мембран і комплексонів.*

19. **Trus I.** Effectiveness nanofiltration during water purification from heavy metal ions / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – №. 56(3). – P. 615–620. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по ефективності нанофільтраційного вилучення йонів свинцю при застосуванні комплексонів ОЕДФК, НТМФК, Акватона, трилонуБ, ДДТН та визначено випадкову похибку експерименту.*

20. **Trus I.** Effectiveness of complexation-nanofiltration during water purification from copper ions / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, V. Vorobyova // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – № 56 (5). – P. 1008–1015. (Q3, індексується базою

даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по вивченню процесів нанофільтраційного очищення води від іонів міді при введенні осаджувача фероціаніду калію та флокулянту Zetag-7547.*

21. Гомеля М.Д. Застосування баромембранних методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М.Д. Гомеля, В.П. Іванова, **І.М. Трус**, Є.С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23–27. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів нанофільтраційного вилучення міді з сильно розбавлених розчинів при використанні ОЕДФК та НТМФК.*

22. **Трус І.М.** Очистка води від іонів важких металів відстоюванням, нанофільтруванням та флотацією / І.М. Трус, М.Д. Гомеля, Є.В. Мельниченко, В.О. Мігранова // Технічні науки та технології. – 2019. – № 1(15). – С. 204–213. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експерименту та вивченні процесів вилучення іонів міді та свинцю при переведенні важких металів у нерозчинний стан зв'язуванням у фероціанідні комплекси їх відстоюванням та доочищенням методами фільтрування та нанофільтрування.*

23. **Trus I.M.** Evaluation of the contribution of ion exchange in the process of demanganization with modified cation exchange resin KU-2-8 / I.M. Trus, M.D. Gomelya, M.M. Tverdokhlib // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – № 29(4). – P. 540–548. (Q4, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень очищення води від іонів марганцю в динамічних умовах шляхом фільтрування води через шар сильнокислого катіоніту КУ-2-8 на H^+ , Na^+ , Ca^{2+} формах, модифікованого магнетитом.*

24. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, В. Іванова, **І. Трус** // Технічні науки та технології. – 2017. – № 4 (10). – С. 154–162. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів сорбції та десорбції іонів міді на сильно-та слабокислотних катіонітах із сильно розведених розчинів.*

25. Гомеля М.Д. Залежність ефективності іонообмінного виділення іонів марганцю із води від типу і форми іоніту та її жорсткості / М.Д. Гомеля, **І.М. Трус**, М.М. Твердохліб, В.С. Камаєв // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія:

Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2022. – № 4. – С. 65–72. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у вивченні процеси вилучення іонів марганцю із дистильованої та водопровідної води на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 та слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3.*

26. **Trus I.M.** Using filter loading for iron removal from water / I.M. Trus, M.M. Tverdokhlib, M.D. Gomelya, A.S. Taranenko // Journal of Chemistry and Technologies. – 2023. – № 31 (2). – P. 334–343. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо сорбційного очищення від йонів заліза, проведенні розрахунку швидкості формування шару осаду на поверхні завантаження.*

27. Gomelya M. Evaluation of the efficiency of sorbents-catalysts for the purification of water from manganese compounds / M. Gomelya, **I. Trus**, M. Tverdokhlib, O. Rudenko // Вісник Хмельницького національного університету Серія: «Технічні науки». – 2022. – № 6 1. – С. 234–239. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо вивчення процесів іонообмінного очищення води від йонів марганцю на катіоніті, модифікованому магнетитом в залежності від рН.*

28. Trus I. Promising method of ion exchange separation of anions before reverse osmosis / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, V. Vorobyova // Archives of Environmental Protection. – 2021. – № 47 (4). – P. 93–97. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного розділення нітратів та сульфатів.*

29. Trus I. Low-waste technology of water purification from nitrates on highly basic anion exchange resin / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – № 57 (4). – P. 765–772. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від нітратів на високоосновному аніоніті.*

30. **Trus I.** Low waste technology for the removal of nitrates from water / I. Trus, M. Gomelya, V. Halysh, M. Tverdokhlib, I. Makarenko, T. Pylypenko, Y. Chuprinov, D. Benatov H. Zaitsev // Archives of Environmental Protection. – 2023. – № 49 (1). – P. 74–78. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає*

у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від нітратів на низькоосновному аніоніті.

31. **Trus I.M.** Low-waste technologies of ion-exchange extraction of phosphates from solution / I.M. Trus, Y.P. Kryzhanovska, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2023. – № 31 (1). – P. 61–71. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від фосфатів на високоосновному аніоніті, розроблені методи вилучення фосфатів із регенераційних розчинів, що робить їх придатними для повторного використання.*

32. Гомеля М.Д. Дослідження процесів сорбційного очищення води від іонів амонію / М.Д. Гомеля, **I.M. Трус**, А.І. Петриченко, О.Ю. Кійченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113–119. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінної очистки води від іонів амонію з модельних розчинів на катіонітах КУ-2-8 та Dowex Mac-3.*

33. Макаренко І.М. Дослідження ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію на природних та штучних сорбентах / І.М. Макаренко, **I.M. Трус**, А.І. Петриченко, О.Ю. Кійченко // Енерготехнології та ресурсозбереження. – 2017. – № 3. – С. 42–48. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для визначення залежності сорбції амонію від форми катіоніту, рівня концентрації йонів амонію в розчині та співвідношення амонію та кальцію у воді.*

34. **Trus I. M.** Utilization of the residues obtained during the process of purification of mineral mine water as a component of binding materials / I. M. Trus, H. Y. Fleisher, V. V. Tokarchuk, M. D. Gomelya, V. I. Vorobyova // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2017. – № 6. – P. 104-109. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо можливості застосування осаду в якості розширливої добавки для цементів і сульфатного активатора для шлакопортландцементів.*

35. **Trus I.** Techno-Economic Feasibility for Water Purification from Copper Ions / I. Trus, V. Halysh, M. Gomelya, D. Benatov, A. Ivanchenko // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2021. – № 22 (3). – P. 27–34. (Q4, індексується базою

даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення впливу осаду, що утворюється в результаті очищення води від йонів міді на властивості цементу.*

36. **Trus I.** Low-Waste Technology for Water Purification from Iron Ions / I. Trus, V. Halysh, M. Gomelya, V. Radovenchyk // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2021. – № 22 (4). – P. 116–123. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення впливу осаду, що утворюється в результаті очищення води від йонів заліза на властивості цементу.*

37. **Trus I.** Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water / I. Trus, I. Radovenchyk, V. Halysh, M. Skiba, I. Vasylenko, V. Vorobyova, O. Hlushko, L. Sirenko // Journal of Ecological Engineering. – 2019. – № 20 (8). – P. 107–113. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці методів комплексної переробки вод з утилізацією утворенням відходів у корисні продукти.*

38. **Trus I.** Technology of the comprehensive desalination of wastewater from mines / I. Trus, N. Gomelya, V. Halysh, I. Radovenchyk, O. Stepova, O. Levytska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – № 3/6 (105). – P.21–27. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у зборі та узагальненні отриманих результатів та розробці маловідходної технології знесолення мінералізованих вод.*

Патенти на корисну модель:

39. Пат. 101916 Україна МПК С25В 1/00 С01В 17/88. Спосіб електрохімічного отримання сірчаної кислоти / Гомеля М. Д., **Трус І. М.**, Грабітченко В. М., Макаренко І. М.; заявл. 26.03.2015; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19.

40. Пат. 104306 Україна МПК С02F 1/46 С01D 1/42 С25В 1/00. Спосіб електрохімічного концентрування розчинів / Гомеля М.Д., **Трус І.М.**, Грабітченко В.М.; заявл. 26.06.2015; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2.

41. Пат. 113546 Україна МПК С23F 11/08 С02F 5/10. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М.Д.,

Шуриберко М.М., Макаренко І.М., Корда Т.А., **Трус І.М.**; заявл. 21.04.2016; 10.02.2017, Бюл. № 3.

42. Пат. 119097 Україна МПК С04В 7/00 С04В 22/00. Багатофункціональна добавка для цементів / Флейшер Г.Ю., **Трус І.М.**, Токарчук В.В., Гомеля М.Д., Воробйова В.І.; заявл. 03.04.2017; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 17.

43. Пат. 104306 Україна МПК С02F 5/08. Спосіб стабілізаційної обробки розчинів при нанофільтраційному знесоленні / Гомеля М.Д., **Трус І.М.**, Руденко І.П., Нечухрін О.В., Ткачук В.М., Сердюк О.О.; заявл. 07.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

44. **Trus I.** Optimization of dose calculation of modified magnetite during sorption purification of water from copper ions to create environmentally friendly technology / I. Trus, M. Gomelya, E. Chuprinov, T. Pylypenko // Second international conference on sustainable futures: environmental, technological, social and economic matters (19–21 May, 2021, Kryvyi Rih, Ukraine). – № 280. – 2021. – 10001. (індексується базою даних Scopus)

45. **Trus I.**, Fleyshe H., Gomelia M., Tokarchuk V. Utilization of the residues obtained during the process of chemical purification of mine water in the building industry // XXXVI Międzynarodowe Sympozjum – im. Bolesława Krzysztofika – AQUA 2016 (02–03 czerwca 2016 roku). – Plock . – 2016. – P. 97–102.

46. **Trus I.M.**, Fleisher H.Yu., Vorobyova V.I., Starchenko V.V. Eco-friendly method of water treatment residue utilization // The development of technical sciences: problems and solutions (April 27–28, 2018). –2018. – Brno. – P 125–128.

47. **Трус І.М.**, Гомеля М.Д. Методи стабілізаційної обробки низько- та високомінералізованих вод в процесах її баромембранного опріснення // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (22–27 травня 2021 р.). – м. Чернігів. – 2021. – Т.2. – С. 133–135.

48. **Трус І. М.** Використання зворотнього осмосу для знесолення низькомінералізованих вод // Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2021» (29–30 квітня 2021 р.). – м. Харків. – 2021. – С. 147–149.

49. Толстенкова К.М., **Трус І.М.**, Гомеля М. Д. Сучасні методи знекиснення води – переваги та недоліки // Матеріали міжнародного наукового симпозиуму “Тиждень еколога–2021” (18-20 жовтня 2021 р.). – м. Кам’янське. – 2021. – С. 88–90.

50. **Трус І.**, Гомеля М., Воробйова В., Скиба М., Глушко О., Бенатов Д. Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води // Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (20–22 жовтня 2021 р.). – 2021. – м. Львів. – С. 22.

51. Гомеля, М.Д., **Трус І.М.**, Твердохліб М.М. Застосування модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 для деманганзації підземних вод // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (25–26 листопада 2021 р.). – 2021. – м. Київ. – С. 113–116.

52. **Трус І.М.**, Твердохліб М.М., Галиш В.В., Макаренко І.М., Манишева Н.Ю. Вилучення іонів важких металів реагентним методом та утилізація утворених осадів // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (1–2 грудня 2022 р.). – м. Полтава. – С. 287–290.

53. Vorobiova O.I., **Trus I.M.**, Gomelya M.D. Low waste technologies for water softening and decarbonization // Матеріали XV Всеукраїнської наукової конференції «Хімічні Каразінські читання – 2023» (24–26 квітня 2023 р.). – м. Харків. – 2023. – С. 158–160.

54. **Трус І.М.**, Твердохліб М.М., Макаренко І.М., Сіренко Л.В., Тараненко А.С. Оцінка методів іонообмінного очищення води від нітрат-іонів // Збірник тез доповідей XXIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання». – м. Київ. – 2023. – С. 113–116.

55. **Trus I.**, Radovenchyk I., Nosachova J., Hlushko O., Gomelya M., Vozna I. Development of a waste-free technology of mine water desulphatization involving the use of lime and Aluminium coagulants // The 5th International scientific and practical conference «Science, society, education: topical issues and development prospects» (12–14 квітня 2020 р.). – м. Харків. – 2020. – С. 205–211.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	29
Вступ.....	30
РОЗДІЛ 1. Сучасні методи водопідготовки та очищення води у промисловості	38
1.1 Оцінка ефективності використання води в різних галузях виробництв	38
1.2 Перспективні методи вилучення з води політантів для забезпечення раціонального використання водних ресурсів в різних галузях виробництв.....	51
1.2.1 Вилучення важких металів із гальваностоків	51
1.2.2 Знезалізнення природних вод	57
1.2.3 Деманганація води	60
1.2.4 Вилучення сульфатів та пом'якшення води.....	61
1.2.5 Вилучення хлоридів.....	66
1.2.6 Вилучення нітратів	68
1.2.7 Методи вилучення фосфатів з водного середовища	72
1.3 Перспективні методи кондиціонування води.....	79
1.3.1 Стабілізаційна обробка води.....	79
1.3.2 Знекиснення води.....	85
Висновки до Розділу 1	90
Розділ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	92
2.1 Об'єкти досліджень.....	92
2.1.1 Водні середовища	92
2.1.2 Реагенти та матеріали	93
2.2 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	96
2.3 Методики експерименту.....	97
2.3.1 Демінералізація води реагентними методами.....	97
2.3.2 Демінералізація води іонообмінними методами	101
2.3.3 Процеси іонообмінного розділення хлоридів і сульфатів	103
2.3.4 Процеси стабілізаційної обробки розчинів	103
2.3.5 Використання редокситів при знекисненні води.....	105

2.3.6	Методика визначення кінетичних параметрів окиснення сульфідів киснем в водному середовищі.....	107
2.3.7	Знекиснення води при обробці її реагентами	108
2.3.8	Вилучення важких та кольорових металів	108
2.3.9	Методи очищення води від біогенних елементів	119
2.3.10	Методи переробки відходів з отриманням корисних продуктів.....	128
2.3.10.1	Дослідження впливу осадів на властивості будівельних матеріалів.....	128
2.3.10.2	Електрохімічні методи переробки концентрованих розчинів.....	131
Розділ 3 Маловідходні процеси підготовки води для ресурсоефективних систем водокористування у промисловості		134
3.1	Вимоги до якості води для підживлення безстічних систем охолодження та теплопостачання.....	136
3.2	Маловідходні процеси пом'якшення та демінералізації води	146
3.2.1	Оцінка ефективності реагентів при пом'якшенні води	147
3.2.2	Підвищення ефективності демінералізації води при її пом'якшенні	153
3.3	Ресурсоефективні іонообмінні процеси демінералізації води при її пом'якшенні	169
3.3.1	Застосування іонітів у основній та кислій формі для пом'якшення і знесолення води.....	170
3.3.2	Демінералізація води при її пом'якшенні з використанням аніонітів.....	177
3.4	Розробка реагентів для стабілізаційної обробки води у водоциркуляційних системах	187
Висновки до Розділу 3		196
Розділ 4 Визначення параметрів процесів реагентного знекиснення води.....		198
4.1	Оцінка ефективності редокситів у процесах знекиснення води	198
4.2	Дослідження кінетики процесів окислення сульфідів киснем у воді	208
4.3	Оцінка ефективності знекиснення води при обробці її реагентами	228
Висновки до Розділу 4		234
Розділ 5. Оцінка ефективності фізико-хімічних процесів вилучення з води важких та кольорових металів		236

5.1	Оцінка ефективності іонного обміну при вилученні ВМ із води	237
5.1.1	Ефективність вилучення іонів міді і свинцю на іонітах	237
5.1.2	Оцінка ефективності катіонітів при вилученні Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}	247
5.1.3	Вилучення марганцю із води іонообмінним методом	257
5.1.4	Вилучення заліза із природних вод.....	261
5.2	Вилучення іонів важких та кольорових металів методом нанофільтрування .	267
5.3	Оцінка ефективності застосування фероціаніду калію для вилучення із води іонів важких металів	277
5.4	Сорбційно-каталітичне вилучення важких металів феритним методом.....	288
5.4.1	Вплив модифікування магнетиту на ефективність сорбції ВМ.....	288
5.4.2	Визначення оптимальних умов модифікування сорбентів на основі магнетиту	298
5.4.3	Оцінка ефективності динамічних мембран на основі нанокомпозиційних матеріалів для знезараження та очищення природних і стічних вод	301
5.4.4	Рекомендації по створенню принципів технологічних схем очищення води від важких металів	302
	Висновки до Розділу 5	306
РОЗДІЛ 6 Вилучення біогенних елементів із води для підживлення водоциркуляційних систем.....		308
6.1	Очищення води від амонію іонним обміном.....	308
6.2	Електрохімічне очищення води від амонію	313
6.2.1	Електроліз розчинів хлориду амонію при застосуванні анодного окислення амонію	315
6.2.2	Окислення амонію електролізом у присутності сульфатів	325
6.2.3	Дослідження ефективності окислення в аноліті двокамерного електролізера розчинів аміаку.....	332
6.2.4	Окислення іонів амонію в однокамерному електролізері	337
6.3	Сорбційне очищення води від нітратів	342
6.3.1	Застосування іонітів для вилучення нітратів	344
6.3.2	Застосування іонітів для вилучення нітратів в присутності інших аніонів.....	350

6.4 Очищення води від фосфатів	355
6.4.1 Очищення води від фосфатів на низькоосновних аніонітах	357
6.4.2 Очищення води від фосфатів на високоосновних аніонітах	360
6.4.3 Вилучення фосфатів висадженням сполуками заліза та алюмінію	367
6.5 Маловідходні технології очищення води від сполук біогенних елементів	376
6.5.1 Принципова технологічна схема очищення води від біогенних елементів	376
6.5.2 Іонообмінні технології вилучення нітратів і фосфатів	378
Висновки до Розділу 6	380
Розділ 7 Використання відходів водоочищення для отримання реагентів та будівельних матеріалів	383
7.1 Електрохімічна переробка сольових відходів з отриманням лугу, кислот, окислених сполук хлору	384
7.1.1 Переробка розчинів з високим вмістом хлоридів	385
7.1.2 Електрохімічне окислення хлоридів в присутності іонів жорсткості	404
7.1.3 Одержання і концентрування лугу і кислот методом електролізу	412
7.2 Висадження з води сульфатів та іонів жорсткості. Використання осадів у виробництві в'язучих матеріалів	419
7.2.1 Оцінка впливу сульфатмістких осадів на властивості цементу	420
7.2.3 Теплові процеси, які відбуваються при твердненні	426
7.2.4 Рентгеноструктурний аналіз цементного каменю	432
7.2.5 Зв'язування іонів важких металів у складі будівельних матеріалів	436
Висновки до Розділу 7	439
Висновки	441
Список використаних джерел	445
Додаток А Список опублікованих праць за темою дисертації	477
Додаток Б Математична обробка експериментальних даних	484
Додаток В Документи, що підтвержують апробацію результатів роботи	489

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

КПІ ім. Ігоря Сікорського – Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Акватор – полігексаметиленполігуанідину гідрохлорид;

БСК – біохімічне споживання кисню;

ВМ – важкі метали;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ГДС – гранично допустимий скид;

ГОХА – гідроксохлорид алюмінію;

ДДТН – диетилдитіокарбамат натрію;

ДДТН – діетилдітіокарбамінат натрію;

ЕК – електрокоагуляція;

Ж – жорсткість;

ЗО – зворотний осмос;

Л – лужність;

М – мінералізація;

МА – аніонообмінна мембрана;

МАФ – магній-амоній фосфат;

МК – катіонообмінна мембрана;

НТМФК – нітрлотриметиленфосфонова кислота;

НФ – нанофільтрація;

ОДЄ – обмінна динамічна ємність;

ОЕДФК – оксиетилідендифосфонова кислота;

ПЕ – протинакипний ефект;

ПОДЄ – повна обмінна динамічна ємність;

ПФЕ – повний факторний експеримент;

СЕ – стабілізаційний ефект;

ХСК – хімічне споживання кисню.

ВСТУП

Актуальність теми. Останнім часом інтенсивний розвиток промисловості та підвищення соціальних потреб призводять до дестабілізації навколишнього природного середовища, забруднення і виснаження ресурсів, особливо водних. Незважаючи на значні досягнення в галузі досліджень процесів демінералізації води і створення досконалого обладнання для водопідготовки й очищення стічних вод, рівень забрудненості природних поверхневих і підземних вод постійно зростає. Причиною цього є природні фактори, оскільки значна частина підземних та ґрунтових вод характеризуються високим рівнем мінералізації, який виник внаслідок природних процесів. Іншим, більш суттєвим чинником засолення природних водойм, є антропогенний вплив, особливо в промислових густозаселених регіонах України. Головними джерелами забруднення водойм мінеральними домішками є скид недостатньо очищених шахтних вод, скид промислових стічних вод, скид води із водоциркуляційних систем охолодження, інфільтрація розсолів із численних шламосховищ.

Питання водозабезпечення населення та промисловості якісною водою набувають все більшого значення. Для ефективного управління водними ресурсами необхідно враховувати екологічні ризики, що базуються на соціально-економічних і екологічних аспектах. Тому розвиток галузі потребує розробки нових і вдосконалення існуючих методів комплексного очищення природних та стічних вод при зменшенні впливу на довкілля і населення та мінімізації екологічних збитків.

Використання різних методів для пом'якшення та знесолення води ускладнюється вимогами щодо обсягу стічних вод, наявністю домішок і конкуруючих іонів, крім того при цьому утворюються величезні об'єми регенераційних розчинів, проблема переробки яких залишається невирішеною.

Робота направлена на вдосконалення існуючих та розробку нових способів і технологій стабілізаційної обробки води для замкнених систем водоспоживання в промисловості, очищення природних і стічних вод від неорганічних та органічних поллютантів для водозабезпечення населення маловодних регіонів, для використання у різних галузях промисловості, а також на розробку способів ефективного

зневоднення, регенерації та утилізації побічних продуктів водоочищення. Розробка інноваційних методів дозволить визначити раціональні умови ефективної демінералізації води для забезпечення оптимального використання водних ресурсів та соціально-економічно-екологічної безпеки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в межах науково-дослідних робіт: № 2733-п «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнених водоциркуляційних систем» (2014–2015 рр., № держреєстрації 0114U000546, автор – виконавець теми), № 2929-п «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (2016–2017 рр., № держреєстрації 0116U003766, автор – виконавець теми), № 2113-п «Застосування електролізу при створенні безвідходних процесів очищення води» (2018–2020 рр., № держреєстрації 0118U002086, автор – виконавець теми); № 2504-п «Наукові основи розширення фонду джерел водозабезпечення населення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері» (2022–2023 рр., № держреєстрації 0122U001686, автор – виконавець теми); гранту Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених на 2017 рік «Створення маловідходної технології демінералізації природних та стічних вод» (розпорядження Президента України №78/2017-рп, № 0117U006126); наукового проєкту молодих вчених Ф83/50087 «Комплексна маловідходна технологія демінералізації стічних вод та очищення від йонів важких металів для забезпечення екологічної безпеки» (2018 р., № 0118U001605, автор – керівник теми), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення наукових основ раціонального використання водних ресурсів, ефективного захисту водних екосистем від забруднення шляхом розробки нових та модифікування існуючих процесів водоочищення для забезпечення використання води із різних

джерел водопостачання, включаючи шахтні та мінералізовані природні води, що дозволить розширити фонд джерел водозабезпечення в Україні.

Для досягнення зазначеної мети та успішного вирішення важливої науково-технічної задачі створення мало- та безвідходних процесів очищення води та утилізації відходів водоочищення поставлено наступні завдання:

- оцінка перспективних методів очищення природних та стічних вод від органічних й неорганічних поллютантів;

- розробка комплексних маловідходних технологій пом'якшення та демінералізації води для підживлення замкнених водоциркуляційних систем;

- створення високоефективних стабілізаторів накипоутворення та визначення раціональних умов їх застосування;

- розробка ефективних засобів захисту металів від корозії у середовищах різної мінералізації, включаючи енергетичні системи, дослідження ефективних методів знекиснення води в залежності від умов процесу та вихідної якості води;

- дослідження процесів очищення води від біогенних елементів методами іонного обміну та електролізу з подальшою розробкою способів отримання рідких добрив;

- оцінка ефективності процесів баромембранного очищення води від важких металів в залежності від початкових характеристик води, робочого тиску, типу комплексу для повного вилучення іонів важких металів для забезпечення значного виходу перміату при мінімальних об'ємах рідких відходів – концентратів;

- розробка ресурсозберігаючої екологічно орієнтованої технології очищення води від важких металів;

- розробка практичних рекомендації щодо доцільності застосування запропонованих методів очищення води з урахуванням складу стічних вод та концентрації забруднювачів.

Об'єктом дослідження є підвищення екологічної безпеки процесів водозабезпечення підприємств.

Предметом дослідження є технологічні параметри та фізико-хімічні характеристики процесів водопідготовки та водоочищення, переробки рідких та твердих відходів водокористування.

Методи дослідження.

Для розробки інноваційних технологій демінералізації води в ході проведення лабораторних досліджень застосовувались реагентні, іонообмінні, баромембранні, електрохімічні, флотаційні методи очищення води чи глибокого очищення при концентруванні розчинів. Для визначення концентрацій речовин та контролю фізико-хімічних параметрів процесів очищення води використовували методику інверсійної хронопотенціометрії та методи титриметричного, потенціометричного, спектрофотометричного аналізу. Методи математичної обробки даних використовувались для оцінки якості та достовірності отриманих експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів.

При проведенні теоретичних та експериментальних досліджень з вирішення комплексної наукової задачі захисту водних екосистем від впливу промисловості та забезпечення раціонального використання природних ресурсів вперше було:

- створено новітні реагенти та інноваційні технології на основі комплексу вимог щодо якості води водоциркуляційних систем охолодження та теплопостачання, який забезпечує ресурсоефективність та надійність експлуатації даних систем;

- при комплексному застосуванні процесів зворотнього осмосу, іонного обміну, електродіалізу та електролізу створено високоефективні маловідходні технології демінералізації природних та шахтних вод, що передбачають переробку відходів з отриманням корисних продуктів та забезпечують розширення фонду джерел водопостачання за рахунок використання мінералізованих вод;

- показано, що корозійна активність води в енергетичних системах охолодження, незалежно від рівня мінералізації води, визначається вмістом кисню, для коригування концентрації якого створено новий реагентно-сорбційно-каталітичний метод;

- встановлено граничну ефективність іонного обміну, магнітосорбційного методу та зворотнього осмосу при вилученні з води ряду важких металів з урахуванням типу і умов проведення процесів; визначено залежність ефективності сорбції важких металів при глибокому очищенні води з використанням магнетиту від її характеристик, способу модифікування магнетиту в процесі його синтезу;
- для досягнення раціональних якісно-кількісних показників процесу флотації використано квантово-хімічні розрахунки методом молекулярної динаміки по програмі HyperChem, що сприяє досягненню високої ефективності очищення за рахунок вибору високоселективних збирачів та оптимізації витрат реагентів;
- визначено вплив щільності струму, рН середовища, мінералізації води на ефективність електрохімічного очищення води від амонію в одно- та двокамерних електролізерах, встановлено залежність ефективності електрокоагуляційного вилучення фосфатів із стічних вод від складу розчину і параметрів процесу електролізу;
- визначено залежності виходу за струмом активного хлору, гіпохлориту натрію та інших окислених сполук хлору від концентрації хлориду натрію у воді, анодної щільності струму, типу електролізера, глибини знесолення розчину, визначено умови електролізу (анодної щільності струму, концентрації розчинів хлориду та сульфату натрію, рН середовища) концентрування лугу та сірчаної кислоти;
- удосконалено способи вилучення з води фосфатів та нітратів при використанні іонного обміну і зворотнього осмосу в залежності від складу водних розчинів, розроблено технологічні процеси переробки регенераційних розчинів у мінеральні добрива, що дозволило створити безвідходні процеси вилучення біогенних елементів із стічних та природних вод при використанні ресурсозберігаючих технологій;
- продовжено подальший розвиток методи переробки відходів, отриманих при висадженні сульфатів із концентратів вапном та алюмінієвим коагулянтом у складі будівельних матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці інноваційно-технічних рішень щодо питання водозабезпечення підприємств якісною водою шляхом створення маловідходних технологій знесолення, з метою чого в роботі:

- розроблено стабілізатори накипоутворення, проведено модернізацію методів пом'якшення та демінералізації води, які підвищують ефективність роботи теплообмінного обладнання та забезпечують зменшення скиду води для продувки систем, що дозволяє перейти до замкнених водоциркуляційних систем та підвищити рівень екобезпеки;

- створено методи синтезу інгібіторів на основі сульфонатів, що перспективні при захисті обладнання від осадкоутворення та корозії у водоциркуляційних системах охолодження та теплопостачання і які значно дешевші за існуючі. Створено технологію знекиснення води для парових і водогрійних котлів як засіб захисту від корозії;

- запропоновано принципові технологічні схеми очищення природних та стічних вод на основі розроблених надійних, екологічно безпечних і економічно вигідних методів вилучення із води важких металів;

- створено безвідходну технологію очищення води від біогенних елементів, що дозволяє отримати очищену воду та відходи, що придатні для подальшого використання в якості добрив. Розроблені способи водоочистки з урахуванням раціонального водокористування спрямовані на захист підземних та поверхневих вод. Створено підґрунтя для сталого розвитку промислових підприємств та отримання додаткових соціально-економічних, інноваційно-технологічних та екологічних ефектів за рахунок створення комплексних маловідходних технологій демінералізації води.

Цінність очікуваних результатів полягатиме в розробці методичних засад обґрунтування маловідходних технологій знесолення мінералізованих вод, спрямованих на зменшення об'єму скиду забруднених та недостатньо очищених стоків в ґрунті і поверхневі води. Це дозволить покращити стан водних ресурсів, знизити рівень інтегрального забруднення і зневоднення промислових районів, створити передумови для зменшення негативного впливу підприємств на екологічний стан регіонів. Впровадження розроблених комплексних схем сприятиме екологізації

промислових виробництв у відповідності до вимог міжнародних документів та стандартів.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто визначено та сформульовано основні наукові ідеї та мету досліджень, вибрані методи і розроблені способи досягнення поставленої мети при вирішенні зазначених науково-технічних задач, проведені експериментальні дослідження з подальшим теоретичним обґрунтуванням, математичною обробкою та їх узагальненням і інтерпретацією. Результати дисертаційної роботи представлені в одноосібних працях [1, 13, 48] чи у співавторстві [2 – 12, 14 – 47, 49 – 55], де здобувач брала участь у визначенні напрямків та задач дослідження, виконання експериментальних досліджень з послідувачим розрахунком, аналізом та обговоренням результатів, оформленні матеріалів для наукових статей. Значна частина отриманих результатів представлена здобувачем особисто на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Робота є результатом самостійних досліджень Трус І.М.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові теоретичні положення та результати отриманих експериментальних даних за напрямком дисертаційної роботи були представлені та обговорені на наступних конференціях: Second international conference on sustainable futures: environmental, technological, social and economic matters (19–21 May, 2021, Kryvyi Rih, Ukraine), XXXVI Międzynarodowe Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika – AQUA 2016 (02–03 czerwca 2016 roku, Plock), Conference Proceedings «The development of technical sciences: problems and solutions» (April 27–28, 2018, Brno: Baltija), XI Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (22–27 травня 2021 р., м. Чернігів), XXIV Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2021» (29–30 квітня 2021 р., м. Харків), міжнародному науковому симпозиумі “Тиждень еколога-2021” (18–20 жовтня 2021 р., м. Кам’янське), IV Міжнародній науково-технічній конференції водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг (20–22 жовтня

2021 р., м. Львів), VII Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (25–26 листопада 2021 р., м. Київ), III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (1–2 грудня 2022 р., м. Полтава), XV Всеукраїнській науковій конференції «Хімічні Каразінські читання – 2023» (24–26 квітня 2023 р., м. Харків), 5th International scientific and practical conference «Science, society, education: topical issues and development prospects» (12–14 квітня 2020 р., м. Харків).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 55 наукових праць, в тому числі: 5 монографій, 33 статті у наукових фахових виданнях, з яких 23 статті у виданнях, індексованих у наукометричній базі Scopus (4 статті – Q2, 11 статей – Q3, 8 статей – Q4), 5 патентів на корисну модель, 12 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (390 найменувань на 32 сторінках) і 3 додатків (на 22 сторінках), 303 рисунків, 83 таблиць. Обсяг основного тексту становить 416 сторінок, з них площу 104 сторінок повністю займають рисунки та таблиці. Загальний обсяг роботи складає 499 сторінок.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ МЕТОДИ ВОДОПІДГОТОВКИ ТА ОЧИЩЕННЯ ВОДИ У ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1 Оцінка ефективності використання води в різних галузях виробництва

Неналежна практика промислового і сільськогосподарського виробництва є головною причиною негативного впливу на стан водних об'єктів України. Внаслідок низького рівня культури використання води на виробництві та у побуті досить неефективно використовуються водні ресурси. Крім того, низька соціальна цінність водних ресурсів, порівняно з такими природними ресурсами, як газ чи нафта також є потенційною проблемою нестачі води. Ситуація ускладнюється при скиді великої кількості забруднюючих речовин зі зворотними водами.

Високе забруднення водних об'єктів, застарілість технологій призводить до виснаженості та як наслідок недостатніх адаптаційних можливостей водогосподарської галузі. Дані виклики та загрози національній безпеці у сфері забезпечення водної безпеки України потребують розробки технологічних рішень та посилення відповідальності в галузі використання водних ресурсів.

Водна стратегія України направлена на визначення головних засад державної політики щодо використання, охорони вод та відтворення водних ресурсів, і направлена на досягнення взаємної узгодженості їх використання для зменшення рівня ризиків до прийнятних значень та підвищення рівня водної безпеки на засадах сталого інтегрованого управління водними ресурсами [1].

Закони України «Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення» [2], «Про охорону навколишнього природного середовища» [3], «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року» [4], «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» [5], Водний кодекс України [6], Кодекс України про надра [7], Указ Президента України «Про Цілі сталого розвитку України на період до 2030 року» від 30.09.2019 р. № 722 [8] є основними нормативно-правовими актами у сфері використання та охорони вод й відтворення водних ресурсів.

Основні запаси водних ресурсів зосереджені в західних та північних областях України, що свідчить про їх нерівномірний розподіл по території нашої країни. Внаслідок чого в основному південні і східні території та окремі території Полісся належать до регіонів з низьким рівнем водозабезпечення.

Основними факторами забруднення на більшій частині території країни поверхневих та підземних вод є скиди промислових підприємств, комунальні та сільськогосподарські стоки. Забруднення водних ресурсів залежить від захищеності водних ресурсів та техногенного навантаження на них, тому носить локальний характер. Найбільш забруднені водні ресурси знаходяться зазвичай у зоні впливу недостатньо очищених стоків промислових підприємств, поверхневого комплексу утилізації дренажних вод шахт, мінеральних добрив й інших локальних об'єктів, які впливають на стан джерел водопостачання.

Нині характерний осередковий розвиток промислового забруднення джерел водопостачання, що призводить до погіршення їх якості. Підвищений вміст забруднення в промисловій зоні Донбасу, Західного Донбасу і Кривбасу – Донецька, Луганська, Запорізька та Дніпропетровська області зумовлений високою концентрацією населення та промисловості, а у південних областях України – значним використанням органічних і мінеральних добрив, що використовуються при освоєнні сільськогосподарських угідь. Враховуючи дефіцит води в даних регіонах, а в деяких випадках навіть відсутність джерел кондиційної води, дозволяється використовувати воду з підвищеною мінералізацією.

Для оцінки стану якості води та забезпечення галузей промисловості та населення водою використовувались дані, представлені в національних доповідях про стан навколишнього природного середовища в Україні [9–13] та національних доповідях про якість питної води і стан питного водопостачання в Україні [14, 15].

Аналіз використання води у розрізі гідрографічного районування за результатами моніторингу у системі Держводагентства за 2020-2022 рр. наведено нижче [16]. За даний період показники використання водних ресурсів наведені по території України без урахування водокористувачів, що знаходяться на тимчасово

окупованих територіях у Луганській і Донецькій областях, а також Автономній Республіці Крим і місті Севастополі.

Як видно з таблиць 1.1-1.8 у басейновому розрізі у 2020 р. найбільше води забрано у басейні Дніпра – 5449,354 млн.м³, Дону – 1411,532 млн.м³, басейну річок Приазов'я – 627,911 млн.м³, Дунаю – 583,528 млн.м³, Дністра – 410,397 млн.м³, Південного Бугу – 251,124 млн.м³, басейну річок Причорномор'я 159,119 млн.м³ та басейну Вісли – 59,475 млн.м³.

Забір води у 2021 р. порівняно з 2020 р. у басейні Дніпра зменшився на 52,146 млн.м³, Дністра – збільшився на 15,57 млн.м³, Дунаю – збільшився на 204,722 млн.м³, Південного Бугу – збільшився на 0,744 млн.м³, Дону – зменшився на 259,062 млн.м³, Вісли – збільшився на 14,037 млн.м³, басейну річок Причорномор'я – зменшився на 3,497 млн.м³, басейну річок Приазов'я – збільшився на 3,822 млн.м³ (табл.1.1-1.8).

Забір води у 2022 р. порівняно з 2021 р. у басейні Дніпра зменшився на 2195,343 млн.м³, Дністра – зменшився на 16,452 млн.м³, Дунаю – зменшився на 408,473 млн.м³, Південного Бугу – збільшився на 2,214 млн.м³, Дону – зменшився на 810,316 млн.м³, Вісли – збільшився на 0,476 млн.м³, басейну річок Причорномор'я – збільшився на 72,287 млн.м³, басейну річок Приазов'я – зменшився на 631,657 млн.м³ (табл.1.1-1.8). Суттєве зменшення забору воду пояснюється повномасштабним вторгненням на територію України, що призвело до зупинення діяльності та знищення багатьох промислових підприємств.

Таблиця 1.1 – Загальні показники використання води в басейні річки Дніпро за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	5449,354	5397,208	3201,865
в т.ч. із підземних водних об'єктів	562,814	567,958	461,208
II. Використано свіжої води всього	4203,198	3661,288	2448,224
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	661,303	532,602	439,37
у тому числі на виробничі потреби	2955,064	2693,786	1904,019
у тому числі на зрошення	534,284	379,041	55,728
у тому числі на інші потреби	52,546	55,859	49,108
III. Загальне водовідведення	3202,361	2971,482	2199,343
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	3103,387	2879,881	2147,329
в тому числі забруднених	227,896	256,592	210,212
в тому числі нормативно чистих без очистки	2099,375	1841,577	1261,556
в тому числі нормативно очищених на спорудах	776,115	781,713	675,561
V. Скинуто транзитної води	310,236	269,6	145,33
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	24768,015	23785,956	12054,775

Таблиця 1.2 – Загальні показники використання води в басейні річки Дністер за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	410,397	425,967	409,515
в т.ч. із підземних водних об'єктів	121,264	137,554	137,506
II. Використано свіжої води всього	283,654	303,526	278,154
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	126,531	129,746	110,909
у тому числі на виробничі потреби	130,824	144,537	123,938
у тому числі на зрошення	15,437	4,887	10,986
у тому числі на інші потреби	10,862	24,356	32,323
III. Загальне водовідведення	155,23	170,387	163,52
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	146,614	145,904	136,227
в тому числі забруднених	9,528	10,8	8,011
в тому числі нормативно чистих без очистки	49,175	50,559	49,088
в тому числі нормативно очищених на спорудах	87,911	84,546	79,128
V. Скинуто транзитної води	4,926	2,892	2,341
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	1567,649	1877,54	1529,156

Таблиця 1.3 – Загальні показники використання води в басейні річки Дунай за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	583,528	788,25	379,777
в т.ч. із підземних водних об'єктів	27,529	31,095	34,702
II. Використано свіжої води всього	207,868	148,95	100,662
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	24,845	26,515	29,417
у тому числі на виробничі потреби	30,592	23,035	18,623
у тому числі на зрошення	151,017	97,72	50,931
у тому числі на інші потреби	1,414	1,681	1,691
III. Загальне водовідведення	125,03	116,568	75,793
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	123,611	115,459	74,748
в тому числі забруднених	25,829	33,597	6,437
в тому числі нормативно чистих без очистки	45,929	31,492	18,072
в тому числі нормативно очищених на спорудах	51,852	50,37	50,24
V. Скинуто транзитної води	320,611	438,923	144,693
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	14,093	23,387	17,179

Таблиця 1.4 – Загальні показники використання води в басейні річки Південний Буг за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	251,124	250,38	248,166
в т.ч. із підземних водних об'єктів	37,499	39,416	38,204
II. Використано свіжої води всього	246,417	239,997	210,425
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	70,865	65,886	57,027
у тому числі на виробничі потреби	162,008	163,729	142,778
у тому числі на зрошення	11,376	6,267	8,157
у тому числі на інші потреби	2,168	4,115	2,464
III. Загальне водовідведення	169,264	182,715	143,524
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	162,934	175,148	135,458
в тому числі забруднених	24,459	25,468	18,077
в тому числі нормативно чистих без очистки	86,43	97,623	68,646
в тому числі нормативно очищених на спорудах	51,745	52,057	48,736
V. Скинуто транзитної води	19,131	25,712	25,126
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	5138,113	4721,831	4516,15

Таблиця 1.5 – Загальні показники використання води в басейні річки Дон за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	1411,532	1152,47	342,154
в т.ч. із підземних водних об'єктів	110,987	111,266	37,684
II. Використано свіжої води всього	822,365	591,133	264,99
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	158,92	148,618	77,999
у тому числі на виробничі потреби	646,612	433,241	184,885
у тому числі на зрошення	5,917	6,204	1,292
у тому числі на інші потреби	10,916	3,069	0,814
III. Загальне водовідведення	799,155	569,421	289,478
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	794,59	565,68	288,129
в тому числі забруднених	90,946	69,206	20,585
в тому числі нормативно чистих без очистки	512,885	285,36	143,384
в тому числі нормативно очищених на спорудах	190,76	211,115	124,16
V. Скинуто транзитної води	17,456	36,273	5,006
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	2548,539	2279,081	493,092

Таблиця 1.6 – Загальні показники використання води в басейні річки Вісла за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	59,475	73,512	73,988
в т.ч. із підземних водних об'єктів	54,724	68,332	66,247
II. Використано свіжої води всього	41,942	51,648	55,981
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	25,537	24,068	22,652
у тому числі на виробничі потреби	12,048	12,218	12,777
у тому числі на зрошення	0,067	0,067	0,101
у тому числі на інші потреби	4,29	15,294	20,451
III. Загальне водовідведення	137,593	145,866	141,084
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	133,77	129,322	121,191
в тому числі забруднених	118,086	114,225	109,285
в тому числі нормативно чистих без очистки	2,847	6,116	4,97
в тому числі нормативно очищених на спорудах	12,837	8,981	6,936
V. Скинуто транзитної води	1,407	0,311	0,594
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	318,118	321,268	345,076

Таблиця 1.7 – Загальні показники використання води в басейні річок Причорномор'я за 2020-2022 рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	159,119	155,622	227,909
в т.ч. із підземних водних об'єктів	24,014	17,099	10,917
II. Використано свіжої води всього	520,975	332,238	42,801
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	26,862	20,714	15,763
у тому числі на виробничі потреби	13,939	13,7	9,709
у тому числі на зрошення	478,611	296,367	15,979
у тому числі на інші потреби	1,562	1,456	1,35
III. Загальне водовідведення	107,451	113,392	78,147
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	102,122	109,911	76,391
в тому числі забруднених	3,408	3,311	1,42
в тому числі нормативно чистих без очистки	23,447	23,724	4,868
в тому числі нормативно очищених на спорудах	75,267	82,876	70,103
V. Скинуто транзитної води	136,373	261,508	315,888
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	130,673	111,959	33,005

Таблиця 1.8 – Загальні показники використання води в басейні річок Приазов'я за 2020-2022

рр.

Показники, млн м ³	2020 р.	2021 р.	2022 р.
I. З природних водних об'єктів забрано води	627,911	631,733	0,076
в т.ч. із підземних водних об'єктів	33,42	29,525	0,076
II. Використано свіжої води всього	912,026	832,49	0,077
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	74,005	70,896	0,069
у тому числі на виробничі потреби	580,772	580,337	0,009
у тому числі на зрошення	255,916	179,989	–
у тому числі на інші потреби	1,382	1,268	–
III. Загальне водовідведення	595,946	568,375	0,011
IV. Скинуто в поверхневі водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	592,358	564,846	0
в тому числі забруднених	17,899	29,984	–
в тому числі нормативно чистих без очистки	395,617	376,445	–
в тому числі нормативно очищених на спорудах	178,842	158,507	0
V. Скинуто транзитної води	20,811	11,617	–
VI. Оборотно, повторне та послідовне використання	947,189	1001,041	–

У 2022 році з природних джерел забрано 4883,45 млн. м³ води, з них 786,543 млн. м³ – з підземних водних джерел. При цьому забрано найбільше води у Дніпропетровській (941,52 млн. м³), Одеській (667,663 млн. м³), Київській (575,161 млн. м³), Запорізькій (320,597 млн. м³), Донецькій (267,53 млн. м³), Львівській (183,147 млн. м³), Черкаській (148,789 млн. м³), Харківській (144,998 млн. м³), Кіровоградській (143,926 млн. м³), Рівненській (104,999 млн. м³), областях та у м. Києві (511,143 млн. куб. м), на які припадає 82,1 % сумарного обсягу забору води (рис.1.1).

У територіальному розрізі найбільше води використовується у Дніпропетровській (672,543 млн. м³, що складає 19,77 % від загального обсягу води), Донецькій (177,726 млн. м³, що складає 5,23 % від загального обсягу води), Запорізькій (234,398 млн. м³, що складає 6,89 % від загального обсягу води), Київській (563,723 млн. м³, що складає 16,57 % від загального обсягу води), Львівській (132,33 млн. м³, що складає 3,89 % від загального обсягу води), Одеській (175,379 млн. м³, що складає 5,16 % від загального обсягу води), Харківській (115,234 млн. м³, що складає 3,39 % від загального обсягу води), Черкаській (108,271 млн. м³, що складає 3,18 % від загального обсягу води) областях та у м. Києві (452,726 млн. м³, що складає 13,31 % від загального обсягу води) (рис.1.2).

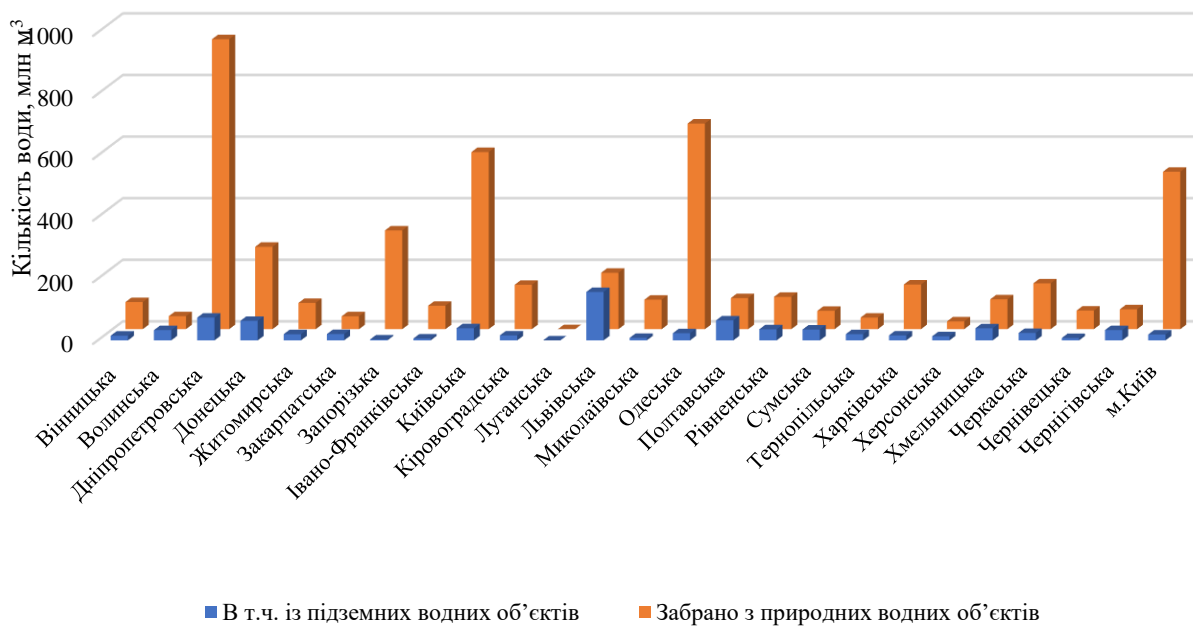


Рисунок 1.1 – Кількість забраної води із природних джерел у 2022 р. у територіальному розрізі

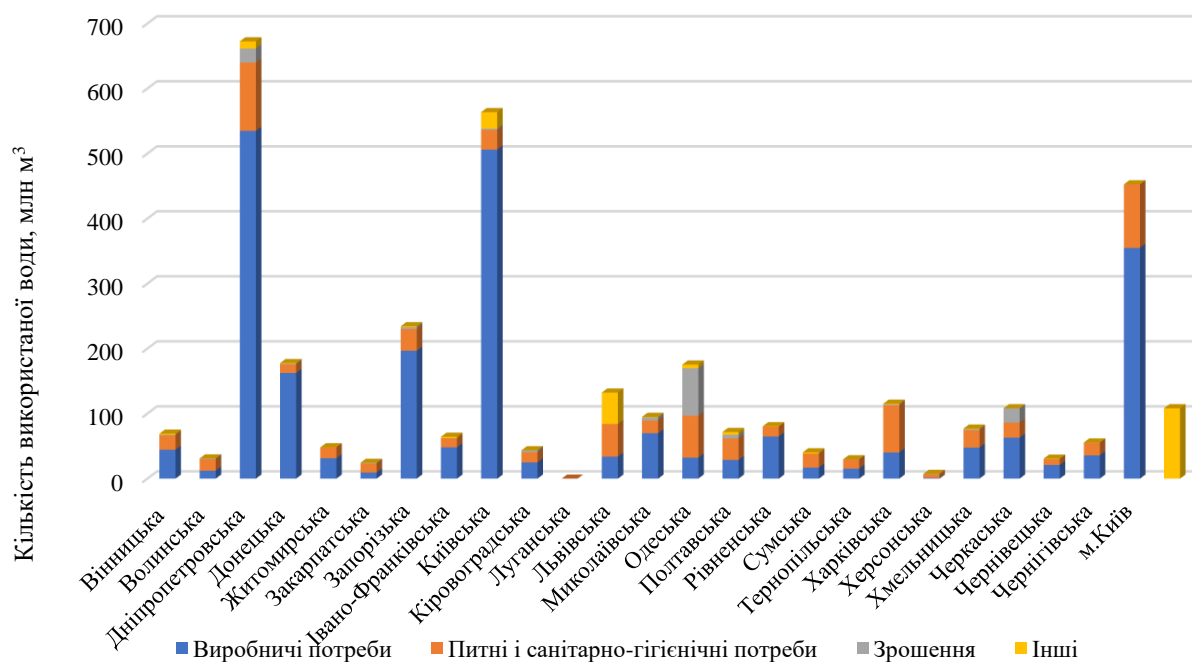


Рисунок 1.2 – Кількість використаної води із природних джерел у 2022 р. у територіальному розрізі

У територіальному розрізі найбільше води скидається у Дніпропетровській (540,282 млн. м³, що складає 18,13 % від загального обсягу скидів, з яких 110,678 млн. м³ забруднені (20,49 % від загального обсягу скиду по області), 268,397 млн. м³ нормативно чисті, що скидаються без очищення (49,68 % від загального обсягу скиду по області) та 161,207 млн. м³ після обробки на відповідних станціях очищення (29,84 % від загального обсягу скиду по області), Донецькій (198,584 млн. м³, що складає 6,67 % від загального обсягу скидів, з яких 36,886 млн. м³ забруднені (18,57 % від загального обсягу скиду по області), 132,506 млн. м³ нормативно чисті, що скидаються без очищення (66,73 % від загального обсягу скиду по області) та 29,192 млн. м³ після обробки на відповідних станціях очищення (14,70 % від загального обсягу скиду по області), Київській (518,358 млн. м³, що складає 17,40 % від загального обсягу скидів, з яких 1,677 млн. м³ забруднені (0,32 % від загального обсягу скиду по області), 484,648 млн. м³ нормативно чисті, що скидаються без очищення (49,68 % від загального обсягу скиду по області) та 32,033 млн. м³ після обробки на відповідних станціях очищення (6,18 % від загального обсягу скиду по області) областях та у м. Києві (523,798 млн. м³, що складає 17,58 % від загального обсягу скидів, з яких 15,228 млн. м³ забруднені (2,91 % від загального обсягу скиду по місту), 295,992 млн. м³ нормативно чисті, що скидаються без очищення (56,51 % від загального обсягу скиду по місту) та 212,578 млн. м³ після обробки на відповідних станціях очищення (40,58 % від загального обсягу скиду по місту) (рис.1.3).

Із загального обсягу стічних вод, що скинуті у водні об'єкти у 2022 р. забруднені становлять 374,027 млн. м³ (12,55 %), нормативно очищені складають 1550,584 млн. м³ (52,04 %) та нормативно чисті, що надходять без очистки – 1054,864 млн. м³ (35,40 %).

У 2021 р. із природних водних об'єктів забрано 8875,141 млн. м³, у 2022 р. водозабір становив 4883,45 млн. м³, що становить лише 55,0 % в порівнянні з 2021 р. (табл. 1.9, 1.10). Використання свіжої води у 2022 р. в порівнянні з попереднім зменшилось із 6161,271 до 3401,313 млн. м³. Така ж тенденція характерна і для оборотного, повторного і послідовного використання води – з 34122,062 до 18988,434 млн. м³ зменшилось з 2021 до 2022 рр.

На основі проведеного аналізу авторами роботи [17] показано, що обсяг використання водних ресурсів в 2017 році у Хмельницькій області становив 106,2 млн. м³, при цьому основна частка водозабору ~ 60% відбувається з поверхневих водних джерел, також використовуються і підземні. Зазначено, що впродовж останніх років динаміка використання свіжої води є практично стабільною. Оскільки найбільшими водокористувачами в регіоні є промисловість, зокрема енергетика та житлово-комунальне господарство, тому в межах області найбільший водозабір має м. Нетішин (40,64 млн.м³), в якому знаходиться Хмельницька атомна електростанція.

В роботі [18] використано комплексний показник техногенного впливу на довкілля певної території для оцінки техногенного впливу на навколишнє природне середовище Чернігівської області за багаторічний період, як з урахуванням показників водозабору та скидів стічних вод, так і в цілому. Ефективність водокористування згідно даної методики оцінюється на основі коефіцієнтів ефективності водоспоживання та водовідведення [19]. Визначено, що підприємства промислового сектору та комунального господарства є основними водокористувачами у Чернігівській області. Зазначається, що нині в умовах воєнного стану тимчасово призупинено проведення відбору проб, тому оцінити наявні зміни стану вод не представляється можливим.

Також оцінку техногенного навантаження водних об'єктів Чернігівської області досліджено у роботах [20–23].

Рівень забезпеченості водними ресурсами протягом 2010-2020 України в цілому та території Чернігівщини розглядається в статті [24]. Загальний обсяг забору води за період 2020 року становить 107 млн. м³, з яких у 65 млн. м³ з поверхневих джерел та 42 млн. м³ з підземних. Загалом в Чернігівській області в 2010-2020 рр загальний забір води був в межах 101,5-172,7 млн. м³ води, при цьому як галузі економіки, так і населення були забезпечені достатньою кількістю технічної та питної води. В період з 2010 по 2012 забір води підвищився на 12%, в період з 2012 по 2017 рр. спостерігається чітка тенденція до скорочення загального забору води по області та незначне підвищення у 2016 році, у 2020 році загальний забір води підвищився на 5,5 млн. м³ порівняно з 2019 роком.

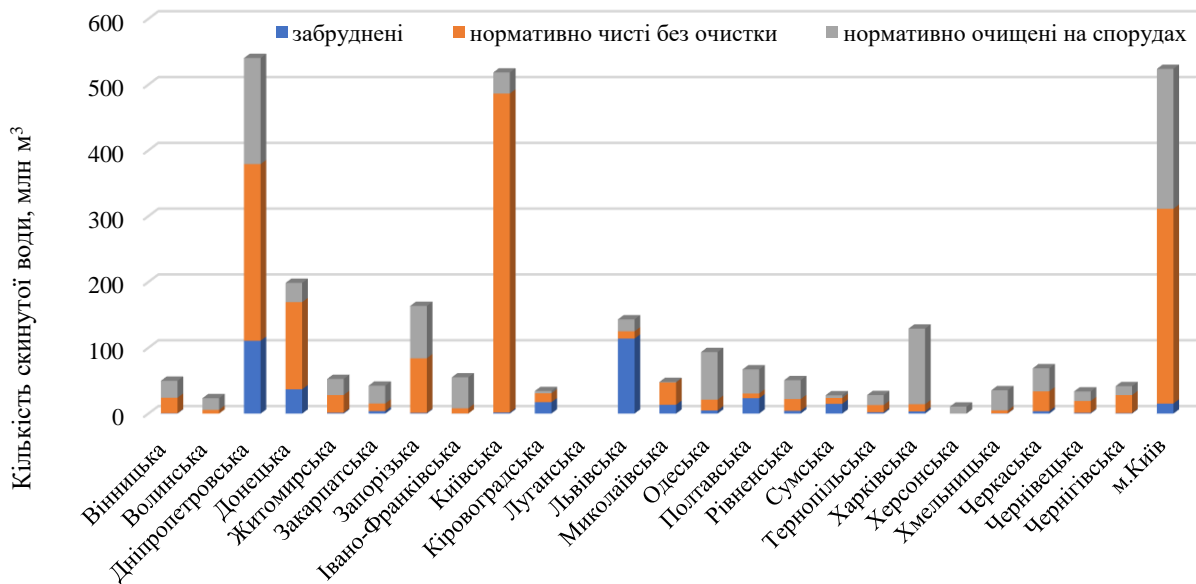


Рисунок 1.3 – Кількість скинутої води із природних джерел у 2022 р. у територіальному розрізі

Таблиця 1.9 – Загальні показники використання води у 2022 рр. у територіальному розрізі

Назва територіальної одиниці (області)	Забрано води		Використано свіжої води	Загальне водовідведення	Скинуто транзитної води	Скинуто зворотних (стічних) вод у поверхневі водні об'єкти	Оборотне, повторне та послідовне використання
	Із природних водних об'єктів	В т.ч. із підземних					
	млн м ³						
Вінницька	88,061	15,259	69,227	53,741	4,535	49,824	981,482
Волинська	42,077	33,269	31,096	27,102	2,088	23,441	2,281
Дніпропетровська	941,52	73,678	672,549	554,957	2,199	540,282	2181,674
Донецька	267,53	63,341	177,726	198,618	8,292	198,584	1060,41
Житомирська	85,233	19,89	48,138	54,979	17,011	52,609	93,124
Закарпатська	41,942	20,505	24,312	42,592	–	42,381	6,154
Запорізька	320,597	2,988	234,398	164,482	–	163,542	650,255
Івано-Франківська	76,038	5,99	64,366	55,179	0,509	55,048	1414,896
Київська	575,161	39,35	563,723	527,208	0,770	518,358	79,822
Кіровоградська	143,926	15,898	43,575	39,715	81,855	34,229	114,281
Луганська	0,004	0,004	0,004	0,003	–	0	–
Львівська	183,147	156,982	132,33	188,270	0,353	143,093	385,048
Миколаївська	95,693	8,019	94,978	51,487	1,459	48,077	3458,383
Одеська	667,633	23,129	175,379	95,715	459,871	93,462	34,204
Полтавська	100,886	64,829	71,762	72,258	2,774	67,113	565,265
Рівненська	104,999	35,848	80,59	51,036	9,733	50,705	4219,676
Сумська	59,511	35,143	40,471	28,758	9,637	27,808	90,802
Тернопільська	37,520	20,102	29,743	28,628	1,477	28,061	28,684
Харківська	144,998	15,950	115,234	130,806	0,5	129,14	467,858
Херсонська	25,225	13,291	7,377	10,596	–	10,586	15,355
Хмельницька	96,925	39,174	76,947	36,388	2,887	35,361	2518,734
Черкаська	148,789	23,933	108,271	72,629	31,920	68,750	341,288
Чернівецька	60,461	7,628	30,779	33,91	0,548	33,602	25,737
Чернігівська	64,430	33,308	55,577	47,987	0,561	41,629	30,507
м.Київ	511,143	19,036	452,726	523,856	–	523,798	222,514
Україна	4883,45	786,543	3401,313	3090,90	638,977	2979,474	18988,434

Дане підвищення пояснюється підвищенням забору води КЕП «Чернігівська ТЕЦ» ТОВ фірми «ТехНова». Досить високим є обсяг скиду забруднюючих речовин з перевищенням ГДК. В першу чергу забруднення поверхневих вод області виникає внаслідок недостатнього рівня очищення стічних вод та застарілого обладнання очисних споруд. За ступенем чистоти водні ресурси області відносяться до 2 класу (добрі) 3 категорії (досить чисті).

Таблиця 1.10 – Загальні показники використання води у 2021 рр. у територіальному розрізі

Назва територіальної одиниці (області)	Забрано води із природних водних об'єктів	Використано свіжої води	Загальне водовідведення	Скинуто транзитної води	Скинуто зворотних (стічних) вод у поверхневі водні об'єкти	Оборотне, повторне та послідовне використання
Вінницька	94,232	73,773	56,669	5,191	52,906	1127,094
Волинська	44,822	32,263	33,596	2,133	29,768	11,064
Дніпропетровська	964,915	746,419	633,677	1,793	600,386	4563,107
Донецька	1539,231	1007,934	890,953	71,654	890,114	3275,511
Житомирська	96,311	56,355	66,009	15,824	63,358	121,932
Закарпатська	38,929	22,15	39,662	–	39,464	9,549
Запорізька	995,844	1001,682	764,856	0,439	742,331	8619,715
Івано-Франківська	91,037	81,883	60,663	0,512	60,552	1776,532
Київська	524,62	523,157	473,694	0,707	467,436	181,508
Кіровоградська	200,633	44,347	38,303	140,802	33,163	151,174
Луганська	88,096	48,1	40,302	1,809	39,67	616,392
Львівська	176,399	130,812	188,805	0,1	149,845	355,017
Миколаївська	204,807	169,108	76,621	1,72	72,314	3475,124
Одеська	1001,942	228,978	150,803	699,07	146,849	109,996
Полтавська	113,784	80,721	78,141	4,001	72,743	889,53
Рівненська	116,602	90,168	57,412	12,676	56,98	4327,608
Сумська	71,056	47,51	34,919	10,02	33,957	110,013
Тернопільська	40,283	31,241	31,122	1,691	30,887	28,933
Харківська	229,394	214,069	241,949	0,5	238,957	772,27
Херсонська	1246,428	702,619	50,748	38,687	48,339	25,426
Хмельницька	111,008	89,838	49,51	4,548	48,299	2670,702
Черкаська	155,67	115,436	85,871	30,165	81,615	485,149
Чернівецька	63,273	31,708	38,6	1,239	38,33	26,182
Чернігівська	102,197	91,441	75,138	1,555	67,768	84,76
м.Київ	563,437	499,342	580,19	–	580,123	307,778
Україна	8875,141	6161,271	4838,206	1046,835	4686,152	34122,062

Волинська область серед областей Західного регіону України має найбільш багаті водні ресурси (підземні та поверхневі води) для використання у водному господарстві. При цьому загальні запаси водних ресурсів у Волинській області формуються в основному за рахунок місцевого (1664 млн м³) й транзитного

(3820 млн м³) річкового стоку. Технічні потреби більшості промислових підприємств, господарські потреби водоемких галузей господарства та побутові потреби населення забезпечуються, за рахунок відбору 10,4 % прогнозних експлуатаційних запасів водних ресурсів Волинської області [25].

Авторами роботи [26] досліджено водні об'єкти міста Тернопіль, методом SWOT-аналізу, визначено екологічно слабкі і сильні сторони Тернопільського водосховища описано потенційні можливості та ймовірні ризики його функціонування, узагальнено екологічний стан [27], рекреаційні функції [28].

Авторами роботи проведено оцінку екологічної якості джерельних вод міста Харкова, зазначається, що необхідно вводити додаткові етапи очищення та обґрунтовується необхідність модернізації водопроводів та обладнання [29].

Розробки рекомендацій щодо збереження, охорони, підвищення функціонального використання водних ресурсів у місті Львові з врахуванням характеристик геоекологічного стану водойм для наведені в роботі [30].

Досліджено, що динаміка забору води з природних водних об'єктів Сумської області з 1995 р. до 2018 р. свідчить про стрімке зниження показника більше ніж вдвічі. Основними споживачами води у регіоні у 2017 р. були підприємства житлово-комунального господарства (41%), та ставково-рибного і сільського господарства – по 41%, підприємствами промисловості використовують 18% води. Протягом останніх 23-х років динаміка водовідведення хвилеподібна, проте варто відмітити що кількість забруднених зворотних вод складає близько половини від загального водовідведення у поверхневі водні об'єкти, що є досить негативною тенденцією. З даними водами у водойми надходить значна кількість біогенних та органічних речовин [31].

Найменший та найбільший водозабори водозабір із підземних джерел у період 2008-2018 рр. у Рівненській області були у 2015 р. (37,48 млн м³) та у 2008 р. (50,20 млн м³). Характерна тенденція по області до зменшення кількості забраної води, оскільки у 2000 р. даний показник становив 70,76 млн м³. Автори роботи це пов'язують зі зменшенням об'єму води на виробничі потреби [32].

За моделлю «клімат-стік» з застосуванням даних 14 моделей кліматичного сценарію RCP4.5 на базі імітаційного математичного моделювання проведено визначення можливого стану водних ресурсів у період 2021-2050 рр. водозбору Куяльницького лиману [33].

У галузевому розрізі за результатами узагальнення звітів про використання води за 2022 рік найбільшими споживачами води є секція Е та D видів економічної діяльності, якими забрано 1722,879 та 1654,281 млн. м³ води. Найбільшим забруднювачем є секція Е, оскільки у 2022 р. в поверхневій водойми скинуто 268,743 млн. м³ води, що становить 15,6 % від забору із водних об'єктів (табл.1.11).

Таблиця 1.11 – Загальні показники використання води у 2022 рр. у розрізі за кодом виду діяльності

Показники, млн м ³	I	II	III	IV	V
1. Забрано води з природних водних об'єктів	945,062	194,36	274,597	1654,281	1722,879
в т.ч. із підземних водних об'єктів	44,672	179,857	38,938	14,541	432,184
2. Використано свіжої води всього	388,843	65,386	325,004	1682,589	836,191
у тому числі на питні і санітарно-гігієнічні потреби	5,325	5,078	22,891	67,744	619,244
у тому числі на виробничі потреби	205,734	48,088	300,635	1614,808	210,596
у тому числі на зрошення	141,077	0,006	0,592	–	0,068
у тому числі на інші потреби	36,707	12,214	0,887	0,037	6,282
3. Загальне водовідведення	170,195	148,658	223,271	1322,022	1161,367
4. Скинуто у поверхневій водні об'єкти зворотних (стічних) вод, всього	154,723	130,421	216,099	1321,749	1,154
в тому числі забруднених	14,242	77,409	9,363	0,215	269,743
в тому числі нормативно чистих без очистки	135,666	22,852	29,625	1306,193	49,707
в тому числі нормативно очищених на спорудах	4,815	30,16	177,111	15,341	819,993
5. Скинуто транзитної води	570,49	0,168	1,498	0,114	64,24
6. Оборотно, повторно та послідовне використання	44,343	1262,554	2956,267	14627,568	39,571

I – [А] сільське, лісове та рибне господарство;

II – [В] добувна промисловість і розроблення кар'єрів

III – [С] переробна промисловість

IV – [D] постачання електроенергії газу пари й кондиційованого повітря

V – [Е] водопостачання, каналізація, поводження з відходами

Пріоритетними напрямками розвитку державної політики в сфері водопостачання та водовідведення можна виділити наступні: поліпшення технічного стану підприємств та модернізація інфраструктури; використання науково-технічних

розробок для впровадження новітніх та екологічно безпечних технологій, впровадження системи моніторингу та формування відповідної поведінки споживачів послуг та приведення нормативно-правових актів до європейського законодавства [34]. Про необхідність імплементації основних положень водних директив Європейського Союзу в законодавство України зазначається в роботі [35].

В роботі [36] зазначається, що головна водна артерія України – річка Дніпро, має тенденцію до погіршення екологічного стану води, що вимагає дієвих важелів, зокрема удосконалення системи її екологічного моніторингу.

Враховуючи нові виклики Держводагентство України в серпні 2022 р. розпочато підготовку пропозицій щодо зміни програми моніторингу поверхневих вод на 2023 р., оскільки важливим є включення додаткових показників забруднювальних речовин, що містяться у складі боєприпасів, ракет (нафтопродукти та хімічні речовини), та оцінка хімічного стану поверхневих та підземних вод на деокупованих територіях для виявлення впливу військових дій на їх якість води, що потребує включення додаткових пунктів моніторингу [37].

1.2 Перспективні методи вилучення з води поллютантів для забезпечення раціонального використання водних ресурсів в різних галузях виробництва

1.2.1 Вилучення важких металів із гальваностоків

Початок ХХІ століття відзначається значними науково-технічними досягненнями, але також супроводжується загостренням проблеми забруднення навколишнього природного середовища. Навіть при зменшенні обсягів промислового виробництва спостерігається збільшення рівня забруднення поверхневих і підземних водних ресурсів. Тому нині досить гостро стоять проблеми охорони гідроекосистем від забруднення різноманітними поллютантами.

Якість водних джерел визначається їх хімічним складом, що є інтегральним показником природних і антропогенних чинників. Нині інтенсивний розвиток технологій призводить до утворення великої кількості відходів. Ситуація ускладнюється внаслідок відсутності рентабельних технологічних рішень щодо переробки цих відходів. Посилення антропогенного навантаження на природне

середовище призводить до значного виснаження і забруднення водних ресурсів [38, 39]. Найбільшого впливу при цьому зазнають поверхневі води, які є джерелами водопостачання населення та промислових підприємств. Отже, наявність чистої прісної води є однією з найбільш критичних природних потреб, оскільки вода – це один з найважливіших дефіцитних природних ресурсів. Крім того, попит на неї для промислових, комунальних і сільськогосподарських цілей постійно зростає. Висока забрудненість водних об'єктів поллютантами вимагає прийняття негайних заходів для зниження екологічного ризику, оскільки водні ресурси планети можуть зазнати катастрофічної деградації [40, 41].

Нині поширення забруднюючих речовин у водних об'єктах має глобальні масштаби. Вміст техногенних токсикантів, в тому числі важких металів, досить часто перевищує встановлені нормативи. Важкі метали потрапляють у довкілля внаслідок природних процесів та антропогенного впливу. До природних джерел відносять лісові пожежі, перенесення вітром пилу, що містить важкі метали. Процеси урбанізації та індустріалізації мають значно більший негативний вплив. Підприємства машинобудування (гальванічні ванни міднення, нікелювання, кадмування, хромування), чорної та кольорової металургії, хімічні виробництва скидають неочищені або недостатньо очищені стоки, які потрапляють у річки, озера та інші поверхневі водойми [42]. Значний вплив на вміст важких металів у водоймах мають атомні електростанції. Гальванічне виробництво характеризується значним споживанням води досить високої якості та скидом великої кількості небезпечних стічних вод, тому є одним з найбільших забруднювачів водних джерел важкими металами, які мають канцерогенні, мутагенні властивості та кумулятивний ефект [43]. Вміст у воді іонів важких металів досить високий, крім того вони дуже токсичні для людини. Негативний вплив важких металів на водойму визначається не лише концентрацією полютанту, але і залежить від форми існування важких металів. Більший негативний вплив мають розчинені форми металів, токсична дія буде менша, якщо метали входять до складу мінеральних чи органічних сполук або ж знаходяться в колоїдно-дисперсній формі. Тобто в ряду спостерігається зменшення токсичності: Гідратовані іони металів $(M)^{n+}$; прості комплекси з неорганічними аніонами MCl_m^{n-m} ,

$(\text{MHC}\text{O}_3)^{n-2} \rightarrow$ Комплекси металів з гуміновими чи фульвокислотами; комплекси з сірковмісними лігандами MSR і амінокислотами $\text{M}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}\dots\text{-CH}_2\text{OOH}) \rightarrow$ Метали, що адсорбовані на поверхні зважених частинок: $\text{M}^{n+}\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Але через малу концентрацію важких металів в водоймах, широкий діапазон значень рН та присутність в природних водах різноманітних високомолекулярних органічних сполук, визначення стану і форми іонів важких металів є досить складним завданням.

Отже, внаслідок кумуляції, міграції і трансформації важкі метали серйозно погіршують екологічний стан водойм, в які вони потрапляють.

Потрапляння великої кількості забруднюючих речовин техногенного характеру та їх накопичення призводить до токсичності водного середовища.

Найнебезпечнішими еко-токсикантами є ртуть, кадмій, свинець і хром (VI). До загальноприйнятих важких металів належать мідь, цинк, нікель, ванадій та хром (III). Токсична дія даних металів проявляється при досить низьких концентраціях.

Мідь є важливим компонентом організму. Біодоступність і токсичність залежить від форм існування у воді. Форми сполук Cu^{2+} у водних екосистемах залежать від процесів гідролізу, комплексоутворення та рН середовища. В основному мідь у поверхневих водах знаходиться у розчиненому стані. Канцерогенні чи мутагенні властивості не встановлені. Гранично-допустима концентрація (ГДК) для поверхневих водойм, що використовують для питних потреб – 1 мг/дм^3 , для рибогосподарських водойм – $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Кадмій є досить високотоксичним металом. Шляхами надходження у гідросферу є вилуговування з ґрунтів та гірських порід, винесення зі стоками збагачувальної і гірничодобувної промисловості, атмосферні опади та поверхневі стоки сільськогосподарських угідь. Можливе вторинне забруднення, коли відбувається масове вимирання гідробіонтів, які в значних кількостях містили кадмій у своїх організмах. Крім того, при потрапленні у водойми кадмій сповільнює процеси самоочищення. ГДК кадмію в поверхневих водах, що використовуються для питних потреб становить 1 мкг/дм^3 , в рибогосподарських водоймах – $0,0005 \text{ мг/дм}^3$. Допустима концентрація у рибопродуктах становить $0,1 \text{ мг/кг}$ сирової маси. Поріг токсичної дії даного поллютанту на гідро біонтів становить $0,15 \text{ мкг/дм}^3$.

Цинк є одним з важливих мікроелементів, що необхідні для людини. Але при високих концентраціях він призводить до негативних наслідків – подразнення шкіри, спазми шлунку, анемія та нудота. У водойми надходить при скиді стічних вод металургійних і збагачувальних комбінатів, гальванічних підприємств, підприємств по виробництву волокна та фарб. При потраплянні у водойми цинк призводить до пригнічення фотосинтезу фітопланктону. ГДК цинку для поверхневих водойм, що використовують для питних потреб – 1000 мкг/дм³, для рибогосподарських водойм – 0,01 мг/дм³.

Нікель є канцерогенним для людини, при перевищенні допустимих концентраціях призводить до ниркових та легневих хвороб. ГДК нікелю для поверхневих водойм, що використовують для питних потреб – 20 мкг/дм³, а для рибогосподарських водойм становить 10 мг/дм³.

Раціональне використання водних ресурсів, покращення якості води, збереження необхідного для самоочищення об'єму має важливе значення для забезпечення високої якості водних ресурсів.

Отже, для зменшення шкідливого впливу необхідно розробити високоефективні методи очищення води від різноманітних поллютантів, що дозволить повернути воду у виробничий цикл з метою зменшення споживання чистої прісної води з поверхневих та підземних вод.

Тому проблема розробки ефективних, маловідходних технологій вилучення йонів важких металів, як з природних, так і стічних вод є надзвичайно актуальною. Це дозволить знизити рівень забруднення водних об'єктів і покращити екологічну обстановку регіонів.

На сьогоднішній день посилюються вимоги щодо захисту довкілля від різноманітних поллютантів, в тому числі і від важких металів. Важкі метали мають високу токсичність при досить низьких дозах, крім того вони мають здатність до накопичення в живих організмах. Це зумовлює необхідність здійснення екологічного контролю щодо вмісту важких металів у питній воді, що декларується вітчизняними нормативами і документами Всесвітньої організації охорони здоров'я.

Захист водних екосистем від різноманітних забруднень при скиді промислових стічних вод можливий лише при впровадженні оборотних циклів водозабезпечення. Але для впровадження оборотного водозабезпечення на підприємствах, необхідно розробити способи глибокого очищення води від різноманітних поліютантів.

Вибір методу очищення води від поліютантів залежить від типу та концентрації забруднюючої речовини, умов використання методу для доведення концентрації речовини до нормативних значень, що дозволить створити надійні способи захисту підземних і поверхневих вод. При виборі методу варто звернути увагу на чутливість, відтворюваність і точність аналізу. Для вилучення важких металів використовують різноманітні способи як безпосередньо так із різними комбінаціями послідовності. Найбільш широко застосовують механічно/фізичні (відстоювання, фільтрація), хімічні (реагентна обробка) [44, 45], мембранні (ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотній осмос, електродіаліз) [46], електрохімічні (електрокоагуляція, електроліз, електрофлотація, електродіаліз) [47–49], біологічні [50, 51], сорбційні (іонний обмін, сорбційна фільтри) [52], коагуляційно-флотаційні (флотація, коагуляція, флокуляція) [53] методи і т.д.

Сорбційні методи очищення належать до найбільш екологічно чистих методів, також вони характеризуються високою ефективністю процесу. При використанні адсорбційного методу можна знизити концентрації важких металів до досить низьких концентрацій, але головним недоліком є дуже висока вартість сорбентів. Тому сорбційні методи лише при багаторазовому використанні сорбентів будуть економічно вигідними. Але при регенерації сорбентів утворюються високотоксичні та висококонцентровані розчини, які потрібно додатково знешкоджувати. Також для широкого впровадження даних технологій необхідно вирішити питання низької сорбційної ємності матеріалів, малої селективності сорбентів та розробки способів утилізації важких металів з відходів.

Використання іонообмінних процесів має свої обмеження: на іонообмінні установки подається вода, що попередньо очищена від зважених речовин, нафтопродуктів, іонів залізі і т.д. Це перешкоджає їх широкому впровадженню для створення еколого-безпечних технологій.

Електрокоагуляція, електрофлотація та електродіаліз – прогресивні та ефективні технології вилучення важких металів з водних розчинів. При використанні електрохімічних методів з водних розчинів можна вилучати цінні компоненти без використання хімічних реагентів при досить простому та автоматизованому процесі. Але головним недоліком даних методів є великі витрати електроенергії.

Застосування біологічних методів економічне ефективне та не призводить до вторинного забруднення води. Але область застосування даного методу обмежується тривалістю адаптації мікроорганізмів, крім того виникають труднощі в роботі при порушенні технологічного режиму очищення.

Основними перевагами флотації при очищенні стічних вод від важких металів є висока ефективність і продуктивність процесу. Практичне застосування обмежується недостатнім вивченням процесу підбору реагентів, які дозволять підвищити ефективність, селективність та зменшити втрати флотаційного реагенту.

Аналіз літературних даних показав, що для очищення стічних вод реальних гальванічних виробництв досить широко використовується реагентні методи. Вони досить дешеві і разом з тим прості у виконанні, тому розвиток даного напрямку очистки є досить перспективним і важливим для збереження водних ресурсів. Для вилучення з води важких металів в основному використовують такі реагенти: вапно, бісульфіт натрію, сірчаноокисле залізо. До недоліків реагентного осадження відноситься: недостатня ефективність очищення води, необхідність використання великої кількості реагентів та утворення значних об'ємів токсичних осадів. До того ж при використанні реагентів для вилучення важких металів відбувається підвищення солемісту очищеної води, що робить неможливим її використання в оборотних системах водозабезпечення підприємств.

Одним з сучасних напрямків вирішення проблеми вилучення важких металів з водних розчинів є використання мембранних методів. Перевагами баромембранних методів є простота експлуатації, малі габарити конструкцій установок, малі енерговитрати, оскільки енергія витрачається лише на створення підвищеного тиску, можливість отримати воду високої якості. Зворотній осмос дозволяє досягти досить високої ефективності очищення води від важких металів, але головним його

недоліком є висока вартість реалізації процесу та необхідність попередньої підготовки розчинів.

Крім того, при використанні даних методів окремо неможливо досягти сучасних вимог при вилученні важких металів: зменшення концентрації важких металів до норм ГДК, низька вартість очищення, утилізація та повернення цінних компонентів, повернення води на оборотне водоспоживання для зменшення забору свіжої води та зниження рівня скидів. Тому необхідно розробити комплексні технології, що дозволять оптимізувати водоспоживання виробництв.

Економічно обґрунтованим та екологічно безпечним є розробка технологій нанофільтраційного очищення води від важких металів з використанням комплексонів для підвищення ефективності процесу. Це дозволить мінімізувати вплив відходів та виробничих вод, що містять важкі метали, на довкілля.

1.2.2 Знезалізнення природних вод

У наш час раціональне використання водних ресурсів в умовах дефіциту води, а також значного погіршення її якості є складною науково-технічною проблемою. Тому актуальним питанням є очищення природних вод шляхом удосконалення технологій очищення води та розробки нових ефективних ресурсозберігаючих методів.

Залізо (Fe^{2+}) є типовим неорганічним забруднювачем води. Залізо міститься як в поверхневих, так і у підземних водах [54–57]. Серед різноманітних джерел води більшу їх кількість мають підземні води за рахунок вимивання Fe^{2+} порід і мінералів.

Хоча залізо необхідне для життя людини, у високих концентраціях воно викликає проблеми [58]. При високих концентраціях заліза виникають різні захворювання – гемохроматоз, який уражає різні органи тіла, проблеми з очима, такі як кон'юнктивіт, хвороби серця, вражає шлунково-кишковий тракт і центральну нервову систему. Залізо також впливає на колір, смак і запах води, надаючи воді металевого присмаку та червоного кольору [59, 60].

Для очищення води використовують фізико-хімічні та біологічні методи видалення з води важких металів. Класифікація методів знезалізнення приведена на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Класифікація методів знезалізнення

Хімічна окисно-відновна реакція, коагуляція, іонний обмін, електродіаліз, хімічне та фізичне осадження, випаровування, адсорбція, екстракція розчинником, мембранна фільтрація та електрохімічні процеси є найпоширенішими методами очищення джерел води, що містять важкі метали. Хоча більшість цих методів мають певні переваги, вони мають деякі обмеження, які перешкоджають їх застосуванню.

Хімічне осадження є простим і економічним методом, але вимагає лужних умов, які призводять до утворення осаду, що призводить до вторинного забруднення [61]. Методи аероокислення заліза не завжди досягають необхідної ефективності [62, 63]. Електрохімічні [64, 65], іонообмінні, мембранні [66, 67] методи можуть вибірково видаляти важкі метали, але вони не часто використовуються через високі капітальні або експлуатаційні витрати та обмеження щодо низької концентрації металів.

Останнім часом широко застосовують біологічні методи знезалізнення води, але вони досить складні [68–70]. Застосування матеріалів з капілярними властивостями утруднено при використанні значних об'ємів води [71, 72].

Тому адсорбція стала найбільш перспективним методом завдяки своїй простоті, широкій технологічності та високій ефективності. У методі адсорбції більш значну роль відіграють адсорбенти. Нещодавно було протестовано численні адсорбенти для видалення іонів важких металів, включаючи мезопористий кремнезем, металоорганічні каркаси (MOF) [73], вуглецеві нанотрубки [74], активоване вугілля, глини [75], гідрогель [76], біосорбенти (напр., морські водорості, хітозан і хітин) [77–79], біовугілля з бананової шкірки та сільськогосподарських відходів [80, 81], сорбція на марганцевому піску [82] і магнетиті [83], цеоліт [84–88]. Природні цеоліти використовуються як недорогі та ефективні адсорбенти для очищення води від різноманітних забруднюючих речовин [89]. Однак адсорбційна здатність природних цеолітів до певних елементів може бути обмеженою. Для підвищення сорбційної здатності цеолітів застосовують механічну, термічну або хімічну обробку для покращення фізико-хімічних властивостей та адсорбційної здатності для видалення забруднюючих речовин [90]. Застосування магнетиту як каталізатора прискорює процес вилучення заліза більш ніж на порядок у порівнянні з аналогічними дослідженнями з окислення заліза без додавання каталізатора [91].

1.2.3 Деманганація води

Кількість джерел водопостачання на Україні з високоякісною водою є досить обмеженою. Серед інших забруднювачів природних вод значне місце займають іони заліза, марганцю, нітрати, гумінові сполуки [92]. Сьогодні широко використовуються технології освітлення та знебарвлення води. Очищення води від заліза можна досягти аерацією води та її фільтруванням [93]. Аніоніти забезпечують ефективне видалення з води нітратів, фосфатів і сульфатів [94, 95].

Набагато складніше вирішити проблему деманганізації води, оскільки іони марганцю (II) окислюються у воді дуже повільно: у сотні тисяч разів повільніше, ніж іони заліза (II) [96–98].

Іонний обмін і зворотний осмос не є селективними щодо іонів марганцю, що призводить до глибокого пом'якшення опріснення води, тоді коли немає необхідності повністю видаляти з води карбонати, іони жорсткості та інші водорозчинні речовини [99]. Проте у питній воді не допускається наявність марганцю в концентраціях понад $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [100]. Проте концентрації марганцю у воді можуть бути значно вищими ($0,5\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$) через природні фактори та антропогенний вплив [101–104].

Останнім часом опубліковано багато робіт, в яких описуються процеси вилучення іонів марганцю з води сорбційними методами [105–107]. Для підвищення ефективності очищення часто використовують сорбенти з нанесеною плівкою каталізатора, переважно оксиду марганцю [108, 109]. Розроблено також каталізатор окислення іонів марганцю на основі марганцевої руди [110].

Слід зазначити, що процес окиснення іонів Mn^{2+} навіть у присутності каталізаторів значною мірою залежить від комплексу факторів, таких як: рН середовища, окисно-відновлювальний потенціал середовища, концентрація іонів марганцю та кисню [111, 112]. Автор дійшов висновку, що автоокислювальна реакція між Mn^{2+} і MnO_2 в розчинах не відбувається при рН нижче 9,0.

Загалом процеси окиснення іонів мангану (II) на поверхні каталізаторів супроводжуються утворенням MnO_2 . Хоча за повної відсутності хлоридів можливе утворення Mn_2O_3 [113].

Останнім часом все більше уваги приділяється біологічним методам деманганізації води [114–116]. Проте біохімічне окиснення марганцю є більш складним процесом за сорбцію та хімічне окиснення і часто проходить значно повільніше, ніж згадані процеси [117]. В той же час, ферментативне окиснення марганцю може проходити з високим виходом.

Проте більш технологічним може бути сорбційно-каталітичне вилучення іонів марганцю (II) із води. Даний процес включає сорбцію іонів Mn^{2+} на каталізаторі та їх окислення до MnO_2 в присутності кисню. Кращі результати були отримані при використанні магнетиту. Даний сорбент каталізатор ефективний як при окисненні іонів заліза, так і марганцю [118].

Проте використання магнетиту можливе лише в статичних умовах, при додаванні у воду дрібнодисперсного магнетиту та відділення його у відстійниках і фільтрах. Це ускладнює технологію очищення води. Фільтрування води через шар магнетиту проходить надто повільно, так як часточки магнетиту є дуже дрібнодисперсними (по розмірах вони є наночастинками). Тому для видалення магнетиту в динамічних умовах використовують модифіковані магнетитом катіоніти, наприклад катіоніт КУ-2-8. Проте в процесі модифікування катіоніту, його на останній стадії обробляють лугом, що призводить до переходу іоніту в Na^+ форму. В цьому випадку вилучення марганцю може відбуватися за рахунок сорбції та окислення на магнетиті, або за рахунок сорбції на катіоніті, який є основою каталізатора. Переведення катіоніту в Ca^{2+} форму, при вивченні механізму вилучення іонів марганцю не гарантує повне виключення іонного обміну із процесу виділення іонів марганцю (II) із води. Тому для уточнення механізму процесу вилучення з води іонів марганцю (II) доцільно було детально вивчити процеси іонного обмінного вилучення марганцю із води, включаючи і використання в Ca^{2+} формі.

1.2.4 Вилучення сульфатів та пом'якшення води

Вода є важливим природним ресурсом, відіграє виняткову роль у процесах обміну речовин, величезне значення має в промисловому виробництві і сільському господарстві. Швидкий розвиток промисловості, зростання міст, інтенсифікація сільського господарства та суттєве розширення площ зрошуваних земель,

покращення культурно-побутових умов та багато інших факторів призводять до підвищення потреб у воді, тому більше ускладнюються проблеми забезпечення водою [119, 120].

Однією з найбільш складних є проблема раціонального використання водних ресурсів у промислових регіонах України, зокрема де зосереджено декілька тисяч великих промислових підприємств, що використовують значні об'єми природних ресурсів [121, 122]. Основними причинами надзвичайно високого техногенного і антропогенного навантаження на біосферу є висока концентрація промислового і сільськогосподарського виробництва, а також транспортної інфраструктури, що посилюється при поєднанні з високою щільністю населення [123].

Якість води погіршується внаслідок природних та антропогенних чинників [124]. Одним з масштабних джерел забруднення водних ресурсів у регіонах є шахтні води вугільних підприємств [125, 126]. Вони характеризуються підвищеною мінералізацією, загальною жорсткістю, вмістом завислих речовин, сульфатів, хлоридів, фосфатів, фторидів, заліза, марганцю, міді, нафтопродуктів та інших речовин. Оскільки відбувається інтенсивне скидання забруднених вод у водні об'єкти без відповідної обробки. В результаті цього в промислово розвинених регіонах України багато природних водойм мають підвищений рівень мінералізації.

Як відомо, гірничодобувні підприємства мають своєрідну технологічну специфіку, яка полягає не лише у споживанні води для забезпечення виробничих процесів, але і у викиді на поверхню значних обсягів шахтної і кар'єрної води. Ці води формуються за рахунок підземних і поверхневих вод, які проникають в підземні гірничі виробки [127].

Шахтна вода забруднена дрібнодисперсною вуглецево-породною сумішшю (завислі речовини) мінеральними солями, у тому числі важких металів (свинець, кобальт, ртуть та інші), бактеріальними домішками та ін. Кар'єрні води утворюються як за рахунок поверхневих, так і підземних вод. Вода, що потрапила в гірничі виробки, подібно шахтній, забруднюється, тому повинна піддаватись очищенню перед скидом у водойми чи при технічному водокористуванні.

Стічні води багатьох підприємств містять підвищену кількість сульфат-іонів, ГДК яких в водах питного та господарсько-питного призначення складає 500 мг/дм^3 , а для рибогосподарських водоймищ – 100 мг/дм^3 . Також при зворотньоосмотичному очищенні утворюються значні об'єми стічних вод забруднених сульфат-іонами.

Нажаль на сьогоднішній день не існує економічно доцільних методів переробки концентратів, які містять велику кількість солей жорсткості та сульфат-іонів, а збереження їх в шламосховищах погіршує і без того складну екологічну ситуацію.

Тому розробка й впровадження технологій демінералізації та пом'якшення води є обов'язковими для забезпечення високої якості технологічної води та захисту водних ресурсів.

В роботі були проведені дослідження щодо переробки та очищення шахтних вод з високим рівнем мінералізації реагентними методами. Зазвичай, ці води мають не лише підвищені вміст іонів жорсткості, але і сульфатів [128].

Сульфати призводять до підвищення мінералізації, що призводить до корозії [129]. У питній воді рекомендований рівень сульфатів становить 250 мг/дм^3 [130], але деякі країни встановили суворіші рекомендації щодо вмісту сульфату для запобігання корозії труб, наприклад, менше 150 мг/дм^3 у Фінляндії [131]. Обмеження на скид сульфатів для шахтних вод та інших промислових стоків зазвичай коливаються від 250 до 1000 мг/дм^3 . Високий вміст іонів жорсткості призводить до засолення водойм та їх замулювання.

Серед відомих технологій по знесоленню води та очищенню від сульфатів останнім часом найбільш поширеними є баромембранні, іонообмінні, біологічні та реагентні технології водопідготовки [132]. Доцільними є ті методи, що дозволяють не тільки видалити сульфати із водного середовища, а й дозволяють отримати цінні компоненти при очищенні сульфатних стоків.

Іонний обмін використовують для видалення сульфатів [133]. Сульфат іони зазвичай можуть бути видалені за допомогою слабоосновних аніонних смол. При дозі іонообмінної смоли 1000 мг/100 см^3 спостерігається максимальна ефективність видалення сульфатів з розчину. На процес іонного обміну впливає швидкість потоку, висота шару іоніту й початкова концентрації іонів [134]. Однак через обмежені

можливості та селективність іонний обмін може бути непридатним як основний метод, а скоріше використовуватися після хімічного осадження. До того ж, іоніт підлягає регенерації після вичерпання його обмінної ємності. Зазвичай в процесі регенерації утворюються великі об'єми концентрованих розчинів, які потребують належної переробки та утилізації.

Видалення сульфату за допомогою адсорбції досліджувалося з широким спектром матеріалів: активоване вугілля, модифіковані цеоліти, модифіковані геополімери, вапняк, модифіковані кокосові волокна, модифікована рисова солома, глиноземи, залізний пісок та целюлозно-паперові відходи [135]. Загалом, адсорбція може бути ефективним і економічним методом. Однак у промисловому застосуванні є багато факторів що впливають на техніко-економічну доцільність. По-перше, адсорбент повинен мати високу адсорбцію ємність і селективність до сульфату. В даний час існує нестача комерційно доступних адсорбентів спеціально для видалення сульфатів із шахтних стоків. Сировина і підготовка адсорбенту (включаючи можливу хімічну модифікацію) повинна бути недорогою, простою і максимально екологічною.

Нині набуло великого поширення біологічне очищення стічних вод, які мають підвищену концентрацію сульфатів [136]. В даному випадку сульфатвідновлюючі бактерії забезпечують біологічне руйнування сульфатів в стічних водах. Проте, використання бактерій для вилучення сульфат-іонів потребує забезпечення певних умов для їх росту та життя, що створює деякі незручності їх використання.

Метод електрокоагуляції є досить ефективним, проте його головний недоліком є те, що він досить енергозатратний [137, 138].

Застосування мембранних методів дозволяє очищати стічні води та використовувати їх повторно в технологічних процесах [139]. Нанофільтрація та зворотній осмос є найбільш придатними для вилучення сульфатів із води. Нанофільтраційні мембрани ефективно затримують сульфати, іони жорсткості та частково хлориди. Підвищення рН дозволяє збільшити ефективність вилучення іонів жорсткості й сульфатів, а збільшення концентрації сульфатів призводить до підвищення селективності нанофільтраційної мембрани. Проте накопичення зважених і розчинених твердих речовин на поверхні мембрани створює шар

забруднення та накип, що спричиняють збільшення експлуатаційних витрат через необхідність хімічного очищення та використання засобів проти накипу, зменшення терміну служби мембрани, і зниження ефективності очищення води.

Отже, більшість методів є неефективними, дорогими або не життєздатними [140, 141].

Основними перевагами методу реагентного пом'якшення води є дешевизна процесу [142, 143]. Крім того, можливість при осадження солі жорсткості виділяються у вигляді нетоксичних осадів, які підлягають утилізації [144].

В процесах реагентного очищення використовують $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і Na_3PO_4 , проте даний реагент є досить токсичним [145].

Вапно підходить для процесів попередньої обробки [146, 147]. Однак використання осадження гіпсу як єдиного процесу часто не є достатньо ефективним для дотримання екологічних обмежень, коли у воді присутні легкорозчинні сульфати металів, такі як сульфат натрію.

Для підвищення ефективності процесу використовують флотацію разом з осадженням [148].

Процес видалення сульфату відбувається шляхом осадження еtringіту [149]. Досить широко застосовуються алюмінієві коагулянти для очищення води від сульфатів [150, 151]. Також використовують алюмінат кальцію [152]. При використанні алюмінату натрію з вапном при вилученні сульфатів відбувається значне залуження води. Широкому використанню 2/3 ГОХА перешкоджає внесення значної кількості хлоридів в розчин порівняно з 5/6 ГОХА. Вибір 5/6 ГОХА обумовлений основними перевагами, які представлені на рис.1.5.

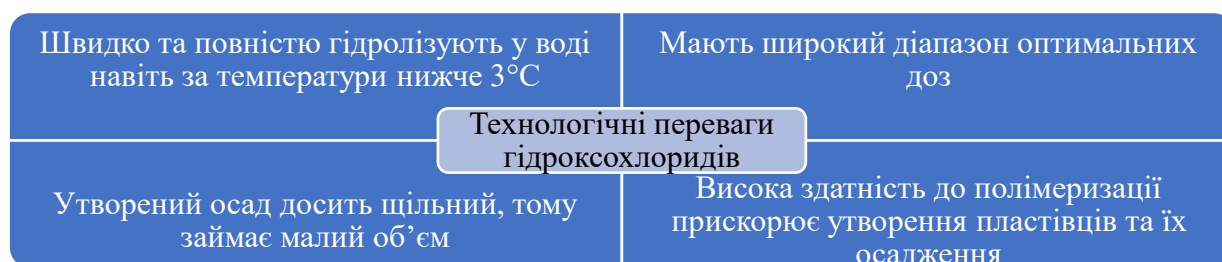


Рисунок 1.5 – Технологічні переваги використання гідроксохлоридів

Тому при знесоленні води перевагу віддавали використанню 5/6 ГОХА.

1.2.5 Вилучення хлоридів

Води з високим показником мінералізації часто містять іони жорсткості та гідрокарбонат-іони, а також підвищений вміст хлорид та сульфат-іонів [153]. Вміст хлоридів, які є одними із головних аніонів у мінералізованих та шахтних водах, може досягати тисяч мг/дм³. Це свідчить про те, що отримання якісної прісної води потребує очищення від хлорид-іонів. Для вилучення хлоридів з води широко застосовують іоннообмінні, сорбційні методів, мембранні та біологічні методи.

Процеси баромембранного опріснення води можуть бути реалізовані досить просто. Якщо вода має невисоку мінералізацію та незначний вміст хлоридів, то краще використовувати нанофільтрування [154]. Ці процеси відрізняються високою продуктивністю, використанням низького тиску та меншою енергоємністю порівняно зі зворотнім осмосом [155].

Ефективність зворотньоосмотичного очищення води від хлоридів є значно вищою у порівнянні з нанофільтруванням [156]. Ефективність мембранних методів коливається в досить широких межах, що пов'язано як з типом використання мембрани, так і початковими характеристиками води. Отже, досягти високого ступеня вилучення хлорид-іонів можна при використанні нанофільтраційних та зворотноосмотичних мембран [157].

Однак, проблемою залишається не досить висока ефективність вилучення хлоридів з води на нанофільтраційних мембранах та відкладення накипу на мембранах внаслідок концентрування важкорозчинних солей, що призводить до поступового зниження потоку перміату та руйнування мембрани. Одним із варіантів подолання цієї проблеми може бути попередня обробка води, що передую мембранному очищенню [158, 159]. Зворотний осмос наразі є найнадійнішою сучасною технологією, що використовується для очищення води з метою мінімізації витрат, пов'язаних з опрісненням [160]. Установки зворотного осмосу широко використовують як на промислових станціях підготовки води [161], так і у локальних системах опріснювання води та побутових фільтрах для доочищення води.

Проте при знесоленні мінералізованих вод зворотним осмосом, таких як морські чи шахтні, виникає високий опір фільтрування, що призводить до значних

енергозатрат та зменшення швидкості трансмембранного потоку, що є значною проблемою. Досить широке використання полімерних мембран обмежується утворенням відкладень на них. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є використання керамічних мембран, що мають гідрофобну поверхню. Дані мембрани виготовляються із оксиду алюмінію, цирконію та алюмосилікатів.

Удосконалення технологій зворотного осмосу, таких як мембранні матеріали, розробка модулів і процесів, попередня обробка води та інтеграція відновлювальних джерел енергії, призвело до зниження витрат, що стимулює інтерес до комерційного застосування таких технологій [162, 163].

Однак, при їх роботі виникає проблема утворення концентрованих розчинів [164]. У побутових умовах концентрати мають невисоку мінералізацію і скидаються у каналізацію, але на крупних станціях водопідготовки утилізація концентратів є складною задачею, оскільки їх об'єми набагато більші [165]. Не дивлячись на певні недоліки використання мембранних технологій, ефективним методом доочищення водопровідної води в побутових умовах все ж таки залишається зворотній осмос, який дозволяє ефективно пом'якшувати та знесолювати воду [166, 167]. Для вирішення проблеми переробки утворених концентратів, досить ефективно передбачати попереднє розділення аніонів, що дозволить переробляти утворені концентрати в корисні продукти.

Поєднання методів зворотнього осмосу з електродеіонізацією дозволяє зменшити енергозатрати процесу. Тому для видалення з води хлорид-іонів досить часто використовується метод електродіалізу. Використання процесів електродіалізу є високоефективним та доцільним з економічної точки зору, що дозволяють не лише вилучити хлориди та сульфатів, але і іони жорсткості, що сприяє ефективному знесоленню води, що є важливим при очищенні мінералізованих вод. хлорид-іони при очищенні за допомогою електрохімічного методу перетворюють в активний хлор, гіпохлорит натрію чи інші окислені сполуки хлору, які досить широко застосовують в якості дезінфікуючого засобу [168].

Використання сорбційних методів для вилучення хлоридів з води передбачає використання кліноптоліт [169]. Для підвищення ефективності видалення хлоридів

використовують методи електросорбції, в даному випадку вуглецевий аерогель використовують в якості сорбенту [170]. Невирішеними залишаються питання їх переробки та утилізації відпрацьованих сорбентів.

Для очищення таких вод та подальшого їх використання в промислових чи побутових цілях використовують іонообмінні технології [171]. Авторами роботи [172] видалення хлорид-іонів проводять методами іонного обміну з вод з підвищеною мінералізацією.

Нині в практиці водоочищення для очищення води від хлоридів використовують високоосновний аніоніт АВ-17-8 в карбонатній чи основній формах. В даному випадку хлориди вилучаються з ефективністю $\sim 90\%$. До того ж, при використанні іоніту в основній формі відбувається підлучення розчину, що дозволяє ефективно пом'якшити розчин [173]. Однак, їх використання обмежене у випадку необхідності знезалізнення, деманганації води та пом'якшення води у зв'язку з роботою натрій-катіонних фільтрів [174]. Регенерацію проводять обробкою іонообмінних фільтрів розчинами хлориду натрію. Однак, при повному знесоленні води, потрібно використовувати кислотну та лужну регенерацію катіонітів та аніонітів, що супроводжується накопиченням кислотно-лужних стоків у промисловості, які необхідно ефективно переробити.

1.2.6 Вилучення нітратів

Останнім часом спостерігається значне забруднення водного басейну, що є досить важливою екологічною проблемою [175]. У багатьох регіонах, особливо промислових, населення споживає воду з високим вмістом солей [176]. Антропогенна діяльність призводить до підвищення рівня мінералізації багатьох водойм, причому найбільше негативного впливу зазнають маловодні річки. У воді колодязів і свердловин вміст нітратів значно перевищує санітарно-гігієнічні норми [177]. Концентрація нітратів у питній воді обмежена міжнародними та вітчизняними стандартами $45\text{--}50\text{ мг NO}_3^-$ на 1 дм^3 . Найнижча концентрація нітратів зазвичай у пробах бутильованої води, найвища – у воді з викопаних колодязів $\sim 161,1\text{ мг/дм}^3$ [178].

Забруднення води нітратами відбувається внаслідок дії як антропогенних, так і природних факторів, тому ця екологічна проблема потребує негайного вирішення. Підприємства, що виробляють азотні добрива, є одними з найбільших забруднювачів нітратами, які широко використовуються як мінеральні добрива в сільському господарстві [179, 180]. Запобігання витоку з ґрунту в більш глибокі частини водоносного горизонту є пріоритетом у сталому управлінні водоносним горизонтом у районах з дефіцитом води [181].

Велика кількість нітратів потрапляє у водойми під час скидання очищених міських стічних вод. Нітрати ускладнюють проблему забезпечення населення якісною водою через перевищення допустимого рівня [182]. Також високі концентрації цих забруднюючих речовин призводять до значного негативного впливу на поверхневі водні об'єкти, оскільки призводять до посилення евтрофікації водойм, що спричиняє порушення процесів розвитку існуючих біоценозів та зміну параметрів екосистеми. Постійне вживання води з високим вмістом нітратів призводить до захворювань крові та серцево-судинної системи [183].

Розроблено низку методів очищення води від нітратів, які відрізняються за своєю сутністю, технічними засобами, вартістю та ступенем очищення. Проте нітрати досить важко видалити через їхню високу розчинність [184]. Сучасні методи очищення води мають ряд недоліків (рис.1.6).

Технології біодеградації зазвичай використовуються для видалення нітратів із води, але біологічні методи є досить повільними та мають обмеження щодо застосування у підготовці питної води через бактеріальне забруднення води [185].

При електрохімічному відновленні нітратів відбувається їх розкладання з утворенням отруйних речовин – нітритів і аміаку. Крім того, цей метод досить енерговитратний [186].

Мембранні методи досить ефективні для видалення органічних і неорганічних забруднювачів з води). Для видалення нітратів з води найчастіше використовують зворотний осмос і нанофільтрацію. Застосування систем високого тиску дозволяє досягти ефективності очищення води 85%, але потребує великих енерговитрат (до 1,68 кВт·год/м³). Також ефективність процесу істотно залежить від складу розчину,

який використовується для очищення. Вода потребує попереднього пом'якшення і видалення з води хлоридів і сульфатів. Для видалення нітратів також можна використовувати ультрафільтрацію. Однак в цьому випадку ультрафільтраційна мембрана не забезпечує необхідного рівня очищення води через розмір пор. Для підвищення його ефективності необхідно додатково використовувати коагуляцію. Очевидно, що перешкодою широкого впровадження баромембранних методів очищення води є як високі вимоги до попередньої підготовки води, так і невирішені умови ефективної обробки концентратів, які утворюються при цьому [187]. В результаті процесу утворюється досить великий об'єм концентрованого потоку (15-50% від початкового об'єму води). Оскільки він містить дуже високу концентрацію розчинених речовин, особливо солей, необхідна додаткова обробка перед вивантаженням або повторним використанням таких розчинів.

Досить часто для видалення нітратів використовують сорбційні методи. Крім того, природні матеріали найчастіше використовуються як сорбенти [188]. Зазвичай такі адсорбенти досить неефективні для видалення нітратів з води, до того ж не розроблені способи їх подальшої утилізації. В результаті процесу утворюється надзвичайно великий об'єм концентрованого потоку (15-50% від початкового об'єму води). Оскільки він містить високу концентрацію розчинених речовин, особливо солей, необхідна додаткова обробка перед вивантаженням або переробкою таких розчинів.

Технології на основі іонообмінників забезпечують контроль процесу, легко автоматизуються, процес запускається за лічені хвилини та забезпечує стабільну роботу незалежно від температури. Залежно від кількості води, яка підлягає обробці, і концентрації нітратів у ній можна обробити весь або лише частину потоку сирі води, а потім змішати з рештою потоку води, що робить його придатним для очисних установок малої та середньої потужності. Таким чином, іонний обмін є досить перспективним методом очищення води від нітратів, оскільки це досить простий і недорогий метод, який не вимагає спеціальних умов для попереднього очищення води. Важливим є вибір іоніту та розробка методів регенерації іоніту з обробкою регенераційних розчинів.

Хімічні	<ul style="list-style-type: none"> •+ Відсутність відходів та концентратів; •+ потенціал для численних забруднень. •– Непостійність зниження нітратів; •– ризик утворення нітритів; •–рН і температурна залежність; •–можлива необхідність видалення заліза.
Сорбційні	<ul style="list-style-type: none"> •+ Відсутність відходів та концентратів; •Можливість багаторазового видалення забруднень. •– Недостатня ефективність; •– необхідність переробки відпрацьованих сорбентів.
Іонообмінні	<ul style="list-style-type: none"> •+ Нітрат селективні смоли економічно ефективні при вилученні нітрат-іонів з води в концентровані відходи; •+ можливість переробки елюатів з отриманням добрив. •– Велике використання хімікатів для регенерації іоніту; •– необхідність переробки регенераційних розчинів..
Біологічні	<ul style="list-style-type: none"> •+Відсутність відходів та концентратів; •+ можливість багаторазового видалення забруднень; •+ утворюються органічні залишки, які можна переробити з утворенням енергоносіїв при анаеробному процесі; •– Повільний процес, який важко контролювати; •– утворюються органічні залишки; •– обмежене використання для питної води; •– бактері чутливі до іонів важких металів та змін в складі вхідного потоку.
Електро-хімічні	<ul style="list-style-type: none"> •+ екологічні, універсальні, безпечні, перенесення нітрат іонів з води в концентровані відходи. •– Затратність; •– трудомісткість; •– енергетичні потреби.
Каталітичні	<ul style="list-style-type: none"> •+ Зниження концентрації нітратів до нормативних рівнів для споживання людиною. •– Утворення концентрацій аміаку та нітритів, які перевищують допустимі межі безпечного споживання води.
Мембранні	<ul style="list-style-type: none"> •+ Знесолення нітрат-іонів з води в концентровані відходи. •– високі капітальні та експлуатаційні витрати; •–необхідність попередньої обробки для уникнення забруднення та утворення накипу на мембрані; •– необхідність переробки концентратів.

Рисунок 1.6 – Переваги та недоліки методів очищення води від нітратів

Високоосновні аніони дозволяють ефективно видаляти з води різні аніони, такі як сульфати, хлориди, нітрати. Досить ефективно видаляються нітрати на високоосновних аніонітах смол Purolite A520E і A500, ефективність видалення аніонів становить 87,2 і 91,6%. Це було підтверджено експериментальними дослідженнями в адсорбційній колонці з нерухомим шаром у лабораторному масштабі [189]. Основним недоліком використання високоосновного аніоніту для екстракції нітратів є низька ефективність регенерації. У статті [190] видалення нітратів на низькоосновному аніоніті Relite A490 вивчалось в статичних умовах, але цікаво вивчити процес у динамічних умовах. Тому було досліджено ефективність видалення нітратів з різними концентраціями на низькоосновному аніоніті. Для створення екологічно безпечної технології іонообмінного очищення води важливо підібрати реагенти для регенерації, які можна повторно використовувати в цьому процесі або інших виробництвах. Важливо вибрати реагент, який можна переробити з отриманням корисних продуктів і використовувати повторно.

1.2.7 Методи вилучення фосфатів з водного середовища

Нині одним із ключових питань у сучасній екологічній, економічній і соціальній політиці нашої держави є забезпечення населення України та промисловості високоякісною питною та технічною водою. Основним джерелом водопостачання України є поверхневі водойми. Розвиток промисловості та урбанізація призводять до збільшення споживання води і, як наслідок, збільшення рівня скиду побутових стічних вод [191].

Фосфор – найважливіший біогенний елемент, що в свою чергу лімітує розвиток продуктивності водойм. Масова концентрація загального фосфору (розчинної форми мінерального й органічного) у незабруднених природних водах може знаходитися в діапазоні від 5 до 200 мкг/дм³. Надходження надлишку сполук фосфору у водні об'єкти призводить до різкого неконтрольованого приросту рослинної біомаси внаслідок чого відбувається евтрофікація водойм і вода стає непридатною для використання людиною. Також всім відомий той факт, що сполуки фосфору в навколишньому середовищі знаходяться переважно у формі фосфатів [192].

Евтрофікація водойм має шкідливі екологічні наслідки, такі як цвітіння токсичних водоростей і розвиток зон з виснаженням кисню або гіпоксичних зон. Як токсичне цвітіння водоростей, так і гіпоксичні зони завдають шкоди водним організмам і можуть призвести до загибелі гідробіонтів [193].

Підвищення рівня фосфатів у навколишньому середовищі відбувається внаслідок дії природних та антропогенних факторів [194–197].

Збільшення антропогенного навантаження на екосистеми відбувається внаслідок розвитку промисловості, сільськогосподарської галузі, зростання чисельності населення планети. Внаслідок цього скидання стічних вод промислових підприємств і сільськогосподарських угідь, що використовують фосфорні добрива, тваринницьких комплексів [198], комунально-побутових стічних вод [199] призводить до надмірного надходження фосфатів у поверхневі та підземні водойми. Крім того, промислове виробництво добрив і мийних засобів, а також їх нецільове використання також призводять до забруднення водойм фосфатами [200, 201].

Вивітрювання й розчинення порід, які містять ортофосфати (апатити та фосфорити) і надходження на поверхню водозбору у вигляді орто-, мета-, піро- і поліфосфат-іонів (добрива, поверхнево-активні речовини та ін.), біологічна переробка тваринних і рослинних залишків. є основними природними факторами підвищення рівня фосфору [202–204].

Сполуки фосфору потрапляють в природні води з поверхневими стоками у вигляді мінеральних добрив, зі стоками з ферм, із недоочищеними або неочищеними побутовими стічними водами, а також із деякими виробничими відходами. Джерелами фосфору в стічних водах є фекалії та сміття, синтетичні миючі засоби, а також стічні води заводів, які виробляють фосфор, що зазвичай скидаються в міську каналізацію.

Так, науковці [205] показали, що основними джерелами надходження фосфору у воду на територіях Європейського Союзу є: стічні води (34 %), людські та побутові відходи (24 %), добрива (16 %), миючі засоби (10 %), фонові джерела (9 %), промисловість (7 %).

Держводагентство підготувало інформацію щодо скидів фосфатів у поверхневі водні об'єкти у складі зворотних стічних вод за даними державного обліку водокористування у 2019 році. Так, у 2019 році у водні об'єкти України було скинуто 5708 тонн фосфатів. Найбільшим забруднювачем водного об'єкта є житлово-комунальне господарство – 5354 тонни. Значно поступається, але все ж другою в антирейтингу є промисловість – 319,5 тонни. Далі йдуть: сільське господарство – 10,1; торгівля та громадське харчування – 8,3; транспорт – 5,1 та охорона здоров'я – 4,1 т [206].

Проблема присутності надлишкового вмісту сполук фосфору в природних водах та її наслідки, що впливають на оточуюче середовище привертають величезну увагу науковців більшості країн світу. Для підприємств, що забезпечують питне водопостачання головною проблемою є очищення річкової води з високим вмістом фосфатів, що вимагає більшої кількості реагентів та витрат електроенергії. При очищенні стічних вод постає проблема загибель бактерій активного мулу внаслідок погіршення якості очистки стоків.

Сполуки фосфору відіграють головну роль у процесах фотосинтезу і життєдіяльності живих організмів, проте їх надлишок у водному середовищі призводить до евтрофікації. В результаті відбувається бурхливий розвиток окремих видів мікроводоростей, що призводить до порушення балансу водних екосистем. Тому актуальним завданням є створення ефективних маловідходних технологій очищення води від фосфатів.

На сьогоднішній день питання щодо видалення сполук фосфору із стічних вод не має оптимального вирішення оскільки існуючі методи не завжди дозволяють досягти необхідного ступеню очищення.

Зазвичай вилучення фосфатів зі стічних вод на очисних спорудах міських водоканалів включає в себе видалення фосфатів, що переважно знаходяться у вигляді нерозчинних сполук за допомогою механічного очищення (для цього використовують первинні відстійники та флотатори). Після чого воду направляють на споруди біологічного очищення для видалення фосфатів, що знаходяться у розчинному вигляді.

Найвні методи очищення води від фосфатів – реагентні [207], адсорбційні [208], іонообмінні [209], біологічні [210], електрохімічні [211], вилучення у магнітному полі [212, 213] та мембранні [214] з їхніми перевагами та недоліками представлені на рис. 1.7. У технологіях очищення води від біогенних елементів найчастіше використовують фізичні, біологічні, хіміко-реагентні, мембранні та іонообмінні методи [215–217].

Реалізація фізико-хімічних методів потребує високих затрат. У випадку використання сорбційних матеріалів виникає потреба попередньої підготовки стічних вод, так як наявність в них завислих та інших забруднюючих речовин призводить до зменшення сорбційної ємності матеріалів, внаслідок чого, ускладнюється процес очищення води від фосфатів. Частіше всього такі методи очищення стічних вод від фосфатів застосовують на стадії доочищення стічних вод.

Ефективним та екологічно вигідним методом є біологічна очистка стічних вод від фосфору, яка заснована на таких процесах: амоніфікації, нітри-денітрифікації (деамоніфікації) і дефосфотації.

На сьогоднішній день більш привабливим є хімічні методи видалення фосфору зі стічних вод, або ж методи фосфатного осадження. Для цього використовують реагенти, що здатні осаджувати сполуки фосфору в результаті чого утворюється дрібнодисперсний колоїдний фосфатний осад. Проте і в цьому випадку є ряд недоліків. Використання реагентних методів для додаткового очищення води від фосфатів дозволяє видаляти фосфати у вигляді важкорозчинних сполук алюмінію, заліза й інших солей, тому це дозволяє уникнути утворення значних обсягів рідких відходів. Проте розвиток методів вилучення цих відкладень не тільки ускладнює технологію очищення води, а й збільшує її вартість [218, 219]. Відділення відкладень в процесі подальшого очищення передбачає додаткові витрати. По-перше, спеціальні реагенти, які будуть осаджувати фосфати. По-друге, технічна складова, як додаткова лінія в процесі очищення. Це означає додаткове технологічне обладнання. Таким чином, це свідчить про економічну недоцільність й високу енерговитратність при використанні реагентних методів [220].

Реагентні	<ul style="list-style-type: none"> • + Дозволяє стабільно досягати необхідної якості очищеної води; • + високоефективні - метод дозволяє видалити фосфати на 90 %. • – Висока вартість реагентів; • – необхідність влаштування реагентного господарства; • – вторинне забруднення води іонами заліза та алюмінію.
Адсорбційні	<ul style="list-style-type: none"> • + Дешевизна адсорбентів. • – При високих концентраціях не досягається ГДК за фосфатами на скид у водойми; • – при високих концентраціях фосфатів виникає необхідність значного збільшення об'єму адсорбенту, що призводить до надлишкового утворення –відходів; • – необхідність розробки методів утилізації сорбентів.
Іонообмінні	<ul style="list-style-type: none"> • + Простота та надійність методу, малоенергозатратий; • + не потребує високої якості попередньо очищеної води; • – Необхідність розробки методів переробки регенераційних розчинів, які є екологічно небезпечними.
Біологічні	<ul style="list-style-type: none"> • + Використання відносно дешевого активованого вугаллі з активним мулом; • + використання бактерій, очищення у 3 зонах (анаеробна, аеробна, безкиснева); • + простота методів-грунтових та біологічних ставків; • – Довготривалість, складність та багатостадійність процесу; • – висока чутливість до кисневого режиму, температури, рН середовища, нестабільності надходження стічних вод і інших факторів; • + висока вартість процесу. • – необхідність великих площ; неможливість отримання стабільних результатів; • – вторинне забруднення води внаслідок спухання активного мулу при перевищенні розрахованої концентрації.
Електро-хімічні	<ul style="list-style-type: none"> • + Глибоке концентрування розчинів, стабільність отриманих результатів; • + відсутність реагентного та складського господарства; • + простота обслуговування, компактність, високий ступінь автоматизації установок. • – Високі витрати електроенергії та металу; • – невисока продуктивність установок; • – утворення оксидної плівки на поверхні металів призводить до поляризації електродів і зменшення швидкості розчинення металів; • – нагріванням води при використанні електродіалізу; • – можливість утворення токсичних або небезпечних для живих організмів речовин при дії постійного електричного струму.
Вилучення у магнітному полі	<ul style="list-style-type: none"> • + Дозволяє стабільно досягати необхідної якості очищеної води. • – Необхідність розробки способу переробки утвореного фосфатвмісного осаду.
Мембранні	<ul style="list-style-type: none"> • + Висока ефективність та надійність процесу. • – Необхідність попереднього очищення води та переробки утворених концентратів; • – значні експлуатаційні витрати.

Рисунок 1.7 – Переваги та недоліки методів очищення води від фосфатів

Технологія електрокоагуляції має деякі недоліки, які можуть обмежити її ефективність. Наприклад, електроди необхідно періодично замінювати, оскільки вони розчиняються в розчині внаслідок процесу окислення, необхідно підбирати конструкції реакторів і робочі параметри процесу [221].

Застосування біологічного методу є недоцільним через складність процесу, недостатню ефективність видалення фосфатів із води та тривалість часу отримання необхідної біомаси для розкладання сполук фосфору [222–227].

У разі погіршення біологічних показників внаслідок зміни умов експлуатації адсорбційний метод може бути використаний як доповнення до біологічного очищення води від фосфатів. Для зниження концентрації фосфатів у воді пропонується використовувати як сорбенти фосфогіпс на основі біовугілля [228], синтетичні цеоліти, отримані із золи-винесення та модифіковані лантаном [229].

Раціональним є використання адсорбентів на основі відходів сільського господарства. Вони є потенційними адсорбентами для видалення фосфатів зі стічних вод, але існує потреба у вдосконаленні практичного застосування цих адсорбентів у промислових масштабах та розробці ефективних та екологічно безпечних методів модифікації [230].

Фільтри зворотного осмосу використовуються в технологіях очищення води від біогенних елементів [231, 232]. Процес очищення води зворотним осмосом ефективний при початкових концентраціях фосфатів до 350 мг/дм^3 . Однак використання дорогих напівпроникних мембран не дозволяє широко впровадити цей процес. Щоб уникнути відкладень на мембранах, необхідно розробити методи ефективної попередньої обробки води, оскільки це призводить до зниження продуктивності та селективності мембран. Одним із суттєвих недоліків зворотного осмосу є утворення концентратів, оскільки їх досить важко утилізувати [233–235]. При видаленні фосфат-іонів у вигляді нерозчинного осаду з концентратів у розчині залишаються високі концентрації забруднюючих речовин (амонію, хлоридів та інших іонів), тому питання обробки цих розчинів перед скиданням у каналізацію залишається невирішеним [236, 237].

Іонообмінний метод є менш енерговитратним, не потребує якісної попередньої підготовки води, не призводить до утворення концентратів, які необхідно утилізувати, що є перевагою перед методами зворотного осмосу. Крім того, іонообмінні установки значно дешевші порівняно зі зворотньоосмотичними. При використанні іонообмінного методу при очищенні води від фосфатів ці іони можуть бути видалені з розчину, і з регенераційних розчинів доцільно отримувати рідкі добрива або інші корисні продукти [238–241]. Повторне використання очищених елюатів дозволяє скоротити витрати на очищення води та перейти на маловідходні технології [242]. Отже, впровадження маловідходних технологій іонообмінного знесолення передбачає очищення води без утворення відходів, що складно утилізуються. Крім того, отримані регенераційні розчини дійсно можуть бути використані як досить недорогі фосфорні добрива, котрі можна з користю та економічністю використовувати у вітчизняному сільському господарстві [243, 244].

Глобальна продовольча безпека є пріоритетом майбутнього порядку денного розвитку ООН. Вкрай важливо, щоб будь-яка політика на міжнародному, національному та місцевому рівнях, спрямована на досягнення продовольчої безпеки та захист водних екосистем, включала заходи щодо вирішення ключових проблем сталого розвитку глобальних ресурсів фосфорних добрив [245].

У цій статті розглядається сучасний стан відновлення поживних речовин, зосереджуючись на передових технологічних досягненнях та перспективах економічних та екологічних інновацій [246].

Хоча повномасштабні методи відновлення P є технологічно можливими, економічна доцільність, законодавство та національна політика є основними причинами, чому ці методи ще не використовуються у всьому світі [247].

Зростання вартості фосфорних добрив, дефіцит високоякісних фосфоритних порід, зростання забруднення поверхневих вод зумовлюють необхідність прискорення відновлення та повторного використання фосфору з різних секторів відходів [248–250]. Кристалізація струвіту є потенційним методом відновлення фосфору шляхом виробництва добрив із повільним вивільненням, оскільки

доступність ресурсів фосфору на даний момент обмежена і, за прогнозами, незабаром фосфор буде вичерпаний [251, 252].

В цілому на сьогоднішній день привабливими для застосування в очищенні стічних вод від сполук фосфору є реагентні, сорбційні та біологічні методи. Проте при використанні даних методів необхідно додатково розробити технології, що забезпечать переробку реагентів та матеріалів, які утворюються у вигляді побічних продуктів у ході очищення води, в цінні компоненти, що можуть в подальшому використовуватися повторно.

1.3 Перспективні методи кондиціонування води

1.3.1 Стабілізаційна обробка води

Проблеми безпеки питної та якісної технічної води є актуальними для України вже багато років. Останніми роками їх гострота не тільки не зменшується, але навіть зростає, особливо в промислових регіонах [253–255]. Нині одними з найбільших споживачів води в галузі є системи оборотного охолоджувального водопостачання [256, 257]. При експлуатації теплових мереж необхідно забезпечити їх функціонування без пошкоджень і зниження ефективності внаслідок біообростання, корозії мережевого обладнання, а також утворення відкладень і шламу в обладнанні і трубопроводах теплових мереж [258–260]. Повторне використання різних категорій очищених промислових стічних вод може зменшити споживання природної води для живлення циркуляційних систем. Однак, щоб уникнути таких негативних процесів, як утворення накипу (CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 тощо), продуктів корозії (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO тощо) та біологічних утворень, необхідно провести детальну оцінку, прогнозувати режими роботи систем оборотного водопостачання на підприємствах і застосовувати відповідну водопідготовку [261–263]. В іншому випадку може статися зношення не тільки систем оборотного водопостачання, а й всього виробничого циклу, наприклад, тривалі простої на очищення, частіше заміна обладнання, погіршення параметрів теплообміну між холодоагентом і продуктом, і так далі [264].

На даний час більшість промислових підприємств України через неефективну якість водопідготовки скидають великі обсяги стічних вод у водойми при продувці

систем для підтримки сольового складу оборотної води на належному рівні. Це призводить до деградації навколишнього середовища та завдає додаткових збитків бізнесу. Отже, вирішення проблеми стабілізаційної водопідготовки дозволить перейти до закритих систем охолодження, що в свою чергу дозволяє забезпечити раціональне використання води та захист природних водойм від надмірного антропогенного навантаження [265, 266].

Для запобігання утворенню накипу на поверхнях нагріву теплообмінного обладнання застосовують хімічний, мембранний та іонообмінний методи водопідготовки. Хімічний метод очищення води можна застосовувати лише для приготування технічної води на великих станціях (у воді переважає висока залишкова жорсткість, обладнання має низьку продуктивність) [267]. Недоліком використання мембранного методу попереднього очищення води є попереднє очищення води, створення надлишкового тиску та неможливість регенерації мембрани [268, 269]. Іонообмінний метод вимагає розробки методів переробки концентратів [270].

Впровадження стабілізаційної водопідготовки підвищить ефективність використання води. Для ефективної стабілізаційної обробки води в циркуляційних системах використовують інгібіторний захист теплообмінного обладнання, зокрема інгібітори корозії та накипу [271, 272]. Потребують удосконалення методи стабілізаційної водопідготовки, що підвищують надійність циркуляційних систем охолодження.

Якість водних ресурсів залежить від багатьох факторів, одним із яких є моніторинг корозії магістральних труб і систем водопостачання [273]. Для підвищення хімічної стійкості металів використовуються різні методи, зокрема інгібітори корозії, які в свою чергу можуть впливати на якість води в цілому [274].

Використання антискалантів для запобігання утворенню накипу є найбільш рекомендованим підходом через його переваги – екологічність і безпеку порівняно з іншими альтернативними технологіями, зниження експлуатаційних і капітальних витрат, а також виключає використання дорогих і громіздких систем пом'якшення та деаерації води [275, 276].

Використання ультразвукової технології для боротьби з накипом широко відомо як у публікаціях, так і в промисловій практиці. Визначено, що комплексна дія ультразвуку та антискалантів дозволяє оптимізувати утворення та збереження фазового мікрошару накипу з антикорозійними властивостями, що не погіршує умови теплообміну в теплообмінному обладнанні [277–279].

Проблеми забруднення водних об'єктів і різке підвищення мінералізації води в поверхневих водоймах останнім часом стають все гостріше, особливо в промислових густозаселених регіонах [280]. Це зумовлено скидом шахтних, промислових стічних вод та стоків теплоенергетичних підприємств [281, 282]. Одними з найбільш високоефективних методів опріснення води є використання баромембранних процесів [283, 284]. Протягом всього часу експлуатації установки зворотнього осмосу забезпечують високу й гарантовано стабільну якість очищення [285]. Тому головною задачею є досягнення максимального терміну служби мембранних систем. Час експлуатації мембран визначається в основному падінням їх продуктивності, при цьому експлуатаційна ефективність мембранних елементів водопідготовки лімітується головним чином, їх забрудненням [286–288].

На сьогоднішній день в вододефіцитних промислових регіонах високомінералізовані води з високою жорсткістю використовують в системах охолодження [289–291]. Ці води не придатні для застосування в системах охолодження без спеціальної обробки. Використання ефективних стабілізаторів накипоутворення дає можливість не лише забезпечити тривалу роботу теплообмінного обладнання, але і відмовитись від дорогих систем пом'якшення і деаерації води. Стабілізація мінералізованих вод щодо осадковідкладень є не достатньо вивченою та складною проблемою, незважаючи на велику кількість досліджень [292, 293].

Головним фактором, який обмежує широке застосування мембранних установок зворотного осмосу (ЗО) при виробництві питної води та промисловій підготовці води є утворення накипу важкорозчинних солей [294, 295].

Існує ряд домішок, які значно скорочують термін експлуатації мембран [296]. До першої групи відносяться тверді нерозчинні речовини, зважені і колоїдні

частинки. До другої групи входять сполуки, наявність у воді яких призводить до утворення твердих включень [297, 298]. Видалити речовини, що відносяться до першої групи можна за рахунок механічних методів, крім того попереднє освітлення води на фільтрі призводить до підвищення продуктивності мембрани [299].

Принципово небезпечні сполуки, які сприяють седиментації на мембранах, включають солі жорсткості – сполуки кальцію та магнію у формі карбонатів, бікарбонатів та сульфатів [300]. Утворення накипу особливо мінералів CaCO_3 (кальциту, арагоніту або ватериту) є серйозною та складною проблемою, наприклад, впливаючи на водопостачання або дренаж через зменшення внутрішнього діаметра водопровідних труб [301–303].

Існують різноманітні методи захисту від накипоутворення і корозії, включаючи безреагентні (магнітні (електромагнітні), ультразвукові, електророзрядні, електрополяризаційні та ін.) та реагентні (кислотні, інгібіторні, комплексонні й ін.). Наведені методи оброблення води мають свої переваги і недоліки, тому обираються залежно від складу води та вимог до неї в системі (рис.1.8).

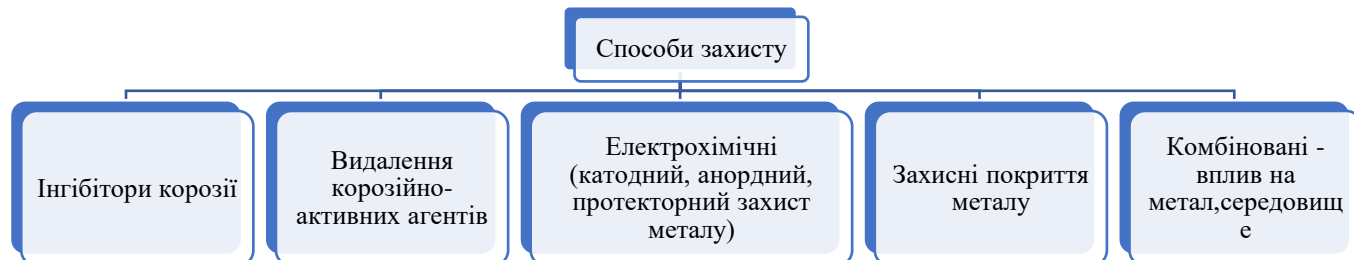


Рисунок 1.8 – Протикорозійні і протинакипні методи захисту систем оборотного водопостачання

Для зменшення накипу гіпсу та діоксиду кремнію необхідне використання антискалантів з різними функціональними можливостями, тому при очищенні стічних вод, що містять різні типи накипу, важливим є підбір реагенту, що забезпечує максимальний ефект [304–307].

Фосфонатні антискаланти широко використовуються в процесах зворотньоосмотичного знесолення води для запобігання накипоутворенню та покращення якості очищеної води. При зворотньоосмотичному знесоленні підземних

вод при ступені відбору 85 % ($\text{Ca}^{2+} = 765 \text{ мг/дм}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 13\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$ and $\text{pH} = 7.6$) були використані різноманітні антискаланти для інгібування утворення фосфату кальцію [308]. Однак бажано видалити їх перед утилізацією концентрату RO, оскільки наявність фосфонатних антискалантів може перешкоджати видаленню твердості з концентратів і впливати на екосистему. Для видалення фосфонатного антискаланту можна використовувати високоефективний магнітний адсорбент (magnetic $\text{La/Zn/Fe}_3\text{O}_4\text{@PAC}$ composite) [309].

В роботі [310] показано, що антискаланти K752 може суттєво продовжити період індукції для зародження гіпсу, а антискаланти GHR – кальциту; навіть при дозуванні лише $0,6 \text{ mg/L}$ вони уповільнюють швидкість осадження кристалів.

У роботі [311] було показано, що інгібітор накипу був отриманий шляхом гідролізу колагену модифікованою хромовою стружкою, і інгібітор накипу мав хорошу здатність інгібувати накип карбонатом кальцію.

Розроблено та оцінено ефективність інгібіторів накипу для установки для опріснення солонуватої води зворотним осмосом [312]. Дозування антискалантів в розчин уповільнює накип на мембрані, про що свідчить мембранний потік, морфологія та товщина шару [313].

Контроль утворенням накипу може бути досягнутий на етапі проектування шляхом включення певних процесів до компонентів, що утворюють накип, або шляхом застосування антискалантів, які затримують початок утворення кристалів [314].

Розроблені методи пом'якшення накипу переважно не залежать від мембранних матеріалів, тоді як доцільність створення мембран, стійких до накипу, вказана, але в літературі не досягнута в повному обсязі. Відповідно обговорюються потенційні стратегії проектування та проблеми, пов'язані з розробкою нових мембранних матеріалів з поліпшеною стійкістю до накипу, та пропонуються майбутні потреби у дослідженнях [315].

Модифікація поверхні мембрани та розробка нового матеріалу можуть бути ефективною стратегією зменшення масштабування мембрани [316–318]. Методологія прогнозування масштабування при мембранній дистиляції (МД), що враховує

термодинаміку, кінетику та механіку рідини, розроблена та експериментально підтверджена сульфатом кальцію [319–321].

Детальний опис різних забруднень та механізмів забруднення в процесі мембранної дистиляції, їх можливі методи пом'якшення та контролю, а також стратегії характеристик, які можуть допомогти у розумінні та мінімізації проблеми забруднення розглянуті в роботах [322, 323].

Незважаючи на значну кількість досліджень та публікацій, розробка ефективних стабілізаторів накипоутворення є дуже важливою і актуальною. Розробка способів ефективної стабілізаційної обробки води дозволить зменшити корозію та накипоутворення в теплообмінному обладнанні, перейти до замкнених систем водоспоживання та раціонального використання води. Розробка наукових засад ресурсозберігаючих технологій дозволяє підвищити рівень екологічної безпеки об'єктів, регіону та країни. При підвищенні якості води, що використовується, зменшується її скид на пропуску систем, що дозволяє зменшити водозабір з природних джерел та скид мінералізованих вод у водойми, що призводить до їх забруднення. Розробка ефективних стабілізаторів накипоутворення дозволяє розробити ресурсозберігаючі технології використання води.

У реальній практиці широко застосовують гексаметафосфат натрію, триполіфосфат натрію, органічні фосфонати, амофос, солі сульфокислот, полікомплексони й ін. (рис.1.9).

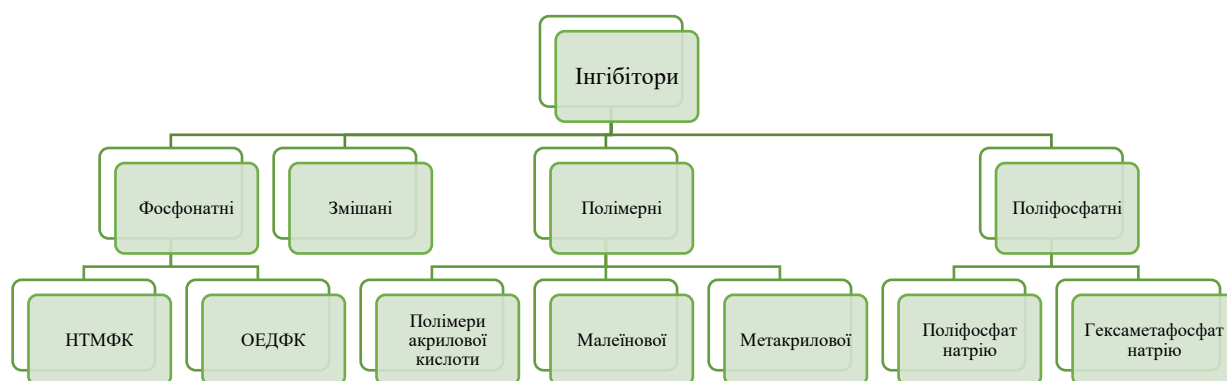


Рисунок 1.9 – Класифікація антискалантів

Методи боротьби із солевідкладеннями спрямовані на попередження випадання солей або на видалення утворених відкладів солей [324, 325]. Класифікація даних методів представлена на рисунку 1.10.



Рисунок 1.10 – Класифікація способів боротьби з солевідкладеннями

Вибір інгібітору зазвичай залежить від ряду факторів: параметри теплообмінної системи, якість та кількість використовуваної для охолодження води, доступність інгібітору і його вартість, спосіб приготування та поставки, а також технологічні властивості, економічна ефективність.

1.3.2 Знекиснення води

Необхідність видалення кисню пояснюється корозією обладнання. При цьому методі [326] вода, яка піддається дезоксигенації, змішується з газом, який не містить кисню. Через дифузію в газ кисню, розчиненого у воді, дезоксигенація води

відбувається до необхідного ступеня. Після завершення процесу дифузії газ і кисень автоматично видаляються з води, регенеруються і знову повертаються в систему.

Найбільш ефективним способом вважається зменшення концентрацій кисню у воді чи його повне видалення з системи. З цією метою можна використовувати досить широкий спектр методів – фізичні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні (рис. 1.11).

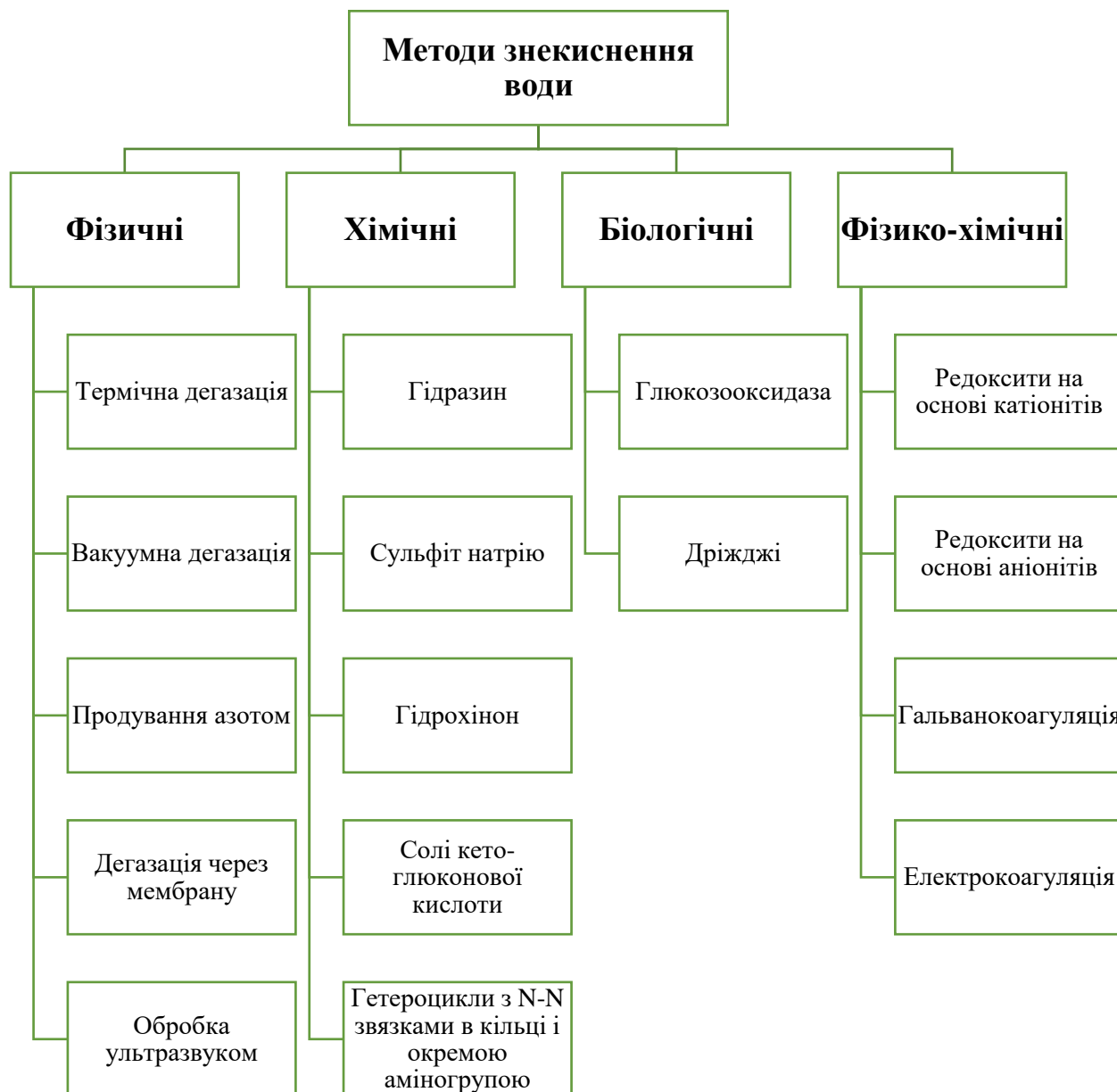


Рисунок 1.11 – Класифікація методів знекиснення

Фізичні методи включають термічну дегазацію, вакуумну дегазацію, продування азотом, десорбцію та дегазацію через мембрану. Хімічні методи ґрунтуються на реакціях, під час яких відбувається хімічне зв'язування розчиненого

кисню й інших газів з води. До них відносяться гідразин, сульфід натрію, гідрохінон, солі кето-глюконової кислоти та гетероцикли з N-N зв'язками у кільці й окремою аміногрупою. Біологічні методи включають використання глюкозооксидази і дріжджів. Фізико-хімічні включають використання редокситів на основі катіонітів, редокситів на основі аніонітів, гальванокоагуляцію та електрокоагуляцію.

Кисень відіграє ключову роль в очищенні стічних вод [327]. Тим не менш, кисень є шкідливою речовиною, і видалення розчиненого кисню (PO) з води є важливим етапом, який виконується на електростанціях, щоб запобігти корозії в котлах і трубах, покращити теплопередачу та підвищити ефективність установки [328]. Ця операція не тільки прийнята в енергетичній промисловості, але також необхідна в напівпровідниковій, фармацевтичній, біотехнологічній та харчовій промисловості, які також мають суворі вимоги до рівнів PO у воді. Таким чином, необхідно видалити розчинений кисень з води перед її використанням у багатьох галузях промисловості.

Фізичні методи знекиснення води

Вибір методу знекиснення води викликає певні труднощі через широкий спектр варіантів, включаючи фізичні, хімічні, електрохімічні та біологічні методи. У цьому повідомленні представлено дизайн апарату, розробленого для ефективної та простої дезоксигенації води з метою електрохімічної корозії. Однак, як і будь-який інший розглянутий процес дезоксигенації, цей апарат має два незначних обмеження – виробництво знекисненої води є безперервним, і видобута вода насичена розчиненим азотом [329].

Фізичні методи знекиснення включають термічну дегазацію, вакуумну дегазацію, продування азотом, десорбцію та дегазацію через мембрану.

Авторами роботи [330] було досліджено чотири загальні методи видалення розчиненого кисню з води: кип'ятіння при 1 атм, кип'ятіння при зниженому тиску, продування N₂ протягом 20–40 хв зі швидкістю потоку 25 мл/с і обробка ультразвуком при зниженому тиску. Після обробки залишковий кисень у розчині аналізували методом Вінклера. Продування азотом виявилось найефективнішим методом

видалення кисню (концентрація залишкового розчиненого кисню становила 0,2-0,4 ppm), кип'ятіння при 1 атм. – найменш ефективним.

В роботі досліджено вплив чистоти азоту на ефективність видалення розчиненого кисню [331] та наведено рівняння для концентрації кисню та ефективності через чистоту азоту.

Існує кілька альтернативних методів дезоксигенації, які дають порівняльні результати, як, наприклад, використання продування азотом, при цьому досягається зниження розчиненого кисню 8,37 до 0,7 ppm за один етап продування і до 0,12 ppm за додатковий етап [332].

Метою дослідження [333] було досягнення максимального відсотка знекиснення промислової води за допомогою мікроканалів безперервної та періодичної дії.

Розчинений кисень у воді було ефективно зменшено за допомогою процесу вакуумної дегазації або первапорації через непористу мембрану [334].

Дослідження [335] описує можливості процесу деоксигенації на основі порожнистих волоконних мембран як ефективного інструменту для запобігання корозії сталевих труб.

Перевагами фізичного методу знекиснення є значна економія хімічних реагентів, продуктивність, швидке знекиснення, популярність і поширеність методу.

Однак ці технології мають обмеження, пов'язані з низькою ефективністю, громіздкістю, високими температурами нагрівання, високою вартістю та негнучкістю в роботі [336]. Тому необхідно розробити просту та ефективну техніку для видалення розчиненого кисню з води.

Хімічні методи знекиснення води

Хімічні методи, що засновані на реакціях хімічного зв'язування розчиненого кисню та інших газів з води, включають використання таких реагентів, як сульфід натрію [337], металевий сплав Wood's [338] або гідразин [339].

Переваги хімічних методів: швидкість реакцій, економія електроенергії за рахунок відсутності потреби у нагріванні, можливість практично повного вилучення кисню, на відміну від фізичних. Недоліки методу: дорогі реактиви, довготривалість

процесу для повного знекиснення, забруднення води доданими реагентами і потреба в доочистці.

Біологічні методи знекиснення води

Біологічні методи включають використання глюкозооксидази [340] і дріжджів [341]. Біологічні матеріали, такі як глюкоза, мають здатність хімічно окислювати розчинений кисень, але в цьому випадку швидкість реакції стає дуже низькою. Оксидази є ферментами, які каталізують окислювально-відновні реакції, маючи на увазі, що вони можуть легко каталізувати відновлення кисню до H_2O_2 або H_2O в присутності відповідних субстратів. Наприклад, глюкоза реагує з O_2 з утворенням глюконової кислоти та H_2O_2 .

Успішно синтезовано ферментативний гранульований біокаталізатор на основі глюкозооксидази/альгінату кальцію, який використовувався для видалення розчиненого кисню з води [342].

У роботі [343] було досліджено видалення розчиненого кисню з води за допомогою гранульованого біокаталізатора, який був отриманий шляхом гранулювання глюкозооксидази, адсорбованої на мікрочастинках MnO_2 альгінатом кальцію.

Переваги методу: швидкість реакції при невисоких температурах, перспективність методу, потенційно токсичний. Недоліки методу: новий малодосліджений метод, великий діапазон температур.

Фізико-хімічні методи знекиснення води

Авторами роботи [344] розроблені методи знекиснення води для водогрійних котлів та теплових мереж. Оскільки при хімічній деаерації води, коли використовують сульфід натрію, він дозується у воду та вступає в хімічну реакцію з киснем води, проте внаслідок низької швидкості та недостатньої повноти реакції Na_2S з киснем, запропоновано використовувати модифіковані розчини сульфїту натрію, які каталізують солями кобальту і міді для уникнення цих недоліків.

Для знекиснення та знезалізнення водопровідної і натрій-катионованої води використовували редокс-фільтр [345].

В роботі [346] визначено ефективність знекиснення води на залізовмістних редокситах та визначено вплив швидкості фільтрування на ефективність процесу. Схема знекиснення передбачає використання на першій стадії колонки із залізовмістним редокситом та на другій – колонки із катіонітом КУ-2-8 у Na^+ формі, що дозволяє ефективно пом'якшити водопровідну воду та практично повністю вилучити іони заліза при одночасному знекисненні води. Повного вилучення кисню з води вдалось досягнути при двостадійному фільтруванні – через колонку із залізовмістним редокситом та колонку з аніонітом АВ-17-8 у сульфатній формі.

Усі вищезазначені методи мають такі недоліки, як низька ефективність, забруднення води, великі капітальні та експлуатаційні витрати, низька швидкість виробництва, обмеження обсягів виробництва та складні протоколи. Досить часто вибирається комбінація методів, щоб обійти недоліки окремих методів. Вибір відповідного методу або комбінації методів, які відповідають передбачуваній меті, є важливим для досягнення економічного, швидкого та простого знекиснення води.

Висновки до Розділу 1

В розділі проведено аналіз водозабезпечення підприємств та населення різних регіонів України. Аналіз науково-технічної літератури показує, що важливим є забезпечення підприємств якісною водою, що потребує розробки технологій водоочищення, що придатні до використання в усіх регіонах України для різних джерел водопостачання.

Головні проблеми у промисловому водопостачанні пов'язані із низькою якістю води у водоциркуляційних системах охолодження та теплопостачання, недостатньою ефективністю існуючих технологій для очищення шахтних вод, придатних для використання у промисловості та придатних для підготовки питної води. Не вирішено проблему очищення промислових стічних вод від іонів важких металів, сполук азоту і фосфору, переробки концентрованих сольових розчинів, великі об'єми яких зберігаються в шламосховищах.

Виходячи із згаданих проблем дисертаційна робота передбачає розробку програми досліджень, що включає:

1. Створення високоефективних реагентів для стабілізації води у водоциркуляційних системах охолодження та водопостачання, маловодних технологій пом'якшення води для підживлення даних систем.

2. Вирішення проблеми глибокого знекиснення води для водоциркуляційних систем тепlopостачання, процесів нагрівання води та виробництва пари.

3. Для запобігання біообростання у промислових системах водоспоживання, запобігання евтрофікації водойм за рахунок скидів промислових стоків заплановано розробку ефективних процесів вилучення із води біогенних елементів.

4. Для захисту водойм від забруднення високотоксичними поллютантами передбачено створення технології глибокого очищення стічних та оборотних вод від іонів важких металів.

5. Для запобігання накопичення концентрованих розчинів в шламосховищах на промислових підприємствах, включаючи і відходи водоочищення, поставлено задачу створення процесів переробки деяких відходів з отриманням реагентів (лугу, кислот, розчинів високоокислених сполук хлору) та будівельних матеріалів.

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

2.1.1 Водні середовища

Для вивчення процесів реагентних, іонообмінних, баромембранних та електрохімічних методів очищення води в роботі використовувалась київська водопровідна вода та вода з артезіанської свердловини (табл. 2.1.). Крім природних водних середовищ в роботі використовувались модельні розчини.

Таблиця 2.1 – Характеристики водопровідної та артезіанської води

Показники \ Джерело	Водопровідна вода, м. Київ	Артезіанська вода, м. Київ, Київська обл.
Концентрація завислих речовин, мг/дм ³	0,5 – 1,5	0,1 – 0,5
Кольоровість, град.	< 20	0,0 – 1,0
Жорсткість, мг-екв/дм ³	2,9 – 5,3	4,1–6,9
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм ³	2,2 – 4,3	2,2–3,8
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм ³	0,7 – 1,0	1,9–3,1
Лужність, мг-екв/дм ³	2,7 – 4,1	3,9 – 6,5
Сульфати, мг/дм ³	17 – 39	14 – 69
Нітрати, мг/дм ³	27,0 – 41,5	52,0–243,0
Хлориди, мг/дм ³	9,9 – 27,9	35,0–119,3
Залізо, мг/дм ³	0,2 – 0,5	0,3 – 0,7
рН, од.	6,2 – 7,7	7,7 – 8,3
Мінералізація, мг/дм ³	245,0 – 315,0	315,0 – 770,0
Концентрація іонів міді, мкг/дм ³	5,995 – 6,110	–
Концентрація іонів нікелю, мкг/дм ³	17,851 – 18,398	–
Концентрація іонів свинцю, мкг/дм ³	0,597 – 0,603	–
Концентрація іонів кадмію, мкг/дм ³	12,871 – 13,286	–
Концентрація іонів цинку, мкг/дм ³	63,973 – 65,973	–

Також в роботі використовувались різні шахтні води, склад яких наведено в таблиці 2.2, характеристики інших приведені нижче в описі досліджень.

При проведенні досліджень в роботі використовувались модельні розчини, склад їх наведено в описі досліджень.

Таблиця 2.2 – Характеристики шахтних вод

Фізико-хімічні показники	Одиниці вимірювання	Шахта Тарновська	Шахта Західно-Донбаська
Загальна жорсткість	мг-екв/дм ³	17.0	31.0
Кальцій	мг/дм ³	200.4	1835.7
Магній	мг/дм ³	85.1	454.8
Сульфати	мг/дм ³	290.0	1210.0
Забарвленість	градуси	31.4	
Каламутність	НОК	92.6	
Водневий показник, рН	одиниця рН	7.89	7.27
Загальна лужність	мг-екв/дм ³	5.0	16.0
Хлориди	мг/дм ³	992.7	105.0
Перманганатна окиснюваність	мг/дм ³	11.6	32.3
Нітрати (за NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	2.2	10.6
Нітрити (за NO ₂ ⁻)	мг/дм ³	3.39	6.42
Загальна мінералізація (TDS)	мг/дм ³	2042.0	30294
Гідрокарбонати	мг/дм ³	305.0	213.5
Сухий залишок (мінералізація)	мг/дм ³	2210.0	32900.0
Завислі речовини	мг/дм ³	124.0	

2.1.2 Реагенти та матеріали

Для вивчення процесів іонообмінної очистки води застосовувались різні іоніти, зокрема, високоосновний аніоніт (АВ-17-8), низькоосновний аніоніт (DOWEX MARATHON WBA), слабокислотний катіоніт (DOWEX MAC-3) й сильнокислотний катіоніт (КУ-2-8), характеристики яких наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні властивості іонітів

Характеристика	КУ-2-8	DOWEX MAC-3	АВ-17-8	DOWEX MARATHON WBA
Іонна форма	Na ⁺	H ⁺	Cl ⁻	OH ⁻
Активна група	Сильнокислотний, гелевий, полістирольний	Слабокислотний, макропористий, поліакрилатний	Високоосновний, гелевий, стирольний з 8 % дивінілбензолу	Низькоосновний, гелевий, макропористий, стирол-дивінілбензолний
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,6	3,3	0,7	1,0
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,8 – 2,0	3,8 – 4,5	1,15	1,3
Масова доля вологи, %	43 – 48	45 – 50	35 – 50	50 – 60
Розмір зерен, мм	0,4 – 1,25	0,4 – 1,25	0,315 – 1,25	0,4 – 1,15
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 – 0,55	0,41 – 0,54	0,4 – 0,6	0,48 – 0,58

Продовження таблиці				
Вміст робочої фракції, %	96	97	95	95
Коефіцієнт однорідності	1,4 – 1,7	1,4 – 1,8	1,8	1,1
Насипна маса, г/дм ³	780 – 880	740 – 800	670 – 730	620 – 650
Осмотична стабільність, %	95	99	92,5	96

Електроліз проводили в одно-, дво- і трикамерних електролізерах (рис. 2.1, 2.2, 2.3).

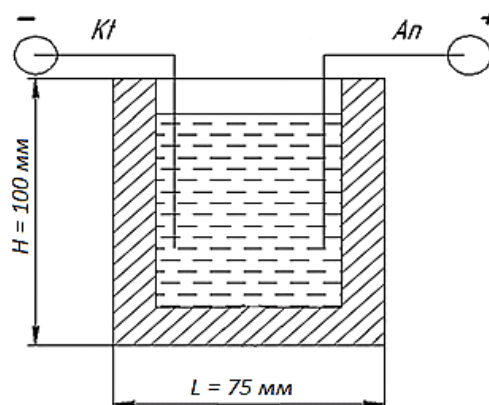
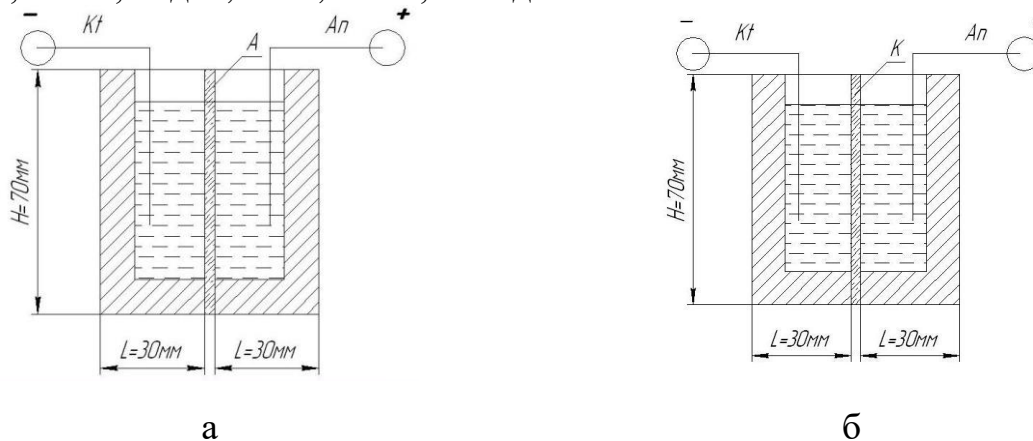


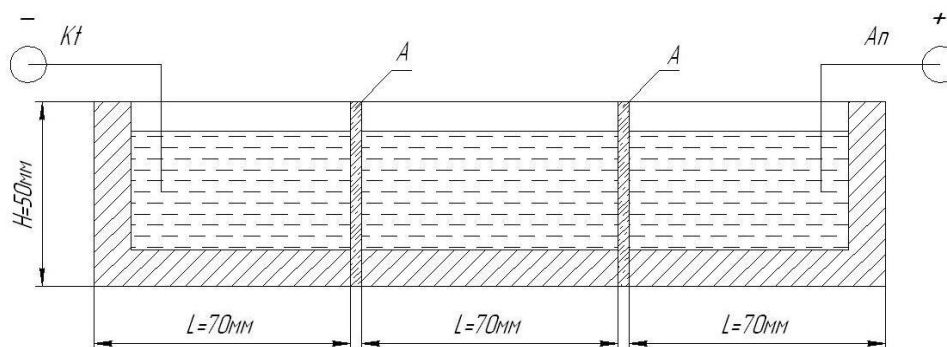
Рисунок 2.1 – Однокамерний електролізер: A_n – анод (Ті з покриттям оксидом рутенію; сталь 20; АД-0); K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; $S_a = S_k = 0,14 - 0,27$ дм², $J = 0,43 - 1,69$ А/дм²



A_n – свинцевий анод; K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; А – аніонообмінна мембрана МА-41, $S_K = S_A = 12-16$ дм² (а)

A_n – титановий анод, вкритий оксидом рутенію; K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; К – катіонообмінна мембрана МК-40 (б)

Рисунок 2.2 – Двокамерний електролізер



K_t – катод із легованої сталі 12X18H10T; A_n – свинцевий анод, А – аніонообмінна мембрана МА-40 або МА-41

Рисунок 2.3 – Трикамерний електролізер

В двокамерному електролізері при проведенні електрохімічної переробки розчинів, які містять сполуки амонію, застосовували аніонообмінну мембрану МА-41, при електрохімічному концентруванні розчинів використовували аніонообмінні мембрани МА-40 та МА-41 та катіонообмінну мембрану МК-40 (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Властивості гетерогенних іонообмінних мембран

Показник	МА-41	МА-40	МК-40
Функціональна група	$-N^+(CH_3)_3$	$-NR_3^+, =NH, =N$	$-SO_3H$
Вміст іоніту, %	65	55	65
Міцність при розриві в набряклому стані, Па, не менше	1300	1300	1300
Відносне видовження при розриві, %, не менше	20	20	20
Зміна розмірів при набряканні, %:			
По довжині	8+2	8+2	8+2
По товщині	30±5	30±5	30±5
Вміст вологи, %, не більше	40+5	40+5	40+5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г по 0,1Н НСl (чи NaOH)	2,0±0,3	3,8±0,4	2,6±0,3
Електричний опір в 0,6Н NaCl, не більше:			
Поверхневий, Ом	20	12	12
Питомий, Ом×см	350	240	220
Число переносу в 0,01-0,2Н NaCl, частки, не менше	0,96	0,94	0,98
Іонна форма	Cl^-	Cl^-	Na^+
Електропровідність в 0,1Н розчині NaCl (10^5 См/м)	2,3	5,8	3,9
Армована тканина	Капрон	Капрон	Капрон

При вивченні баромембранних методів для опріснення води застосовували нанофільтраційну мембрану ОПМН-П та зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW30-1812-50. Властивості даних мембран наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Властивості мембран

Показник	Значення
Наночіфльтраційна мембрана ОПМН-П	
Температура (максимальна), °С	45
Робочий діапазон рН	2÷12
Продуктивність по фільтрату при температурі 25 °С (мінімальна), дм ³ /м ² ·год	100
Робочий тиск, мПа	1,6
Селективність, %:	
По 0,15% NaCl, не нижче	55,0
По 0,2% MgSO ₄ , не нижче	98,5
Стійкість з Cl ⁻ , млн ⁻¹ , не нижче	1
Зворотньоосмотична мембрана Filmtec TW30-1812-50	
Продуктивність (при тиску 4-7 бар і температурі 25 °С), дм ³ /день	225-395
Солевидалення (стійке), %	98
Солевидалення (мінімальне), %	96
Подача води (максимальна), дм ³ /хв.	7,6
Робочий тиск (максимальний), бар	21
Робоча температура (максимальна), °С	45
Колоїдний індекс (максимальний)	5
Діапазон рН (при довготривалій роботі)	2–11
Діапазон рН (при промивці до 30 хв)	1–13
Концентрація вільного хлору (максимальна), мг/дм ³	< 0,1
Розмір, мм	295×55

2.2 Прилади та обладнання, використані в роботі

Застосовували обладнання для визначення наступних фізичних величин:

- універсальний іономір И-160МИ; лабораторний рН електрод ES-10601/4 – зміна рН середовища;
- фотоелектроколориметр КФК-2 – оптична густина розчинів;
- аналізатор М-ХА 1000-5 з твердотілим електродом, що покритий амальгамою ртуті– концентрації йонів кадмію, міді, нікелю, свинцю, цинку;
- іон-селективний електрод АС017А; нітрат-селективний електрод ELIS-121NO₃; HI 4113, Hanna Instruments SI – концентрація нітратів;
- хлорид-селективний електрод ELIS-131Cl – концентрація хлоридів;
- сульфат-селективний електрод ХС-SO₄-001 – концентрація сульфатів;
- амперметр М330 – сила струму;
- вольтметр М330 – зміна напруги;

- ваги аналітичні електронні DHAUS PA 214C, Radwag AS 110/C та ваги технічні Jadever ЖН-1000 – зважування речовини;
- магнітні мішалки Magnetic Stirrer Model 601 – перемішування водних розчинів;
- нагрівач типу Holmer – регулювання нагрівання води,
- насос-дозатор PDE HC151+PI-MA M70 100-240V PVDF-CE-VT – дозування реагентів в воду, що обробляється, перед подачею на фільтри використовували.
- генератор постійного струму Б5-21 – як джерело струму.

2.3 Методики експерименту

2.3.1 Демінералізація води реагентними методами

Синтез реагентів

Синтез гідроксоалюмінату натрію

В тригорлий реактор з мішалкою, холодильником добавляли 100 г 70 %-го розчину NaOH. Температуру розчину з допомогою масляної бані піднімали до 70–80 °С. При даній температурі при перемішуванні по частинах добавляли 122 г технічного аморфного Al(OH)₃ (ТУ 48–5–128–89), що містить 52,5–53,7 % Al₂O₃, 0,3 % (Na₂O+K₂O), 0,029 % Fe₂O₃, 0,017 % SiO₂ і 10,27 % води. Кожну наступну частину Al(OH)₃ добавляли після розчинення попередньої. Після розчинення всього Al(OH)₃ розчин охолоджували, добавляли 50 см³ води. Визначали об'єм розчину і виходячи з кількості Al(OH)₃ розраховували концентрацію NaAl(OH)₄ в г/дм³ та г-екв/дм³. В разі, коли вміст вільного лугу в коагулянті був 25 % для зниження вмісту вільного лугу в 20 см³ розчину добавляли 2 г Al. Розчин нагрівали до повного розчинення Al. Концентрацію розраховували виходячи з визначеної концентрації алюмінію по NaAl(OH)₄ в г/дм³ та г-екв/дм³.

Синтез 5/6 гідроксохлориду алюмінію з 2/3 гідроксохлориду алюмінію

До 0,05 дм³ розчину Al(OH)₂Cl з концентрацією 0,88 г-екв/дм³ добавляли 2,35 г алюмінієвої фольги. Суміш нагрівали при 60 °С протягом 12 годин до повного

розчинення алюмінію. Концентрацію 5/6 ГОХА розраховували теоретично по реакції, виходячи з кількості вихідних компонентів.

Синтез 5/6 гідроксохлориду алюмінію з металевого алюмінію та соляної кислоти

До 6,2 г алюмінію добавляли 0,03 дм³ води. Суміш нагріли до 60-70 °С і по частинах при перемішуванні добавляли 0,05 дм³ розчину НСІ з концентрацією 2,450 г-екв/дм³. суміш нагрівали до повного розчинення алюмінію. Концентрацію продукту розраховували виходячи з кількості розчиненого алюмінію, початкової концентрації НСІ і об'єму розчину. Крім того, визначили вміст хлоридів $C(Cl^-) = 58$ г/дм³.

Синтез гідроксоалюмінату кальцію

Для спрощення і здешевлення процесу очищення води в якості алюмініймісткого коагулянту використовували гідроксид алюмінію. Для отримання гідроксоалюмінату кальцію гідроксид алюмінію змішували з вапном або ж вапном та содою (10% від витрати вапна), дану суспензію нагрівали при 80-90 °С протягом 10 годин. Для спрощення технології та зменшення витрат на очищення води замість нейтралізації розчину вуглекислотою було використано магнезит.

Реагентне знесолення води

В процесах реагентного пом'якшення артезіанської води м. Києва (рН = 7,5, К = 2,7 мг/дм³, Ж=4,0 мг-екв/дм³) використовували луг в дозі 0,20 – 2,00 мг-екв/дм³, вапно в дозі 0,20 – 3,00 мг-екв/дм³, соду в дозі 0,20 – 2,00 мг-екв/дм³ і алюмінат натрію в дозі 0,20 – 4,00 мг-екв/дм³ та комбінації даних реагентів.

В процесах реагентного пом'якшення води із р. Сіверський Донець (м. Северодонецьк) з підвищеною жорсткістю та мінералізацією (Ж = 7,3 мг-екв/дм³; Л = 6,9 мг-екв/дм³; $[SO_4^{2-}] = 479$ мг/дм³; М= 1570 мг/дм³) використовували вапно та комбінацію вапна і соди.

Вилучення іонів жорсткості і сульфатів проводили при обробці розчину (Ж = 58,9 мг-екв/дм³, $SO_4^{2-} = 32,0$ мг-екв/дм³, $Cl^- = 3,0$ мг-екв/дм³, Л = 18,7 мг-екв/дм³, рН 6,5) вапном, гідроксоалюмінатом натрію та вапном, гідроксоалюмінатом натрію та вуглекислим газом.

В процесі досліджень використовували модельний розчин, близький за складом до реальних шахтних вод та концентратів нанофільтраційного знесолення, із вмістом сульфатів $32,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, хлоридів $3,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, жорсткістю $58,9 \text{ мг-екв/дм}^3$, лужністю $18,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, рН 6,5. При пом'якшенні води з високим рівнем жорсткості з одночасним вилученням сульфатів в якості реагентів використовували вапно, гідроксоалюмінат натрію синтезований в лабораторії. У воду додавали розраховані дози вапна та гідроксоалюмінату натрію при перемішуванні. Осад відділяли відстоюванням і фільтруванням. Пропускали вуглекислий газ через освітлену воду, до зміни рН від 12,0–12,5 до 7,0–7,5. Воду фільтрували та визначали залишкову жорсткість і лужність води, концентрацію сульфат аніонів.

Вапно, гідроксоалюмінат натрію та 5/6 гідроксохлориду алюмінію використовували для очищення концентрату баромембранного знесолення ($J = 58,9 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{SO}_4^{2-} = 30,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 18,65 \text{ мг-екв/дм}^3$, $M = 2175,0 \text{ мг/дм}^3$).

При знесоленні розчину ($J = 21,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}] = 19,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,8 \text{ мг-екв/дм}^3$; $L = 19,0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Cl}^-] = 2,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 29,0 \text{ мг-екв/дм}^3$) застосовували вапно і 2/3 гідроксохлорид алюмінію. При знесоленні розчину ($J = 17,0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 290,0 \text{ мг/дм}^3$; $[\text{Cl}^-] = 992,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $L = 5,0 \text{ мг-екв/дм}^3$) застосовували вапно і 5/6 гідроксохлорид алюмінію.

Видалення сульфат-іонів з Шахти Західно-Донбаської, розчину, який за своїм складом близький до концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні води з Ісакієвського водосховища м. Алчевськ ($[\text{SO}_4^{2-}] = 28,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $J = 21,3 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}] = 19,6 \text{ мг-екв/дм}^3$; лужність = $18,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) проводили при застосуванні таких реагентів – вапно і 5/6 гідроксохлорид алюмінію.

До води з шахти Тарновська чи Західно-Донбаська об'ємом 100 см^3 , додавали суспензію CaO та ретельно перемішували до розчинення CaO у воді. При інтенсивному перемішуванні додавали розрахований об'єм 5/6 гідроксохлориду алюмінію. Термостатували при температурі 40°C 2 години. Залишали при кімнатній температурі на 4 години для відстоювання, та відфільтровували пробу. З метою зниження жорсткості та лужності через розчин продували CO_2 , утворений осад

відфільтровували через фільтр. Визначали залишкову концентрацію сульфат- та хлорид-іонів, кінцеву жорсткість та лужність, мінералізацію розчину. Схема процесу показана на рис.2.4.

Ступінь очищення від сульфат-аніонів (A_1) та ступінь пом'якшення (A_2) визначали за формулами:

$$A_{1(2)} = \frac{C_{п(1,2)} - C_{к(1,2)}}{C_{п(1,2)}}, \quad (2.1)$$

де $C_{п}$ – початкова концентрація поллютантів в розчині, мг-екв/дм³; $C_{к}$ — кінцева концентрація поллютантів в розчині, мг-екв/дм³.

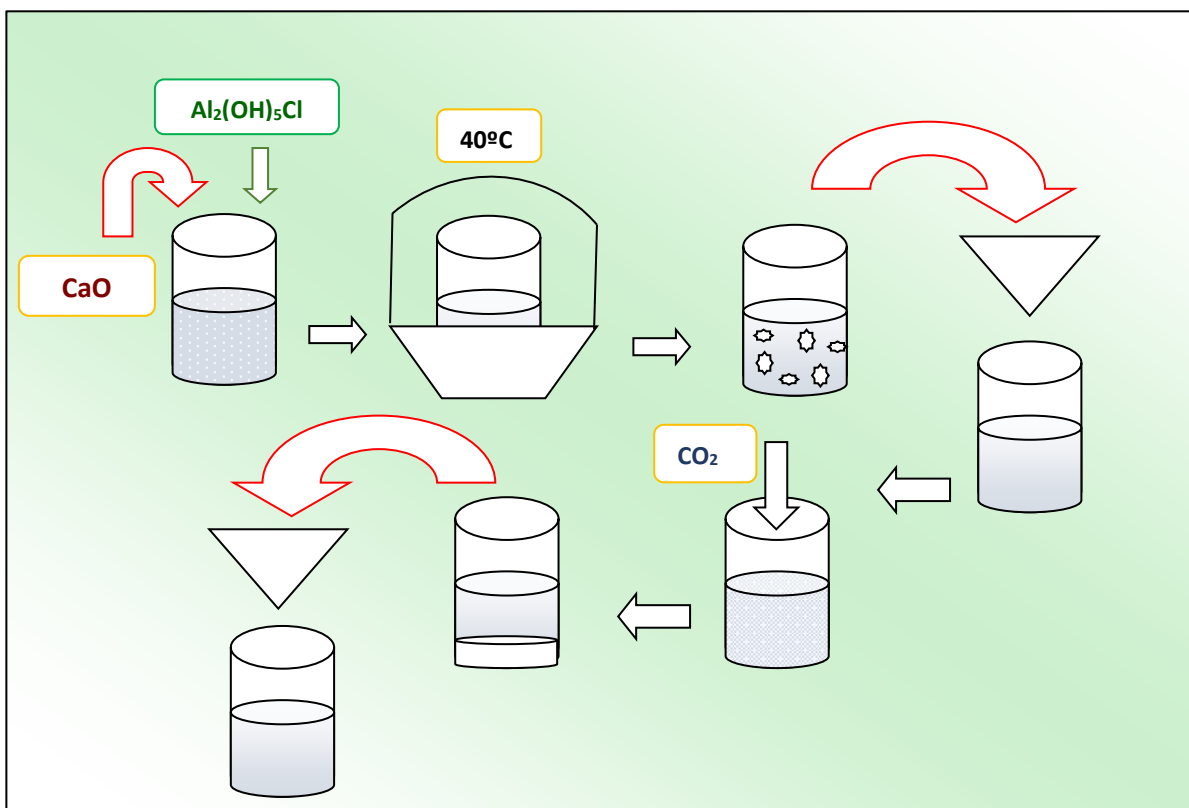


Рисунок 2.4 – Схема очищення води при застосуванні вапна та 5/6 ГОХА

При витраті вапна 135,0 мг-екв/дм³ та при витраті гідроксиду алюмінію 645 – 1290 мг/дм³ при температурі 25–95 °С вилучали сульфати з модельних розчинів концентрацією 1300,0 мг/дм³.

Очищення мінералізованої води ($[SO_4^{2-}] = 1261$ мг/дм³; Ж = 40,7 мг-екв/дм³) проводили при застосуванні вапна та алюмінату кальцію, що отримали з вапна, гідроксиду алюмінію і соди. Нейтралізацію проводили вуглекислотою чи магнезитом.

При реагентному пом'якшенні концентрацію сульфатів можна знизити до 30-40 мг-екв/дм³, тому що дана концентрація є межею розчинності гіпсу. Тому вищі концентрації використовувати недоцільно. В роботі було використано модельні розчини сульфату магнію концентрацією 20,0 та 40,0 мг-екв/дм³. Як шлам використовували відходи Миколаївського глиноземного заводу. Також в процесі досліджень очищали модельний розчин, близький за складом до реальних шахтних вод та концентратів нанофільтраційного знесолення, із вмістом сульфатів 32,0 мг-екв/дм³, хлоридів 3,0 мг-екв/дм³, жорсткістю 58,9 мг-екв/дм³, лужністю 18,7 мг-екв/дм³, рН 6,5. До проби розчину додавали шлам та суспензію вапна, розчин відстоювали 2,0–2,5 години і фільтрували на фільтрі синя стрічка та визначали залишкову концентрацію сульфатів, рН середовища.

Ступінь вилучення сульфатів розраховували за формулою 2.1.

Сорбційну ємність (СЄ) розраховували за формулою:

$$СЄ = \frac{C_0 - C_i}{m \cdot V} \quad (2.2)$$

$C_{0,i}$ – вихідна та рівноважна (залишкова) концентрації сульфатів в розчині, мг-екв/дм³; m – маса червоного шламу, г; V – об'єм розчину, дм³

Жорсткість води визначали трилонометрично з індикатором еріохром чорний Т, лужність вимірювали кислотно-основним титриметричним методом у присутності індикаторів фенолфталеїну та метилового оранжевого. Сульфати визначали спектрофотометричним методом з іонами барію, визначення хлоридів – аргентометричним методом Мора, рН вимірювали рН-метром рНТестр 30 (Eutech Inst., США).

Результати досліджень опубліковано в роботах Додатку А [1, 3, 6 – 9, 53, 55] та наведено в розділі 3.

2.3.2 Демінералізація води іонообмінними методами

Для знесолення води використовували низькоосновний катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій та сольовій формах. Артезіанську воду (Ж=5,5 мг-екв/дм³, рН=7,41; Л=5,4 мг-екв/дм³), низькомінералізований розчин ($C(SO_4^{2-})=15,0$ мг-екв/дм³, Ж=10,3 мг-екв/дм³, Л = 4,6 мг-екв/дм³, $C(Cl^-)=3,1$ мг-екв/дм³, рН=8,47) та

високомінералізований розчин ($C(\text{SO}_4^{2-})=32,0$ мг-екв/дм³, $\text{Ж}=58,9$ мг-екв/дм³, $\text{Л}=18,7$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-)=500,0$ мг-екв/дм³, $\text{pH}=6,53$) пропускали через іоніт об'ємом 20 см³. У розчині визначали залишкову жорсткість, лужність та pH.

Для регенерації слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 у $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ формі використовували розчин HCl з концентрацією 1%, 2 %, 3%, 4%, 5% та повторно використовувані розчини на наступних циклах регенерації.

Для пом'якшення артезіанської води застосовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 20$ см³) та послідовно 2 катіоніти – DOWEX MAC-3 в H^+ формі ($V_i = 10$ см³) та КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 10$ см³). У розчині визначали залишкову жорсткість, лужність та pH.

Вивчені процеси пом'якшення при одночасній сорбції хлоридів і сульфатів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 в OH^- формі з розчину ($\text{Ж} = 40,0$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,50$, $C(\text{Ca}^{2+}) = 10,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+})= 29,2$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 3,7$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-)=8,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-})=30,2$ мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³). В аналізованому розчині визначали концентрацію хлоридів та сульфатів.

Обмінну динамічну ємність до проскоку розраховували за формулою (2.3):

$$\text{ОДЄ}_{\text{до пр.}} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{in} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (2.3)$$

Повну обмінну динамічну ємність іоніту розраховували за формулою (2.4):

$$\text{ПОДЄ} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{in} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (2.4)$$

Ступінь регенерації іоніту розраховували за формулою (2.5):

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_d^i}{M_c} \quad (2.5)$$

де $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація в розчині іонів, мг-екв/дм³; C_i – концентрація у i -тій пробі після сорбції іонів, мг-екв/дм³; V_i – об'єм іоніту, см³; V_n – об'єм проби, см³; m – кількість проб, що відібрані до проскоку іонів; M_d^i – кількість десорбованих із i -тою пробою регенераційного розчину іонів, мг-екв/дм³; M_c – кількість сорбованих іонів, мг-екв/дм³.

2.3.3 Процеси іонообмінного розділення хлоридів і сульфатів

Для вивчення процесів іонообмінного розділення хлоридів й сульфатів застосовували іоніт АВ-17-8 в Cl^- формі, властивості якого наведені в таблиці 2.3.

В процесі досліджень застосовували модельні розчини сульфату і хлориду натрію. Концентрація сульфатів варіювалась в межах $100 \div 2000$ мг/дм³, а хлоридів – від $0 \div 5000$ мг/дм³. Об'єм аніоніту АВ-17-8 становив 20 см³. Швидкість фільтрування при сорбції становила 2,12 – 3,18 м/год (витрата розчину при сорбції – 10 – 15 см³/хв). Відбирали проби об'ємом по 100 см³, та визначали в них вміст хлоридів і сульфатів.

Швидкість фільтрування при регенерації складала 0,2 – 0,4 м/год (витрата регенераційного розчину – 1–2 см³/хв). При проведенні регенерації відбирали проби. Проби об'ємом 20 см³ аналізували на вміст хлоридів і сульфатів.

При наявності у воді хлоридів та сульфатів ($\text{Ж} = 15,0$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) = 5,50$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Mg}^{2+}) = 9,50$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,50$, $\text{Л} = 16,0$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 9,0$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 15,75$ мг-екв/дм³) використовувати 2 аніонообмінні фільтри, заповнені високоосновним аніонітом в OH^- або CO_3^{2-} формі (це залежить від карбонатної жорсткості води) на першому з яких сорбуються сульфати, а на другому – хлориди. Перший фільтр регенерується після проскоку сульфатів, другий – після проскоку хлоридів. В очищеній воді визначали залишкову жорсткість, концентрації хлоридів та сульфатів. ОДЄ, ПОДЄ та ступінь регенерації розраховували за формулами (2.3) – (2.5).

Результати досліджень опубліковано в роботі [13] Додатку А та наведено в розділі 3.

2.3.4 Процеси стабілізаційної обробки розчинів

Як середовище застосовували артезіанську воду ($\text{Ж} = 4,35$ мг-екв/дм³), низькомінералізований розчин, близький за складом до води з м. Торецьк: ($\text{Ж} = 10,3$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) = 3,4$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Mg}^{2+}) = 6,9$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 4,6$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 15,0$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 3,1$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 8,47$), концентрат 3О опріснення води на мембрані низького тиску Filmtec TW30-1812-50, утворений при

ступені відборі перміату 80% ($C(\text{Ca}^{2+}) = 16,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 34,5$ мг-екв/дм³, $L = 17,1$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 74,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 15,4$ мг-екв/дм³) та 90% ($C(\text{Ca}^{2+}) = 33,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 69,0$ мг-екв/дм³, $L = 35,3$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 149,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 30,8$ мг-екв/дм³). Після фільтрування розчину каламутність знизилась з 50,0 мг/дм³ до 0,0 мг/дм³; кольоровість – з 90,0 град. ПКШ до 22,0 град. ПКШ.

Процес зворотньоосмотичного опріснення води здійснювали при використанні 10 дм³ модельного розчину на мембрані низького тиску.

Визначення продуктивності мембрани (швидкості трансмембранного потоку) проводили за формулою:

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t}, \quad (2.6)$$

де ΔV – об'єм перміату (дм³), який пройшов через мембрану площею S (м²) за час відбору Δt (год).

Для проведення досліджень по оцінці ефективності стабілізаторів накипоутворення використовували термостат, проби по 0,1 – 0,5 дм³ витримували при температурі 60-100⁰С протягом 5 - 6 годин. Вибір температури обумовлений тим, що при температурі 40 – 60 ⁰С працюють реальні водооборотні системи. Як інгібітори використовували ОЕДФК, НТМФК, МДСН, гідролізований поліакриламід (ПАА) після озонування його 5%-го розчину протягом 1 години, гідролізований поліакрилонітріл (гіпан) після озонування 5%-го розчину протягом 1 години та гіпан після обробки 1%-го розчину ультразвуком протягом 20 хвилин. Підвищення ефективності реагентів досягається озонуванням або фізичною модифікацією звуковими хвилями низької частоти (УЗ).

Дози даних реагентів становили 0,5–20,0 мг/дм³. Після охолодження проби фільтрували і вимірювали залишкову жорсткість води.

Стабілізаційний ефект визначали за формулою:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta \mathcal{J}_i}{\Delta \mathcal{J}}\right) \cdot 100\%. \quad (2.7)$$

$$\Delta \mathcal{J}_i = \mathcal{J} - \mathcal{J}_i; \quad \Delta \mathcal{J} = \mathcal{J} - \mathcal{J}_{зал}. \quad (2.8)$$

Протинакипний ефект розраховували за формулою:

$$PE = \frac{Ж_i}{Ж} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

де CE – стабілізаційний ефект, %; $\Delta Ж$ – зниження жорсткості в холостому досліді, мг-екв/дм³; $\Delta Ж_i$ – зниження жорсткості в досліді з інгібітором накипоутворення, мг-екв/дм³; $Ж_{зал.}$ – залишкова жорсткість в холостій пробі, мг-екв/дм³; $Ж_i$ – залишкова жорсткість в пробі зі стабілізатором, мг-екв/дм³

Результати досліджень опубліковано у роботах Додатку А [10 – 12, 41, 43, 47, 48, 50], наведено в розділі 3.

2.3.5 Використання редокситів при знекисненні води

У дослідженнях використовували аніоніт АВ-17-8 у SO_3^{2-} формі, катіоніт КУ-2-8 у Na^+ формі та даний катіоніт модифікований Fe^{2+} . Катіоніт в Na^+ формі використовували для пом'якшення води, катіоніт, модифікований гідроксидом заліза в Na^+ формі використовували для знекиснення води.

Як іонообмінні фільтри використовували пластмасові колби, в які поміщали по 7 дм³ аніоніту або катіоніту. У фільтр для натрійкатіонного пом'якшення води поміщали 10 дм³ катіоніту КУ-2-8. Катіоніт регенерували насиченим розчином хлориду натрію. Як робоче середовище використовували водопровідну воду, натрійкатіоновану водопровідну воду, дистильовану воду.

Для регулювання нагрівання води використовували нагрівач типу Holmer, для дозування реагентів в воду, що обробляється, перед подачею на фільтри використовували насос-дозатор PDE HC151+PI-MA M70 100-240V PVDF-CE-VT.

Для вимірювання масової концентрації кисню у воді і температури використовували електрохімічний комбінований портативний прилад SX-716. Прилад має автоматичну компенсацію температури, солоності і атмосферного тиску. Його технічні характеристики наведено в таблиці 2.6.

При проведенні експерименту в фільтр завантажували 7 дм³ аніоніту АВ-17-8. В установці використовували 1 або 2 послідовно з'єднані фільтри. У другому фільтрі було також 7 дм³ аніоніту АВ-17-8 або 7 дм³ катіоніту КУ-2-8. У всіх дослідях використовували аніоніт у SO_3^{2-} формі.

Таблиця 2.6 – Технічні характеристики оксиметру SX716

Модель		SX716
Розч. кисень	Діапазон вимірювань	0~40 мг/л (ppm); 0~200%
	Крок шкали	0.1/0.01 мг/л (ppm); 1/0.1%
	Точність вимірювань	Вимірювання ± 0.1 мг/л; з електродом ± 0.4 мг/л
	Час відгуку	≤ 30 сек. (25°C, 90% відгук)
	Залишковий струм	≤ 0.1 мг/л
	Діапазон темп. компенсації	0~45°C (автоматична)
	Компенсація солоності	0~45 ppt (автоматична)
	Компенсація атмосфер. тиску	66~200 КПа (ручна)
	Калібрування	Автоматична, повітря, насичене вологою, або вода, насичена повітрям
	Тип електроду	Полярнографічний
Пам'ять		200 груп
Склад інформації, що запам'ятовується		Номер групи, значення, температура
Живлення		2 батареї АА по 1.5В
Розміри і вага пристрою		65 × 120 × 31 мм / 180 гр
Розміри і вага валізи		360 × 270 × 76 мм / 1.6 кг
Сертифікат якості та безпеки		ISO9001:2000, CE и CMC
Умови роботи		5~35°C (дозвіл 0.01); $\leq 85\%RH$
Захист від пилу і вологи		IP 57

Катіоніт перед використанням обробляли розчином $FeSO_4$, таким чином переводили в Fe^{2+} форму, а потім при обробці 4%-м розчином лугу переводили в Na^+ форму з утворенням у порах катіоніту гідроксиду $Fe(OH)_2$, здатного відновлювати кисень. Аніоніт АВ-17-8 переводили у SO_3^{2-} форму обробкою 8-15 % розчином сульфїту натрію (Na_2SO_3) або 10%-ним розчином метабісульфїту натрію ($Na_2S_2O_5$). Ємність катіоніту за іонами заліза досягала ~ 2000 мг-екв/дм³. Ємність аніоніту АВ-17-8 за SO_3^{2-} аніонами досягала 1500-3514 мг-екв/дм³. Ємність аніоніту АВ-17-8 на рівні 1500 мг-екв/дм³ є повною обмінною ємністю даного іоніту. При використанні сульфїту натрію, бісульфїту натрію та метабісульфїту натрію при високих концентраціях відбувається надеквівалентна сорбція сульфїту аніонів.

2.3.6 Методика визначення кінетичних параметрів окиснення сульфідів киснем в водному середовищі

Дослідження процесу окиснення кисню у розчині сульфіту натрію проводилося в дистильованій воді з початковою концентрацією кисню $5,6 - 6,1$ мг/дм³. До проб з дистильованою водою додавали сульфід натрію в дозах $52,8 - 528,0$ мг/дм³. В наступних дослідах до проб додавали сульфід натрію в дозах $105,6 - 264,0$ мг/дм³ та при використанні як каталізатора заліза (II) при концентрації $0,167 - 1,000$ мг/дм³ та кобальту $0,330 - 0,670$ мг/дм³.

До проб об'ємом $0,6 - 1,0$ дм³ в герметичній ємності додавали реагент та залишали відстоюватися у закритому доступі без повітря. Заміри залишкових концентрацій кисню проводилися через $5 - 10$ секунд до повного знекиснення розчину. Для визначення залишкової концентрації кисню використовували киснемір, що поміщали у герметично ємність з водою.

Для визначення порядку реакції зв'язування кисню сульфідом натрію у водному середовищі залежно від його концентрації, застосовували графічний метод. З цією метою будували інтегральні кінетичні криві в координатах $C(O_2)_i - t$ для реакції 0 порядку, для реакції 1 порядку у координатах $\ln C(O_2)_i - t$, для реакції 2 порядку у координатах $1 / C(O_2)_i - t$ та для 3-го порядку в системі координат $1 / C(O_2)_i^2 - t$. Кінетична реакція знекиснення, що описує наявні експериментальні дані, відповідає тому порядку реакції, де в координатах буде отримана пряма. Метод підстановки використовували для визначення константи швидкості реакції знекиснення води. Для розрахунку констант реакцій застосовувались формули наведені в таблиці 2.7.

Таким чином для встановлення порядку кінетичного рівняння, що задовільно описує наявні експериментальні дані, необхідно за кожною з вищенаведених чотирьох формул для всіх заданих моментів часу t розрахувати значення k , потім проаналізувавши отримані результати визначити, яка з даних формул дає можливість отримати таку величину, значення якої не залежать від часу. В такому випадку обчислені значення k не змінюються, а коливаються відносно деякої середньої величини.

Таблиця 2.7 – Формули для розрахунку констант реакцій

Порядок реакції	Рівняння		Розрахунок константи швидкості
	Диференціальне кінетичне	Інтегральне кінетичне	
0	$-\frac{dC}{dt} = k_0 C^0$	$C = C_0 - k_0 t$	$k_0 = \frac{C_0 - C}{t}$
1	$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^1$	$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$	$k_1 = \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{t}$
2	$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$	$k_2 = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C \cdot t}$
3	$-\frac{dC}{dt} = k_3 C^3$	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 t$	$k_2 = \frac{C_0^2 - C^2}{2t C^2 \cdot C_0^2}$

2.3.7 Знекиснення води при обробці її реагентами

Для знекиснення води використовували реагент і каталізатор. На першому етапі провели оцінку реагенту Pure Tech 18, що містить сульфід та іони кобальту. Концентрацію контролювали за вмістом сульфіту. Досліди проводили при температурі води 30 °С, витраті води 115,0 дм³/год при контакті з реагентом і водою 5 хвилин. Концентрацію реагенту змінювали в межах 0,35 – 1,40 %.

Також для знекиснення води були використані розчини метабісульфіту натрію в дозах 2,0 – 4,0 г/дм³ та сульфату заліза в дозах 0,5 – 3,0 мг/дм³.

У статичних умовах без перемішування проводили зв'язування кисню в присутності сульфіту натрію > 105 мг/дм³ при концентрації заліза 0,3 мг/дм³. Процес проходить при 25 °С. У динамічних умовах вода нагрівалася до 30 °С, змішувалася з реагентом, 5 хвилин була в ємності, куди дозуються реагенти, після чого фільтрувалася через з аніоніт АВ-17-8.

Результати досліджень опубліковано в роботі [49] Додатку А та наведено в розділі 4.

2.3.8 Вилучення важких та кольорових металів

Методика вилучення іонів міді і свинцю на іонітах

Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у Н⁺ і Na⁺ формі застосовували для вилучення з води іонів важких металів як з дистильованої так і водопровідної води

м. Києва, тобто в присутності іонів жорсткості для переведення катіоніту в сольову форму використовували 1 % NaOH.

Процеси сорбції проводили у статичних і динамічних умовах. У статичних умовах сорбцію іонів міді проводили через іоніт об'ємом 10 см³, об'єм розчину складав 0,5 дм³. Для визначення повної ємності іоніту час сорбції і десорбції підвищували до 1 – 5 діб. Концентрація міді в модельних розчинах на водопровідній воді становила від 1,00 до 100,00 мг/дм³. В динамічних умовах застосовували іонообмінні колонки з діаметром 1,9–2,1 см³ через шар іоніту об'ємом 10 см³, при цьому витрата розчинів солей важких металів становила 10 – 15 см³/хв.

При сорбції застосовували модельні розчини на дистильованій та водопровідній воді із вмістом по іонах міді 1,0 – 40,0 мг/дм³. Об'єм проб становив 0,5 дм³. У воді проводили контроль за вмістом іонів важких металів, жорсткості, рН, лужності й кислотності.

Регенерацію катіоніту проводили розчинами соляної кислоти з концентрацією 1,90, та 3,60 г-екв/дм³. Швидкість фільтрування складала 0,2 – 0,4 м/год (витрата регенераційного розчину 1 – 2 см³/хв). Проби відбирали по 40 см³ та досліджували концентрацію іонів важких металів та загальну жорсткість.

Було вивчено процеси сорбції міді в динамічних умовах на катіоніті КУ-2-8 у Н⁺, Na⁺ формі при концентрації міді (1,300÷1,600) 10⁻³ мг/дм³ як в дистильованій, так і водопровідній воді.

Слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 у Н⁺, Na⁺ формі застосовували для сорбції іонів міді. В статичних умовах досліджували вилучення іонів міді на катіоніті об'ємом 10 см³ із розчинів з концентрацією 1–15 мг/дм³. Об'єм води 40 – 2500 см³.

Сорбцію міді проводили з розчинів концентрацією 2 – 30 мг/дм³ в динамічних умовах. Об'єм іоніту 10 см³, об'єм проби 1,0 дм³, витрата води – ~ 12 см³/хв. Для регенерації використовували: С (HCl) = 1,9 – 3,6 г-екв/дм³; С (NaCl) = 10 %, витрата регенераційного розчину – ~ 3 см³/хв.

Всі досліджені проби очищеної води і регенераційних розчинів аналізували на вміст важких металів, жорсткість, рН середовища, лужність та кислотність води.

Методика вилучення іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} на іонітах

Використовували катіоніт КУ-2-8 й Dowex Mac-3 у Na^+ та H^+ формі. Об'єм іоніту становив 20 см^3 . Концентрації по іонах цинку $1,0 \text{ мг/дм}^3$, регенерацію катіонітів проводили розчинами $2\text{--}4 \text{ М НСl}$. Концентрації по іонах кадмію $1,0 \text{ мг/дм}^3$, по іонах нікелю $1,3 \text{ мг/дм}^3$.

Методика вилучення марганцю із води іонообмінним методом

Як катіоніт використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у H^+ , Na^+ й Ca^{2+} формах. Як робочі середовища використовували розчини сульфату марганцю у дистильованій та артезіанській воді, яка мала наступні характеристики: жорсткість $J = 4,0\text{--}5,3 \text{ мг-екв/дм}^3$, лужність $L = 4,0\text{--}5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, $pH = 7,20\text{--}7,87$, $[Ca^{2+}] = 3,0\text{--}4,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[Cl^-] = 25,0\text{--}75,0 \text{ мг/дм}^3$, $[SO_4^{2-}] = 15,0\text{--}48,0 \text{ мг/дм}^3$, концентрація іонів марганцю була на рівні від 5 до 300 мг/дм^3 .

При проведенні досліджень по вилученню іонів марганцю на катіоніті КУ-2-8 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) фільтрували розчини сульфату марганцю в дистильованій та артезіанській воді при концентраціях Mn^{2+} від 5 до 300 мг/дм^3 . Іоніт використовували в H^+ , Na^+ , Ca^{2+} формах. Витрата розчинів $10 \text{ см}^3/\text{хв}$. Об'єм проб становив $250\text{--}500 \text{ см}^3$. У відібраних пробах контролювали концентрацію марганцю, pH та концентрацію іонів кальцію.

Для математичного опису вихідних кривих сорбції в динамічних умовах (залежності між концентрацією іонів в елюаті та часом сорбції, або пропущеним об'ємом розчину) при заданій постійній швидкості фільтрування розчину через колонку із катіонітом частіше за все використовують модель Томаса, як одну із найбільш достовірних, що характеризуються простотою і є зручною у використанні. Модель Томаса описується залежністю:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(K\left(\frac{Q \cdot M}{V} - C_0 \cdot t\right)\right)}, \quad (2.10)$$

де K – константа моделі Томаса, $\text{дм}^3/\text{мг} \cdot \text{год}$; Q – максимальна концентрація металу в твердій фазі, мг/г ; V – об'ємна швидкість фільтрування розчину через колонку (витрата розчину через колонку), $\text{дм}^3/\text{год}$; m – маса сорбенту, г ; t – час, год .

При контролі процесу через вимірювання об'ємів відфільтрованих розчинів при сталій швидкості фільтрування час фільтрування (год) можна розрахувати за формулою:

$$t = \frac{V_p}{V}, \quad (2.11)$$

де V_p – об'єм відфільтрованого розчину.

Застосування моделі Томаса, що описує динамічні вихідні криві сорбції, зводиться до визначення константи моделі Томаса за експериментальними результатами. Кінетичний коефіцієнт та сорбційну ємність завантаження колонки можна визначити по лінійній залежності $\ln(C/C_0-1)$ від 1 (або від V_p/V). При цьому залежність можна представити у вигляді:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = K \left[\frac{Q \cdot M}{V} - C_0 \left(\frac{V_p}{V}\right) \right], \quad (2.12)$$

$$K = \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)}{\left[\frac{Q \cdot M}{V} - C_0 \left(\frac{V_p}{V}\right) \right]}. \quad (2.13)$$

Коефіцієнт детермінованості (кореляції) R^2 розраховували за формулою:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})}{\sqrt[3]{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2.14)$$

де y – середнє значення функції (y даному випадку розрахованого значення концентрації іонів металу у розчині C , мг/дм³) при заданому значенні аргументу x (в даному випадку об'єму пропущеного через іоніт об'єму розчину V_p , дм³); y_i – значення функції (C) при заданому значенні x (V_p).

Для 10 см³ катіоніту розраховували масу, виходячи з питомого об'єму 2,7 см³/г. $M = 3,7$ г у випадку сорбції іонів марганцю в динамічних умовах кінетичний коефіцієнт (константа моделі Томаса) дорівнювала 0,01394 дм³/мг·год для іоніту в Н⁺ формі, 0,00729 дм³/мг·год для іоніту в Na⁺ формі, 0,00370 дм³/мг·год для іоніту в Ca²⁺ формі. При цьому максимальну концентрацію металу за вибраних концентрацій C_0 визначали ПОДЕ.

$$Q = E_f \frac{V_i \cdot N}{1000 \cdot M} \quad (2.15)$$

де $E_{\text{п}}$ – ПОДС, мг-екв/дм³; N – еквівалентна маса металу, для Mn^{2+} 27,45 мг; M – маса іоніту, г (для даного випадку 3,7); V_i – об'єм іоніту, см³.

Для іонів марганцю, виходячи з рівняння 1, модель Томаса можна написати у вигляді:

$$C = \frac{C_0}{1 + \exp \left[0.00976 \left(\frac{Q \cdot M}{V} - C_0 \left(\frac{V_p}{V} \right) \right) \right]} \quad (2.16)$$

Методика вилучення заліза із води

В якості фільтрувального завантаження використовували гранульований цеоліт, що має фракційний склад 3-5 мм (марки ЦПС) та модифікований цеоліт. Модифікований цеоліт отримували шляхом обробки певного об'єму фільтрувального завантаження модифікуючим реагентом в заданій послідовності. В якості модифікуючого реагенту використовували перманганат калію KMnO_4 . Для цього 20 см³ цеоліту піддавали обробці 5% розчином KMnO_4 , залишали на 24 години в статистичних умовах, після цього промивали дистильованою водою.

Для визначення ефективності вилучення сполук заліза з води за динамічних умов пропускали через шар сорбенту об'ємом 20 см³ розчин сульфату заліза. Витрата розчину становила 10 см³/хв, У відібраних пробах об'ємом 1 дм³ визначали вміст іонів заліза на вході та виході з фільтрувальної установки. Після накопиченні осаду в об'ємі фільтрувального завантаження фільтр промивали шляхом зворотної подачі води.

Масу окисленого заліза m_{Fe} (мг) визначали за формулою:

$$m_i^{\text{Fe}} = (C_{\text{поч.}} - C_i) \cdot V_{\text{п}}, \quad (2.17)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів заліза в розчині, мг/дм³; C_i – концентрація іонів заліза в i -тій пробі, мг/дм³; $V_{\text{п}}$ – об'єм проби, дм³.

Загальну масу окисленого заліза розраховували за формулою:

$$m_{\text{заг.}}^{\text{Fe}} = \sum_{i=1}^n m_i^{\text{Fe}}, \quad (2.18)$$

Схема установки представлена на рисунку 2.5.

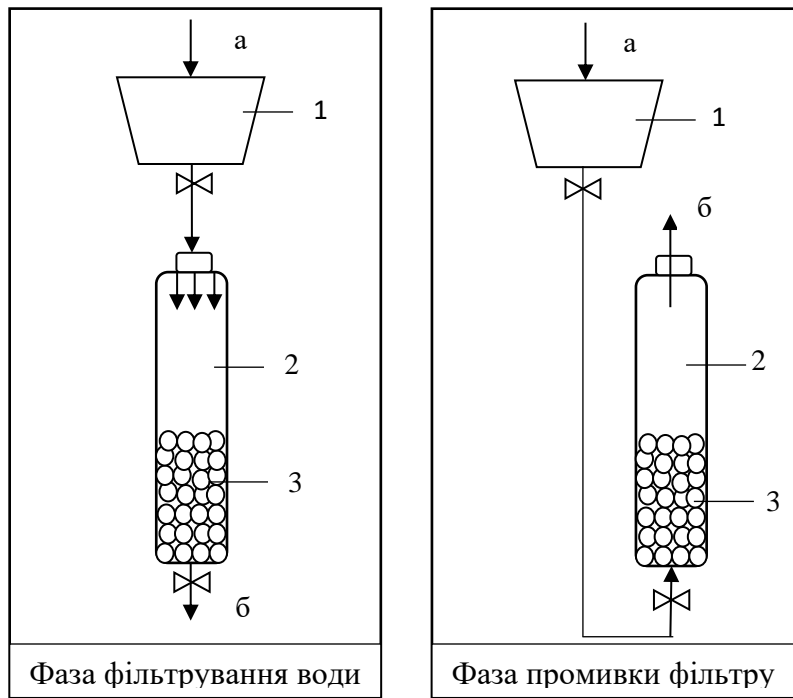


Рисунок 2.5 – Схема лабораторної установки
 1 – резервуар подачі води; 2 – фільтр; 3 – фільтрувальне завантаження;
 а – вихідна вода / вода для промивки; б – очищена вода / вода після промивки

Ступінь вилучення іонів Z (%) заліза визначали за формулою:

$$Z = \frac{(C_{\text{поч.}} - C_i)}{C_{\text{поч.}}} \cdot 100\%, \quad (2.19)$$

Питому брудомісткість фільтру протягом фільтроциклу визначали за формулою:

$$G_k = K_H V_\phi \sum_0^{T_{\text{ф.к}}} (C_o - C_\phi) T, \frac{\text{мг}}{\text{м}^2}, \quad (2.20)$$

де C_o і C_ϕ – середній вміст заліза вихідної і фільтрованої води за інтервал часу між сусіднім вимірюванням, $\text{мг}/\text{м}^3$, відповідно; T_ϕ – час фільтрування води, год; K_H – коефіцієнт, який враховує відношення молекулярної маси гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до атомної маси двовалентного заліза:

$$K_H = \frac{M[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{A\text{Fe}^{2+}} = \frac{107}{56} = 1,91; \quad (2.21)$$

На основі експериментальних даних, отриманих при фільтруванні води розраховували швидкість утворення каталітичного (хемосорбційного) шару на поверхні

фільтрувального завантаження. Питому швидкість формування фільтрувального шару визначали за формулою:

$$V_{\text{форм.шару}} = \frac{m_{\text{зад.іон}}}{t_i S_{\phi}}, \frac{\text{МГ}}{\text{хв} \cdot \text{М}^2}, \quad (2.22)$$

де $m_{\text{зад.іон}}$ – маса затриманих іонів заліза; t_i – час фільтрування; S_{ϕ} – площа фільтра .

Масу адсорбційної плівки ($m_{\text{адсорб.пл.}}$), сформованої за період фільтрування води, визначали за масовим балансом, використовуючи концентрацію іонів заліза вихідному розчині та у фільтраті, а також об'єм фільтрату ($V_{\text{пр.}}$):

$$m_{\text{адсорб.пл}} = K \cdot (C_0 \cdot V_{\text{пр.}} - C_{\phi} \cdot V_{\text{пр.}}), \quad (2.23)$$

де K – коефіцієнт, який визначає відношення молекулярної маси гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до атомної маси двовалентного заліза, $K = 1,91$.

Методика вилучення іонів важких та кольорових металів методом нанофільтрування

Дослідження проводили в комірці об'ємом 1 дм^3 з мембраною ОПМН-П діаметром 12 см. Тиск створювали компресором, контролювали за допомогою манометра та регулювали за допомогою крана для скидання надлишкового тиску.

Дослідження проводили на модельних розчинах CuSO_4 , CdSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в дистильованій воді, концентрація іонів важких металів становила $1 \div 1 \cdot 10^{-8} \text{ мг/дм}^3$. Метод інверсійної хронопотенціометрії застосовували для визначення концентрації іонів важких металів.

Як комплексоли використовували 0,005 N Трилон Б, нітрилтриметиленфосфонову кислоту (НТМФК), оксиетилидендифосфонову кислоту (ОЕДФК), їх натрієві солі, трилон Б, 50 мг/дм³ Акватона і 20 мг/дм³ діетилдітіокарбамінат натрію (ДДТН), полігексаметиленполігуанідину гідрохлорид (Акватон), 50 мг/дм³ Polymin, KlarAid PC1194 та Alcofix-169.

Характеристики водопровідної води: $\text{Ж} = 4,0 - 5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,0 - 3,6 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0,6 - 1,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,1 - 5,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Cl}^-} = 27 - 40 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 30 - 45 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 7,0 - 7,5$. Для визначення продуктивності мембрани проби

дистильованої води та розчини металів об'ємом 1 дм³ поміщали в комірку i , піднімаючи тиск до 0,15 – 0,4 МПа, визначали продуктивність мембрани в залежності від ступеня відбору перміату, визначаючи обсяги перміату та час фільтрування. Крім того, при вивченні залежності селективності мембрани від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчинів солей металів відбирали проби перміату, фіксуючи час фільтрування та визначаючи у перміаті концентрації металів. Ступінь відбору перміату складав від 10 до 90 %.

Для оцінки випадкової похибки проводили розрахунок середнього арифметичного значення вимірювань та середнього квадратичного відхилення. Середнє арифметичне обчислювали за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2.24)$$

Середнє квадратичне відхилення від середнього чи істинного значення розраховували за формулою:

$$S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n}. \quad (2.25)$$

При $n=5$ використовували поправочні коефіцієнти, отримані на основі розподілу Стюдента. Випадкова похибка розраховувалась за формулою:

$$\vartheta(x_i) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}, \quad (2.26)$$

де ξ – коефіцієнт Стюдента.

При проведенні розрахунків задавались значенням $P = 0,95$.

Через неідеальну точність приладів ($\delta_{пр}$), датчиків та інструментів ($\delta_{дат}$), а також округлення констант та довідкових даних ($\delta_{окр}$) виникає невизначена помилка. Тому для визначення дослідно-інструментальної похибки використовували формулу:

$$\delta_{ух} = \sqrt{\delta_{дат}^2 + \delta_{пр}^2 + \delta_{окр}^2}. \quad (2.27)$$

Враховуючи вимірювання випадкової й інструментальної похибки визначали загальну абсолютну похибку експерименту:

$$\delta(x) = \sqrt{\theta^2(x_i) + \delta(ux)}. \quad (2.28)$$

Відносну похибку визначали за формулою:

$$\varepsilon_x = \frac{\delta(x)}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (2.29)$$

Методика застосування фероціаніду калію для вилучення із води іонів важких металів

У ході досліджень розчини готували на київській водопровідній воді ($C(\text{Na}^+) = 19.8 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{K}^+) = 4.4 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Ca}^{2+}) = 68.1 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Mg}^{2+}) = 11.2 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Cu}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$) та дистильованій воді із концентраціями важких металів ($C(\text{Cu}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$; $C(\text{Cd}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$; $C(\text{Zn}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$; $C(\text{Ni}^{2+}) = 5 \text{ мг/дм}^3$). Концентрації важких металів є відносно невисокими, оскільки важливим було визначити умови їх ефективного вилучення та визначити їх залишкові концентрації у воді.

Оскільки фероціаніди важких металів мають дуже низьку розчинність, тому було прийнято рішення використовувати фероціанід калію як осаджувач для видалення іонів міді з досліджуваних розчинів. Концентрація розчину фероціаніду калію була в межах від 1 до 15 мг/дм³. Зразки перемішували, залишали на дві години, фільтрували на фільтрі «синя стрічка». Після цього вимірювали залишкові концентрації міді (II). Залишкову концентрацію іонів міді вимірювали фотоколориметрично з діетилдитіокарбаматом натрію за стандартною методикою.

Розчин катіонного флокулянту Zetag-7547 застосовували для покращення седиментаційних властивостей твердої фази. В експерименті до розчину мідного купоросу з концентрацією 5 мг/дм³ було внесено розчин фероціаніду калію концентрацією 1–15 мг/дм³; проби залишали на дві години при періодичному перемішуванні; після чого додавали флокулянт з концентраціями 1; 3; 5; 10 мг/дм³ і розчин знову залишали на 30 хвилин. Для видалення нерозчинного комплексу зразки фільтрували через паперовий синій фільтр і визначали залишкову концентрацію іонів міді фотоколориметрично з діетилдитіокарбаматом натрію.

Для підвищення селективності мембрани по іонах міді, цинку, кадмію, нікелю у вихідні розчини добавляли комплексони – оксиетилендифосфонову кислоту (ОЕДФК) та нітрилтриметиленфосфонову кислоту (НТМФК). Витрата ОЕДФК становила 10-50 мг/дм³, НТМФК – 50 мг/дм³.

Для попередньої обробки використовували нанофільтраційну мембрану ОПМН-П. Молекулярна маса (ММ) (НФ) = 170 Да. Для оцінки ефективності нанофільтраційного очищення води щодо вилучення іонів міді з використанням нанофільтраційної мембрани ОПМН-П проводили фільтрацію води в статичних умовах при перемішуванні розчину. Швидкість обертання магнітної мішалки становила 200 об/хв. У комірку об'ємом 1,0 дм³, що має з площу мембрани 113,04 см², наливали 150 см³ розчину. Ступінь відбору перміату становив 90 %. У перміаті визначали вміст міді.

Під час оцінки ефективності процесів нанофільтраційного вилучення важких металів з води було встановлено, що зі збільшенням робочого тиску від 2,0 до 3,0 атм. спостерігається підвищення продуктивності мембрани з 9,3 до 12,7 дм³/дм²год. Подальше підвищення тиску до 4,0 атм. призводить до незначного підвищення продуктивності, але при цьому відзначається значний ріст енергозатрат. Тому подальші дослідження проводили при тиску 3,0 атм.

Селективність мембрани за компонентами розчину розраховували за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.30)$$

де C_0 , C_n – концентрація в початковому розчині і перміаті відповідно.

Флотаційне очищення води від іонів міді при використанні реагентів

Процеси флотаційного очищення води від іонів міді вивчали при використанні дистильованої та київської водопровідної води. Концентрацію міді змінювали в межах 5,0 – 10,0 мг/дм³. Як реагенти використовували флокулянт акватон, поверхнево активну речовину – сульфонол НП-3, фероціаніл калію. Флокулянт використовували

в концентраціях від 1,0 до 2,0 мг/дм³, сульфенол при концентрації 20,0 мг/дм³ та фероціаніл калію 5,0 - 20,0 мг/дм³.

Процес проводили в пневматичній флотаційній установці. Перед флотацією в розчин міді (об'єм проби 150 см³) в дистильованій або водопровідній воді додавали реагенти в заданих концентраціях. Крім того, при кожній концентрації іонів міді використовували контрольні проби без реагентів. Після внесення реагентів проби інтенсивно перемішували 5 хвилин, відстоювали 1 годину та переносили у флотаційну колону. Процес флотації проводили при інтенсивності барботажу 15 см³/см²·хв протягом 20 хвилин. Піну збирали в піноприймач. Після завершення досліду визначали об'єм піни та концентрацію йонів міді в очищеній воді. Ступінь очищення розраховували за формулою (2.1), а ступінь переходу в піну - за формулою (2.31):

$$\beta = \left(\frac{V_n}{V_p} \right) \cdot 100\%, \quad (2.31)$$

де V_n – об'єм піни, см³; V_p – початковий об'єм розчину, см³.

Прогнозну оцінку реакційної активності різних органічних сполук було проведено за допомогою програмного середовища HyperChem, використовуючи результати напівемпіричних обчислень для оптимізації та моделювання молекул. Оптимізацію молекул органічних сполук було здійснено за допомогою розширеного методу РМЗ в рамках напівемпіричного підходу. Силові поля, доступні для використання в HyperChem, включають ММ+ (на основі ММ2).

Результати по флотаційному очищенні води приведені в розділі 5.

Методика застосування сорбентів на основі магнетиту при очищенні води від іонів важких металів із розведених розчинів

Для отримання сорбентів з магнітними властивостями проводили обробку сумішей солей заліза (II) й заліза (III) при наступних співвідношеннях 1:2; 1:1, 2:1 10 % розчином лугу. Модифікування магнетиту проводили при обробці такими реагентами: тіосемікарбазид концентрацією 1 %, гуанідін й сульфід натрію з концентраціями 1 ÷ 2 %. В дослідженнях використовували наступні робочі розчини: розчини іонів кадмію, міді, нікелю, свинцю та цинку, концентрації варіювались в

межах $1-10 \div 1000$ мг/дм³. Процес сорбційного очищення проводили в статичних умовах. Наважку магнетиту вводили до проби розчину об'ємом $100-200$ см³, після чого відстоювали та визначали залишкові концентрації. В процесі досліджень контролювали концентрації заліза в розчинах, при цьому не спостерігалось їх дисоціації.

У зразках води проводили визначення залишкових концентрацій іонів важких та рН середовища. Сорбційну ємність (a) та ступінь очищення (A) розраховували за формулами (2.1), (2.32):

$$a = \frac{V_p \cdot (C_n - C_p)}{M_c}, \text{ мг/г}, \quad (2.32)$$

де V_p – об'єм розчину, дм³; C_n та C_p – початкова й рівноважна концентрації металу, мг/дм³; M_c – маса сорбенту, г.

Результати досліджень опубліковано в роботах Додатку А [4, 14 – 27, 44, 51, 52], наведено в розділі 5.

2.3.9 Методи очищення води від біогенних елементів

Вивчення процесів іонообмінного вилучення амонію із води

Використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na⁺ формі та H⁺ формі та DOWEX MAC-3 в H⁺ формі для визначення ефективності процесів іонообмінного вилучення амонію з води.

В кислу форму катіоніт КУ-2-8 переводили розчином С (HCl) = 1 %, в сольову – С (NaCl) = 1 %. В процесі сорбції проводили фільтрування модельних розчинів, які містять 6,0; 30,0; 75,0 та 100,0 мг-екв/дм³ (Na⁺ форма), 30,0; 75,0 й 100,0 мг-екв/дм³ (H⁺ форма) через катіоніт. Об'єм КУ-2-8 становив 20 см³, витрату розчинів в процесі сорбції підтримували на рівні ~ 13 см³/хв. Проби відбирали по 100 – 300 см³ та вимірювали в них залишкову концентрацію амонію, лужність чи кислотність і рН.

Слабокислотний катіоніт використовували, щоб визначити як впливають іони кальцію у воді на ефективність сорбції амонію. При сорбції застосовували модельні розчини, що містять 30,0 мг-екв/дм³ амонію та кальцію для DOWEX MAC-3 в H⁺ формі. Розчини пропускали через шар катіоніту об'ємом 20 см³. В пробах об'ємом

100 см³ проводили визначення залишкової концентрації амонію, кальцію, рН та лужність.

Регенерацію катіоніту КУ-2-8 в Н⁺ форму проводили 5 – 10 % розчинами НСІ, 5 % розчинами ННО₃ Н₃РО₄ та Н₂SO₄, а в Na⁺ – 10 % розчин NaCl при витраті регенераційних розчинів ~ 2 см³/хв. Проби регенераційного розчину відбирали по 20 см³ та визначали в них концентрацію амонію, лужність, кислотність та рН.

Для визначення обмінної динамічної ємності іоніту до проскоку, мг-екв/дм³ (ОДЄ) й повної обмінної динамічної ємності, мг-екв/дм³ (ПОДЄ) використовували формули:

$$\text{ОДЄ} = \frac{V_p(C_p - C_i)}{V_i}, \quad (2.33)$$

$$\text{ПОДЄ} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_p - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.34)$$

де C_п – початкова концентрація йонів в розчині, мг-екв/дм³; C_і – концентрація йонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/дм³; V_р – об'єм розчину, см³; V_і – об'єм іоніту, см³; V_п – об'єм проби, дм³; n – кількість проб відібраних до вичерпання ємності іоніту.

Для визначення ступеня (A, %) іоніту застосовували формулу (2.35):

$$A_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^d}{M_c} \cdot 100\%, \quad (2.35)$$

де M_{і^д} – маса десорбованих іонів в і-тій пробі регенераційного розчину, мг-екв; M_с – маса сорбованих іонів, мг-екв.

Вивчення процесів електрохімічної переробки у двокамерному електролізері розчинів амонію

Дослідження процесу електрохімічного окислення амонію проводили на модельних розчинах хлориду амонію з концентрацією по амонію 0,55 – 55,56 мг-екв/дм³ та по хлоридам 1,69 – 58,82 мг-екв/дм³.

Щоб визначити вплив сульфатів на швидкість окислення амонію застосовували суміш розчинів хлориду амонію, хлориду і сульфату натрію з концентрацією по амонію 0,08 – 0,56 мг-екв/дм³, по хлоридам – 0,53 – 1,66 мг-екв/дм³ та по сульфатам – 2,08 – 6,25 мг-екв/дм³.

При електролізі сульфату амонію готували модельні розчини на водопровідній і дистильованій воді з концентрацією амонію 0,56 – 5,00 мг-екв/дм³ і сульфатів 0,56 – 6,67 мг-екв/дм³.

Електрохімічна переробка розчинів аміаку досліджувалась при використанні модельних розчинів на водопровідній воді з концентрацією амонію 0,28 – 2,78 мг-екв/дм³, у присутності хлоридів у аноліті в концентрації 0,28 – 2,82 мг-екв/дм³ та сульфатів у концентрації 0,63 – 2,08 мг-екв/дм³.

Дослідження проводили в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) , який наведений на рис. 2.2, при силі струму 0,1 – 0,2 А. катодом слугувала пластина із легованої сталі 12Х18Н10Т, анодом – титанова пластина, яка покрита оксидом рутенію. Площа обох електродів дорівнювала 12 см².

В анодній камері знаходився робочий розчин, в катодній камері – 0,05 ÷ 0,25 Н розчин лугу. В деяких експериментах у катодну камеру вводили 2,08 мг-екв/дм³ сульфатів чи 0,85 мг-екв/дм³ хлоридів. Час проведення електролізу 30 – 270 хв. З певною періодичністю відбирали проби з аноліту та визначали залишкову концентрацію амонію, хлоридів, нітратів, активного хлору та рН.

Вихід за струмом (В, %) визначали як співвідношення фактичної кількості речовини, яка перенесена при електролізі, до теоретично розрахованої за законом Фарадея кількості речовини:

$$B = \frac{q_P}{q_T} \cdot 100 = \frac{m_\Phi}{m_T} \cdot 100, \quad (2.36)$$

де q_P – кількість електрики, яка фактично витрачена для перенесення Γ -екв речовини; q_T – теоретично розрахована кількість електрики, що потрібна для перенесення Γ -екв речовини; m_T – кількість перенесеної речовини, що визначена теоретично, Γ -екв; m_Φ – кількість реально перенесеної речовини, Γ -екв.

Кількість реально перенесеної речовини визначали, враховуючи різницю концентрацій та об'єму розчину:

$$m_\Phi = V_p(C_p - C_i), \quad (2.37)$$

де $C_{\text{п}}$ – початкова концентрація йонів в розчині, г/дм³; C_i – концентрація йонів в i -тій пробі, г/дм³; V_p – об'єм розчину, дм³;

Визначення теоретичної кількості перенесеної речовини проводять за формулою, (г-екв):

$$m_T = K_E \cdot I \cdot t, \quad (2.38)$$

де K_E – електрохімічний еквівалент ($K_E = M_e \cdot 0,03731$ г-екв/(А·год)); I – сила струму, t – час, год; M_e – еквівалентна маса перенесеної речовини ($M_e = M/n$), г-екв; M – молярна маса перенесеної речовини (г/моль); n – валентне число іонів речовини, яке пройшло у реакції.

За формулою (2.39) розраховували питому електропровідність у електролізері (Ом⁻¹·м⁻¹):

$$\chi = \frac{L \cdot I}{U \cdot S}, \quad (2.39)$$

де L – відстань між електродами, м²; I – сила струму, А; U – напруга, Вт; S – площа електроду, м².

Для визначення витрати електроенергії (кВт·год/г-екв) застосовували формулу:

$$P_e = \frac{I \cdot \tau \cdot U \cdot M_e}{\Delta C \cdot V_p}, \quad (2.40)$$

де I – сила струму, А; τ – час, год; U – напруга, Вт; M_e – еквівалентна маса речовини, г-екв; ΔC – різниця початкової та рівноважної концентрацій, г/дм³; V_p – об'єм розчину, дм³.

Дослідження процесу переробки розчинів хлориду амонію і сульфату амонію у однокамерному електролізері

Процеси проводили в однокамерному електролізері (рис 2.1) при застосуванні модельних розчинів хлориду амонію і сульфату амонію при початковій концентрації амонію в них 5,55 мг-екв/дм³. В даному електролізері анод – титановий електрод, що вкритий оксидом рутенію, катод – пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т, площа електродів – 17,7 см². Силу струму становила 0,2 – 0,3 А. Електроліз проводили

протягом 3 годин, при цьому в робочому розчині через визначені проміжки часу контролювали концентрацію амонію, рН і лужність.

Для визначення основних параметрів процесу використовували формули (2.36) – (2.40).

Вилучення фосфатів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^- та OH^- формі

Для вивчення процесів іонообмінного вилучення фосфатів використовували модельні розчини, їх параметри наведені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Характеристики вихідної води

Розчин	Тип води	$\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³	Ж, мг-екв/дм ³	$\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм ³	$\text{C}(\text{Cl}^-)$, мг/дм ³	Форма АВ-17-8
1	Дистильована вода	95,0	–	–	–	Cl^-
2	Водопровідна вода	95,0	3,7	36,0	11,8	Cl^-
3	Водопровідна вода	105,0	3,7	60,0	28,0	Cl^-
4	Водопровідна вода	115,0	3,7	96,0	35,0	Cl^-
5	Дистильована вода	95,0	–	–	–	OH^-
6	Водопровідна вода	95,0	3,7	60,0	28,0	OH^-

Вилучення фосфатів із води проводили на аніоніті АВ-17-8 у Cl^- (розчини 1 – 4) та OH^- формах (розчини 5, 6). Під час сорбції відбирали проби об'ємом 1000 см³, при цьому витрата робочих розчинів становила ~ 13 см³/хв. В пробах визначали вміст фосфатів, нітратів, хлоридів, сульфатів, лужність та рН середовища.

Під час регенерації відбирали проби об'ємом 20 см³, при цьому витрата регенераційних розчинів складала 5 см³/хв. Для регенерації аніоніту АВ-17-8 використовували 10 % розчин хлористого амонію, 15 % розчин хлористого натрію, 6 % розчини соди та сульфату амонію, 7 % розчин гідроксиду калію. При регенерації іоніту розчинами солей хлору та сульфатів контролювали вміст фосфатів, хлоридів чи сульфатів, тоді як при регенерації аніоніту гідроксидом і содою контролювали лужність розчину, рН та концентрацію фосфатів.

Розраховували обмінну динамічну ємність до проскоку (ОДЄ) і повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ) та ступінь регенерації (Z) іоніту.

Осадження фосфат іонів хлоридом магнію проводилося в ємностях об'ємом 250 см³ із відпрацьованих регенераційних розчинів на основі хлориду амонію. При цьому фосфати висаджувались у вигляді струвіту – магній амоній фосфату. Початкова концентрація фосфатів складала 30 г/дм³, вміст хлориду амонію – 50-80 г/дм³, після чого доводили рН розчину до значень 8÷9 розчином NaOH. В одержані розчини дабавляли хлорид магнію при різному співвідношенні, відповідно до вмісту фосфатів. Для повного висадження осаду залишали на 3– 4 години. Після відділення осаду на паперовому фільтрі «синя стрічка», фільтраті аналізували на залишковий вміст фосфатів й магнію.

Вилучення фосфатів на аніоніті DAWEX MARATHON WBA у хлоридній формі

Одним із завдань було визначення ефективності аніонітів у видаленні фосфатів з води та створення безвідходних процесів їх регенерації з видаленням фосфатів у вигляді мінерального добрива з повторним використанням регенераційних розчинів.

У процесі сорбції через аніоніт DAWEX MARATHON WBA у хлоридній формі пропускали модельні розчини, що містять фосфати в концентрації 40–100 мг/дм³. Аніоніт використовувався у формі Cl⁻. Регенерацію аніоніту проводили 10 % розчинами хлориду натрію та 10 % розчином хлориду амонію.

При сорбції відбирали проби об'ємом 400–500 см³ при витраті робочих розчинів 15 см³/хв.

У процесах регенерації витрата регенераційних розчинів становила 5 см³/хв, а об'єм проби – 20 см³. Схема установки представлена на рис. 2.6.

При вивченні сорбційних процесів визначали вміст фосфатів, хлоридів та рН середовища. При регенерації іоніту розчинами NaCl контролювали вміст фосфатів і хлоридів, а при регенерації аніоніту NH₄OH – лужність розчину, рН і концентрацію фосфату. Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ) і ступінь регенерації (А) іоніту розраховували за формулами (2.34), (2.35).

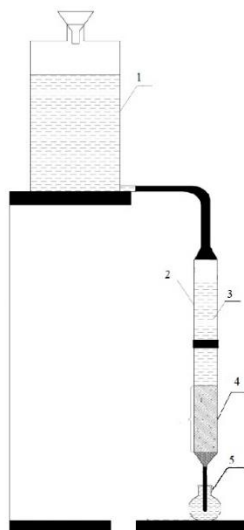


Рисунок 2.6 – Іонообмінна експериментальна установка, заповнена іонообмінною смолою DOWEX MARATHON WBA: 1 – ємність з водою, що містить фосфати; 2 – колонка діаметром 19-30 мм; 3 – шар води, над іонітом; 4 – шар іоніту DOWEX MARATHON WBA; 5 – колба для збору очищеної води після фільтрування через іоніт

Вилучення нітратів методом іонного обміну на високоосновному аніоніті АВ-17-8

Для вивчення процесів очищення води від нітратів застосовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 у Cl^- і SO_4^{2-} формах. Як середовище використовували модельні розчини з концентрацією нітратів $3,2 \text{ мг-екв/дм}^3$ та артезіанську воду м. Києва з наступними характеристиками: $\text{Ж} = 4,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Mg}^{2+}] = 2,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 3,4 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 9,0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 117,0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{NO}_3^-] = 194,0 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 8,4$, $\text{M} = 345 \text{ мг/дм}^3$.

При вивченні процесів іонообмінного вилучення нітратів при застосуванні низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA у Cl^- формі проводили дослідження на модельних розчинах приготуваних на дистильованій воді з концентрацією нітратів $186 - 2200 \text{ мг/дм}^3$ та воді із індивідуальної свердловини (Петропавлівська Борщагівка, Київська область), що характеризується підвищеним вмістом нітратів ($\text{C}(\text{NO}_3^-) = 205 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 30,7 \text{ мг/дм}^3$ і $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 40,5 \text{ мг/дм}^3$) для визначення впливу сульфатів і хлоридів.

Для переведення іоніту в Cl^- чи SO_4^{2-} форму використовували відповідно 2 % розчини хлориду чи сульфату натрію.

Розчин пропускали через аніоніт об'ємом 20 см^3 , при цьому витрата води становила $10-15 \text{ см}^3/\text{хв}$, об'єм проб становив $100 - 1000 \text{ см}^3$. При проведенні регенерації відбирали проби по 10 см^3 . При витраті регенераційного розчину $\sim 2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Регенерацію аніоніту АВ-17-8 в змішаній нітратно-сульфатній формі проводили 10 %-ми розчинами NaCl, Na₂SO₄, та 4,0 – 10,0 % розчинами KCl.

Для регенерації аніоніту DOWEX MARATHON WBA використовували розчини KCl (концентрація хлоридів 5,3 %), K₂CO₃ (концентрація карбонатів 4,3 – 6,1 %), NH₄OH (концентрація гідроксид іонів 10 %), (NH₄)₂SO₄ (концентрація сульфатів 7,2 %) і NH₄Cl (концентрацією хлоридів 6,7 %).

При вивченні процесів сорбції та регенерації визначали вміст нітратів, сульфатів та хлоридів. Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЕ) іоніту визначали за формулою, виходячи з маси сорбованих іонів на аніоніті. Ступінь регенерації іоніту після пропускання n проб регенераційного розчину розраховували за формулою як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів.

Розділення нітратів та сульфатів методом іонного обміну

В роботі використано високоосновний аніоніт АВ-17 (ДСТУ 20301-74, ТУ У 20.1-30166282-009:2020 (Україна)), який отримують співполімеризацією стиролу та дивінілбензолу з подальшим хлорметилюванням і амінуванням співполімеру триметиламіну. Функціональними є бензилтриметиламонійні групи, що здатні до дисоціації.

Процеси іонообмінного розділення сульфатів та нітратів проводили при використанні аніоніту АВ-17-8 в NO₃⁻ формі. Іоніт об'ємом 20 см³ розміщали в іонообмінну колонку діаметром 2 см та висотою 40 см. Для приготування модельних розчинів у водопровідну воду додавали х.ч. натрієві солі нітрату та сульфату. При сорбції використовували розчини, які містять сульфати в концентрації від 800 та 1500 мг/дм³ і нітрати від 0 до 1000 мг/дм³. Витрата розчинів складала 10–15 см³/хв. Об'єм проб становив 100–200 см³. Проби при сорбції сульфатів аналізували на вміст сульфатів і нітратів.

Регенерацію аніоніту проводили 10 %-й розчином нітрату натрію. Витрата розчинів складала 1–5 см³/хв. Об'єм проб становив 20 см³. В пробах з регенераційним розчином контролювали вміст сульфатів. В зібраний регенераційний розчин додавали нітрат кальцію, що дозволяє з відпрацьованого розчину осаджувати сульфати

кальцію, що дозволяє освітлений фільтрат застосовувати для повторної регенерації аніоніту.

Визначення сульфатів проводили спектрофотометричним методом з іонами барію, нітратів – потенціометричним методом, застосовуючи іон-селективний електрод.

Повну обмінну динамічну ємність, обмінну динамічну ємність до проскоку та ступінь регенерації іоніту розраховували за формулами (2.33) – (2.35).

Дослідження процесів іонообмінного розділення нітратів, хлоридів і сульфатів

Дослідження проводили при застосуванні високоосновного аніоніту АВ-17-8 в Cl^- формі та низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA в Cl^- формі, об'єм іонітів – 20 см^3 . Як робочі розчини при сорбції нітратів на високоосновному аніоніті використовували модельні розчини, які містять хлориди в концентрації $4,66 - 20,90 \text{ мг-екв/дм}^3$, сульфати – $8,91 - 34,04 \text{ мг-екв/дм}^3$, нітрати – $1,68 - 7,66 \text{ мг-екв/дм}^3$. Дослідження процесів іонообмінного розділення аніонів на низькоосновному аніоніті проводили на модельних розчинах на дистильованій воді з концентрацією нітратів $3,50 \text{ мг-екв/дм}^3$ та водопровідній воді, яка містять $0,82 \text{ мг-екв/дм}^3$ хлоридів, $0,85 \text{ мг-екв/дм}^3$ сульфатів, $3,50 \text{ мг-екв/дм}^3$ нітратів.

Сорбцію проводили при фільтруванні розчинів через колонку діаметром 20 мм при витраті розчинів ~ 13 . Проби відбирали по $100 - 500 \text{ см}^3$. В кожній пробі визначали концентрацію хлоридів, сульфатів та нітратів.

Регенерацію високоосновного аніоніту проводили при використанні 10% -го розчину NaCl та 10% -го розчину NH_4OH , низькоосновного – $7,2\%$ -го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $5,3\%$ -го розчину KCl , $6,0\%$ -го розчину K_2CO_3 , $6,0\%$ -го розчину NH_4Cl , та 10% -го розчину NH_4OH . Розчини фільтрували зі швидкістю $0,2 - 0,6 \text{ м/год}$. Об'єм проби при регенерації становить 20 см^3 . У кожній пробі вимірювали концентрацію нітратів та сульфатів та розраховували ступінь регенерації іоніту за формулою (2.35).

Дослідження процесів реагентного очищення води від фосфатів

Застосовували хлорид магнію, хлорид заліза і сульфату алюмінію для дослідження процесів реагентного висадження фосфатів із води.

Застосування хлориду магнію дозволяє висаджувати фосфати у формі струвіту. Для осадження застосовували модельні розчини наступного складу: концентрація фосфатів $5 - 35 \text{ г/дм}^3$, вміст хлориду амонію $45 - 90 \text{ г/дм}^3$, рН $7,9 - 9,9$. При цьому витрата хлориду магнію коливалась в межах $209,3 - 251,1 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Застосування сульфату алюмінію і хлориду заліза дозволяє висадити фосфати у нерозчинні сполуки з іонами алюмінію та заліза. Модельний розчини містив 100 мг/дм^3 .

В проби вносили реагенти, перемішували і залишали на 3-4 години. Розчин фільтрували та визначали у фільтраті концентрацію фосфатів, алюмінію, заліза, магнію і рН розчину. Ефективність очищення води визначали за формулою (2.1).

Вивчення процесів електрокоагуляційного видалення фосфатів із води

При дослідженні процесів вилучення фосфатів за допомогою електрокоагуляції використовували модельні розчини ортофосфорної кислоти, орто- та дигідрофосфату натрію з вмістом фосфатів 100 мг/дм^3 . Процес електролізу проводили в однокамерному електролізері протягом $60 - 165 \text{ хв}$ (рис 2.1). Катод – легована сталь 12Х18Н10Т. Анод – сталь 20 площею $22,5 \text{ см}^2$ чи алюміній (АД-0) площею $22,5 \text{ см}^2$. Силу струму змінювали від $0,1$ до $0,3 \text{ А}$. З визначеним інтервалом вимірювали залишкові концентрації фосфатів і рН, а також заліза при застосуванні сталюого аноду.

Основні параметри розраховувались за формулами (2.36) – (2.40). Результати досліджень опубліковано в роботах [28 – 33, 54] Додатку А, наведено в розділі 6.

2.3.10 Методи переробки відходів з отриманням корисних продуктів

2.3.10.1 Дослідження впливу осадів на властивості будівельних матеріалів

Були проведені дослідження впливу осадів, які утворюються при реагентному очищенні від сульфатів та пом'якшенні мінералізованих, шахтних вод та концентратів, а також осадів, що утворюються при очищенні води від важких металів, на властивості та процеси тверднення будівельних матеріалів.

В роботі були використані цемент, клінкер, осад утворений при реагентному очищенні шахтних чи інших мінералізованих вод, мелений доменний гранульований шлак, зола-винесення, мікрокремнезем.

Мінералогічний склад цементу: C_3S – 58,62 %; C_2S – 21,79 %; C_3A – 7,06 %; C_4AF – 12,53 %; та клінкеру: C_3S – 57,10 %; C_2S – 21,27 %; C_3A – 6,87 %; C_4AF – 12,19 %.

Хімічний склад гранульованого доменного шлаку: SiO_2 – 39,10 %; Al_2O_3 – 7,10 %; Fe_2O_3 – 0,34 %; CaO – 46,70 %; MgO – 5,30 %; MnO – 0,16 %; SO_3 – 1,09 %.

Хімічний склад Ладжинської ТЕЦ: SiO_2 – 51,08 %; Al_2O_3 – 24,84 %; Fe_2O_3 – 10,09 %; FeO – 3,58 %; CaO – 3,12 %; MgO – 1,83 %; K_2O – 1,90 %; TiO_2 – 1,07 %; Na_2O – 0,60 %; SO_3 – 0,4 %; P_2O_5 – 0,32 %. Втрати при прокалюванні становлять 1,5 мас. %.

Хімічний склад мікрокремнезему торгової марки ELKEM MICROSILICA: SiO_2 – 99,13 %; CaO – 0,60 %; Fe_2O_3 – 0,10 %; MnO – 0,09 %; Al_2O_3 – 0,08 %.

Характеристики мінералів, що утворюються при реагентному очищенні високомінералізованих шахтних вод, наведено у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Характеристики мінералів

Кут 2 theta, град	Міжплощинна відстань, А	Інтенсивність, %	Формула мінералу
8,1	10,92	100	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
8,3	10,60	47	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
12,1	7,28	24	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
16,2	5,48	9	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
18,6	4,76	14	$Mg(OH)_2$
24,4	3,65	16	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
26,3	3,39	16	$CaSO_4$
27,4	3,25	8	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
31,7	2,82	17	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
34,0	2,63	23	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
36,4	2,46	31	$Mg(OH)_2$
60,5	1,53	13	$Mg(OH)_2$

Відбір проб активних мінеральних добавок та цементу для будь-якого з проведених досліджень здійснювався квартуванням. З суміші цементу та активних

мінеральних добавок було виготовлено ряд цементів, шляхом сумісного перемішування компонентів у лабораторному кульовому млині протягом 7 хв. Об'єм млина становить $2,5 \text{ дм}^3$, в якості молотьних тіл використано керамічний цильпелс.

Цемент з 50 мас. % доменного гранульованого шлаку відповідає типу ШПЦ Ш/А, з 50 мас. % золи-винесення ППЦ IV/Б, з 10 мас. % мікрокремнезему – до типу ПЦ Ш/А-П [347].

Нормальна густина й терміни тужавлення були визначені на міні-приладі Віка згідно методики для малих зразків. Для визначення міцності на стиск використовували зразки-куби розмірами $20 \cdot 20 \cdot 20$ мм згідно методики визначення міцності на стиск для малих зразків. Першу добу тверднення цементу знаходилися у середовищі з відносною вологістю 90-95 %, решту 27 діб – у воді. Розширення цементу визначалося згідно методики для тампонажних цементів [348–350].

Механізм тверднення цементу визначався за 3 методиками: 1 – визначення кількості зв'язаної води, 2 – дериватографічний метод аналізу, 3 – ІЧ-спектроскопічний метод аналізу.

При підготовці зразків гідратовані цементу з масою 1 г грубо подрібнювалися в розчині абсолютного ізопропанолу з метою зупинки процесу гідратації та видалення порового розчину. Потім цементу витримувалися 2 години при температурі $105 \text{ }^\circ\text{C}$, потім подрібнювалися в металевій ступці до повного проходження через сито № 008.

Визначали кількість зв'язаної води. Втрати маси зразків визначалися після їх прокалювання протягом 1 год. при температурі $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Зразки портландцементу, портландцементу з мікрокремнеземом та клінкеру прокалювали у віці 3 та 28 діб тверднення, зразки шлакопортландцементу та пуцоланового цементу прокалювали у віці 2 та 28 діб.

Якісний склад осаду та гідратованих цементів було визначено за допомогою ІЧ-спектроскопічного, дериватографічного та рентгеноструктурного аналізів.

ІЧ-спектр записано на автоматичному спектрометрі в діапазоні хвильових чисел $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Отримані спектри від пресованих зразків, що виготовлені з гомогенної суміші твердого розчинника (KBr) і досліджуваного матеріалу.

Рентгеноструктурний аналіз було виконано на дифрактометрі Ultima IV фірми Rigaku, Японія. Характеристики рентгенівського генератора: потужність 3 кВт, напруга 30 кВ, струм трубки 30 мА, випромінювання: Cu. Характеристики геніометру: радіус геніометру: 285 мм, розмір фокусу: 0.4*12 мм, діапазон вимірювання: 5-100°, повністю автоматизоване юстування геніометра, крок: 2°. Характеристики оптики: монохроматор – 2 позиційний графітовий для трубки із мідним анодом для оптики паралельного пучка та фокусної конфігурації. Характеристики детектора: сцинтиляційний лічильник, висота зразка – 1050 мм.

Дериватографічний метод аналізу дисперсного й гідратованих цементів проводився з використанням дериватографа системи Ф. Паулик, И. Паулик і Л. Ердей. Даний метод аналізу включає отримання кривих ТГ, ДТГ і ДТА, зміна маси і температури реєструються одночасно. В процесі аналізу матеріали нагрівалися до температури 1000 °С зі швидкістю 10 °С/хв. При цьому швидкість зняття кривих становила 2,5 мм/хв.

Для аналізу отриманих ІЧ-спектрів і дериватограм використовували теоретичні положення, що викладені в [351, 352].

Результати досліджень опубліковано в роботах [2, 5, 34 – 38, 42, 45, 46] Додатку А та розділі 7.

2.3.10.2 Електрохімічні методи переробки концентрованих розчинів Електролітична переробка розчинів з високим вмістом хлоридів

Процес отримання дезінфікуючих розчинів проводили у двокамерному електролізері (рис. 2.2 а). Площа обох електродів становила 12 дм². Силу струму змінювали від 0,811 до 8,110 А.

В анодній камері знаходився робочий розчин. Концентрацію хлоридів в анодній області змінювали від 17,09 до 1709,4 мг/дм³. Катодну камеру заповнювали 0,2 Н розчином лугу. Під час електролізу визначали лужність у катодній зоні, вміст хлоридів і активного хлору у анодній зоні через певні однакові проміжки часу.

Електрохімічну переробку концентрованих розчинів з високим вмістом хлоридів та іонів жорсткості проводили в двокамерному електролізері (рис. 2.2, а). Методом електродіалізу знесолювали як концентрати зворотньоосмотичного

опріснення води, так і попередньо пом'якшені реагентними методами концентрати. Силу струму в процесі електролізу підтримували на рівні 0,5 А. Площа обох електродів становила 0,16 дм².

Робочий розчин, що містить значні концентрації хлоридів, розміщали в катодній області, а 0,01Н розчин NaCl – в анодній камері. В катодній зоні визначали вміст хлоридів, а в анодній зоні контролювали вміст активного хлору.

Робочий розчин, що містить значні концентрації хлоридів і іонів жорсткості або розчини хлориду натрію концентрацією $1 \div 10$ г/дм³, розміщали в анодній області, а 1Н розчин NaOH – в катодній камері. В катодній зоні визначали вміст хлоридів, а в анодній зоні контролювали вміст активного хлору. Електроліз проводили при силі струму 1,622-4,866 А при напрузі 3-27 В. В катодній зоні визначали лужність, в анодній – концентрації хлоридів і активного хлору, а також жорсткість. При проведенні електролізу планувалося на основі концентратів отримувати гіпохлорит натрію або кальцію, з подальшим використанням цих розчинів для знезараження води. Враховуючи те, що концентрація хлоридів в концентратах відносно невисока (до ~ 150 мг-екв/дм³, 5300 мг/дм³) підходи, що реалізуються для отримання промисловим методом гіпохлориту натрію, хлорату натрію та інших дезінфектантів на основі хлору не підходять. В цих процесах використовують розчини хлористого натрію концентрацією 100 г/дм³ і вище, аж до насичених розчинів. Випаровування концентратів економічно недоцільне. Тому даний електролізер був виготовлений для вивчення процесів переробки хлоридів з відносно невисокою концентрацією.

Основні параметри електролізу розраховували за формулами (2.36) – (2.40).

Електродіалізне опріснення розчинів з високим вмістом іонів жорсткості

Щоб уникнути міграції іонів жорсткості у катодну область розмістили аніонні мембрани МА-41 зі сторони катоду і аноду (рис. 2.3). В середню комірку вносили робочий розчин, в анодну область – 0,05 Н розчин сірчаної кислоти, в катодну – 0,150, 0,250 та 1,000 Н розчини лугу. Площа обох електродів становила 0,20 дм³. В процесі підтримували силу струму на рівні 0,1-0,2 А, при цьому напруга становила 15-30 В.

В якості водних середовищ, які знесолювали електродіалізом використовували водопровідну воду, концентрат, що утворюється при зворотньоосмотичному

опрісненні водопровідної води, стічну воду із шахти Кремінна, Інгульська, Тарновська та Західно-Донбаська, концентрат отриманий зворотньоосмотичним опрісненням води із Ісаківського водосховища.

В катодній зоні визначали лужність, в робочій області – лужність, жорсткість, концентрацію сульфатів, хлоридів, кальцію, в анодній – вміст сульфатів і хлоридів.

Електрохімічна переробка елюатів, що містять сульфати

При вивченні процесів повторного електролізу розведених розчинів сірчаної кислоти для їх концентрування використовувався двокамерний електролізер з аніонообмінною мембраною МА–41 (рис. 2.2, а). Об'єм кожної камери складав 100 см^3 . В якості катоду використовували пластину із легованої сталі 12Х18Н10Т, аноду – свинцеву пластину. Площа електродів $S_K = S_A = 0,11 \text{ дм}^2$. Електроліз проводився при щільності струму $0,2\text{--}3,0 \text{ А/дм}^2$, при напрузі $2\text{--}20 \text{ В}$.

При проведенні електролізу розчинів, що містять сульфати, в двокамерному електролізері в катодну область поміщали розчини сірчаної кислоти концентрацією $0,1\div 2,0 \text{ г-екв/дм}^3$, в анодну – розчини сірчаної кислоти з кислотністю $1\div 8 \text{ г-екв/дм}^3$. В катодній і анодній областях контролювали кислотність та об'єми розчинів.

Концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів баромембранного знесолення води

Для електрохімічного концентрування розчинів лугу використовували двокамерний електролізер з катіонообмінною мембраною МК–40 (рис. 2.2, б).

В якості модельних розчинів застосовували $0,7\text{--}12,0 \text{ Н}$ розчини лугу. В анодну зону поміщали 1 Н розчин лугу. Об'єм розчину в камері становить 50 см^3 . В якості катоду використовували пластину із легованої сталі 12Х18Н10Т, аноду – титанову пластину, що покрита оксидом рутенію. Площа обох електродів становила $0,1 \text{ дм}^2$. Густина струму змінювали в межах $10\text{--}30 \text{ А/дм}^2$.

В катодній та анодній зонах визначали лужність та об'єми розчинів. Вихід за струмом визначали за формулою (2.36), теоретичну кількість перенесеної речовини розраховували за формулою (2.38).

Результати електрохімічних процесів переробки розчинів приведено в роботах [39, 40] Додатку А та розділі 7.

РОЗДІЛ 3 МАЛОВІДХОДНІ ПРОЦЕСИ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ РЕСУРСОЕФЕКТИВНИХ СИСТЕМ ВОДОКОРИСТУВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ

Нині внаслідок збільшення кожного року потужності підприємств відбувається зростання використання об'ємів води. Варто зазначити, що промислові підприємства потребують великих об'ємів води, при цьому для деяких з них необхідна безперервна подача води. З природних джерел у 2020 р. було забрано 9952 млн. м³ води, з них з підземних водних джерел – 972,2 млн. м³, у тому числі шахтно–кар'єрних вод – 241,6 млн. м³, при цьому загальний об'єм прісної води становив 9459 млн. м³

Підприємства промисловості є основними водоспоживачами, які забирають 4045 млн. м³ води, що становить 40,65 % від загального забору по країні. Для потреб сільського господарства забирається 3067 млн. м³ води, тобто 30,82 % від загального водозабору, 2750 млн. м³ води необхідно для потреб комунального господарства (27,63 % від загального водозабору), та 90 млн. м³ води (0,9 %) – іншими водокористувачами. У 2020 р. загалом використання на різні потреби прісної води було 6761 млн. м³, із них об'єм технічної води становив 5152,6 млн. м³ та питної – 1608,5 млн. м³, при цьому на виробничі потреби використано 431 млн. м³ води питної якості, де 138 млн. м³ було відібрано із комунальних водопроводів, тобто, води, яка спеціально підготовлена до питної якості. Обсяг стічних вод, які надійшли у поверхневі водні об'єкти становив 5159 млн. м³, при цьому підприємствами промисловості було скинуто 66 % (тобто 3406 млн. м³), житлово–комунальної галузі – 28,6 % (1473 млн. м³) та підприємствами сільського господарства – 4,9 % (254 млн. м³).

Якість та кількість води, що використовується для потреб виробництва залежать від безлічі факторів: характеру та типу виробництва, технологічної схеми процесів і обладнання, що використовується та джерел водопостачання. Дані фактори можуть варіюватись в досить широких діапазонах. Тому врахування вимог до якості води досить часто дозволяє визначити можливі схеми водопостачання та відповідно питоме водоспоживання.

Отже, забезпечення зменшення водоспоживання промисловості, а також стабільного водопостачання комунального господарства, що становить ~ 30-40 % від загального водоспоживання є одним з найважливіших завдань водогосподарського комплексу. Отже, для України забезпечення раціонального використання води у промисловості залишається важливою та актуальною проблемою.

У водоциркуляційних системах охолодження промисловості та енергетики використовується основна частина води – ~ 80 %). У випадку відсутності попередньої обробки води, що використовується в системах, щодня скидається в гідросферу від 8 до 30 % води для підтримки сольового балансу в системі. Це призводить до забруднення водойм: фізичного – теплового і хімічного – іонами цинку та міді, які вимиваються з латунних і мідних конденсаторів.

Варто зазначити, що внаслідок високої корозійної агресивності середовищ відбуваються значні витрати матеріалів, енергії та води, тому захист металевих конструкцій від корозії у водних розчинах та воді залишається досить важливим питанням

В різних джерелах води, особливо морських, основними компонентами накипоутворення є іони кальцію і магнію. Зазвичай утворення накипу з солей кальцію та магнію призводить до проблем та зниження ефективності в різних промислових операціях, наприклад мембранних установках (нанофільтрації, зворотнього осмосу), системах охолодження води в енергетичній промисловості та ін., внаслідок чого підвищуються витрати на виробництво та технічне обслуговування обладнання.

Отже, одним з першочергових завдань є створення ефективних способів кондиціонування води. Оскільки це дасть можливість перейти до замкнених систем охолодження, а це дозволить зменшити забір свіжої води для потреб промислових об'єктів, а це в свою чергу, знизити об'єми промислових стічних вод.

Використання в процесах водопідготовки стабілізаторів накипоутворення та інгібіторів корозії металів є одним із шляхів створення ефективних методів кондиціонування води. Тому важливо підібрати альтернативні технології, що можуть бути потенційно ефективними. Нетоксичність, висока ефективність та комплексність дії є основними вимогами до сучасних композицій. Це означає, що вибір інгібіторів,

які застосовуються в циркуляційних системах, має здійснюватися таким чином, щоб забезпечувати захист металів від корозії з одночасним зменшенням відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання.

3.1 Вимоги до якості води для підживлення безстічних систем охолодження та теплопостачання

Раціональне використання водних ресурсів в системах охолодження та теплопостачання передбачає створення повністю замкнених зворотних систем. Складнощі при переході від частково до повністю замкнених систем водопостачання обумовлені необхідністю введення в експлуатацію очисних споруд, що призведе до додаткових капітальних витрат на їх будівництво та необхідністю вирішення задач щодо зниження мінералізації вихідної води та компенсацією втрат оборотної води.

Контроль кількісного та якісного складу води для забезпечення антикорозійного захисту обладнання, попередження утворення біологічних та мінеральних відкладень на устаткуванні є важливими при створенні повністю замкнених систем, які передбачають відсутність скиду мінералізованих стоків у поверхневі чи підземні води. Проте неможливо запропонувати універсальну технологію для створення безстічних систем водокористування, що пов'язано з різноманітністю фізико-хімічного складу води. Тому створення та обґрунтування економічно доцільних та екологічно безпечних замкнених систем водокористування є важливим завданням сьогодення.

Оскільки створення безстічних систем передбачає ліквідацію та відсутність скидів у водойми, тому варто розглядати системно технології підготовки води та очищення стічних вод. При цьому важливо створити науково-обґрунтовані вимоги, які висуваються до якості води, яку застосовують у різноманітних операціях та технологічних процесах. Проектування безстічних систем охолодження та теплопостачання доцільно проводити при проектуванні основного виробництва. При створенні замкнених систем на вже існуючих підприємствах варто модернізацію здійснювати поступово, при цьому на кожному етапі підвищувати кількість оборотної

води. Для створення замкнутого циклу використання води системи підприємство повинно мати досить розвинену систему зворотного водопостачання.

Отже, для створення безстічних систем необхідно забезпечити високу якість підживлювальної зворотної води і стічних вод для можливості їх багаторазового використання без скиду у водні об'єкти.

Впровадження певних інженерних та технологічних рішень дозволить підвищити кількість оборотної води, зокрема:

- якісна підготовка підживлюючої води та стабілізаційна обробка зворотної води, що дозволить зменшити кількість скиду води при продувці зворотних систем;
- ефективне глибоке доочищення стічних вод, що дозволяє їх повернути в технологічний процес та використовувати знову;
- впровадження послідовної схеми використання води, що передбачає повторне застосування води в системі, яка має більш низькі вимоги до якості води порівняно з попередньою системою;
- застосування поверхневого стоку, після відповідного очищення, що знаходиться на території підприємства.

Внаслідок зростання солемісту у воді в замкнених системах водопостачання підвищується імовірність корозії трубопроводів та виникнення сольових відкладень у комунікаціях та теплообмінній апаратурі.

Підживлення зворотних систем водопостачання пом'якшеною водою є одним із методів уникнення утворення сольових відкладень. Крім того, використання пом'якшеної води дозволяє або зменшити скидання води при продувці або взагалі уникнути даного скиду. Це залежить від регламенту щодо загального солемісту, який прийнято для даної зворотної системи.

Одним з перспективних методів кондиціонування води, що використовується в зворотних системах для підживлення, є натрій-катіонування, даний метод дозволяє забезпечити стабільність води в широкому діапазоні температур та повністю уникнути відкладення солей жорсткості.

При вдосконаленні схеми водопостачання кратність використання води в циркуляційних системах і технологічних процесах підвищується. Критерій кратності (n) дозволяє охарактеризувати використання води в замкнених системах.

$$n = \frac{Q_{\text{вих}}}{Q_{\text{св}}} \quad (3.1)$$

де $Q_{\text{вих}}$ – загальний об'єм води замкнутої системи, яка використовується на підприємстві, м³/добу;

$Q_{\text{св}}$ – кількість свіжої води для підживлення системи, м³/добу.

Основні принципи створення замкнених систем:

- створення на підприємстві єдиної системи, що передбачає розглядати водопостачання та водовідведення в загальному комплексі. За умови створення науково обґрунтованих вимог щодо якості води, що використовується у виробництві та скидається, очищення відпрацьованих вод може розглядатись, як підготовка для їх повторного використання.

- забезпечити забір свіжої води лише для використання особливих цілей або компенсацію втрат. В процесах водопостачання використовувати виробничі та міські стічні води або поверхневий стік після відповідного очищення.

- розробити маловідходні технології очищення стічних вод, що передбачають регенерацію та відновлення відпрацьованих розчинів для їх повторного використання у різноманітних процесах. Маловідходні технології направлені на мінімальні енергетичні та матеріальні витрати та максимально повну переробку сировини і вилучення з неї основних продуктів та переробку утворених відходів і регенерацію цінних компонентів у вторинну сировину, що придатна для використання, чи товарний продукт. Тому розробка замкнених систем водозабезпечення має базуватись на основі організації маловідходного виробництва.

При охолодженні води на градирнях, бризкальних басейнах чи водосховищах-охолоджувачах відбуваються втрати води при випаровуванні чи віднесенні вітром. Тому при створенні зворотних систем охолодження доцільно замінити водяне на повітряне охолодження, при технічній та економічній доцільності даного способу.

Установки випарного охолодження економічно доцільно застосовувати при охолодженні в зонах високих температур апаратів та конструкцій, оскільки вони дозволяють отримати водяну пару, що використовують в енергетичних і технічних цілях та при цьому зменшити витрату води на охолодження.

Вимоги до якості води в системах охолодження та теплопостачання

До води, яка використовується на підприємствах та об'єктах теплоенергетики, висуваються вимоги, які залежать від використовуваного обладнання та її призначення. Головні вимоги для води, що використовується в системах охолодження – вилучення з води завислих речовин, тобто грубодисперсних і колоїдно-дисперсних домішок і термостабільність води, що забезпечує відсутність на поверхнях теплообміну осадковідкладень.

Накопичена у воді системи зависть є центрами для кристалізації солей твердості і разом з тим є цементуючою основою, що забезпечує відкладення CaCO_3 на стінках теплообмінників. Тому підживлюючу та циркуляційну воду очищують від завислих речовин при перевищенні концентрація останніх вище допустимого вмісту в охолоджуючій воді. Для визначення в водо-циркуляційних системах охолодження допустимої концентрації завислих речовин необхідно врахувати в теплообмінних апаратах прийняту швидкість руху води (рис.3.1).

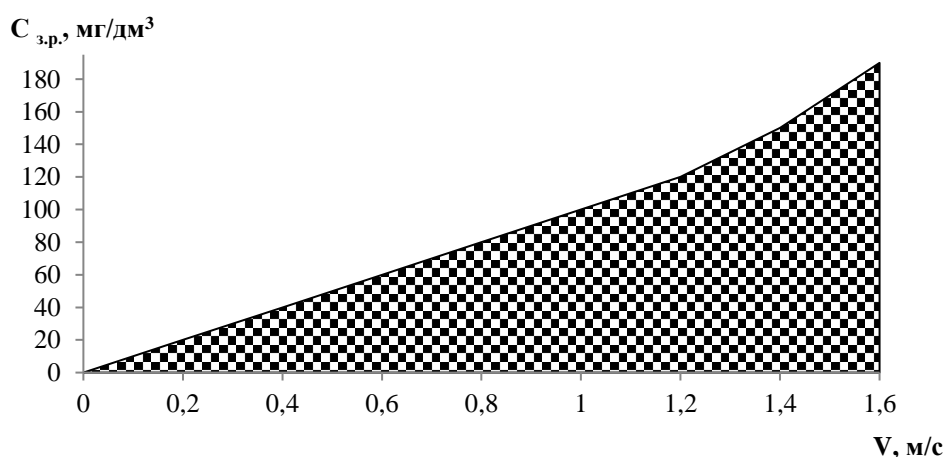


Рисунок 3.1 – Вплив швидкості руху води в теплообмінних апаратах (V) на допустиму концентрацію завислих речовин ($C_{з.р.}$) у воді

Забезпечення термостабільності води теплообмінних систем водоспоживання полягає в тому, що при нагріванні не повинно утворюватися відкладень карбонатів кальцію, магнію та сульфатів на теплообмінних поверхнях. Тому обмежується карбонатна жорсткість води в оборотних системах теплообмінного водопостачання до 7 мг-екв/дм³, та краще, щоб жорсткість в системі не перевищувала 3,0 мг-екв/дм³.

Вода повинна мати низьку корозійну агресивність, щоб уникнути корозійних процесів сталі чи інших металів теплообмінної апаратури. Безліч параметрів води, такі як вміст солей (аніонів сульфатів і хлоридів), іонів жорсткості та ін., рН середовища, впливають на корозійну агресивність води. При випаровуванні у водоциркуляційній системі концентрація розчинних солей збільшується прямопропорційно до коефіцієнту випаровування, що призводить до підвищення корозійної агресивності води. Варто зазначити, що швидкість процесів корозії матеріалів теплообмінних систем не завжди збільшується при підвищенні мінералізації, оскільки швидкість корозії в значній мірі визначається концентрацією розчиненого кисню у воді. Тому швидкість корозії буде вища в пом'якшеній воді, яка містить розчинний кисень. Рекомендується приймати допустиму концентрацію солей в оборотній воді не більше 2 кг/м³ у випадку, якщо не застосовуються інгібітори.

У воді теплообмінних оборотних систем потрібно обмежити концентрацію органічних речовин, особливо сполук азоту та фосфору, які призводять до інтенсивного біологічного обростання споруд та апаратів, оскільки є біогенні елементи для мікроорганізмів є поживним середовищем.

Кількість необхідної води на підживлення системи визначається її якістю та залежить від втрат води на випаровування, інтенсивності втрат води при крапельному виносі, втрат на виробничі потреби, кількості води, що скидається на продувку системи та температурного режиму. Рівняння матеріального балансу:

$$Q_n = Q_{\text{вип.}} + Q_{\text{вир.п.}} + Q_{\text{кр.в.}} + Q_{\text{ск}} \quad (3.2)$$

де Q_n – кількість води, що подається на підживлення, м³;

$Q_{\text{вип}}$ – кількість води, що втрачається при випаровуванні в градирні, м³;

$Q_{\text{вир.п.}}$ – кількість води, що втрачається на виробничі потреби, м³;

$Q_{\text{кр.в}}$ – кількість води, що втрачається за рахунок крапельного виносу, м³;

$Q_{\text{ск}}$ – кількість води, що скидається при продувці системи, м³.

Дане рівняння показує необхідну кількість води, що подається на підживлення системи внаслідок її втрат. Основні втрати в системі відбуваються за рахунок випаровування, втрат на виробничі потреби, крапельного виносу і кількості води, що скидається при продувці. В основному втрати води на випаровування ($Q_{\text{вип}}$) становлять ~ 2,5 %, від загального об'єму водо-циркуляційної системи (W), втрати на виробничі потреби ($Q_{\text{вир.п.}}$) – ~ 1 %, на крапельний винос ($Q_{\text{кр.в}}$) втрати складають – ~ 0,3–0,5 %, та на скид води на продувку системи ($Q_{\text{ск}}$) – ~ 8 %.

Рівняння (3.3) дозволяє розрахувати концентрацію компонентів у підживлюючій воді, залежно від допустимої концентрації у воді циркуляційної системи. Для визначення допустимої концентрації завислих речовин, солей твердості і мінералізації підживлюючої води використовують рівняння:

$$C_{\text{п}} = \frac{C_{\text{об}} * (Q_{\text{вир.п.}} + Q_{\text{кр.в.}} + Q_{\text{ск}})}{Q_{\text{п}}} \quad (3.3)$$

де $C_{\text{п}}$ – концентрація солей у підживлюючій воді;

$C_{\text{об}}$ – концентрація солей у воді водоциркуляційної системи.

Допустиму концентрацію завислих речовин залежно від швидкісного режиму теплообмінного обладнання можна визначити з графіку (рис.3.1.). Рівняння 3.5 дозволяє визначити концентрацію солей жорсткості в воді, рівняння (3.7) – вміст мінеральних солей у воді циркуляційної системи.

При заданій концентрації компонентів в підживлюючій воді, допустимий рівень випаровування води визначається:

$$\frac{C_{\text{об}}}{C_{\text{п}}} = \frac{Q_{\text{вип.}} + Q_{\text{вир.п.}} + Q_{\text{кр.в.}} + Q_{\text{ск}}}{Q_{\text{вир.п.}} + Q_{\text{кр.в.}} + Q_{\text{ск}}} = K_{\text{в}} \quad (3.4)$$

$K_{\text{в}}$ – граничний коефіцієнт випаровування/концентрування солей;

З рівняння (3.3) можна визначити в підживлюючій воді допустимий вміст розчинних солей при заданому рівні випаровування води.

Індекс насичення води Ланглієра (L) є одним з основних індикаторів, що показує потенціал охолоджуючої води щодо накипоутворення.

При $L < 0$ – відсутня схильність щодо накипоутворення; при $L \approx 0$ – межа накипоутворення; при $L > 0$ – існує схильність щодо накипоутворення.

Щоб визначити даний індекс необхідно знати такі параметри води, як загальний солевміст, лужність, рН та температуру води:

$$L = pH - pH_s \quad (3.5)$$

де L – індекс насиченості Ланглієра;

pH – показник рН води;

pH_s – показник концентрації солей.

Визначення показника pH_s :

$$\begin{aligned} pH_s &= (9,3 + A + B) - (C + D) = \\ &= \left(9,3 + \frac{\lg M - 1}{10} + (-13,2 * \lg(T + 273) + 34,5) \right) \\ &+ ((\lg C_{Ca} - 0,4) + \lg J_k) \end{aligned} \quad (3.6)$$

де M – загальна мінералізація води, мг/дм³;

T – температура води, °С;

C_{Ca} – концентрація іонів кальцію по CaCO₃, мг/дм³;

J_k – загальна жорсткість/лужність води по CaCO₃, мг/дм³.

Для оцінки корозійної агресивності води розраховують індекс Ларсона-Скольда за рівнянням:

$$ILS = \frac{[SO_4^{2-}] + [Cl^-]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]} \quad (3.7)$$

ILS – індекс Ларсона-Скольда.

При $ILS < 0,8$ – на швидкість корозії металів сульфати і хлориди не впливають; при $0,8 < ILS < 1,2$, – можливий вплив на корозію металів сульфатів і хлоридів; при $ILS > 1,2$ – висока імовірність виникнення локальної (піттингової) корозії.

Отже, при відомій концентрації солей твердості, сульфатів і хлоридів у водоциркуляційній системі використовуючи рівняння (3.2 – 3.4) можна розрахувати концентрації даних речовин в підживлюючій воді (C_n) при певному режимі продувки або ж визначити продувки при певних характеристиках підживлюючої води.

В системах охолодження для визначення допустимого вмісту солей жорсткості чи мінеральних солей, враховуючи вимоги щодо термостабільності та низької корозійної агресивності води застосовують рівняння (3.5) і (3.7).

Для визначення допустимої гідрокарбонатної лужності води з рівняння (3.5), знаючи характеристики природної води, задаємо температуру теплообмінників, при умові термостабільності води, тобто коли індекс Ланглієра має негативне значення:

$$L = pH - pH_s = -0,1 < 0 \quad (3.8)$$

Для визначення допустимої сумарної концентрації сульфатів та хлоридів з рівняння (3.7), знаючи характеристики природної води, за умови, що дані аніони не будуть стимулювати корозію, тобто їх відношення до концентрації карбонатів та гідрокарбонатів буде менше 0,8:

$$\frac{[SO_4^{2-}] + [Cl^-]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]} = 0,79 < 0,8 \quad (3.9)$$

Результати розрахунків при різній нормі скиду, температурі та мінералізації природних вод розраховані в табл. 3.1.

Аналізуючи наведені дані, можна стверджувати, що при використанні низькомінералізованої води із мінералізацією 250 мг/дм^3 потрібно в системі значення гідрокарбонатної жорсткості підтримувати на рівні $1,289 \text{ мг-екв/дм}^3$ при $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,672 \text{ мг-екв/дм}^3$ при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, та в межах $0,449 \text{ мг-екв/дм}^3$ при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в теплообмінниках для нормальної експлуатації. При підвищенні мінералізації вихідної води від 250 мг/дм^3 до 750 мг/дм^3 гідрокарбонатну жорсткість необхідно підтримувати на рівні $0,446 \text{ мг-екв/дм}^3$, $0,295 \text{ мг-екв/дм}^3$, $0,197 \text{ мг-екв/дм}^3$ відповідно для температури $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ та $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 3.1 – Вплив характеристик вихідної води, її скиду на продувку ($Q_{ск}$, % W) та температури (T , °C) в теплообмінній апаратурі на гідрокарбонатну жорсткість (J_k) та концентрацію сульфатів і хлоридів ($[SO_4^{2-}] + [Cl^-]$) у воді водоциркуляційної системи з об'ємом W , м³ та у воді для підживлення даної системи за умов, що забезпечують термостабільність і низьку корозійну агресивність ($Q_{кр.в}=0,03$ % W , $Q_{вир.п.} = 1,00$ % W , $Q_{вип} = 2,50$ % W)

$Q_{ск}$, % W	T , °C	Характеристики вихідної води			Характеристики води водоциркуляційної системи		Характеристики води для підживлення системи	
		Мінераліза- ція, мг/дм ³	$[Ca^{2+}]$, мг/дм ³	pH	J_k , мг- екв/дм ³	$[SO_4^{2-}] + [Cl^-]$, мг-екв/дм ³	J_k , мг- екв/дм ³	$[SO_4^{2-}] + [Cl^-]$, мг-екв/дм ³
0,0	40	250	110	7,7	1,2884	1,0179	0,3759	0,2970
6,0	40	250	110	7,7	1,2884	1,0179	0,9504	0,7508
8,0	40	250	110	7,7	1,2884	1,0179	1,0091	0,7972
10,0	40	250	110	7,7	1,2884	1,0179	1,0504	0,8298
0,0	50	250	110	7,7	0,8507	0,6720	0,2482	0,1961
6,0	50	250	110	7,7	0,8507	0,6720	0,6275	0,4957
8,0	50	250	110	7,7	0,8507	0,6720	0,6662	0,5263
10,0	50	250	110	7,7	0,8507	0,6720	0,6935	0,5479
0,0	60	250	110	7,7	0,5688	0,4494	0,1660	0,1311
6,0	60	250	110	7,7	0,5688	0,4494	0,4196	0,3315
8,0	60	250	110	7,7	0,5688	0,4494	0,4455	0,3519
10,0	60	250	110	7,7	0,5688	0,4494	0,4637	0,3663
0,0	40	500	190	7,7	0,7995	0,6316	0,2333	0,1843
6,0	40	500	190	7,7	0,7995	0,6316	0,5897	0,4659
8,0	40	500	190	7,7	0,7995	0,6316	0,6261	0,4946
10,0	40	500	190	7,7	0,7995	0,6316	0,6517	0,5149
0,0	50	500	190	7,7	0,5279	0,4170	0,1540	0,1217
6,0	50	500	190	7,7	0,5279	0,4170	0,3894	0,3076
8,0	50	500	190	7,7	0,5279	0,4170	0,4134	0,3266
10,0	50	500	190	7,7	0,5279	0,4170	0,4303	0,3400
0,0	60	500	190	7,7	0,3530	0,2788	0,1030	0,0814
6,0	60	500	190	7,7	0,3530	0,2788	0,2604	0,2057

Продовження таблиці 3.1								
8,0	60	500	190	7,7	0,3530	0,2788	0,2764	0,2184
10,0	60	500	190	7,7	0,3530	0,2788	0,2877	0,2273
0,0	40	750	280	7,7	0,5649	0,4463	0,1648	0,1302
6,0	40	750	280	7,7	0,5649	0,4463	0,4167	0,3292
8,0	40	750	280	7,7	0,5649	0,4463	0,4424	0,3495
10,0	40	750	280	7,7	0,5649	0,4463	0,4606	0,3638
0,0	50	750	280	7,7	0,3730	0,2947	0,1088	0,0860
6,0	50	750	280	7,7	0,3730	0,2947	0,2752	0,2174
8,0	50	750	280	7,7	0,3730	0,2947	0,2921	0,2308
10,0	50	750	280	7,7	0,3730	0,2947	0,3041	0,2402
0,0	60	750	280	7,7	0,2494	0,1970	0,0728	0,0575
6,0	60	750	280	7,7	0,2494	0,1970	0,1840	0,1454
8,0	60	750	280	7,7	0,2494	0,1970	0,1953	0,1543
10,0	60	750	280	7,7	0,2494	0,1970	0,2033	0,1606

Більш жорсткі вимоги для підживлення системи. При підвищенні температури від 40 °С до 50 °С та 60 °С у відкритій водо-циркуляційній системі гідрокарбонатна жорсткість при $Q_{ск}=0,06W$ має бути на рівні 0,950 мг-екв/дм³, 0,627 мг-екв/дм³, 0,419 мг-екв/дм³ при вихідній мінералізації вихідної води 250 мг/дм³. При підвищенні мінералізації до 750 мг/дм³ за аналогічних умов гідрокарбонатна жорсткість має бути 0,416 мг-екв/дм³, 0,275 мг-екв/дм³, 0,184 мг-екв/дм³.

У випадку використання замкнутої системи гідрокарбонатна жорсткість становить відповідно 0,375 0,248, 0,166 мг-екв/дм³ для низькомінералізованої води при таких температурах: 40 °С, 50 °С й 60 °С. При підвищенні мінералізації природної води від 250 до 750 мг/дм³ вимоги суттєво зростають щодо рівня гідрокарбонатної лужності води та зменшуються від 0,164, до 0,108 та 0,07 мг-екв/дм³ при підвищенні температури від 40 °С до 50 °С та 60 °С.

Щодо допустимого сумарного вмісту сульфатів та хлоридів у воді спостерігається аналогічна тенденція.

Отже, при використанні технологій реагентного пом'якшення води для низькомінералізованих вод можна вирішити проблему стабілізаційної обробки. Проте при використанні більш мінералізованих вод застосування традиційних технологій не дозволяє вирішити завдання щодо надійної роботи водоциркуляційних систем. Найбільш складна ситуація для забезпечення роботи в безпродувочному режимі.

3.2 Маловідходні процеси пом'якшення та демінералізації води

Процеси підготовки води для ресурсоефективних водоциркуляційних систем у промисловості та енергетиці насамперед передбачають коригування сольового складу води та її жорсткості. Саме від цих показників залежить стабільність води щодо осадковідкладень та накипоутворення на поверхні трубопроводів і теплообмінного обладнання. Пом'якшення води та зменшення солевмісту є необхідними при підготовці води для водоциркуляційних систем у промисловості та підготовці питної води в разі використання джерел водопостачання з підвищеним рівнем жорсткості та мінералізації. Насамперед це стосується вододефіцитних регіонів.

На сьогодні вже зрозуміло наскільки економічно шкідливим є перекидання стоку річок. Крім того, такий підхід є нерентабельним в разі існування альтернативних джерел водопостачання. До них можна віднести артезіанські та поверхневі води приморських регіонів, промислово розвинуті регіони, де, в силу значного навантаження, природні водойми характеризуються значним рівнем мінералізації та жорсткості. Сучасні технології дозволяють коригувати їх склад до заданих параметрів.

При підготовці якісної технічної води досить перспективними є методи реагентного пом'якшення та знесолення води. Пом'якшення та освітлення води необхідне при попередній підготовці води перед баромембранним знесоленням, демінералізацією води, електродіалізом. Реагентне пом'якшення є перспективним при переробці відпрацьованих регенераційних розчинів іонообмінного знесолення води та концентратів мембранної демінералізації.

Це важливо тому, що реагентні процеси дозволяють коригувати склад води і успішно вирішувати проблему переробки відходів. Основними відходами даних процесів є водонерозчинні осадки, переважно нетоксичні, придатні для захоронення на звичайних полігонах твердих відходів. Крім того, вони придатні для використання при виробництві будівельних матеріалів. Для їх реалізації використовують доступні дешеві реагенти.

3.2.1 Оцінка ефективності реагентів при пом'якшенні води

При використанні методів реагентного пом'якшення води найбільш часто використовують луг, соду і вапно, або суміші даних реагентів [353]. Результати оцінки їх ефективності приведені в табл. 3.2.

Як видно з таблиці, сода і луг дозволяють більш ефективно пом'якшити воду, порівняно з вапном. При рН $\sim 11,0$ було отримано найкращі результати. Вдалося досягнути ступеня пом'якшення на рівні 71,25-77,50 % при підвищенні рН до 10,95-11,15. При використанні вапна при тих же значеннях рН ступінь пом'якшення становив 47,50-50,00 %. Зниження ефективності пом'якшення при використанні вапна можна пояснити тим, що при підвищенні рН до значень $\sim 11,0$ в розчині концентрація іонів кальцію збільшується, при недостатці концентрації карбонатів в розчині, які необхідні для їх зв'язування. Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що артезіанська вода ефективно пом'якшується, оскільки належить до гідрокарбонатно-кальцієвих. Отже, залишкова жорсткість води при рН 11,15 знижується від 4,0 до 0,90 мг-екв/дм³ при застосуванні луку, а при використанні соди жорсткість знижувалась до 0,95 мг-екв/дм³ при рН=10,80. Імовірно при наявності в розчині карбонат-аніонів ефективно зв'язуються іони кальцію при рН=10,80, а при рН 11,15 крім кальцію добре виділяються іони магнію за рахунок повного гідролізу.

Проте внаслідок використання луку та соди відбувається суттєве залужування води. Це в подальшому ускладнює обробку та використання даної води.

Найменш ефективним при пом'якшенні води було вапно. Ступінь пом'якшення не перевищував 50%, а залишкова жорсткість води була на рівні 2 мг-екв/дм³ при доведенні рН розчину до 11.

При пом'якшенні води із р. Сіверський Донець (м. Северодонецьк) з підвищеною жорсткістю та мінералізацією ($J = 7,3$ мг-екв/дм³; $L = 6,9$ мг-екв/дм³; $[SO_4^{2-}] = 479$ мг/дм³; $M = 1570$ мг/дм³) вапно забезпечували зниження жорсткості лише до 4,8 мг-екв/дм³, а при комбінуванні вапна і соди при рН=11 ступінь пом'якшення сягав 58,9% при залишковій жорсткості 3,0 мг-екв/дм³ [354]. При таких значних концентраціях іонів жорсткості воду не можна вважати стабільною щодо осадковідкладень. Це створює значні проблеми при доочищенні води іонним обміном або зворотнім осмосом. Значно ефективнішим було використання при пом'якшенні води гідроксоалюмінату натрію. Нами був використаний гідроксоалюмінат натрію при пом'якшенні артезіанської води (табл. 3.3).

При застосуванні алюмінату натрію в дозах до 2,40 мг-екв/дм³ його ефективність була досить низькою і жорсткість води становила понад 1,25 мг-екв/дм³. Це пояснюється наступним чинником, оскільки при дозах $Na[Al(OH)_4]$ до 2,40 мг-екв/дм³ значення рН були досить низькими – 8,63 – 10,57. При підвищенні рН до 10,63 ступінь пом'якшення становить 75,00 %, подальше підвищення рН до 11,25 дозволяє досягти ефективності пом'якшення на рівні 95,25 %.

При рН < 10,57 внаслідок утворення гідроксиду алюмінію при гідролізі алюмінату ефективність пом'якшення є досить низькою. При гідролізі утворюється луг, проте його кількість недостатня для того, щоб забезпечити ефективне пом'якшення води. Крім того, процес гідролізу призводить до зменшення кількості алюмінату натрію, який повинен зв'язувати іони жорсткості.

При рН = 11,25 (доза алюмінату натрію становила 4.0 мг-екв/дм³) високий ступінь пом'якшення пояснюється тим, що відбувається перетворення гідрокарбонатів кальцію в карбонати, які є нерозчинними, а також утворення нерозчинного гідроксиду магнію внаслідок гідролізу солей магнію. До того ж, кількість алюмінату натрію є достатньою для зв'язування в нерозчинні сполуки решти іонів жорсткості.

Отже, запропоновані реагенти, крім алюмінату натрію, мають досить невисоку ефективність пом'якшення води, крім того, призводять до суттєвого вторинного забруднення води. Алюмінат натрію дозволяє ефективно вилучати з води іони

жорсткості, крім того при його використанні іони алюмінію, що надходять у воду при реагентному пом'якшенні можуть в системах охолодження знижувати корозійну агресивність води [355, 356]. Наявність іонів алюмінію в системі є інгібіторами корозії металів, проте така висока їх концентрація у пом'якшеній воді є недозвальною. Це пов'язано з тим, що внаслідок високого вмісту алюмінію при подальшому знесоленні води буде збільшуватись навантаження на катіонообмінні фільтри. До того ж, при гідролізі алюмінію утворюються нерозчинні гідроксиди, що будуть призводити до осадковикладення на нагріваючих елементах в системах охолодження. Крім того, зниження рН води може призвести до гідролізу іонів алюмінію, внаслідок чого за рахунок утворення гідроксиду алюмінію буде підвищуватись каламутність води.

Застосування фосфату і фториду натрію є недоцільним при пом'якшенні води. При цьому використання композицій вапна та алюмінату натрію є більш ефективним (рис.3.2). Застосування даних композицій дозволяє знизити жорсткість води до значень менше $0,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, вода з такою жорсткістю може застосовуватись без додаткового пом'якшення в котлах низького тиску.

До того ж використання знесоленої води дозволяє зменшити навантаження на катіонообмінні фільтри 1-ого ступеню, які потребують великої кількості кислоти для їх регенерації. При регенерації даних фільтрів на 1 г-екв ємності катіоніту питома витрата регенераційного розчину (кислоти) становить $2,5 - 3,5 \text{ г-екв}$.

Варто відмітити, що в процесах пом'якшення води вапном і алюмінатом натрію відбувається значне зниження залишкового вмісту алюмінію – максимальна концентрація алюмінію менше $7,0 \text{ мг/дм}^3$, в деяких дослідках іони алюмінію взагалі відсутні у пом'якшеній воді, дані концентрації цілком допустимі для технічної води. До того ж, за рахунок абсорбції вуглекислоти із повітря при зменшенні рН води, відбувається зниження концентрації іонів до $\leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Підвищення ефективності пом'якшення при використанні алюмінату натрію та вапна відбувається і внаслідок коагулюючої дії алюмінату натрію, а також внаслідок утворення даним реагентом з іонами жорсткості малорозчинних сполук.

Витрата алюмінату натрію є недостатньою для зв'язування в осад іонів жорсткості, якщо взяти до уваги витрату реагенту та вміст іонів жорсткості у воді.

Таблиця 3.2 – Вплив типу і дози реагенту на ефективність реагентного пом'якшення та освітлення артезіанської води м. Києва (рН = 7,5, К = 2,7 мг/дм³, Ж=4,0 мг-екв/дм³)

Реагент	Доза, мг-екв/дм ³	рН		К, мг/дм ³	Ж, мг-екв/дм ³	А, %
		поч.	кін.			
NaOH	0,20	9,60	9,20	75,00	2,15	46,25
	0,40	10,05	9,80	80,00	1,95	51,25
	0,60	10,25	10,00	83,00	1,80	55,00
	0,80	10,40	10,20	86,00	1,65	58,75
	1,00	10,60	10,35	88,00	1,50	62,50
	1,20	10,70	10,50	90,00	1,40	65,00
	1,40	10,85	10,65	92,00	1,25	68,75
	1,60	10,95	10,75	94,00	1,15	71,25
	1,80	11,05	10,80	96,00	1,05	73,75
	2,00	11,15	10,90	99,00	0,90	77,50
Na ₂ CO ₃	0,20	9,15	8,90	62,00	2,45	38,75
	0,40	9,70	9,50	82,00	1,90	52,50
	0,60	9,95	9,80	87,00	1,75	56,25
	0,80	10,05	9,90	92,00	1,65	58,75
	1,00	10,20	10,00	94,00	1,60	60,00
	1,20	10,25	10,05	96,00	1,50	62,50
	1,40	10,30	10,15	98,00	1,45	63,75
	1,60	10,40	10,20	100,00	1,30	67,50
	1,80	10,45	10,25	102,00	1,25	68,75
	2,00	10,55	10,35	104,00	1,15	71,25
	3,00	10,80	10,60	110,00	0,95	76,25
CaO	0,20	8,90	8,40	130,00	3,50	12,50
	0,40	9,50	9,00	125,00	2,80	30,00
	0,60	10,00	9,60	105,00	2,30	42,50
	0,80	10,20	9,80	100,00	2,25	43,75
	1,00	10,40	10,15	95,00	2,20	45,00
	1,20	10,55	10,25	90,00	2,15	46,25
	1,40	10,70	10,50	85,00	2,15	46,25
	1,60	10,85	10,65	80,00	2,10	47,50
	1,80	11,00	10,80	75,00	2,05	48,75
	2,00	11,10	10,90	70,00	2,00	50,00

Таблиця 3.3 – Вплив дози алюмінату натрію ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) на ефективність пом'якшення та освітлення артезіанської води м. Києва ($\text{pH} = 7,5$, $\text{K} = 2,7$ мг/дм³, $\text{Ж} = 4,0$ мг-екв/дм³)

Доза $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, мг-екв/дм ³	рН		Залишкова концентрація Al^{3+} , мг/дм ³	К, мг/дм ³	Ж, мг-екв/дм ³	А, %
	поч.	кін.				
0,20	8,63	8,25	2,00	1,00	3,32	16,88
0,40	9,19	8,81	5,00	3,50	3,25	18,83
0,60	9,42	9,18	9,00	4,50	3,14	21,43
0,80	9,60	9,40	11,00	5,70	3,04	24,03
1,00	9,80	9,53	17,00	9,00	2,96	25,97
1,20	9,91	9,60	19,00	10,30	2,80	30,00
1,40	10,03	9,63	22,00	12,50	2,50	37,50
1,60	10,17	9,67	25,00	15,00	2,20	45,00
1,80	10,23	9,70	30,00	17,00	1,80	55,00
2,00	10,34	9,75	36,00	18,50	1,60	60,00
2,20	10,43	9,80	41,00	22,00	1,35	66,25
2,40	10,57	9,90	48,00	24,00	1,25	68,75
2,60	10,63	9,99	55,00	25,10	1,00	75,00
2,80	10,74	10,03	63,00	27,00	0,90	77,50
3,00	10,80	10,11	69,00	28,70	0,80	80,00
3,20	10,89	10,20	77,00	31,00	0,63	84,25
3,40	11,00	10,25	83,00	33,00	0,55	86,25
3,60	11,09	10,38	90,00	35,00	0,42	89,50
3,80	11,17	10,41	97,00	37,00	0,30	92,50
4,00	11,25	10,45	103,00	39,00	0,19	95,25

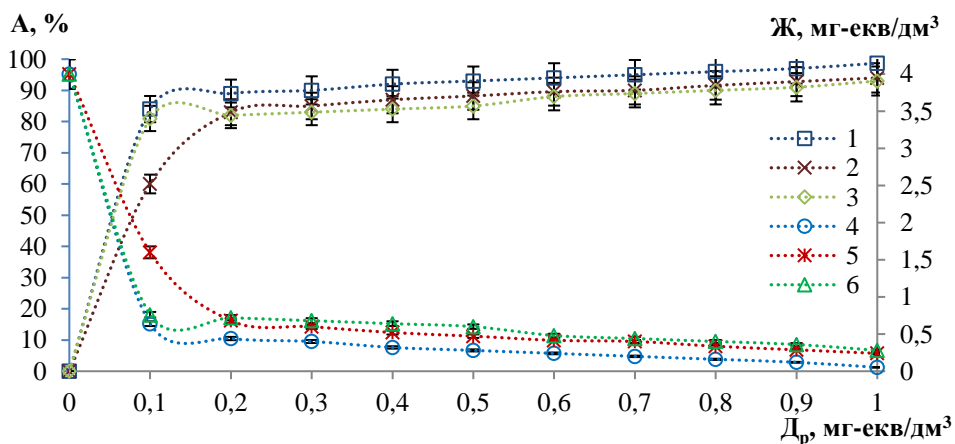
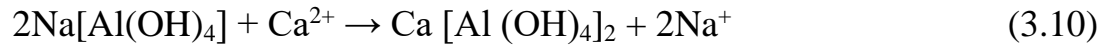
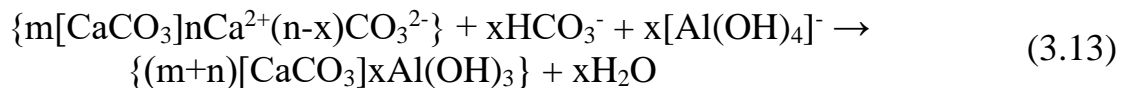
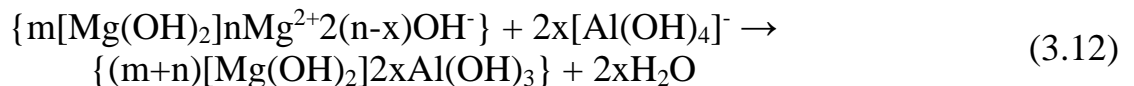


Рисунок 3.2 – Залежність ефективності пом'якшення (1 – 3) та жорсткості (4 – 6) артезіанської води ($\text{Ж} = 4,0$ мг-екв/дм³) вапном (1, 4), лугом (2, 5) та содою (3, 6) від дози алюмінату при $\text{pH} = 10,5$

Гідроксоалюмінат натрію в дозі 0,5–1,0 мг-екв/ дм³ дозволяє зменшити жорсткість води від 4,0 мг-екв/дм³ до 0,2 мг-екв/дм³. Проте, виходячи із стехіометрії та даних рівнянь, для утворення алюмінату магнію чи кальцію потрібно було б удвічі більше алюмінату натрію, тобто на рівні 8,0 мг-екв/дм³.



До того ж утворенням золів $\{m[\text{Al}(\text{OH})_3]n\text{OH}^-(n-x) \text{Na}^+\}x\text{Na}^+$ при гідролізі алюмінату натрію даний ефект пояснити також неможливо. Золі такого типу можуть покращувати процес коагуляції мікрочастинок гідроксиду магнію і карбонатів кальцію, оскільки вони мають негативні значення електрокінетичного потенціалу. Однак відомо, що при використанні аніонних флокулянтів відбувається стабілізація вмісту іонів жорсткості в межах $\sim 2,5$ мг-екв/дм³, а не підвищення ефективності пом'якшення води [357]. Рівняннями описується механізм реалізації цього процесу:



Даний механізм передбачає включення молекул гідроксоалюмінату натрію в структуру колоїдних частинок гідроксиду магнію і карбонату кальцію, що є позитивно-зарядженими. Це призводить до зменшення поверхневих зарядів колоїдних часток та внаслідок коагулювання гідроксиду алюмінію до зв'язування у крупніші агломерати. Тому при використанні гідроксоалюмінату натрію крім нейтралізації поверхневих зарядів колоїдних часток відбувається також їх ефективна коагуляція за рахунок утворення гідроксиду алюмінію з алюмінату натрію.

Як видно із приведених вище результатів, ефективність пом'якшення артезіанської води значно підвищується при використанні гідроксоалюмінату натрію. Сумісне використання гідроксоалюмінату натрію з вапном, содою чи лугом дозволяє більше ніж вдвічі підвищити ефективність пом'якшення гідрокарбонатно-кальцієвих вод, при цьому характерне незначне підвищенні рН очищеної води.

3.2.2 Підвищення ефективності демінералізації води при її пом'якшенні

Значною перевагою застосування алюмінатів при реагентному пом'якшенні води є їх здатність утворювати нерозчинні комплексні сполуки – сульфогідроксоалюмінати кальцію, що дає можливість наряду із карбонатами кальцію та гідроксидом магнію видаляти сульфати із води [358]. Якщо врахувати, що в природі шахтні води часто характеризуються підвищеним вмістом сульфатів [359, 360], то можна вважати, що процеси реагентного видалення SO_4^{2-} при пом'якшенні води мають важливе значення при створенні маловідходних технологій кондиціонування води. Навіть якщо врахувати, що даний процес дозволяє знижувати концентрації сульфатів до 50-450 мг/дм³, то всерівно він є досить перспективним.

Вибір алюмінату натрію як коагулянту зумовлений тим, що при його використанні спостерігається висока ефективність вилучення забруднень, він легко дозується, не окислює очищену воду та не містить важких металів.

Важливим фактором процесу коагулювання, який визначає ефективність очищення води, є кількість реагенту. В якості реактивів у дослідженнях використовували вапно та гідроксиалюмінат натрію. При визначенні дози вапна та гідроксиалюмінату натрію розрахунок проводили, виходячи зі складу осаду, що утворюється при співосажденні алюмінату кальцію і гіпсу – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$, також розраховували витрату вапна, необхідну для пом'якшення води.

Розчин гідроксоалюмінату натрію містить 10 %-ний надлишок лугу, тому при його використанні відбувається внесення у воду додатково іонів натрію та лугу. У зв'язку з цим відбувається підвищення лужності води до високих значень при використанні вапна і гідроксоалюмінату натрію. Використання вуглекислоти після обробки води вапном і алюмінатом натрію дозволяє не лише забезпечити нейтралізацію розчину, але і суттєво підвищити ефективність пом'якшення води при високій ефективності очищення води від сульфатів.

Модельний розчин, близький за складом до реальних шахтних вод та концентратів нанофільтраційного знесолення, із жорсткістю 58,9 мг-екв/дм³, вмістом сульфатів 32,0 мг-екв/дм³, хлоридів 3,0 мг-екв/дм³, рН 6,5 та лужністю 18,7 мг-екв/дм³, обробляли вапном і гідроксоалюмінатом натрію на першому етапі

дослідження. Після чого воду обробляли діоксидом вуглецю, що дозволило знизити рН від 12–12,5 до 7–7,5.

При реагентному пом'якшенні використання реагентів в стехіометричній кількості та при підвищенні дози до понад 20 % дозволяє ефективно вилучати сульфати з розчину, при цьому вміст сульфатів знижується до 69–103 мг/дм³, також відбувається ефективне пом'якшення розчину та зниження жорсткості до значень 0,44–5,30 мг-екв/дм³. В ряді дослідів загальну лужність була на рівні 23–25 мг-екв/дм³, при цьому у більшості випадків значення гідратної лужності були на рівні нуля. При цьому зменшення дози алюмінієвого коагулянту менше стехіометричного значення недоцільне, оскільки призводить як до зниження ефективності вилучення сульфатів з розчину, так і іонів жорсткості (табл. 3.4).

Залежність ступеня вилучення сульфатів і ступеня пом'якшення розчину від дози гідроксиалюмінату натрію представлена на рис. 3.3. При дозі вапна 121,0 мг-екв/дм³ підвищення дози гідроксиалюмінату натрію від 4,5 до 5,5 ммоль/дм³ дозволяє підвищити ступінь вилучення сульфатів від 87,3 до 95,5 % та ступінь пом'якшення – від 90,2 до 98,0 %. Використання реагентів – вапна та алюмінату натрію в стехіометричній кількості або при їх надлишку до 20 % дозволяє ефективно вилучати сульфати. Ефективність і пом'якшення і вилучення сульфатів перевищує 95 %, що дозволяє говорити про високу ефективність запропонованого методу.

При зниженні дози будь-якого з цих реагентів – вапна чи алюмінієвого коагулянту відбувається зниження ефективності вилучення як сульфатів, так і іонів жорсткості з розчину.

Визначення залежностей, які показують основні параметри процесу в раціональних умовах його проведення є важливими для впровадження методу реагентного очищення мінералізованих вод. Рівняння регресії були розраховані на основі повного факторного плану (ПФП) типу 2² для визначення залежності від дози вапна та алюмінату натрію залишкових концентрацій сульфатів й іонів жорсткості у воді. В таблиці 3.5 наведені план-матриця ПФП 2² та результати експерименту щодо залишкових концентрацій сульфатів у воді при різних дозах реагентів – вапна і алюмінату натрію.

Таблиця 3.4 – Вплив дози реагентів на ефективність вилучення іонів жорсткості і сульфатів та при обробці розчину ($J = 58,9$ мг-екв/дм³, $SO_4^{2-} = 32,0$ мг-екв/дм³, $Cl^- = 3,0$ мг-екв/дм³, $L = 18,7$ мг-екв/дм³, рН 6,5) вапном, гідроксоалюмінатом натрію (I) та вапном, гідроксоалюмінатом натрію та вуглекислим газом (II)

№	Доза СаО, ммоль/дм ³	Доза Na[Al(OH) ₄], ммоль/дм ³	Л, мг-екв/дм ³ (ОН ⁻ ; загальна)		Ж, мг- екв/дм ³		SO ₄ ²⁻ мг- екв/дм ³	
			I	II	I	II	I	II
	–	–	18,70		58,9		32,0	
1	116,00	4,50	8,00; 20,50	5,90	5,90	4,50	12,87	11,45
2	116,00	4,75	9,30; 21,40	6,10	6,10	3,52	10,32	9,14
3	116,00	5,00	12,00; 22,50	6,30	6,30	2,63	8,13	6,81
4	116,00	5,25	15,30; 27,00	8,70	8,70	1,69	6,22	4,45
5	116,00	5,50	17,80; 29,30	10,20	10,20	0,8	5,11	2,06
6	121,00	4,50	8,90; 21,80	6,90	6,90	4,91	10,15	7,96
7	121,00	4,75	10,30; 26,80	7,30	7,30	3,93	8,45	6,45
8	121,00	5,00	11,40; 28,20	8,20	8,20	3,03	7,10	4,97
9	121,00	5,25	15,70; 31,70	10,20	10,20	2,01	5,85	3,49
10	121,00	5,50	19,20; 35,40	12,40	12,40	1,11	3,95	1,98
11	126,00	4,50	9,60; 22,30	12,70	12,70	5,30	7,12	4,38
12	126,00	4,75	13,20; 29,60	13,00	13,00	4,35	4,95	3,77
13	126,00	5,00	21,20; 39,00	15,20	15,20	3,33	4,70	3,15
14	126,00	5,25	24,40; 42,10	16,40	16,40	2,36	3,25	2,48
15	126,00	5,50	27,10; 47,30	17,20	17,20	1,40	2,60	1,89

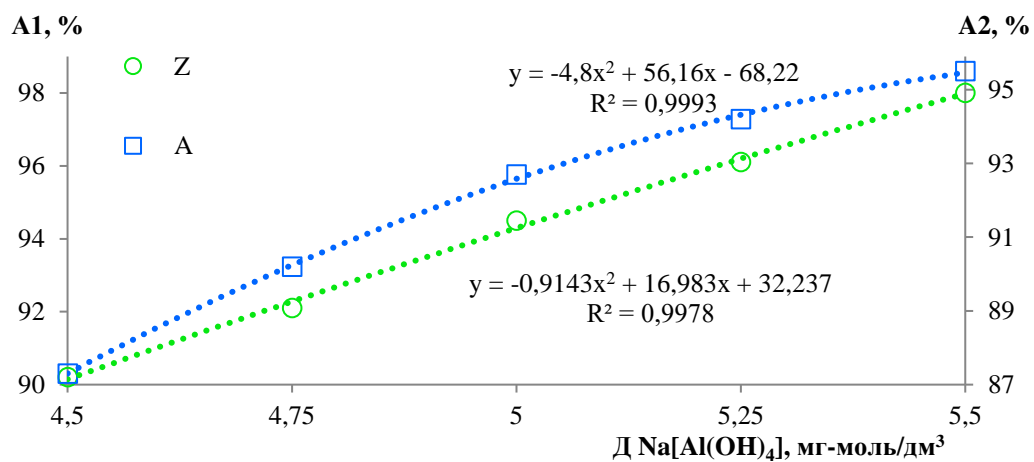


Рисунок 3.3 – Залежність ефективності пом'якшення (A1) та вилучення сульфатів (A2) від дози алюмінату натрію при дозі вапна 121,0 мг-екв/дм³

Таблиця 3.5 – План-матриця ПФП 2² щодо результатів досліджень вилучення сульфатів з водних розчинів при використанні вапна та алюмінату натрію

Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів
x ₁	x ₂	Доза Na[Al(OH) ₄], ммоль/дм ³	Доза CaO, ммоль/дм ³	C (SO ₄ ²⁻), мг-екв/дм ³
+1	+1	5,50	126,00	1,89
-1	+1	5,50	116,00	2,06
+1	-1	4,50	126,00	4,38
-1	-1	4,50	116,00	11,45

Залежність, при відповідних обчисленнях після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості коефіцієнтів, що отримали й перевірки рівняння регресії на адекватність, має такий вигляд:

$$Y = 4,945 - 1,81 \cdot X_1 - 2,97 \cdot X_2 + 1,725 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (3.14)$$

Кодові значення становлять:

$$X_1 = \frac{D(\text{CaO}-121)}{5}; X_2 = \frac{D(\text{Na[Al(OH)}_4]) - 5}{0,5}. \quad (3.15)$$

Проводимо заміну кодових значень натуральними, що дозволяє отримати рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 495,897 - 3,812 \cdot D(\text{CaO}) - 89,430 \cdot D(\text{NaAl(OH)}_4) + 0,690 \cdot D(\text{CaO}) \cdot D(\text{NaAl(OH)}_4). \quad (3.16)$$

Важливим є визначення відтворюваності експериментів. Визначаємо критерій Кохрена: $G_p = 0,5384$. Для $f = 2$ і $N = 4$ граничне значення критерію Кохрена (G) становить $G = 0,768$. Отже, експерименти є відтворюваними, оскільки виконується вимога $G_p \leq G$.

Отримана залежність представлена на рисунку 3.4 у вигляді площини, на якій лежить рішення наведеного рівняння. Залежність ефективності вилучення з водних розчинів сульфатів від концентрації реагентів показана на рисунку. При очищенні модельного розчину витрата реагентів становила 4,0–5,5 ммоль/дм³ по гідроксоалюмінату натрію і 110–130 мг-екв/дм³ по вапну. Із підвищенням дози алюмінату натрію та вапна підвищується ефективність очищення води від сульфатів.

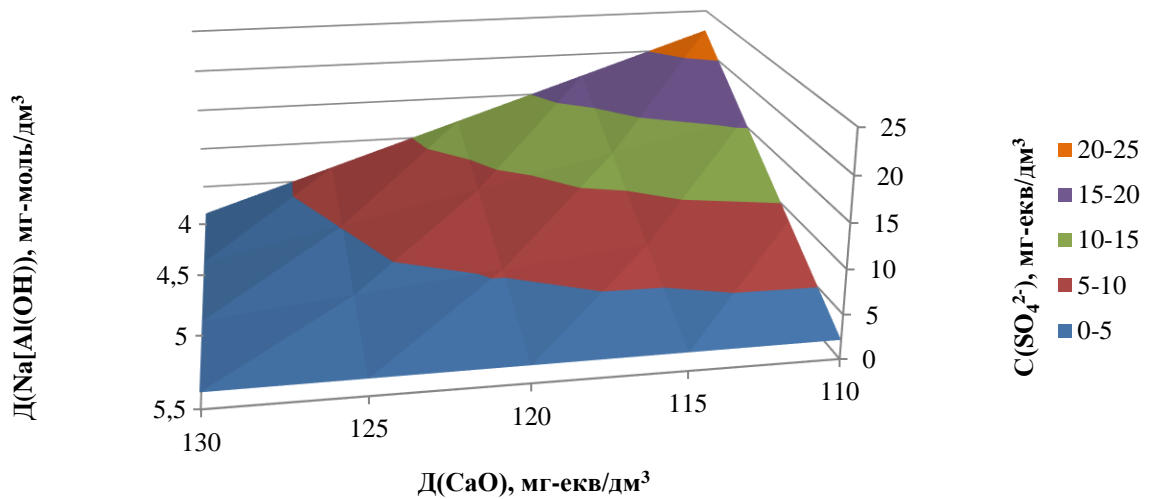


Рисунок 3.4 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при очищенні води від сульфатів від дози вапна і алюмінату натрію

План-матриця ПФП 2^2 та результати експерименту залишкових концентрацій іонів жорсткості у воді при реагентному пом'якшенні в залежності від дози вапна і алюмінату натрію наведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – План-матриця ПФП 2^2 і результати досліджень вилучення іонів жорсткості з водних розчинів при реагентному пом'якшенні з використанням вапна та алюмінату натрію

Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів
x_1	x_2	Доза $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, ммоль/дм ³	Доза CaO , ммоль/дм ³	Ж, мг-екв/дм ³
+1	+1	5,50	126,00	1,40
-1	+1	5,50	116,00	0,80
+1	-1	4,50	126,00	5,30
-1	-1	4,50	116,00	4,50

Була проведена перевірка відповідності результатів дослідження, оцінка значущості отриманих коефіцієнтів та перевірено рівняння регресії на адекватність. В результаті відповідних обчислень невідома залежність має такий вигляд:

$$Y = 3,0 + 0,35 \cdot X_1 - 1,9 \cdot X_2 - 0,05 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (3.17)$$

Замінивши кодові значення натуральними в наведеному рівнянні отримуємо:

$$X_1 = \frac{D(\text{CaO}-121)}{5}; X_2 = \frac{D(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]-5)}{0,5}; \quad (3.18)$$

в результаті отримали рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 1,43 + 0,17 \cdot D(\text{CaO}) - 1,38 \cdot D(\text{NaAl}(\text{OH})_4) - 0,02 \cdot D(\text{CaO}) D(\text{NaAl}(\text{OH})_4) \quad (3.19)$$

Для визначення відтворюваності експерименту визначаємо критерій Кохрена: $G_p = 0,3265$ та граничне значення критерію Кохрена (G) для $f = 2$ і $N = 4$, яке становить $G = 0,768$. Оскільки виконується вимога $G_p \leq G$, то можна стверджувати, що експерименти є відтворюваними.

На рисунку 3.5 показана у вигляді площини, на якій лежить рішення наведеного рівняння, залежність ефективності вилучення з водних розчинів іонів жорсткості від концентрації реагентів – вапна й алюмінату натрію.

Дані рівняння регресії дозволяють досить легко розрахувати раціональні дози реагентів для вилучення сульфатів і іонів жорсткості при використанні вапна та в якості коагулянту алюмінію – гідроксоалюмінату натрію.

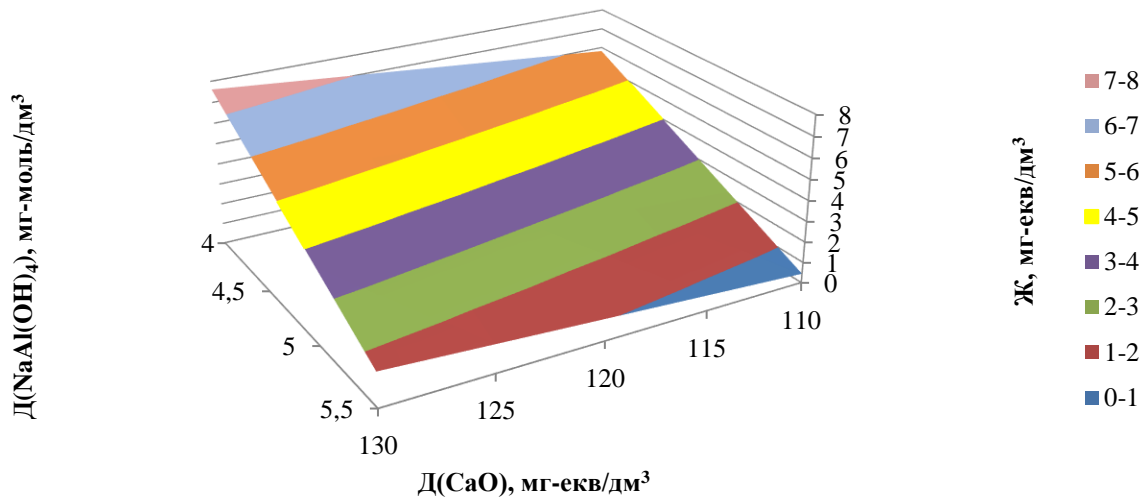


Рисунок 3.5 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при очищенні води від іонів жорсткості від дози вапна й алюмінату натрію

Аналіз представлених результатів показує, що при дозі гідроксоалюмінату натрію $5,00-5,50$ мг-моль/дм³ і при дозі вапна $110,0-130,0$ мг/дм³ відбувається ефективно пом'якшення розчину. Залишкова жорсткість зменшується від $58,9$ до значень ≈ 1 мг-екв/дм³ при зменшенні витрати вапна від $130,0$ до $115,0-110,0$ мг-

екв/дм³. Як видно з графіку, збільшення витрати гідроксоалюмінату натрію від 4,0 до 5,5 ммоль/дм³ дозволяє підвищити ефективність пом'якшення води. При дозах гідроксоалюмінату натрію і вапна відповідно 4,50-5,00 мг/дм³ і 110,0-115,0 мг/дм³ мінералізована вода також пом'якшується, проте ефективність вилучення сульфатів при таких дозах недостатня. Для ефективного зниження концентрації сульфатів доза гідроксоалюмінату натрію має бути 5,25 мг-моль/дм³ при дозі вапна 128-130 мг/дм³ та 5,50 мг-моль/дм³ при дозі вапна 110-130 мг/дм³.

Незважаючи на отримані результати, які показують високу ефективність при використанні алюмінату натрію, даний реагент має суттєві недоліки – це високі значення залишкової лужності води та необхідність для вирівнювання рН розчинів додаткова обробка вуглекислотою або магnezитом, що не лише ускладнює технологію, але й призводить до її значного здорожчання. Тому для вирішення даної проблеми запропоновано використовувати наряду із алюмінатом натрію гідроксохлорид алюмінію. Даний метод при комплексній обробці вапном та алюмінієвими коагулянтами забезпечує не лише ефективне пом'якшення розчинів і очищення від сульфатів, але і незначне вторинне забруднення хлорид-аніонами при задовільній лужності води.

Суть методу полягає у регулюванні вмісту хлоридів та іонів натрію в очищеній воді за допомогою співвідношення між гідроксоалюмінатом натрію і гідроксохлоридом алюмінію. При внесенні необхідної кількості реагентів (алюмінієвого компоненту – гідроксоалюмінату) відбувається ефективне зв'язування сульфатів. Варто відмітити, що в лужному середовищі гідроксохлорид алюмінію перетворюється у гідроксоалюмінат кальцію, що сприяє підвищенню ефективності вилучення сульфатів за рахунок співосадження сульфату і гідроксоалюмінату кальцію. Це дозволяє не лише підвищити ефективність видалення сульфатів та пом'якшити воду, але також забезпечує без застосування вуглекислоти зниження рН середовища.

Про ефективність очищення води, а також її пом'якшення запропонованим методом можна зробити висновок на основі наведеного прикладу. Попередні дослідження дозволили встановити, що концентрацію сульфатів можна знизити до

30 мг-екв/дм³ при використанні лише вапна, тому в наступних експериментах саме дану концентрацію приймали вихідною, жорсткість розчину становила 48,70 мг-екв/дм³ (табл. 3.7).

Після обробки вапном та алюмінієвими коагулянтами в даному випадку розчини не обробляли діоксидом вуглецю. Отже, процес значно спростився, зменшився щонайменше на 2 стадії – барботаж і фільтрування. Крім того, відбувалась нейтралізація луку, який утворювався під час гідролізу гідроксоалюмінату натрію соляною кислотою, остання утворювалась в процесі гідролізу гідроксохлориду алюмінію. Також крім вилучення сульфатів спостерігалось зниження загальної мінералізації з 2175,0 мг/дм³ до значень < 1000 мг/дм³. Пом'якшення води було досить ефективним, і його ефективність зростала при зниженні витрати вапна. Рівень лужності також залишався в допустимих межах. Таку воду можна відводити в каналізацію або використовувати повторно в процесі водопідготовки.

Більш перспективним є використання гідроксохлоридів алюмінію, які характеризуються високою основністю та незначним вмістом хлоридів. Нами було використано для очищення сульфатмістких вод 2/3- та 5/6-гідроксохлориди алюмінію.

Вапно і 2/3 гідроксохлорид алюмінію використовували для очищення розчину. Застосування менше стехіометричної кількості даних реагентів є недоцільним, оскільки це не призводить до ефективного пом'якшення розчину і відзначається низька ефективність вилучення сульфатів. При збільшенні витрати вапна від 76,0 до 134,0 мг-екв/дм³ при додаванні коагулянту у кількості 4,8 ммоль/дм³ спостерігається підвищення ефективності очищення води від сульфатів. І при підвищенні дози 2/3 гідроксохлориду алюмінію до 7,2 мг-екв/дм³ спостерігається аналогічна ситуація. При цьому вдалось знизити концентрацію сульфатів до 2,7 мг-екв/дм³. При підвищенні витрати вапна зростає залишкова лужність води, а при збільшенні дози коагулянту навпаки зменшується, оскільки коагулянт сприяє підкисленню води (табл.3.8). Внесення значної кількості хлоридів в розчин перешкоджає широкому використанню 2/3 ГОХа порівняно з 5/6 ГОХа.

Таблиця 3.7 – Вплив дози гідроксоалюмінату натрію, 5/6 гідроксохлориду алюмінію і вапна на ефективність очищення концентрату баромембранного знесолення

Доза, ммоль/дм ³			SO ₄ ²⁻ мг-екв/дм ³	Ж, мг- екв/дм ³	Л, мг- екв/дм ³	М, мг/дм ³
CaO	NaAl(OH) ₄	Al ₂ (OH) ₅ Cl				
–	–	–	30,00	48,70	18,65	2175,00
81,00	7,00	7,00	6,51	3,29	2,89	953,00
83,20	7,00	7,00	5,47	3,95	3,95	957,00
85,20	7,00	7,00	5,19	4,11	6,67	963,00
87,40	7,00	7,00	5,01	4,57	6,74	960,00
89,60	7,00	7,00	3,03	6,61	9,05	973,00
102,00	7,00	7,00	2,73	9,01	10,01	987,00

Таблиця 3.8 – Залежність ефективності видалення сульфатів з розчину та пом'якшення води від витрати вапна та 2/3 гідроксохлориду алюмінію

Доза CaO, мг-екв/дм ³	Доза 2/3 ГОХА (по Al ₂ O ₃), ммоль/дм ³	Ж, мг- екв/дм ³	Al, %	SO ₄ ²⁻ , мг- екв/дм ³	A2, %	Лужність, мг- екв/дм ³ (OH ⁻ ; загальна)	Cl ⁻ , мг/дм ³
–	–	21,50	–	29,00	–	19,00	95,85
76,00	4,80	12,36	42,51	4,58	84,21	0,00; 9,50	400,10
87,00	4,80	8,92	58,51	2,96	89,79	0,00; 12,50	398,90
99,00	4,80	6,71	68,79	3,25	88,79	0,00; 17,00	399,50
110,00	4,80	7,42	65,49	15,78	45,59	4,80; 21,50	397,40
122,00	4,80	7,96	62,98	26,97	7,00	5,80; 34,00	399,90
134,00	4,80	6,56	69,49	29,00	0,00	11,00; 37,00	397,70
76,05	7,20	16,99	20,98	6,76	76,69	0,00; 9,00	579,00
87,65	7,20	7,91	63,21	8,09	72,10	0,00; 9,00	580,10
99,25	7,20	5,07	76,42	10,79	62,79	0,00; 8,00	578,70
110,85	7,20	3,01	86,00	14,85	48,79	0,00; 9,00	578,10
122,45	7,20	2,00	90,70	16,18	44,21	0,00; 9,00	579,30
134,05	7,20	2,54	88,19	20,24	30,21	0,00; 10,00	577,90

Результати отримані при застосуванні 5/6 ГОХА приведені в табл. 3.9, 3.10. Як видно з таблиці 3.9 ефективність очищення води від сульфатів залежить від витрати алюмінієвого коагулянту і вапна. За низьких витрат вапна ефективність очищення води від сульфатів була низькою при значному збільшенні концентрації хлоридів у воді. При підвищенні доз вапна, ступінь вилучення сульфатів суттєво збільшується, що дозволяє зменшити концентрацію сульфатів в ряді випадків до 105-110 мг/дм³. Слід відмітити, що залишкова жорсткість води у більшості випадків була 2.2-3.1 мг-екв/дм³, а залишкова лужність – 8.1-8.7 мг-екв/дм³, що. Ефективність вилучення сульфатів збільшується при збільшенні витрати вапна і ГОХА, хоча при раціональній витраті вапна збільшення дози ГОХА не призводить до підвищення ефективності вилучення сульфатів, а лише призведе до збільшення вмісту хлоридів у воді.

Застосування 5/6 ГОХА було значно ефективнішим при вилученні сульфатів із шахтних вод, Як і в попередніх випадках, ефективність очищення води від сульфатів залежала від витрати вапна та дози 5/6 ГОХА, (табл. 3.10).

Очищення було малоефективним при використанні реагентів в дозах менше стехіометричної кількості. При стехіометричній кількості вапна ступінь вилучення сульфатів сягає 61,16-71,65 %, і в цілому в незначній мірі зростає з підвищенням дози 5/6 ГОХА. В даному випадку ефективність очищення зростає при підвищенні витрати ГОХА при достатніх дозах вапна. Кращі результати отримано при 20%-му надлишку вапна і при дозі алюмінату 8,40 мг-моль/дм³ по Al₂O₃. В даному випадку залишкова концентрація сульфатів зменшується до 165 мг/дм³, при жорсткості води 1,8 мг-екв/дм³, концентрація хлоридів на рівні 100-150 мг/дм³, лужність при цьому сягала 8,1 мг-екв/дм³.

Таким чином, очищення води від сульфатів з одночасним її пом'якшенням можна проводити за допомогою вапна та 5/6 гідроксохлориду алюмінію без суттєвого забруднення води хлоридами.

Головною проблемою при реалізації даного процесу є висока вартість 5/6 ГОХА та дефіцит його на ринку України. Частіше за все пропонують розчини 2/3- та 1/3- ГОХА за високими цінами.

Таблиця 3.9 – Залежність ефективності видалення сульфат-іонів з Шахти Тарновська від витрати вапна та 5/6 гідроксохлориду алюмінію

Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза 5/6 ГОХА по Al ₂ O ₃ , ммоль/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	А1	Ж, мг- екв/дм ³	А1	Лужність, мг- екв/дм ³	Сl, мг/дм ³
–	–	290,00	–	17,00	–	5,00	992,70
29,00	1,00	145,00	50,00	5,70	66,47	10,70	1028,10
29,00	1,20	140,00	51,72	5,40	68,24	9,20	1035,20
29,00	1,40	135,00	53,45	3,10	81,76	9,20	1042,30
29,00	1,60	130,00	55,17	2,70	84,12	9,00	1049,40
29,00	2,00	120,00	58,62	2,50	85,29	5,50	1063,60
31,90	1,00	135,00	53,45	5,60	67,06	11,50	1028,00
31,90	1,20	130,00	55,17	5,30	68,82	9,40	1035,10
31,90	1,40	120,00	58,62	3,00	82,35	9,10	1042,20
31,90	1,60	105,00	63,79	2,50	85,29	8,70	1049,30
31,90	2,00	100,00	65,52	2,40	85,88	6,50	1063,50
34,80	1,00	130,00	55,17	5,60	67,06	11,70	1027,90
34,80	1,20	125,00	56,90	5,20	69,41	9,60	1035,00
34,80	1,40	110,00	62,07	3,10	81,76	9,50	1042,10
34,80	1,60	105,00	63,79	2,40	85,88	8,70	1049,20
34,80	2,00	105,00	63,79	2,20	87,06	8,10	1063,50

Таблиця 3.10 – Залежність ефективності видалення сульфат-іонів з Шахти Західно-Донбаської від витрати вапна та 5/6 гідроксохлориду алюмінію

Доза СаО, мг- екв/дм ³	Доза 5/6 ГОХА по Al ₂ O ₃ , ммоль/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	А1	Ж, мг- екв/дм ³	А1	Лужність, мг-екв/дм ³	Сl, мг/дм ³
–	–	1210(25,21)	–	31,0	–	16,0	105,00
81,4	4,20	470	61,16	9,9	68,06	10,7	254,10
81,4	5,04	420	65,29	5,6	81,94	9,2	283,92
81,4	5,88	380	68,60	3,3	89,35	9,2	313,74
81,4	6,72	364	69,92	3,2	89,68	9,0	343,56
81,4	8,40	343	71,65	3,2	89,68	5,5	403,20
89,5	4,20	417	65,54	9,7	68,71	11,5	254,03
89,5	5,04	395	67,36	5,9	80,97	9,4	283,87
89,5	5,88	265	78,10	2,5	91,94	9,1	313,63
89,5	6,72	205	83,06	2,7	91,29	8,7	343,40
89,5	8,40	190	84,30	2,6	91,61	6,5	403,11
97,7	4,20	410	66,12	9,3	70,00	11,7	254,07
97,7	5,04	385	68,18	2,7	91,29	9,6	283,77
97,7	5,88	270	77,69	2,5	91,94	9,5	313,57
97,7	6,72	202	83,31	2,0	93,55	8,7	343,43
97,7	8,40	165	86,36	1,8	94,19	8,1	403,03

Відомо, що одним із методів отримання 5/6 ГОХА з високим виходом є метод оснований на використанні металевого алюмінію, Проте даний реагент нестійкий при зберіганні і розкладається з утворенням гідроксиду алюмінію і 3/3 та 1/3 ГОХА, Тому нами було використано металевий алюміній у вигляді алюмінієвої пудри для очищення води від сульфатів при її пом'якшенні вапнуванням, Результати застосування металевого алюмінію для пом'якшення та очищення води від сульфатів приведені в таблиці 3.10. Високу ефективність даного процесу було відмічено і при пом'якшенні та вилученні сульфатів із шахтної води. При проведенні досліджень використовували модельний розчин, що за своїм складом близький до концентратів, які утворюються при нанофільтраційному очищенні води з Ісакиєвського водосховища м. Алчевськ ($[\text{SO}_4^{2-}] = 28,7$ мг-екв/дм³; Ж = 21,3 мг-екв/дм³; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,7$ мг-екв/дм³; $[\text{Mg}^{2+}] = 19,6$ мг-екв/дм³; лужність = 18,9 мг-екв/дм³).

Результати по застосуванню металічного алюмінію при обробці води вапном представлені в таблиці 3.11. Відомо, що вапно та гідроксид алюмінію утворюють нерозчинні сполуки з сульфатом кальцію при $\text{pH} \approx 12$. Процес двостадійний. На першій стадії модельний розчин обробляється вапном і металічним алюмінієм. Друга стадія полягає у доведенні рН до нейтрального шляхом подачі вуглекислого газу в розчин. Ефективність очистки води від сульфатів була достатньо високою та залежала від співвідношення реагентів. При вибраній дозі металічного алюмінію ефективність вилучення сульфатів в цілому підвищується із збільшенням витрати вапна. При цьому залишкова концентрація сульфатів знижувалась від 1200 мг/дм³ до 200 мг/дм³. Ступінь вилучення сульфатів при достатніх дозах вапна досягає 84%, при цьому ступінь пом'якшення води досягає 96%.

Слід відмітити, що в даних процесах коригування жорсткості води необхідно проводити при застосуванні CO_2 , без використання CO_2 жорсткість води сягає 7,5 – 25,0 мг-екв/дм³ в залежності від дози вапна. При обробці CO_2 жорсткість знижується до 0,7, хоча лужність при цьому залишається достатньо високою – 28,5 мг-екв/дм³. Очевидно це обумовлено високим залишковим вмістом карбонатів натрію, що в свою чергу обумовлено використанням сульфату натрію для приготування модельного розчину. В реальних концентратах вміст іонів Na^+ незначний, і тому при ефективному

пом'якшенні води, настільки ж ефективно буде зменшуватись лужність води, тому що карбонати і гідрокарбонати будуть вилучатися разом із іонами жорсткості, а гідратна лужність в нейтральному середовищі буде рівна 0. Таким чином, застосування вапна і металевого алюмінію, дозволило в окремих випадках, практично повністю очистити воду від сульфатів при загальній жорсткості до 0,7 – 2 мг-екв/дм³ при інших параметрах в межах допустимих норм.

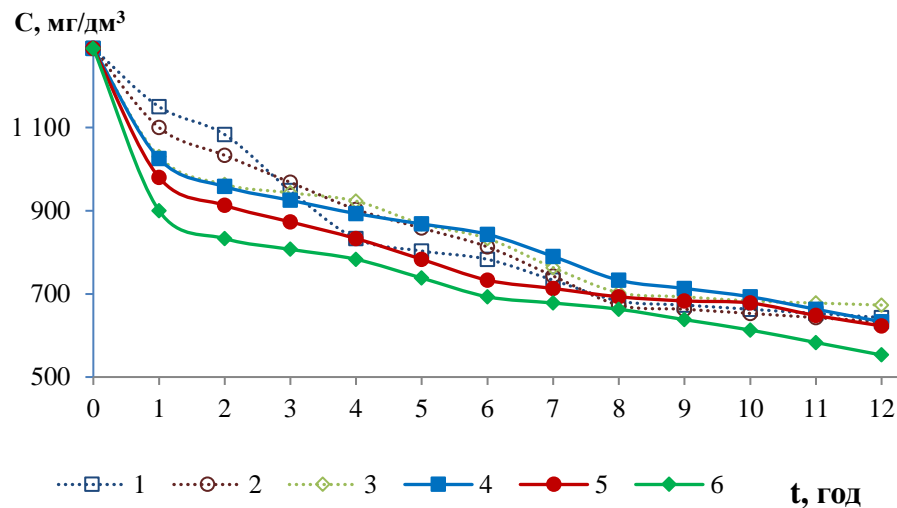
Найменше супутніх домішок потрапляє у воду при використанні гідроксиду алюмінію як вихідного компонента для отримання алюмінату кальцію в лужному середовищі в присутності вапна. Проте технічний кристалічний гідроксид алюмінію з вапном при невисоких температурах реагує досить повільно, а отримання аморфного свіжевисаджено гідроксиду алюмінію передбачає використання сульфату або хлориду алюмінію, лугу з утворенням великих об'ємів сольових відходів. Термін зберігання аморфного гідроксиду незначний, що значно ускладнює технологію. Про ефективність використання технічного $\text{Al}(\text{OH})_3$ можна судити по рисунку 3.6.

Передбачалося, що в лужному середовищі можливе утворення алюмінату кальцію із гідроксиду алюмінію та співосадження його з сульфатом кальцію. Однак, як видно з даних, приведених на рисунку, ефективність очищення була досить низькою. Навіть при збільшенні витрати $\text{Al}(\text{OH})_3$ у два рази, порівняно зі стехіометрією, при підвищенні температури до 95 °С і часу нагрівання до 12 годин ступінь очищення від сульфатів не перевищував 50 %.

В цілому не дивлячись на позитивні результати розроблені процеси вилучення з води сульфатів та іонів жорсткості вапнуванням при використанні алюмінієвих коагулянтів не можна віднести до дешевих. На сьогодні алюмінієві коагулянти є досить дорогими. З іншої сторони використання алюмінату кальцію є більш перспективним. Не дивлячись на те, що даний реагент є малорозчинним і його необхідно дозувати у воду у вигляді суспензії, вартість його значно нижче металевого алюмінію та гідрохлоридів алюмінію. Нами розроблено метод синтезу алюмінату кальцію при взаємодії технічного $\text{Al}(\text{OH})_3$ з вапном при 90 °С при додаванні ~ 10 % соди від кількості вапна. Отриманий алюмінат кальцію використали для очищення води (табл.3.12, 3.13).

Таблиця 3.11 – Вплив дози вапна та металічного алюмінію на ефективність вилучення сульфатів і іонів жорсткості при обробці розчину вапном, алюмінієм та CO_2 в умовах перемішування при кімнатній температурі

№ п/п	Доза		SO_4^{2-}		А1	Ж, мг- екв/дм ³	А2	Лужність, мг- екв/дм ³ (ОН ⁻ ; загальна)
	СаО, мг- екв/дм ³	Металевого алюмінію мг/дм ³ по Al_2O_3	мг- екв/дм ³	мг/дм ³				
	–	–	28,7	1377,60	–	21,3	–	18,9
1	75,29	255,0	23,64	1134,72	17,63	2,36	88,92	0,0; 18,0
2	98,26	255,0	20,10	964,66	29,97	1,96	90,80	0,0; 21,5
3	109,74	255,0	14,75	708,05	48,61	1,43	93,29	0,0; 23,5
4	126,97	255,0	12,57	603,50	56,20	1,33	93,76	0,0; 24,7
5	155,68	510,0	10,84	520,34	62,23	1,01	95,26	0,0; 23,9
6	75,29	510,0	16,24	779,33	43,41	1,47	93,10	0,0; 17,3
7	98,26	510,0	11,09	532,22	61,36	1,09	94,88	0,0; 21,5
8	109,74	510,0	10,30	494,21	64,11	0,95	95,54	0,0; 24,5
9	126,97	510,0	3,47	166,32	87,91	0,71	96,67	0,0; 24,0
10	155,68	510,0	3,37	161,57	88,26	0,63	97,04	0,0; 23,5



Витрата гідроксиду алюмінію, мг/дм³: 645 (1; 2; 3), 1290 (4; 5; 6)

Температура, °С: 25 (1; 2), 60 (3; 4), 95 (5; 6)

Рисунок 3.6 – Залежність залишкової концентрації сульфатів від часу обробки вапном і гідроксидом алюмінію при витраті вапна 135,0 мг-екв/дм³

Таблиця 3.12 – Залежність ефективності очищення мінералізованої води від витрати вапна і алюмінату кальцію, одержаного з вапна, гідроксиду алюмінію та соди

№ п/п	Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза алюмінату (по Al ₂ O ₃) ммоль/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³		Ступінь очищення SO ₄ ²⁻ , А, %		Ж, мг-екв/дм ³		Ступінь пом'якшення, Z, %		Лужність (гідратна; загальна), мг-екв/дм ³	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
			1261,0				40,7					
1	101,9	3,5	601,4	402,6	52,3	68,1	5,8	2,8	85,7	93,1	0,0; 5,8	0,0; 3,8
2	101,9	4,4	552,9	436,5	56,2	65,4	4,1	2,5	90,0	93,8	0,0; 8,2	0,0; 4,6
3	101,9	5,2	358,9	349,2	71,5	72,3	3,9	2,5	90,5	93,8	1,7; 6,8	0,0; 6,6
4	112,5	3,5	485,0	470,5	61,5	62,7	4,2	2,8	89,8	93,1	3,9; 6,4	0,0; 5,7
5	112,5	4,4	436,5	392,9	65,4	68,8	2,9	2,4	92,9	94,0	0,6; 9,7	0,0; 5,2
6	112,5	5,2	446,2	402,6	64,6	68,1	2,2	1,5	94,5	96,4	2,4; 14,6	0,0; 7,1
7	123,2	3,5	349,2	291,0	72,3	76,9	6,8	2,1	83,3	94,8	9,7; 13,6	0,0; 11,6
8	123,2	4,4	242,5	198,9	80,8	84,2	1,9	1,6	95,2	96,0	9,2; 13,9	0,0; 11,5
9	123,2	5,2	150,4	135,8	88,1	89,2	1,5	1,5	96,4	96,4	7,7; 14,6	0,0; 12,2
10	138,7	3,5	184,3	150,4	85,4	88,1	22,9	4,3	43,8	89,5	23,8; 28,1	0,0; 15,9
11	138,7	4,4	174,6	160,1	86,2	87,3	16,9	2,8	58,6	93,1	17,0; 21,3	0,0; 13,3
12	138,7	5,2	160,1	131,0	87,3	89,6	9,3	2,1	77,1	94,8	27,6; 32,1	0,0; 16,5

Примітка, I – без нейтралізації, II – нейтралізація вуглекислою

Таблиця 3.13 – Залежність ефективності очищення мінералізованої води від витрати вапна і алюмінату кальцію, одержаного з вапна, гідроксиду алюмінію та соди

№ п/п	Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза алюмінату (по Al ₂ O ₃) ммоль/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³		Ступінь очищення SO ₄ ²⁻ , А, %		Ж, мг-екв/дм ³		Ступінь пом'якшення, Z, %		Лужність (гідратна; загальна), мг-екв/дм ³	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
			1261,0				40,7					
1	101,9	3,5	583,4	390,5	53,7	69,0	5,6	2,7	86,1	93,3	0,0; 5,7	0,0; 1,5
2	101,9	4,4	536,3	423,4	57,5	66,4	4,0	2,4	90,3	94,0	0,0; 8,3	0,0; 2,3
3	101,9	5,2	348,1	338,7	72,4	73,1	3,8	2,4	90,8	94,0	1,6; 6,7	0,0; 3,5
4	112,5	3,5	470,5	456,3	62,7	63,8	4,0	2,7	90,1	93,3	3,8; 6,3	0,0; 4,3
5	112,5	4,4	423,4	381,1	66,4	69,8	2,8	2,4	93,1	94,2	0,5; 9,8	0,0; 4,7
6	112,5	5,2	432,8	390,5	65,7	69,0	2,2	1,4	94,7	96,5	2,3; 14,5	0,0; 4,9
7	123,2	3,5	338,7	282,3	73,1	77,6	6,6	2,1	83,8	94,9	9,6; 13,5	0,0; 5,7
8	123,2	4,4	235,2	192,9	81,3	84,7	1,9	1,6	95,4	96,1	9,3; 13,8	0,0; 5,9
9	123,2	5,2	145,8	131,7	88,4	89,6	1,4	1,4	96,5	96,5	7,9; 14,7	0,0; 6,0
10	138,7	3,5	178,8	145,8	85,8	88,4	22,2	4,1	45,5	89,8	23,7; 28,3	0,0; 7,1
11	138,7	4,4	169,4	155,2	86,6	87,7	16,4	2,7	59,8	93,3	17,1; 21,5	0,0; 7,3
12	138,7	5,2	155,2	127,0	87,7	89,9	9,0	2,1	77,8	94,9	27,4; 31,9	0,0; 7,9

Примітка, I – без нейтралізації, II – нейтралізація магnezитом

Як видно з таблиці, ступінь очищення води від сульфатів підвищується зі збільшенням витрати вапна і алюмінату кальцію, При витраті вапна 101,9–138,7 мг-екв/дм³ залишковий вміст сульфатів знижується до 131,1–402,6 мг/дм³, Пом'якшення відбувалося ефективно при витраті вапна від 105,0 до 127,0 мг-екв/дм³, Ці результати можна вважати цілком задовільними, Особливо, якщо врахувати, що в якості алюмініймістого реагенту був використаний технічний гідроксид алюмінію, Заміна алюмінату натрію на технічний гідроксид алюмінію дозволила істотно знизити лужність обробленої води, При витраті вапна від 105,0 до 127,0 мг-екв/дм³ загальна лужність обробленої води досягала 6,0–15,0 мг-екв/дм³, гідратна – 0,0–10,0 мг-екв/дм³, що значно нижче, ніж при використанні алюмінату натрію, Після нейтралізації води вуглекислотою гідратна лужність була відсутня, а загальна лужність знизилася до 3,9–12,6 мг-екв/дм³ при тих же витратах вапна.

Отже, при використанні технічного гідроксиду алюмінію замість алюмініймістких коагулянтів вдається суттєво знизити вартість процесу, а також забезпечити високу ефективність вилучення сульфатів та ефективно пом'якшення води без вторинного забруднення води хлоридами, сульфатами чи іонами натрію.

Процес можна іще більше здешевити при використанні промислових відходів як реагентів. Ідеться про червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу,

Оскільки червоний шлам майже нерозчинний у воді, тому змішування з водою призводить до утворення стійких суспензій з підвищенням рН води до 9,0-10,0. Сполуки заліза ~ 40-55 % у вигляді гідроксидів й оксидів, кристали яких включають йони алюмінію, входять до складу червоного шламу. В концентрованих розчинах гідроксоалюмінату натрію формується шлам. Враховуючи, що шлам містить також оксид алюмінію на рівні ~ 15-18 % та оксид кальцію – ~5-10 %, тому присутність у осаді алюмінату кальцію є цілком ймовірною. Відомо, що при використанні алюмінійвмісних коагулянтів сульфати із води висаджуються у вигляді гідроксосульфаталюмінату кальцію, наступного складу – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Враховуючи, що алюмінат кальцію практично нерозчинний у воді, тому малоймовірно, що при видаленні сульфатів у розчині утворюється сульфоалюмінат кальцію. Більш ймовірно, що сульфат аніони проникають до поверхні осаду, після

чого сорбуються на його поверхні, з включенням у структуру алюмінату кальцію. Це дозволяє стверджувати, що проходить активована адсорбція із включенням фрагментів сульфоалюмінату кальцію у кристалічну решітку.

В цілому використання шламів дозволяє знизити вміст сульфатів у воді до ~ 300 мг/дм³. Недоліком процесу є утворення значних об'ємів вологих шламів, які важко переробляти.

3.3 Ресурсоефективні іонообмінні процеси демінералізації води при її пом'якшенні

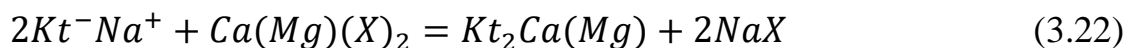
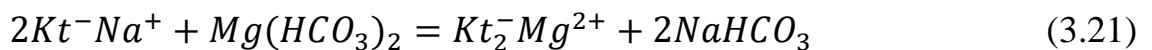
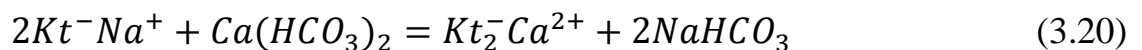
Нині забезпечення в необхідних кількостях високоякісною водою досить є критично важливим для промислових підприємств. При скиді засолених стоків промислових і комунальних підприємств відбувається підвищення мінералізації підземних і поверхневих водних джерел, завдаючи екологічні та матеріальні збитки. Тому впровадження належних технологій підготовки води дозволить знизити дефіцит прісної води, а також зменшити антропогенний тиск на навколишнє природне середовище. Розробка маловідходних технологій знесолення води при її пом'якшенні дасть змогу здійснити перехід на промислових підприємствах до замкнених водоциркуляційних систем.

Це стосується насамперед систем охолодження, в яких використовується понад 80 % усієї води в промисловості. Уже пом'якшення води дозволить влаштувати безстічні системи охолодження та безстічні системи теплопостачання як у промисловості, так і в комунальному господарствах. Проте на сьогодні у промислових регіонах крім прісних вод для підживлення водоциркуляційних систем використовують не лише прісну воду, але і воду з підвищеним вмістом хлоридів та сульфатів, з високим рівнем жорсткості – до 30 мг-екв/дм³. Тому при пом'якшенні води проблеми підвищення надійності та ефективності водоциркуляційних систем вирішується лише частково. При заміні іонів жорсткості на іони натрію зростає корозійна активність води, тому що рівень мінералізації при цьому не знижується. Особливо суттєво зростає корозійна активність води при значних концентраціях у воді хлоридів та сульфатів. Високий рівень лужності води, який не знижується при

натрій-катіонному пом'якшенні, несе загрозу осадковідкладень через гідроліз металів у воді або при значних залишкових концентраціях іонів жорсткості. Тому нами були проведені дослідження для підвищення ефективності демінералізації води при її пом'якшенні. При цьому були використані як катіоніти, так і аніоніти.

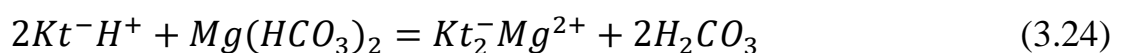
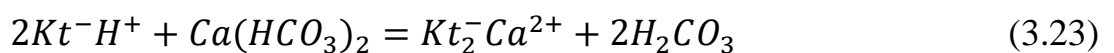
3.3.1 Застосування іонітів у основній та кислій формі для пом'якшення і знесолення води

У більшості випадків прісні води (гідрокарбонатно-кальцієві води) містять катіони кальцію та магнію і гідрокарбонат-іони. Концентрації іонів натрію, хлоридів та сульфатів незначні. Часто різниця між постійною і карбонатною твердістю води не перевищує 2-5 %, А це значить, що 95 % аніонів – це гідрокарбонати. При використанні сильнокислотних катіонітів в натрій-формі для пом'якшення води відбувається лише видалення іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , а мінералізація залишається незмінною:

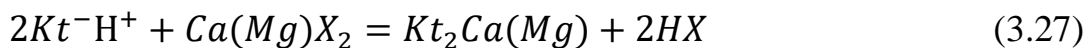


де $X = Cl^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}, NO_3^-$,

Слід відмітити, що вклад процесів, описаний рівнянням (3.22) незначний. Тому в цілому рівень мінералізації залежить від концентрації гідрокарбонату натрію, що утворюється за реакціями (3.20 і 3.21). В даному випадку доцільно використовувати катіоніт в кислій формі, що призведе до декарбонізації води.

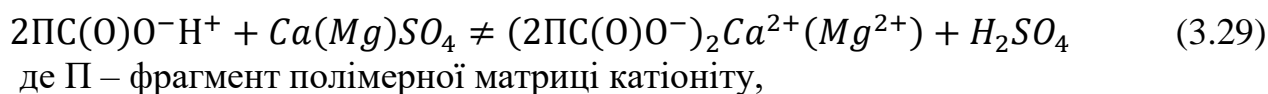


Це відомі процеси. Проте вони не використовуються на практиці по одній причині, При взаємодії сильнокислотного катіоніту в кислій формі з солями сильних кислот відбувається значне підкислення води.



де $X - Cl^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}, NO_3^-$,

В цьому випадку навіть при концентраціях хлоридів та сульфатів нижче 100 мг/дм³ кислотність розчину буде значною, що призведе до підвищення швидкості корозії сталі в сотні-тисячі разів. Разом з тим відомо, і нами було підтверджено, що слабокислотні катіоніти в кислій формі практично не здатні до витіснення сильних кислот із їх солей.



Реакції (3.28 і 3.29) не проходять тому, що при підкисленні води слабокислотний катіоніт переходить із дисоційованої форми в асоційовану і втрачає здатність до обміну іонами:



Тобто, при застосуванні слабокислотного катіоніту в кислій формі будуть проходити процеси описані реакціями (3.23-3.25) та не будуть проходити реакції (3.26, 3.27). Це підтверджено при використанні катіоніту DOWEX MAC-3 в H⁺ формі для пом'якшення артезіанської води (рис. 3.13).

З рисунку 3.13 видно, що при використанні слабокислотного катіоніту в кислій формі рН розчину знижується з 7,41 до 4,1-4,4 в перших пробах розчину при повній декарбонізації води (лужність відсутня). Хоча жорсткість знижується лише до 0,9-1,5 мг-екв/дм³. Повна обмінна динамічна ємність іоніту по іонах кальцію та магнію

сягала 3385 г-екв/м³. Це значно більша ємність, як ємність сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 (~ 2000 г-екв/м³), проте дещо нижча від ємності DOWEX MAC-3 в Na⁺ формі (рис. 3.14) (ПОДС = 4,541 г-екв/м³). Крім того, даний катіоніт в Na⁺ формі забезпечує більш глибоке пом'якшення води. Але лужність в даному випадку в цілому залишається високою – на рівні вихідної лужності води, що свідчить про те, що мінералізація розчину, при застосуванні катіоніту в Na⁺ формі практично не змінювалась.

По мірі зростання постійної жорсткості води в порівнянні з карбонатною жорсткістю ефект демінералізації води при використанні катіоніту DOWEX MAC-3 в H⁺ формі знижується (рис.3.15).

Лужність в даному випадку знижувалась до нуля. Але це не більше як на 4,6 мг-екв/дм³ по HCO₃⁻, Залишкова жорсткість сягала 5-6 мг-екв/дм³, отримані дані говорять про те, що кальцій і магній не сорбуються з розчинів, що містять CaCl₂, MgCl₂, CaSO₄ та MgSO₄.

При використанні води, в якій лужність (карбонатна жорсткість) сягала 18,7 мг-екв/дм³ при пом'якшенні на катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій формі (рис. 3.16) відмічено зниження лужності до нуля, а жорсткість з 58,9 мг-екв/дм³ до 40-41 мг-екв/дм³.

Із солей з аніонами сильних кислот, іони жорсткості не сорбуються на слабокислотному катіоніті в кислій формі через підкислення розчину. При використанні катіоніту DOWEX MAC-3 в сольовій (Na⁺) формі забезпечується глибоке пом'якшення води, проте декарбонізація води не відбувається (рис. 3.17).

Лужність води сягає 18-20 мг-екв/дм³, що відповідає лужності вихідної води.

Із приведених даних видно, що даний метод краще застосовувати для обробки прісних вод, в яких різниця між загальною та карбонатною жорсткістю (лужністю) є незначною. Залишкова жорсткість на рівні 0,8-1,5 мг-екв/дм³ не впливатиме на схильність води до осадковідкладень при повній декарбонізації води. Підкислення розчину (зниження рН до 4,0-4,5) також не проблематичне. При пропусканні води через декарбонізатор при виділенні розчиненого диоксиду вуглецю рН води піднімається до нейтральних значень.

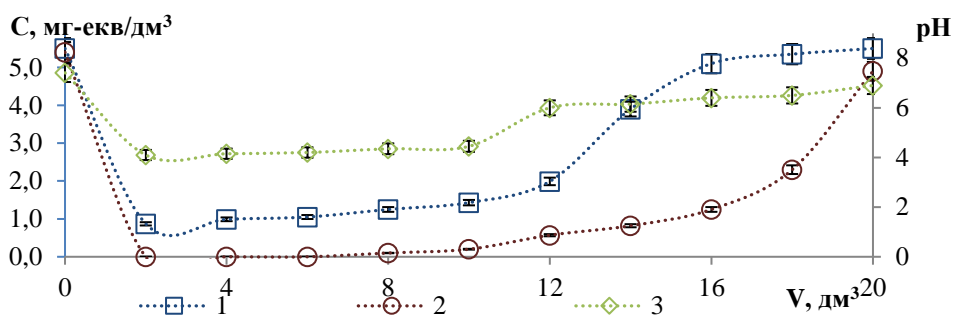


Рисунок 3.13 – Залежність жорсткості (1), лужності (2), рН (3) артезіанської води ($J=5,5$ мг-екв/дм³, $L=5,4$ мг-екв/дм³, $pH=7,41$) від пропущеного об'єму розчину через іоніт DOWEX MAC-3 в H^+ формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДС₁ = 3385 мг-екв/дм³)

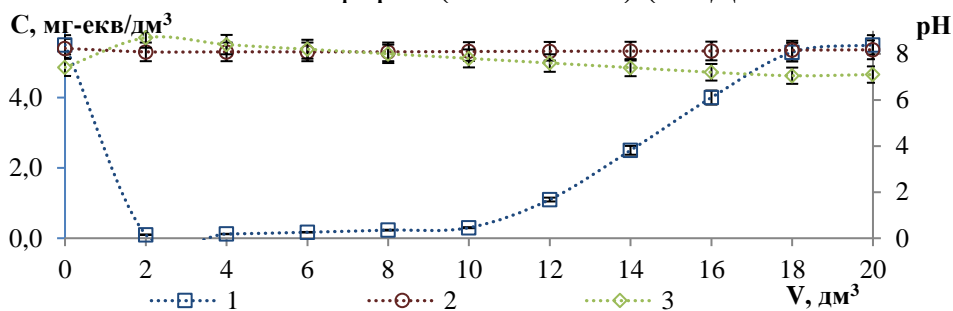


Рисунок 3.14 – Залежність жорсткості (1), лужності (2), рН (3) артезіанської води ($J=5,5$ мг-екв/дм³, $L=5,4$ мг-екв/дм³, $pH=7,41$) від пропущеного об'єму розчину через іоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДС₁ = 4540 мг-екв/дм³)

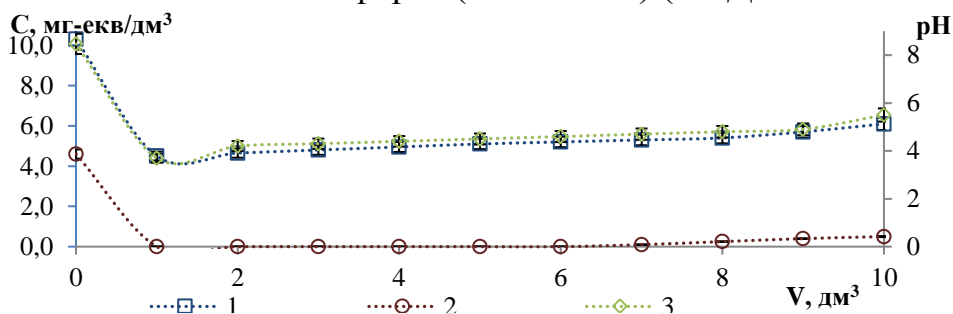


Рисунок 3.15 – Залежність жорсткості (1), лужності (2) й рН (3) низькомінералізованого розчину ($C(SO_4^{2-})=15,0$ мг-екв/дм³, $J=10,3$ мг-екв/дм³, $L=4,6$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-)=3,1$ мг-екв/дм³, $pH=8,47$) від пропущеного об'єму розчину через іоніт DOWEX MAC-3 в H^+ формі ($V_i = 20$ см³)

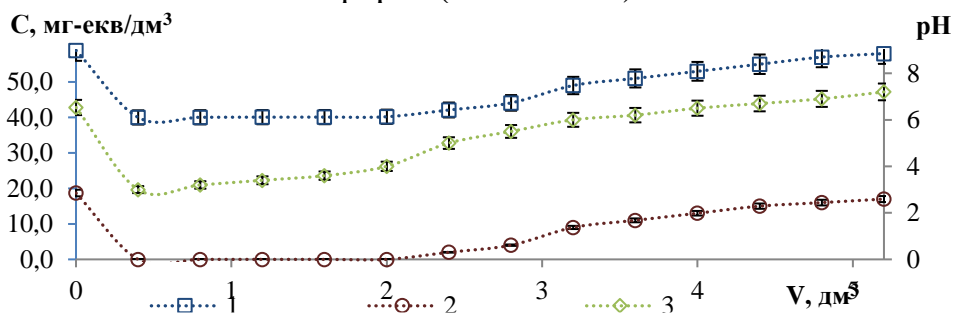


Рисунок 3.16 – Залежність жорсткості (1), лужності (2), рН (3) високомінералізованого розчину ($C(SO_4^{2-})=32,0$ мг-екв/дм³, $J=58,9$ мг-екв/дм³, $L=18,7$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-)=500,0$ мг-екв/дм³, $pH=6,53$) від пропущеного об'єму через іоніт DOWEX MAC-3 в H^+ формі ($V_i = 20$ см³)

Важливим аспектом при використанні іонного обміну є регенерація катіоніту. Відомо, що при регенерації сильнокислотний катіоніт при переведенні їх з Ca^{2+} , Mg^{2+} форми в Na^+ форму надлишок реагенту повинен сягати 2,5-3,5 мг-екв на 1 мг-екв ємності катіоніту. При цьому для переведення катіоніту в Na^+ форму використовують розчини NaCl з концентраціями $> 8\%$. Це значно ускладнює проблему утилізації даних розчинів.

При кислій регенерації слабокислотних катіонітів надлишок кислоти (HCl або H_2SO_4) не перевищує 10-20 %, тобто витрата кислоти сягає 1,1-1,2 мг-екв на 1 мг-екв ємності катіоніту. Це підтверджують отримані нами результати.

Регенерацію слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 у Ca^{2+} - Mg^{2+} формі проводили розчинами HCl з концентрацією від 1 до 5 %, Всі розчини забезпечували досить високий ступінь десорбції (рис. 3.18).

Важливим аспектом, який необхідно врахувати є отримання відпрацьованих регенераційних з нейтральним значенням рН. Використання 1% розчину HCl дозволяє досягти ступеню регенерації 89,0 % при $q_{\text{п}} = 10 \text{ см}^3/\text{см}^3$, при цьому весь регенераційний розчин має нейтральне значення рН, оскільки кислотність в усіх пробах дорівнює 0. При підвищенні концентрації кислоти до 2, 3, 4 та 5 % боєм регенераційного розчину з нейтральним значенням рН зменшується відповідно до 8, 5, 4 та 3 $\text{см}^3/\text{см}^3$, ступінь регенерації при цьому становить 87,0, 87,0, 79,0 та 63,5 % (рис. 3.19).

При створенні маловідходних технологій важливим є розробка методів ефективної переробки відпрацьованих регенераційних розчинів. Тому раціонально використовувати кислі розчини повторно, а нейтральні – направляти на утилізацію. Для забезпечення високого ступеню регенерації доцільно після повторного використання регенераційного розчинну на 2-й стадії використати свіжий розчин. Для підтвердження даної теорії були проведені послідовно 5 циклів регенерації при використанні свіжої 3 % HCl в першому циклі та відпрацьованих розчинів HCl в наступних регенераціях. Як видно з рис.10, в усіх випадках вдалось досягти практично повного відновлення ємності катіоніту DOWEX MAC-3 у Ca^{2+} - Mg^{2+} формі (рис. 3.20).

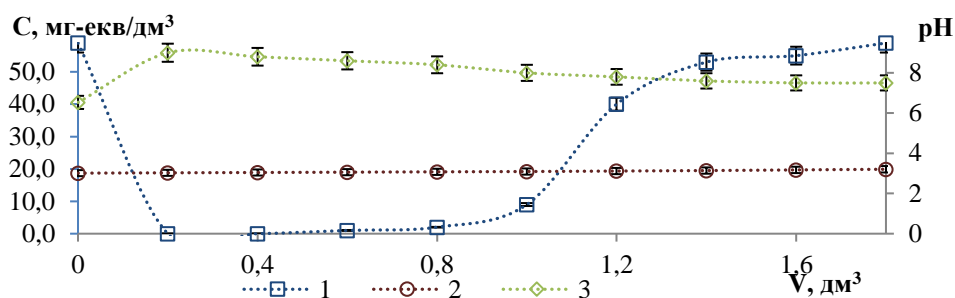


Рисунок 3.17 – Залежність жорсткості (1), лужності (2) й рН (3) високомінералізованого розчину ($C(\text{SO}_4^{2-})=32,0$ мг-екв/дм³, $\text{Ж}=58,9$ мг-екв/дм³, $\text{Л}=18,7$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-)=500,0$ мг-екв/дм³, $\text{pH}=6,53$) від пропущеного об'єму розчину через іоніт DOWEX MAC-3 в сольовій формі ($V_i = 20$ см³)

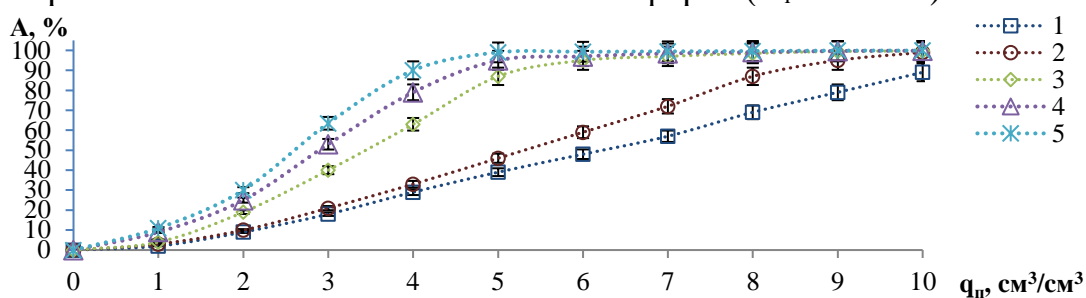


Рисунок 3.18 – Вплив питомої витрати розчину HCl з концентрацією 1,0% (1), 2,0 % (2), 3,0 % (3), 4,0 % (4) і 5,0 % (5) на ступінь регенерації слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі

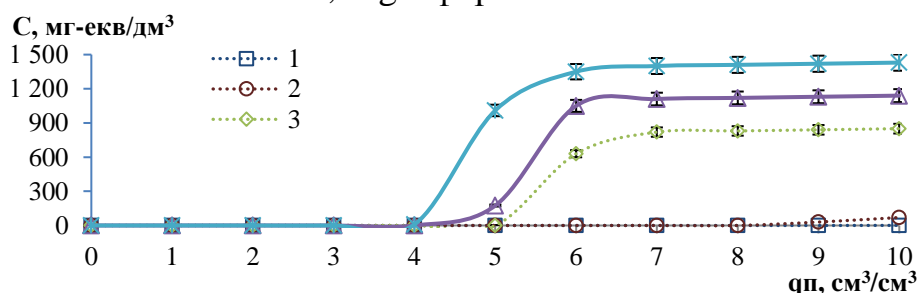


Рисунок 3.19 – Залежність кислотності катіоніту DOWEX MAC-3 в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі від питомої витрати при пропусканні регенераційних розчинів HCl з концентрацією 1% (1), 2 % (2), 3% (3), 4% (4), 5% (5)

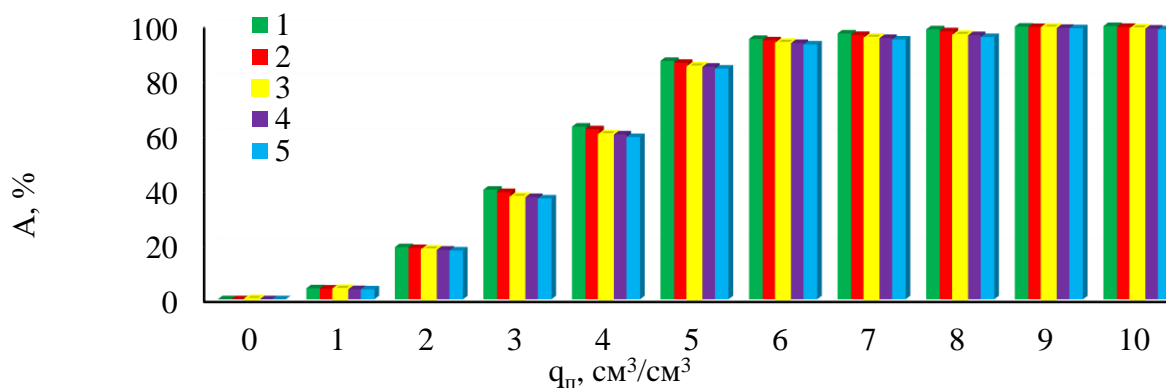


Рисунок 3.20 – Залежність питомої витрати 3% розчину соляної кислоти (1) та повторно використовуваних розчинів на другому (2), третьому (3), четвертому (4) та п'ятому (5) циклах на ступінь регенерації

При використанні кислоти іншої концентрації отримано аналогічні дані, Отже, даний підхід дозволяє ефективно провести регенерацію катіоніту, що дозволяє утилізувати відпрацьовані розчини, оскільки утворюються нейтральні регенераційні розчини та не використовується надлишок соляної кислоти.

Із попередніх даних видно, що катіоніт DOWEX MAC-3 Na^+ формі забезпечує більш глибоке пом'якшення води без суттєвого її підкислення. Проте в даному випадку не відбувається декарбонізації води. Проблему можна вирішити при частковому переведенні катіоніту в Na^+ форму, Але відомо, що даний катіоніт в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі практично не регенерується розчинами хлористого натрію на відміну від сильнокислотного катіоніту КУ-2-8.

Тому для ефективного пом'якшення та декарбонізації води доцільно використовувати послідовно катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій формі й катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі. В даному випадку катіоніт КУ-2-8 забезпечує глибоке пом'якшення води та коригування рН на рівні 6,5-8,5.

На рисунку 3.21 приведені дані по ефективності пом'якшення та декарбонізації води на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі та при послідовному фільтруванні водного розчину через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій формі та катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі. Як видно з рисунку, катіоніт КУ-2-8 в сольовій формі ефективно пом'якшує воду, проте декарбонізації води не відбувається – лужність залишається на рівні $\sim 5,4$ мг-екв/дм³.

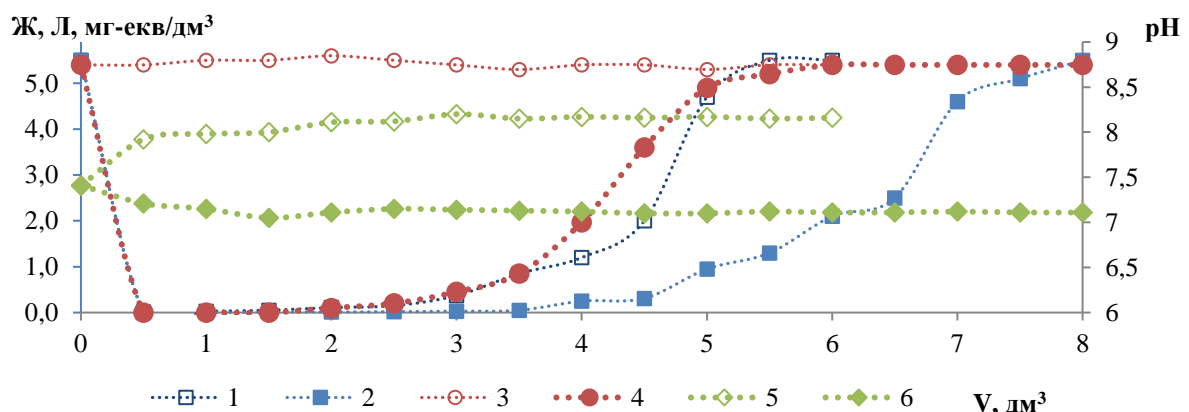
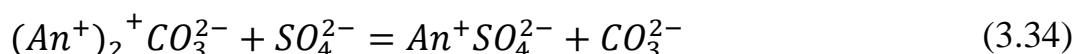
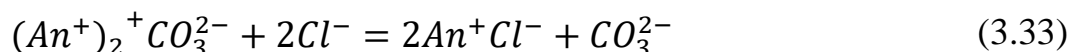
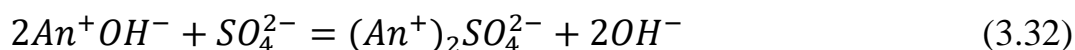
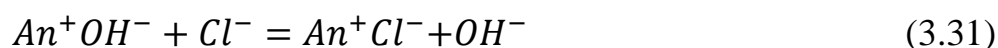


Рисунок 3.21– Залежність залишкової жорсткості (1; 2), лужності (3; 4), рН (5; 6) артезіанської води ($\text{Ж} = 5,50$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 5,40$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,43$) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 20$ см³) (1; 3; 5) та послідовно через 2 катіоніти: DOWEX MAC-3 в H^+ формі ($V_i = 10$ см³) та КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 10$ см³) (2; 4; 6) ($\text{ПОДЄ}_1 = 2277$ мг-екв/дм³, $\text{ПОДЄ}_2 = 3270$ мг-екв/дм³)

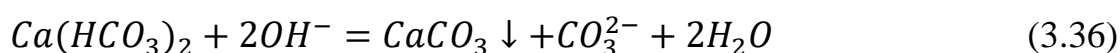
Підвищення рН до 8,2 із 7,41 можна пояснити тим, що гідрокарбонати натрію гідролізуються сильніше, в порівнянні з гідрокарбонатами кальцію і магнію. При фільтруванні води послідовно через катіоніти DOWEX MAC-3 в кислій формі і КУ-2-8 в сольовій формі відмічено як глибоке пом'якшення води, так і практично повна декарбонізація води в перших пробах, до вичерпання ємності іонітів по іонах жорсткості. Тобто з води практично повністю виділяються як іони жорсткості так і гідрокарбонати. При цьому рН обробленої води було не нижче 7. Ємність катіоніту КУ-2-8 по іонах жорсткості сягала 2277 мг-екв/дм³, а сумарна ємність КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 по кальцію і магнію сягала 3270 мг-екв/дм³. Маловідходні процеси регенерації DOWEX MAC-3 описані вище (рис. 3.18-3.20), а маловідходні процеси регенерації катіоніту КУ-2-8 описані в роботі [361].

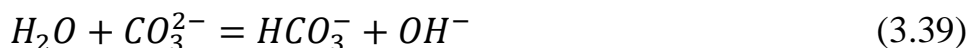
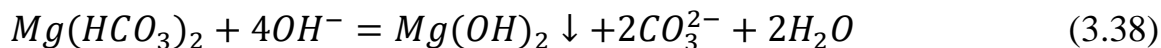
3.3.2 Демінералізація води при її пом'якшенні з використанням аніонітів

Застосування слабокислотних катіонітів в кислій формі при пом'якшенні води малоефективне при значних концентраціях аніонів сильних кислот, насамперед хлоридів і сульфатів. Це стосується відкритих водойм та артезіанських вод східних та південних регіонів (приморських територій), а також шахтних вод, мінералізація яких сягає 1,5-3,0 г/дм³ при жорсткості до 20-30 мг-екв/дм³. В даному випадку доцільно використовувати для пом'якшення води високоосновні аніоніти у основній формі [362, 363], При цьому на першій стадії відбувається сорбція аніонів сильних кислот.



В лужному середовищі відбувається пом'якшення води за реакціями:





Особливістю даного процесу є те, що при низькій карбонатній твердості води при використанні аніоніту в OH^- формі з води вилучається лише катіони магнію за реакцією (3.35). Гідроксид кальцію достатньо розчинний у воді, щоб не випадати в осад за відносно невисоких концентрацій, Проблема вирішується при використанні аніоніту в карбонатній формі. При цьому вилучаються не лише катіони кальцію (реакція 3.36), але і іони магнію, як у вигляді гідроксиду магнію, так і магнезиту (реакція 3.39). За високого вмісту гідрокарбонатів у воді ефективність її пом'якшення досить висока при ефективному очищенні води від хлоридів і сульфатів.

Недоліком даного методу є те, що хлориди та сульфати сорбуються на аніоніті одночасно. За даних умов при регенерації аніоніту отримують розчини, що містять суміш сульфатів і хлоридів, що суттєво погіршує умови переробки даних відпрацьованих розчинів.

Нами вивчені процеси сорбції хлоридів й сульфатів на аніоніті АВ-17-8 у OH^- формі. Оцінку ефективності іонообмінного очищення води здійснювали за значенням ПОДС в процесі сорбції. На початку процесу відбувається ефективна сорбція сульфатів та хлоридів, проте далі сульфати починають витісняти хлориди. Це відбувається внаслідок більшої селективності іоніту по сульфатах в порівнянні з хлоридами. Тому по хлоридах значення ПОДС значно нижче і становить лише 0,036 мг-екв/дм³, тоді як по сульфатах даний показник – 1,067 мг-екв/дм³ (рис. 3.22).

Очевидно, що хлориди і сульфати можна легко розділити при їх сорбції на аніоніті при пом'якшенні води. Це підтверджують результати, приведені на рис. 3.22.

В подальших дослідженнях було встановлено ефективність розділення хлоридів і сульфатів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 у Cl^- формі. Про ефективність іонообмінного розділення аніонів на аніоніті АВ-17-8 можна судити по значенням ПОДС та $\text{ОДС}_{\text{до пр.}}$, що наведені на рис. 3.23.

У випадку відсутності попереднього очищення води концентрації сульфатів можуть становити понад 1000 мг/дм^3 . Цікавим було вивчення впливу концентрації сульфатів 2000 мг/дм^3 при різних концентраціях хлоридів. При підвищенні концентрації сульфатів від 1000 до 2000 мг/дм^3 у вихідному розчині, що не містить хлориди, відбувається зниження значень $\text{ОДС}_{\text{до пр.}}$ від $0,98$ до $0,63 \text{ г-екв/дм}^3$. При цьому ПОДС підвищується від $1,85$ до $1,91 \text{ г-екв/дм}^3$ (рис. 3.23 а). Також було встановлено вплив концентрації сульфатів 1000 мг/дм^3 при різних концентраціях хлоридів. Як видно з рис. 1б, при концентрації сульфатів 1000 мг/дм^3 в вихідному розчині, де відсутні хлориди, $\text{ОДС}_{\text{до пр.}}$ становить $0,98 \text{ г-екв/дм}^3$. При збільшенні в розчині концентрації хлоридів до 400 мг/дм^3 при концентрації сульфатів 1000 мг/дм^3 вдалось розділити $1,6 \text{ дм}^3$ розчину, при підвищенні концентрації хлоридів до 600 незначний проскок сульфатів відбувається вже у $0,3 \text{ дм}^3$. При подальшому підвищенні концентрації хлоридів до 1200 мг/дм^3 проскок сульфатів відбувається вже у перших пробах внаслідок десорбції сульфат-аніонів при високих концентраціях хлоридів.

В розчинах, що містять сульфати в концентрації 2000 мг/дм^3 спостерігаємо аналогічні залежності (рис. 3.23 а).

При застосування реагентного пом'якшення мінералізованих шахтних вод з використанням вапна та алюмінієвих коагулянтів, зазвичай, спостерігаємо зниження концентрації сульфатів до рівнів 100 мг/дм^3 . Тому саме дана концентрація сульфатів була обрана як вихідна. Як видно з рис. 3.23 в, при зменшенні вихідної концентрації сульфатів в розчині з 1000 до 100 мг/дм^3 за відсутності хлоридів $\text{ОДС}_{\text{до пр.}}$ сульфатів підвищується з $0,98$ до $1,44 \text{ г-екв/дм}^3$. Зміна ПОДС має обернений характер. В даному випадку ємність зменшується від $1,85$ до $1,50 \text{ г-екв/дм}^3$. Підвищення концентрації хлоридів в розчині до $100, 200, 300$ і 500 при концентрації сульфатів 100 мг/дм^3 , призводить до зменшення значень $\text{ОДС}_{\text{до пр.}}$ до $1,13; 1,07, 0,98 \text{ г-екв/дм}^3$ відповідно.

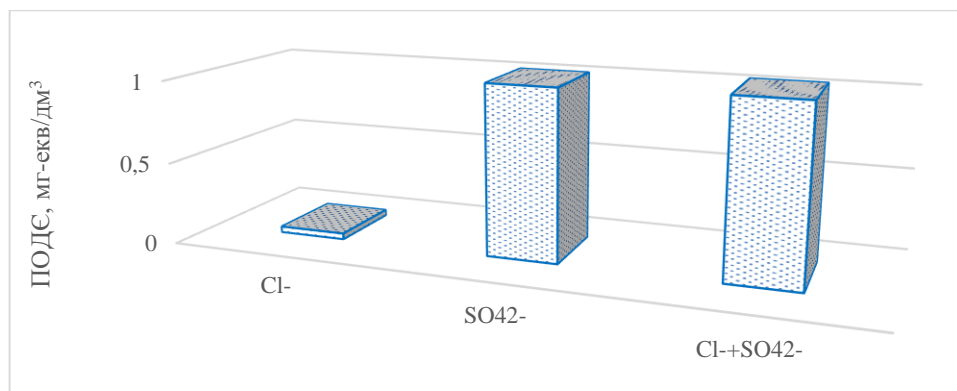


Рисунок 3.22 – ПОДЄ хлоридів, сульфатів та їх сумарної ємності із розчину, що містить суміш даних аніонів ($J = 40,0$ мг-екв/дм³, $pH = 7,50$, $C(Ca^{2+}) = 10,8$ мг-екв/дм³, $C(Mg^{2+}) = 29,2$ мг-екв/дм³, $L = 3,7$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-) = 8,9$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 30,2$ мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

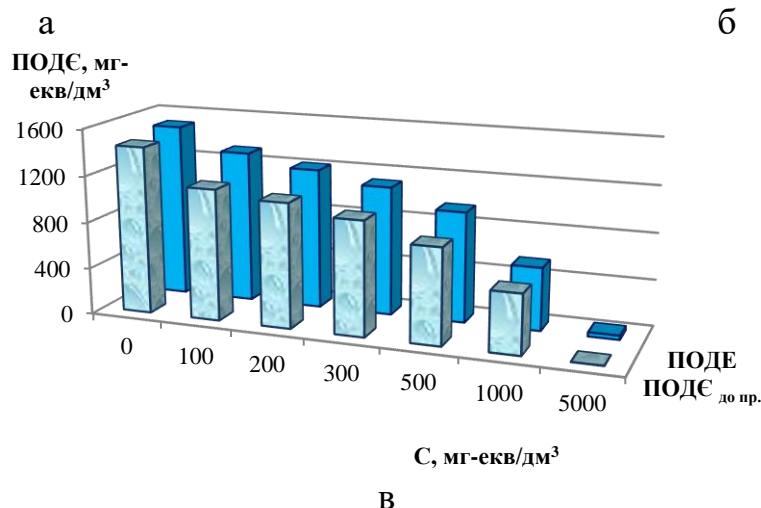
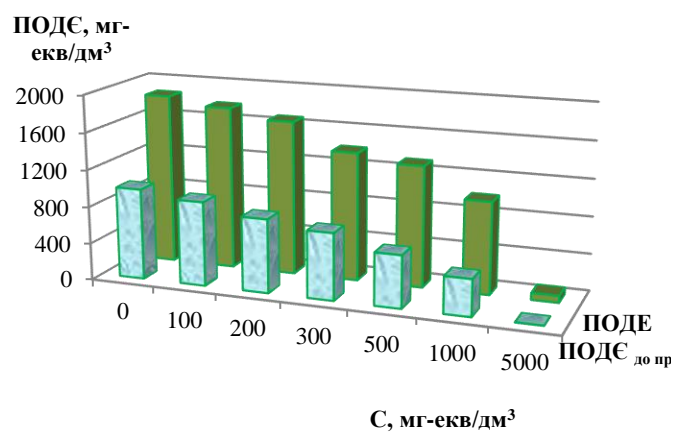
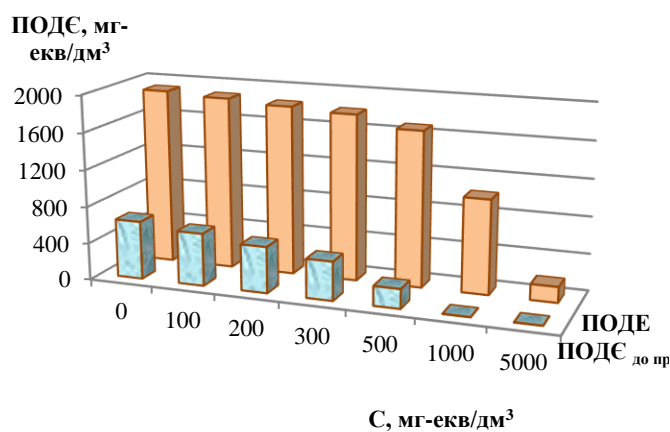


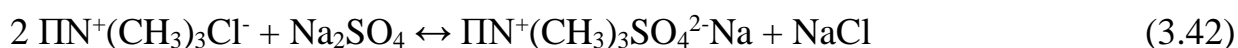
Рисунок 3.23 – Залежність обмінної ємності до проскоку ($ОДЄ_{до пр.}$) й повної обмінної динамічної ємності (ПОДЄ) високоосновного аніоніту АВ-17-8 у Cl^- формі в залежності від концентрації хлоридів в розчині при концентрації сульфатів 2000 (а), 1000 (б), 100 (с) мг/дм³

Вдалось розділити 3,6 дм³ розчину при концентрації хлоридів 1000 мг/дм³, при цьому ПОДЄ_{до пр.} становить 0,82 г-екв/дм³. Проскок сульфатів у перших пробах спостерігаємо при подальшому підвищенні концентрації хлоридів до 5000 мг/дм³, що є наслідком десорбції сульфат-аніонів при досить значних концентраціях хлоридів.

Очевидно, що при менших концентраціях сульфату відбувається еквівалентна сорбція (3.41):



А при високих концентраціях вклад в процес іонного обміну дає надеквівалентна сорбція (3.42), при якій частково сорбуються аніони $[\text{SO}_4\text{Na}]^-$:



Як видно з рис. 3.24, зменшення концентрації хлорид-іонів сприяє кращій сорбції сульфатів та підвищує ефективність їх видалення з водних розчинів. З іншого боку, збільшення концентрації хлоридів призводить до гіршої сорбції сульфат-іонів. Це означає, що ємність іоніту по сульфатах зменшується зі зростанням концентрації хлоридів у вихідному розчині. На початковому етапі сорбції сульфати ефективно затримуються, і тому в перших порціях фільтрату концентрація сульфат-іонів не перевищує допустимого рівня (ГДК).

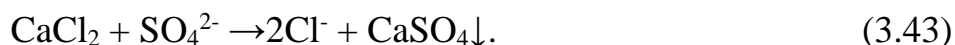
При початковій концентрації сульфатів 1000 мг/дм³ і концентрації хлоридів до 400 мг/дм³ можна було пропустити 1,6 дм³ розчину і проскоку сульфатів не відбулося. Коли концентрація хлоридів була збільшена до 1000 мг/дм³, лише 0,30 дм³ розчину було дозволено пройти до проскоку сульфатів. При подальшому збільшенні концентрації хлоридів відбувається проскок сульфатів у першій пробі.

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що ефективного розділення хлоридів і сульфатів можна досягнути в розчині, що має суміш хлоридів і сульфатів, з концентрацією хлоридів менше 1 г/дм³.

Таким чином, ефективність розділення на аніоніті АВ-17-8 в формі Cl^- залежить від початкової концентрації хлоридів та сульфатів. При збільшенні концентрації як хлоридів, так і сульфатів в розчині спостерігаємо зниження ефективності їх розділення при сорбції. Зауважимо, що при збільшенні концентрації сульфатів спостерігається зменшення обмінної динамічної ємності іоніту до проскоку, при цьому повна обмінна динамічна ємність значно зростає.

Для оцінки ефективності процесу іонообмінного знесолення води також важливо враховувати ефективність регенерації аніоніту. У даному випадку для регенерації АВ-17-8 після іонообмінного розділення хлоридів й сульфатів використовувався 10% розчин хлористого натрію. Як видно з рис. 3.25 ефективність регенерації залежить від питомої витрати розчину хлористого натрію. При цьому при питомій витраті розчину хлориду натрію $3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь десорбції сульфатів досягає 95-96 %. Ступінь десорбції сульфатів досягає 98-99 % при підвищенні витрати NaCl до $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Для значного скорочення затрат на очищення води варто повторно використовувати регенераційні розчини. В табл. 3.14 приведені результати обробки відпрацьованих регенераційних розчинів хлоридом кальцію (за реакцією 3.43).



Як видно з табл. 3.13, концентрації сульфатів після реагентної обробки знижуються від 400 до 18–59 мг-екв/дм³. При збільшенні надлишку хлористого кальцію спостерігаємо зниження залишкового вмісту сульфатів, проте при цьому відбувається зростання вмісту йонів кальцію від 75 до 240 мг-екв/дм³ в обробленому розчині. Тому для регенерації використовували розчини, отримані при дозі CaCl_2 в стехіометричній кількості до концентрації Na_2SO_4 в регенераційному розчині.

Дослідження показали, що під час регенерації іоніту АВ-17-8 повторно використовуваними розчинами, які містили залишкові концентрації сульфатів та іонів жорсткості після реагентної обробки, було досягнуто такого ж ступеня регенерації аніоніту, як і в разі використання свіжих розчинів. Після повторної сорбції обмінна динамічна ємність аніоніту залишилася незмінною, що дозволяє використовувати ці розчини для регенерації іоніту.

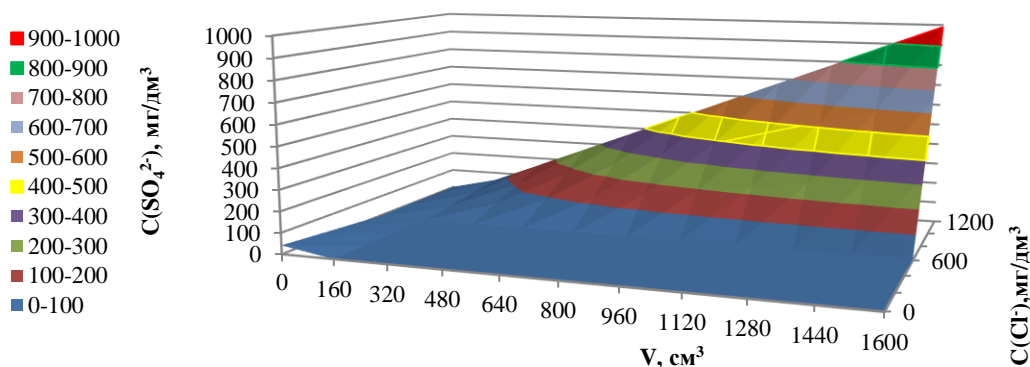


Рисунок 3.24 – Залежність залишкової концентрації сульфатів при їх сорбції на високоосновному аніоніті АВ-17-8 у Cl^- -формі в залежності від концентрації хлоридів в вихідному розчині

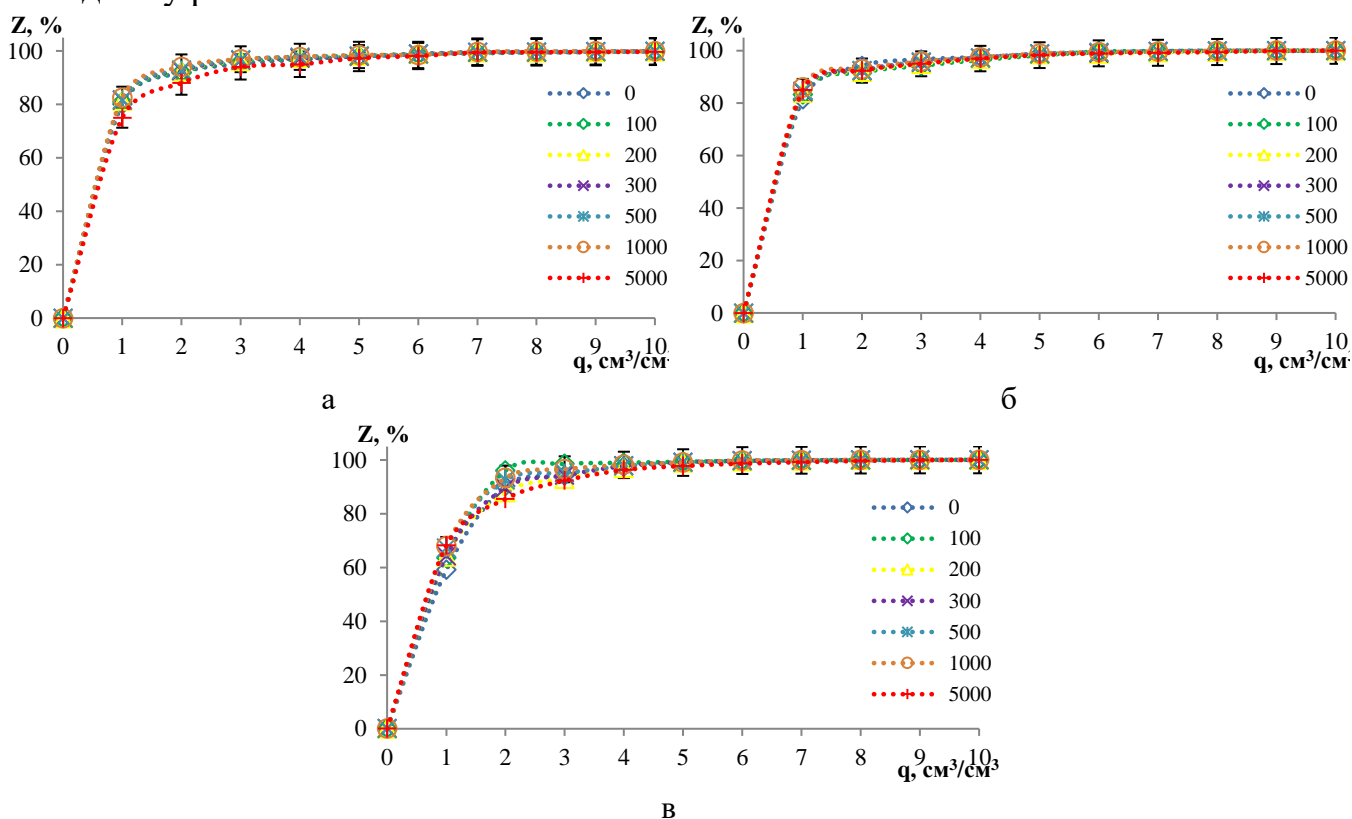


Рисунок 3.25 – Залежність ступеню десорбції сульфатів залежно від витрати 10 % розчину хлориду натрію крізь іоніт АВ-17-8 в Cl^- , SO_4^{2-} формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$) при концентрації сульфатів 2000 (а), 1000 (б), 100 (в) mg/dm^3

Таблиця 3.14 – Залежність залишкового вмісту сульфатів й іонів кальцію від витрати розчину CaCl_2 на 399,30 mg-екв SO_4^{2-} при реагентній обробці розчину

Доза, mg-екв/dm^3	Залишкові концентрації, mg-екв/dm^3	
	SO_4^{2-}	Ca^{2+}
CaCl_2		
399,30	59,85	75,00
479,16	48,92	95,00
599,95	35,42	188,00
719,74	33,33	218,00
799,60	18,92	240,00

Отже, при багаторазовому використанні розчину хлориду натрію регенерацію дійсно можна проводити. Під час регенерації основним продуктом є гіпс, який можна використовувати для виробництва будівельних матеріалів після сушіння та прокалювання. Отже, попереднє іонообмінне розділення хлоридів й сульфатів дає можливість створити маловідходну технологію знесолення води.

Виходячи із отриманих даних доцільно при пом'якшенні слабомінералізованих вод при наявності у них хлоридів та сульфатів використовувати 2 аніонообмінні фільтри, заповнені високоосновним аніонітом в OH^- або CO_3^{2-} формі (це залежить від карбонатної жорсткості води) на першому з яких сорбуються сульфати, а на другому – хлориди. Перший фільтр регенерується після проскоку сульфатів, другий – після проскоку хлоридів (рис.3.26, 3.27).

Представлені дані свідчать, що даний аніоніт можна використовувати для іоннообмінного вилучення із води хлоридів та сульфатів з одночасним її пом'якшенням. Для вод, що використовуються в промисловості, це є допустимим. Можливі випадки, коли дана вода потребуватиме коригування рН. При використанні води для підживлення систем рН буде зменшуватись як за рахунок розведення, так і за рахунок взаємодії з вуглекислотою. Вода придатна для використання у водооборотних системах при $\text{pH} \leq 9,0$, при цьому вона матиме меншу корозійну активність ніж при рН на рівні 6,5-8,0.

При впровадженні методів іонообмінного очищення обов'язковим є вивчення процесу регенерації іоніту. Оскільки аніоніт для сорбції використовується в OH^- та CO_3^{2-} формах, то для його регенерації використано розчини лугу та соди. В роботі використано 4,0; 6,0 та 10 % розчини NaOH та 5,0; 10,0; 15,0 та 20 % розчини Na_2CO_3 . У відібраних пробах контролювали залишковий вміст хлоридів та лужність.

При використанні лугу об'єм проб становив 20 см^3 , при цьому в усіх випадках було досягнуто повної регенерації іоніту. Питома витрата лужного реагенту зменшується при підвищенні його концентрації. Для досягнення ступеню десорбції понад 99 % необхідно витратити 16, 17 та $20 \text{ см}^3/\text{см}^3$ лугу з концентрацією відповідно 10,0; 6,0 та 4 %. Ступінь десорбції становить 93,9 % для 4% NaOH , 86,7 для 6% NaOH та 85,3 % для 10% NaOH при питомій витраті $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

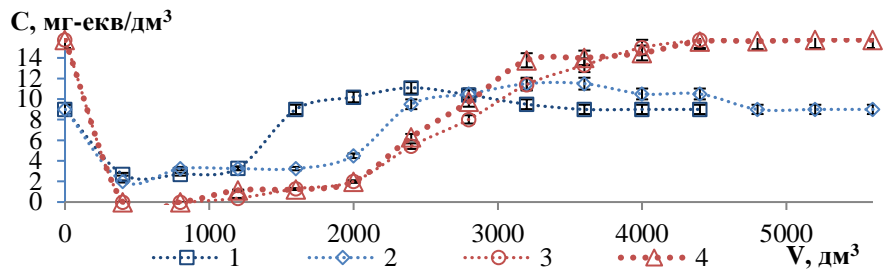


Рисунок 3.26 – Залежність залишкової концентрації хлоридів (1; 2) й сульфатів (3; 4) від пропущеного об'єму модельного розчину ($J = 15,0$ мг-екв/дм³, $C(\text{Ca}^{2+}) = 5,50$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 9,50$ мг-екв/дм³, $L = 16,1$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,50$, $C(\text{Cl}^-) = 9,0$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 15,75$ мг-екв/дм³) в OH^- (1; 3) та CO_3^{2-} формі (2; 4) ($\text{O}\epsilon_1 = 80,0$ мг-екв/дм³, $\text{O}\epsilon_2 = 110,0$ мг-екв/дм³, $\text{O}\epsilon_3 = 830,0$ мг-екв/дм³, $\text{O}\epsilon_4 = 930,0$ мг-екв/дм³, $\text{O}\epsilon_{1,3} \Sigma(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) = 910$ мг-екв/дм³; $\text{O}\epsilon_{2,3} \Sigma(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) = 1040$ мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

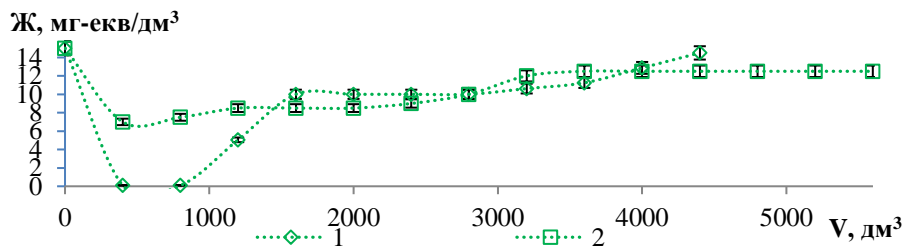


Рисунок 3.27 – Залежність залишкової жорсткості від пропущеного об'єму модельного розчину ($J = 15,0$ мг-екв/дм³, $C(\text{Ca}^{2+}) = 5,50$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 9,50$ мг-екв/дм³, $L = 16,1$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,50$, $C(\text{Cl}^-) = 9,0$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 15,75$ мг-екв/дм³) через аніоніт в OH^- (1) та CO_3^{2-} формі (2) ($V_i = 20$ см³)

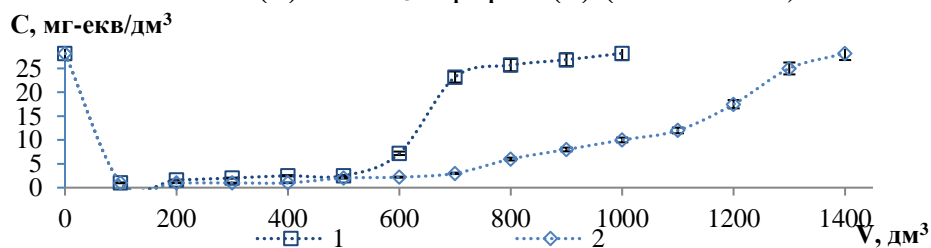


Рисунок 3.28 – Залежність залишкової концентрації хлоридів від пропущеного об'єму розчину ($C(\text{Cl}^-) = 1,0$ мг-екв/дм³) через аніоніт в OH^- (1) та CO_3^{2-} формі (2) при швидкості фільтрування 2,12 м/год ($V_i = 20$ см³) ($\text{ПОД}\epsilon_1 = 851,2$ мг-екв/дм³, $\text{ПОД}\epsilon_2 = 1335,9$ мг-екв/дм³)

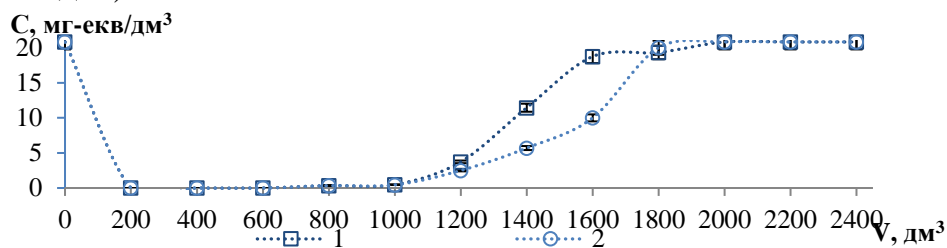


Рисунок 3.29 – Залежність залишкової концентрації сульфатів від пропущеного об'єму розчину ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0$ мг-екв/дм³) через аніоніт в OH^- (1) та CO_3^{2-} формі (2) при швидкості фільтрування 2,12 м/год ($V_i = 20$ см³) ($\text{ПОД}\epsilon_1 = 1451,3$ мг-екв/дм³, $\text{ПОД}\epsilon_2 = 1515,7$ мг-екв/дм³)

Отже, доцільно використовувати для регенерації 4 % луг, подальше підвищення його концентрації є недоцільним.

Концентрація Na_2CO_3 практично не впливає на ефективність регенерації аніоніту в Cl^- формі. При цьому ефективність регенерації така ж, як і при використанні лугу, проте потрібна вище як витрата регенераційного розчину, так і його концентрація.

Було вивчено швидкість фільтрування на ефективність регенерації іоніту від хлоридів і встановлено, що швидкість регенерації іоніту підвищується при зменшенні швидкості фільтрування від 1,20 до 0,40 м/год, до того ж це дозволяє зменшити об'єм регенераційного розчину. При швидкості фільтрування 0,40 м/год повна регенерація в Cl^- формі досягається при питомій витраті $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$, при 1,20 м/год – лише при підвищенні питомої витрати до $20 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Використання розчинів NaOH та Na_2CO_3 дозволяє ефективно десорбувати сульфати з розчину. Підвищення концентрації лугу дозволяє збільшити ефективність десорбції. При питомій витраті розчину лугу $4 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації для 4,0; 6,0 та 10 % розчинів становить відповідно 55,97; 59,07 та 75,11 %. При питомій витраті розчину соди $4 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації для 5,0; 10,0; 15,0 та 20,0 % розчинів становить відповідно 41,38; 50,09; 67,11 та 81,3. При питомій витраті розчину соди 16-17 $\text{см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації перевищує 99 % для всіх концентрацій. Розчини NaOH та Na_2CO_3 є ефективними для регенерації аніоніту в змішаній хлоридно-сульфатній формі.

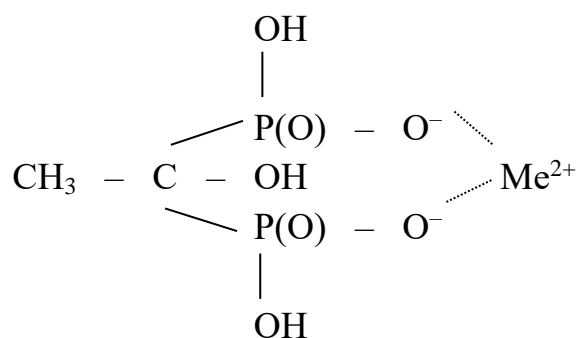
Отже, запропоновані розчини є досить ефективними в процесах регенерації аніоніту в хлоридній, сульфатній та змішаній хлоридно-сульфатній формах. Мінімальні концентрації – 4 % луг та 5 % сода, є достатніми для відновлення ємності іоніту. Таким чином, при проведенні іонообмінного пом'якшення води з використанням іонітів можна досягти не лише пом'якшення, вилучення сульфатів і хлоридів, але і розділення сульфатів та хлоридів, що спрощує переробку відпрацьованих регенераційних розчинів і концентратів – електроліз елюатів з використанням іонообмінних мембран для отримання сольових розчинів кислоти, лугу та окислених сполук хлору, що буде розглянуто в розділі 7.

3.4 Розробка реагентів для стабілізаційної обробки води у водоциркуляційних системах

В багатьох промислових регіонах прісні води є в недостатній кількості, проте є велика кількість шахтних вод, які містять високі концентрації солей кальцію, магнію, карбонатів, сульфатів та хлоридів, внаслідок чого мають високий рівень мінералізації. При використанні даних вод у системах охолодження та теплопостачання відбувається відкладення нерозчинних солей на поверхні теплообмінного обладнання. Для підвищення ефективності використання даних вод у водоциркуляційних системах застосовують методи попередньої підготовки води або стабілізатори накипоутворення. Проте попередня підготовка води потребує введення додаткового обладнання, що не завжди є економічно доцільним, Тому більш перспективним є розробка реагентів накипоутворення для вод різної мінералізації. Це дозволить забезпечити високу ефективність використання води у водоциркуляційних системах при незначних витратах.

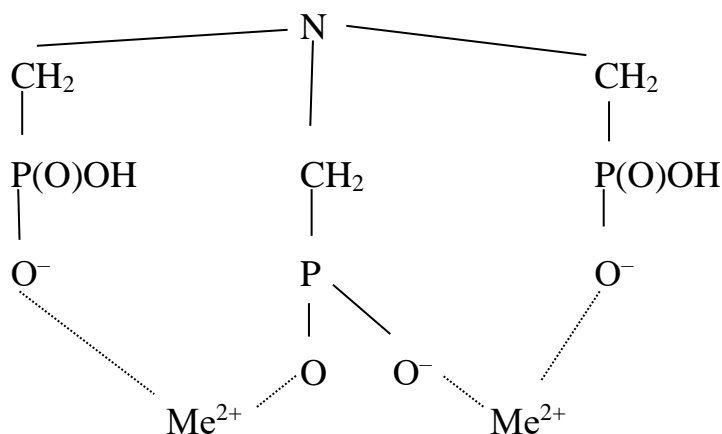
При проведенні досліджень як середовище використовували артезіанську воду та низькомінералізовані модельні розчини, які за складом є близькими до шахтних вод.

Відомо, що найкращими інгібіторами осадковідкладень у системах теплопостачання та системах охолодження є оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФК) та нітрило-триметилфосфонова кислота (НТМФК) або їх натрієві солі. Будь-які фосфонові кислоти не завжди є стабілізаторами накипоутворення. Все залежить від їх структури, ОЕДФК здатна утворювати енергетично вигідні хелатні структури у вигляді шестичленного циклу:

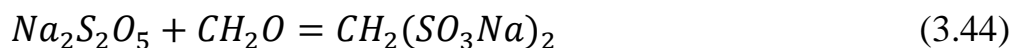


де Me – іон двовалентного металу,

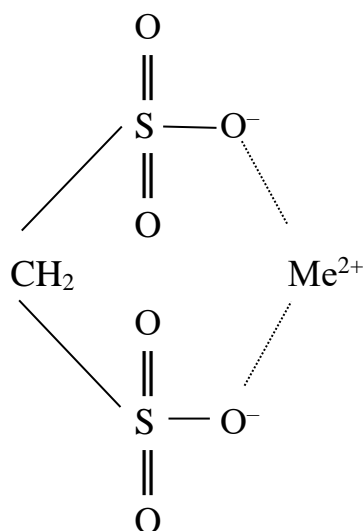
Особливо стабільними є структури з іонами кальцію та магнію, двовалентного заліза. Утворення таких хелатних комплексів на поверхні мікрочастин карбонату або сульфату кальцію перешкоджає росту кристалів та відкладенню осадів на теплообмінній поверхні. НТМФК утворює складніші хелатні структури, але вони також є енергетично вигідними та стійкими, У даному випадку утворюються 8-членні хелатні цикли.



Недоліком даних реагентів є те, що для їх синтезу використовують важкодоступну фосфористу кислоту (H_3PO_5) або трихлористий фосфор, синтез проводять за високих температур в агресивному середовищі, що обумовлює високу їх собівартість і ціни. Тому нами було розроблено інгібітор на основі сульфонатів, який здатний утворювати хелатні комплекси із іонами жорсткості. Раніше такий інгібітор ми отримували із бісульфіту натрію та формальдегіду. На сьогодні нами вдосконалено методику отримання метилendisульфонату натрію (МДСН). Для його синтезу використано метабісульфіт натрію та параформ, які є доступними дешевими реагентами.

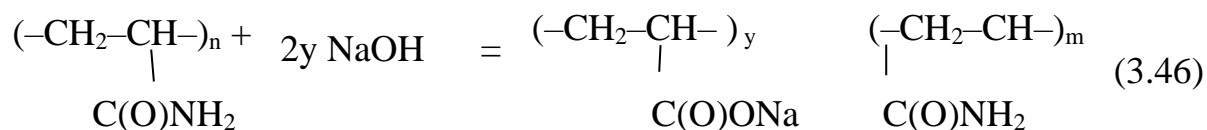
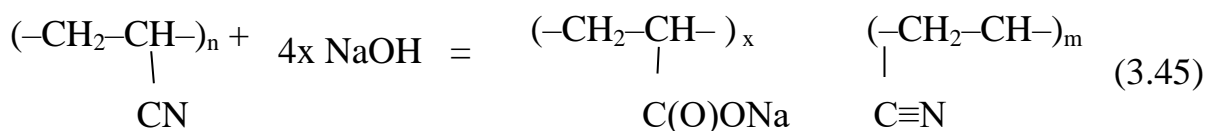


Даний реагент здатний утворювати шестичленну хелатну структуру з іонами жорсткості, аналогічну ОЕДФК. Даний інгібітор був використаний для відвернення осадковідкладення у артезіанській воді (табл. 3.15). Як видно із таблиці 3.15 розроблений інгібітор МДСН за своєю ефективністю не поступається ОЕДФК та НТМФК. Проте даний інгібітор стійкий при $pH > 6$.



В кислому та слабокислому середовищі при високих температурах він розкладається з виділенням диоксиду сірки. Крім того, в даних умовах може виділятися формальдегід, який є високотоксичним. Тому використовувати даний реагент як антискалант при отриманні господарсько-питних вод недопустимо.

З іншої сторони в процесах водопідготовки при опрісненні води для населення широко використовують як антискаланти олігомери поліакрилової кислоти. Головне обмеження їх використання – висока ціна. З іншої сторони поліакрилові кислоти можна отримувати лужним гідролізом поліакрилонітрилу або поліакриламід:



Як сировину можна використовувати відходи виробництва поліакрилового волокна. До продуктів гідролізу відходів поліакрилового волокна відноситься гіпан. Ступінь гідролізу ~ 70 %, середня молекулярна маса 1-2 млн.в.о. Звичайно такий реагент більше перспективний як аніонний флокулянт, а не стабілізатор осадковідкадень. Проте при зменшенні молекулярної маси ефективність продукту як антискаланту повинна зростати. Найпростішим способом руйнування макромолекул є кавітація. Адже флокулянти ніколи не дозують в розчин перед центробіжним

насосом, де внаслідок кавітації макромолекули флокулянту руйнуються і втрачають свої властивості. Тому для модифікації гіпану з отриманням олігомерів поліакрилової кислоти було використано обробку розчинів гіпану ультразвуком. Розчин обробляли протягом 5-30 хвилин. Вплив часу обробки гіпану ультразвуком на його ефективність як антискалantu можна оцінити за даними, приведеними на рис. 3.30 стабілізаційний ефект, для розчину із жорсткістю 51,4 мг-екв/дм³ (карбонатний індекс – 878,94 (мг-екв/дм³)²) зростає із підвищенням часу обробки ультразвуком і дозою реагенту. При дозі 20 мг/дм³ та часі обробки ультразвуком 20-30 хвилин стабілізаційний ефект сягав 80 %. Із рис. 3.30 видно, що збільшення часу обробки ультразвуком до значень більших 20 хвилин суттєвого підвищення ефективності інгібітору не дає, тому в подальшому використовували реагент, отриманий при обробці ультразвуком протягом 20 хв.

Суттєво вищою була ефективність модифікованого гіпану при обробці води з жорсткістю 10,3 мг-екв/дм³ (карбонатний індекс – 50,47 (мг-екв/дм³)²).

Інгібітор використовували у концентраціях 0,5–20 мг/дм³ при нагріванні до 60⁰С протягом 6 годин у розчині з жорсткістю 10,2 мг-екв/дм³. Високу стабільність води щодо осадковідкладень забезпечував гіпан після обробки УЗ (рис. 3.31).

При дозі інгібітору 0,5 мг/дм³ стабілізаційний ефект без обробки та після обробки УЗ досягав відповідно 18,4 та 19,7 %. Протинакипний ефект становив – 69,9 та 70,4 %, При підвищенні дози інгібітору до 20 мг/дм³ даний показник сягав відповідно 86,8 та 89,4 %. Протинакипний ефект становив – 95,1 та 96,1 %.

Високу ефективність забезпечував модифікований гіпан як стабілізатор накипоутворення для високомінералізованих вод (рис.3.32).

Зі збільшенням витрати інгібітору від 0,5 до 20,0 стабілізаційний ефект підвищувався до від 12,5 до 82,5. При цьому зафіксовані високі значення протинакипного ефекту (від 79,0 до 95,8 %), який, як правило, більший за СЕ.

Часто в вододефіцитних промислових регіонів використовують високомінералізовані води з високою жорсткістю. Стабілізація високомінералізованих вод до осадковідкладень є складною проблемою.

Таблиця 3.15 – Вплив дози реагентів на стабілізаційний ефект (СЕ) й протинакипний ефект (ПЕ) (артезіанська вода, $T = 95 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{ год}$)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Ж _{поч.} , мг-екв/дм ³	Ж _{зал.} , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
ОЕДФК	0,00	4,35	2,31	2,04	–	–
	0,40	4,35	2,73	1,62	20,59	62,76
	0,50	4,35	3,11	1,24	39,22	71,49
	1,00	4,35	3,45	0,90	55,88	79,31
	2,00	4,35	3,62	0,73	64,22	83,22
	3,00	4,35	3,80	0,55	73,04	87,36
	5,00	4,35	4,07	0,28	86,27	93,56
НТМФК	0,00	4,33	2,29	2,04	–	–
	0,40	4,33	2,69	1,64	19,61	62,12
	0,50	4,33	3,05	1,28	37,25	70,44
	1,00	4,33	3,35	0,98	51,96	77,37
	2,00	4,33	3,57	0,76	62,75	82,45
	3,00	4,33	3,74	0,59	71,08	86,37
	5,00	4,33	3,99	0,34	83,33	92,15
МДСН	0,00	4,41	2,35	2,06	–	–
	0,40	4,41	3,02	1,39	32,52	68,48
	0,50	4,41	3,27	1,14	44,66	74,15
	1,00	4,41	3,45	0,96	53,40	78,23
	2,00	4,41	3,61	0,80	61,17	81,86
	3,00	4,41	3,96	0,45	78,16	89,80
	5,00	4,41	4,27	0,14	93,20	96,83

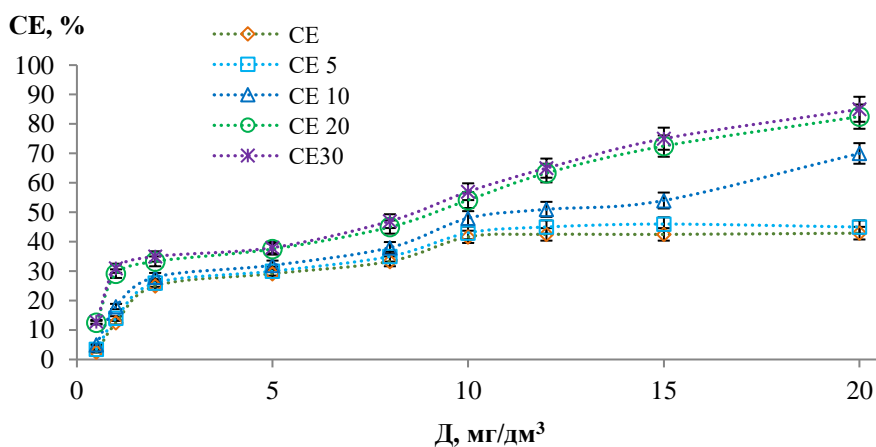
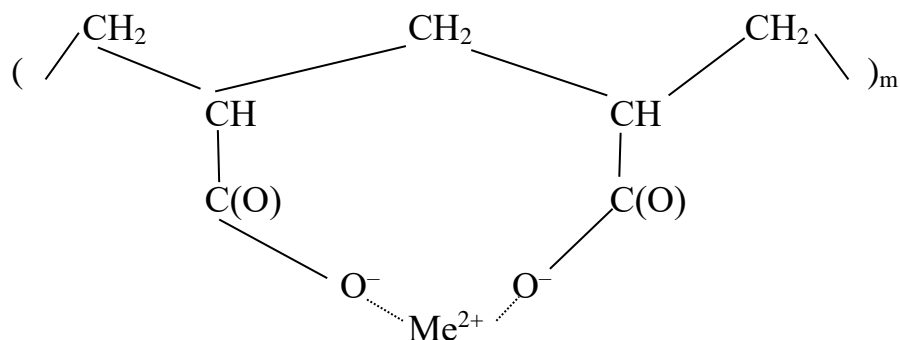


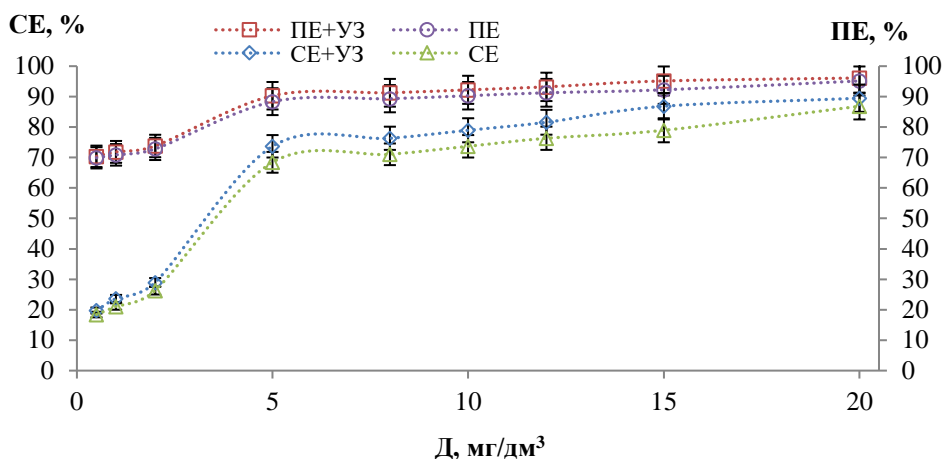
Рисунок 3.30 – Вплив дози гіпану при 60°C на стабільність води при $J = 51,4\text{ мг-екв/дм}^3$ (різний час обробки УЗ) ($C(\text{Ca}^{2+}) = 16,9\text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{Mg}^{2+}) = 34,5\text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 17,1\text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 74,8\text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{Cl}^-) = 15,4\text{ мг-екв/дм}^3$)

Оцінку ефективності запропонованого інгібітору осадковідкладення здійснювали по зміні жорсткості мінералізованої води і при її нагріванні до температури 60°C в присутності гіпану. Як видно з рисунку 3.33, ефективність стабілізації води залежить від витрати інгібітору та часу обробки УЗ, Не дивлячись на те, що жорсткість води сягала 95,0 мг-екв/дм³, вже при дозі гіпану 5,0 мг/дм³ стабілізаційний ефект досягав 33,3 %, при підвищенні дози інгібітору до 20 мг/дм³ відбувається підвищення стабілізаційного ефекту до 72,2 %. Зроблено оцінку ефективності використання гіпану в якості стабілізатора накипоутворення для високомінералізованих вод, Даний реагент в концентрації 15–20 мг/дм³ забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 44,4–50,0 %, а протинакипний ефект – 89,4–90,3 %, При обробці гіпану УЗ протягом 20 хв стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 50,0–72,2 % та 90,5–94,7 %. Таку високу ефективність олігомерів гіпану при стабілізації водних розчинів можна пояснити тим, що вони здатні утворювати хелатні структури, що включають іони жорсткості.



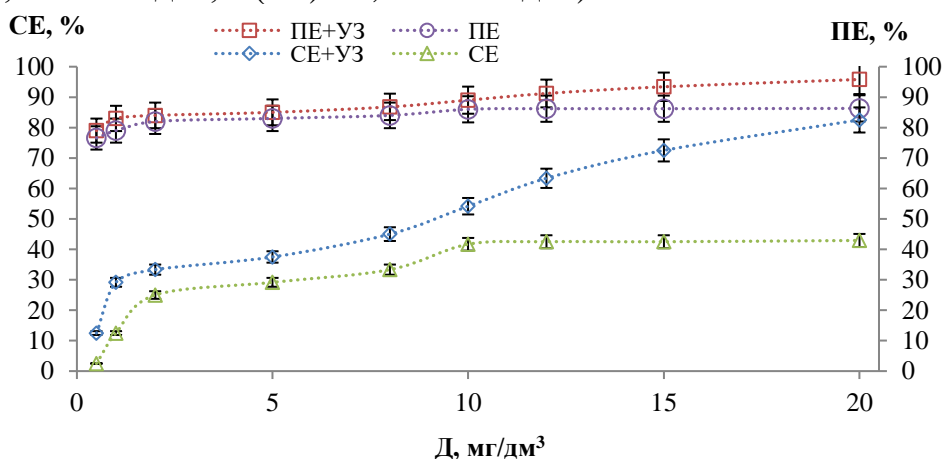
При високій молекулярній масі макромолекул поліакрилової кислоти або її натрієвих солей ступінь дисоціації солей відносно невисокий, через високу щільність шару протиіонів, а також через здатність макромолекул переходити в згорнутий стан. Олігомери з молекулярною масою в 1000-50000 в.о. значно краще дисоціюють у воді, що спричиняє більш повне розгортання молекул і сприяє утворенню хелатних структур з іонами жорсткості.

Крім гіпану доцільно для стабілізації розчинів з високою жорсткістю використовувати і гідролізований поліакриламід ПАА_(гідр.). Так, як спеціально синтезовані олігомери ПАА значно дорожчі за поліакриламід, що випускається крупними партіями, то доцільно використовувати саме його для отримання антискалантів.



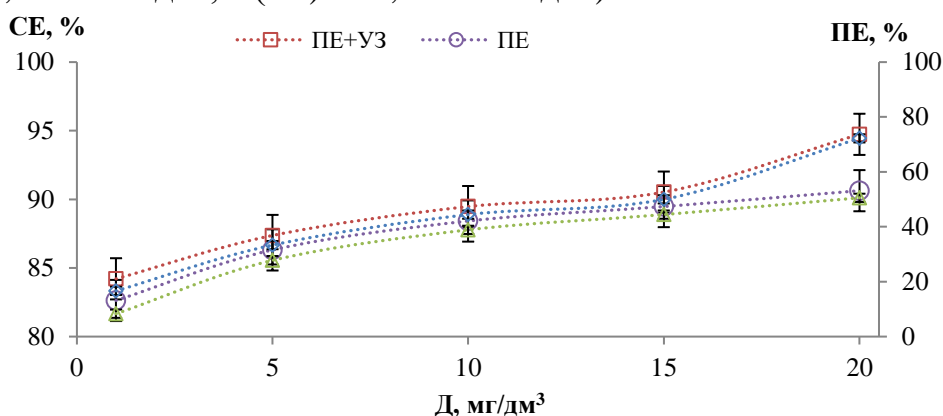
1, 3 – гіпан після УЗ 20 хв, 2, 4 – гіпан без обробки УЗ

Рисунок 3.31 – Вплив дози гіпану при 60°C на стабільність води при Ж = 10,3 мг-екв/дм³ ($C(\text{Mg}^{2+}) = 6,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{Ca}^{2+}) = 3,4$ мг-екв/дм³, $L = 4,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 15,0$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 3,1$ мг-екв/дм³)



1, 3 – гіпан після УЗ 20 хв, 2, 4 – гіпан без обробки УЗ

Рисунок 3.32 – Вплив дози гіпану при 60°C на стабільність води при Ж = 51,4 мг-екв/дм³ ($C(\text{Ca}^{2+}) = 16,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 34,5$ мг-екв/дм³, $L = 17,1$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 74,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 15,4$ мг-екв/дм³)



1, 3 – гіпан після УЗ 20 хв, 2, 4 – гіпан без обробки УЗ

Рисунок 3.33 – Вплив дози гіпану при 60°C на стабільність води при Ж = 102,9 мг-екв/дм³ ($C(\text{Ca}^{2+}) = 33,9$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 69,0$ мг-екв/дм³, $L = 35,3$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 149,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 30,8$ мг-екв/дм³)

Для цього після гідролізу товарного ПАА (ступінь гідролізу 70 %) його розчин обробляли ультразвуком протягом 20 хвилин, Отриманий розчин використовували як антискалант для високомінералізованого розчину з жорсткістю 50 мг-екв/дм³. Результати приведені в таблиці 3.16. Як видно з табл. 3.16, 3.17 модифіковані ультразвуком гіпан та гідролізований ПАА є ефективними антискалантами при дозах 0,5 – 1,0 мг/дм³. А при підвищенні дози до 20 мг/дм³ вони забезпечують стабілізаційний та протинакипний ефект на рівні 95 %.

Слід відмітити, що суттєвої фрагментації молекул гідролізований ПАА та гіпану було досягнуто при озонуванні їх 0,5 %-них розчинів при дозі озону 10 мг/дм³. Результати по ефективності отриманих антискалантів приведені в табл. 3.18. ПАА після озонування при дозі 20,0 мг/дм³ дозволяє досягти стабілізаційного ефекту на рівні 99,17% та протинакипного ефекту на рівні 99,8 %.

Як видно із таблиці ефективність отриманих при озонуванні реагентів як антискалантів була близькою до ефективності реагентів, отриманих при обробці розчинів ультразвуком. Отримані антискаланти використовували при температурі розчинів до 60 °С, це умови достатні для систем охолодження, де температура води практично не перевищує 40°С. Значно вищі температури використовуються в системах теплопостачання. Тому модифіковані ультразвуком гіпан та ПАА використовували для стабілізації артезіанської води (табл. 3.19).

Таблиця 3.16 – Залежність стабільності розчину від дози ПАА після обробки ультразвуком протягом 20 хвилин при 60°С ($C(\text{Ca}^{2+}) = 16,2$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 33,8$ мг-екв/дм³, $L = 17,1$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 74,1$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 15,3$ мг-екв/дм³)

Доза, мг/дм ³	Ж _{поч.} , мг-екв/дм ³	Ж _{зал.} , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
0,00	50,00	38,0	12,00	-	
0,50	50,00	39,10	10,90	9,17	78,20
1,00	50,00	40,30	9,70	19,17	80,60
2,00	50,00	43,70	6,30	47,50	87,40
5,00	50,00	44,50	5,50	54,17	89,00
8,00	50,00	44,90	5,10	57,50	89,80
10,00	50,00	45,60	4,40	63,33	91,20
12,00	50,00	46,50	3,50	70,83	93,00
15,00	50,00	47,10	2,90	75,83	94,20
20,00	50,00	49,90	0,10	99,17	99,80

Таблиця 3.17 – Залежність стабільності розчину від дози гіпану при 60⁰С (C(Ca²⁺) =16,2 мг-екв/дм³, C(Mg²⁺) =33,8 мг-екв/дм³, Л = 17,1 мг-екв/дм³, C(SO₄²⁻) =74,1 мг-екв/дм³, C(Cl) =15,3 мг-екв/дм³)

Доза, мг/дм ³	Ж _{поч.} , мг-екв/дм ³	Ж _{зал.} , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
0	50,00	38,0	12,00	-	
Гіпан після ультразвуку					
0,50	50,00	39,50	10,50	12,50	79,00
1,00	50,00	41,50	8,50	29,17	83,00
2,00	50,00	42,00	8,00	33,33	84,00
5,00	50,00	42,50	7,50	37,50	85,00
8,00	50,00	43,40	6,60	45,00	86,80
10,00	50,00	44,50	5,45	54,17	89,00
12,00	50,00	45,60	4,40	63,33	91,20
15,00	50,00	46,70	3,30	72,50	93,40
20,00	50,00	47,90	2,10	82,50	95,80
Гіпан після озонування					
0,50	50,00	41,00	9,00	25,00	82,00
1,00	50,00	42,00	8,00	33,33	84,00
2,00	50,00	43,50	6,50	45,83	87,00
5,00	50,00	44,00	6,00	50,00	88,00
8,00	50,00	45,00	5,00	58,33	90,00
10,00	50,00	45,80	4,20	65,00	91,60
12,00	50,00	46,40	3,60	70,00	92,80
15,00	50,00	47,10	2,90	75,83	94,20
20,00	50,00	48,10	1,90	84,17	96,20

Таблиця 3.18 – Залежність стабільності концентрату від дози ПАА після озонування при 60⁰С (C(Ca²⁺) =16,2 мг-екв/дм³, C(Mg²⁺) =33,8 мг-екв/дм³, Л = 17,1 мг-екв/дм³, C(SO₄²⁻) =74,1 мг-екв/дм³, C(Cl) =15,3 мг-екв/дм³)

Доза, мг/дм ³	Ж _{поч.} , мг-екв/дм ³	Ж _{зал.} , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
0,00	50,00	38,00	12,00	-	
0,50	50,00	39,00	11,00	8,33	78,00
1,00	50,00	40,0	10,00	16,67	80,00
2,000	50,00	43,50	6,50	45,83	87,00
5,0	50,00	44,00	6,00	50,00	88,00
8,00	50,00	44,70	5,30	55,83	89,40
10,00	50,0	45,30	4,70	60,83	90,60
12,00	50,00	46,10	3,90	67,50	92,20
15,00	50,00	46,80	3,20	73,33	93,60
20,00	50,00	49,90	0,10	99,17	99,80

Таблиця 3.19 – Вплив дози реагентів на стабілізаційний ефект (СЕ) й протинакипний ефект (ПЕ) (артезіанська вода, $T = 95 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ год)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Ж _{поч.} , мг-екв/дм ³	Ж _{зал.} , мг-екв/дм ³	ΔЖ, мг-екв/дм ³	СЕ, %	ПЕ, %
Гіпан +УЗ	0,00	4,37	2,33	2,04	–	–
	0,20	4,37	3,01	1,36	33,33	68,88
	0,50	4,37	3,38	0,99	51,47	77,35
	1,00	4,37	3,52	0,85	58,33	80,55
	2,00	4,37	3,72	0,65	68,14	85,13
	3,00	4,37	3,93	0,44	78,43	89,93
	5,00	4,37	4,23	0,14	93,14	96,80
ПАА+УЗ	0,00	4,30	2,29	2,01	–	–
	0,20	4,30	3,03	1,27	36,82	70,47
	0,50	4,30	3,39	0,91	54,73	78,84
	1,00	4,30	3,51	0,79	60,70	81,63
	2,00	4,30	3,77	0,53	73,63	87,67
	3,00	4,30	3,95	0,35	82,59	91,86
	5,00	4,30	4,21	0,09	95,52	97,91

Як видно з таблиці у даному середовищі отримані антискаланти давали помітний ефект уже при дозах 0,2-0,5 мг/дм³. При дозах 2-5 мг/дм³ стабілізаційний ефект сягав 78-95 %. Високими були значення і протинакипного ефекту.

Висновки до Розділу 3

1. Згідно запропонованої системи рівнянь, що описують стан водоциркуляційної системи охолодження, встановлені вимоги щодо сумарного вмісту сульфатів, хлоридів та жорсткості в воді системи, а також в підживлюючій воді для відкритих і замкнених систем базуючись на критеріях термостабільності води у водоциркуляційних системах охолодження та її корозійної агресивності, сталості об'єму і хімічного складу системи.

2. Встановлено, що при використанні алюмінієвих коагулянтів при пом'якшенні води вапнуванням суттєво покращуються результати пом'якшення води та забезпечується ефективно видалення із неї сульфатів за рахунок утворення алюмінату кальцію та сульфоалюмінату кальцію. Показано, що для зниження лужності води доцільно використовувати гідроксохлориди алюмінію, або реагенти, що утворюють алюмінат кальцію, включаючи технічний гідроксид алюмінію та

металевий алюміній. Спосіб забезпечує зниження жорсткості води до 0,2–1,1 мг-екв/дм³, концентрації SO₄²⁻ до 50–200 мг/дм³.

3. Визначено ефективність гідролізованого поліакриламід у гіпану як стабілізаторів осадковідкладень у воді під час її нагрівання і у процесах знесолення. Виявлено, що ефективність антискалантів на основі гідролізованого ПАА та гіпану підвищується на 15–34 % при їх модифікуванні озонуванням чи обробкою ультразвуком, що призводить до часткової деструкції макромолекул флокулянтів. Протинакипний ефект при цьому зростає до 70–97 %, а стабілізаційний ефект досягає 60–95 %. Показано, що новий інгібітор на основі метилдисульфонату натрію забезпечує високу ефективність стабілізації осадковідкладень у артезіанській воді, при цьому значення ПЕ та СЕ якого сягають 85–93 %.

4. Вивчено процеси іонообмінного пом'якшення води. Визначено ефективність пом'якшення води, зниження її лужності при використанні слабокислотних катіонітів в кислій формі в залежності від характеристик води та умов проведення регенерації катіоніту. Встановлено, що жорсткість води знижується до 0,5–1,1 мг-екв/дм³, а лужність до 0,0–0,15 мг-екв/дм³.

5. Встановлено параметри процесів розділення аніонів на високоосновному аніоніті АВ-17-8, визначено залежність ефективності розділення аніонів від концентрації розчинів, розроблено способи переробки відпрацьованих регенераційних розчинів. Запропоновані способи пом'якшення води, що містить значні концентрації хлоридів і сульфатів на високоосновному аніоніті в ОН⁻ та СО₃²⁻ формі.

РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ

Аналіз літературних даних [364], а також результати власних досліджень показують, що захист металів від корозії за умови використання води з підвищеним рівнем мінералізації з допомогою інгібіторів неефективний при концентраціях солей вищих 1-2 г/дм³. Активність води щодо окислення металів підвищується із підвищенням температури навіть у знесоленій воді. Єдиним надійним способом захисту сталі від корозії у водному середовищі при підвищених температурах є надійне знекиснення води.

На сьогодні для підживлення мереж тепlopостачання, для підживлення парових та водогрійних котлів воду необхідно знекиснювати. Допустима концентрація кисню не більше 50 мкг/дм³ води. Частіше за все для знекиснення води використовують фізичні методи, хімічні реагенти та сорбенти для вилучення кисню [365–367]. Фізичні методи – термічна та вакуумна деаерація енергоємкі та недостатньо ефективні. Застосування сорбентів кисню – редокситів обмежується необхідністю регенерації редокситів, яка ускладнює процес та не завжди дозволяє досягнути високої ефективності знекиснення води. Реагентне знекиснення води недостатньо ефективне та супроводжується вторинним забрудненням води. Тому дані процеси необхідно вдосконалювати для підвищення ефективності знекиснення води та зниження його собівартості.

4.1 Оцінка ефективності редокситів у процесах знекиснення води

До найбільш відомих сорбентів кисню, які часто використовуються для знекиснення води можна віднести катіоніти модифіковані сполуками заліза (II) і міді (I) та аніоніти в сульфатній формі [368–370].

Ефективність роботи даних редокситів підтверджена лабораторними дослідженнями та успішним впровадження установок для знекиснення води на окремих котельнях. Проте останнім часом надійність роботи таких установок в ряді випадків була невисокою. Різко знижувалася тривалість фільтроциклів та зростала витрата реагентів на відновлення ємності сорбентів по кисню. Тому була створена

пілотна установка для визначення ефективності редоксидів із збільшенням розмірів сорбційних фільтрів.

У дослідженнях використовували аніоніт АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі, катіоніт КУ-2-8 у Na^+ формі. Катіоніт в Na^+ формі використовували для пом'якшення води, катіоніт, модифікований гідроксидом заліза в Na^+ формі використовували для знекиснення води.

Як іонообмінні фільтри використовували пластмасові колби, в які поміщали по 7 дм³ аніоніту або катіоніту. У фільтр для натрійкатіонного пом'якшення води поміщали 10 дм³ катіоніту КУ-2-8. Катіоніт регенерували насиченим розчином хлориду натрію.

Як робоче середовище використовували водопровідну воду, натрійкатіоновану водопровідну воду, дистильовану воду.

Для регулювання нагрівання води використовували нагрівач типу Holmer, для дозування реагентів в воду, що обробляється, перед подачею на фільтри використовували насос-дозатор PDE HC151+PI-MA M70 100-240V PVDF-CE-VT.

При проведенні експерименту в фільтр завантажували 7 дм³ аніоніту АВ-17-8. В установці використовували 1 або 2 послідовно з'єднані фільтри. У другому фільтрі було також 7 дм³ аніоніту АВ-17-8 або 7 дм³ катіоніту КУ-2-8. У всіх дослідах використовували аніоніт у SO_3^{2-} (сульфідній) формі. Катіоніт перед використанням розчином FeSO_4 переводили в Fe^{2+} форму, а потім при обробці 4%-м розчином лугу переводили в Na^+ форму з утворенням у порах катіоніту гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$, здатного відновлювати кисень. Для переведення в SO_3^{2-} форму аніоніту АВ-17-8 його обробляли 8-15 % розчином сульфіту натрію (Na_2SO_3) або 10%-ним розчином метабісульфіту натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Ємність катіоніту за іонами заліза досягала ~2000 мг-екв/дм³. За SO_3^{2-} аніонами ємність аніоніту АВ-17-8 досягала 1500-3514 мг-екв/дм³. Ємність аніоніту АВ-17-8 на рівні 1500 мг-екв/дм³ є повною обмінною ємністю даного іоніту. При використанні сульфіту натрію, бісульфіту натрію та метабісульфіту натрію при високих концентраціях відбувається надеквівалентна сорбція сульфіту аніонів.

Для отримання натрійкатіонованої води перед установкою знекиснення води використовували натрійкатіонний фільтр. Перед натрійкатіонним фільтром використовували нагрівач водопровідної води. У воду після нагрівача у певних дослідах подавали розчин реагенту або реагент та каталізатор. У цілому схема установки мала вигляд, наведений рисунку 4.1.

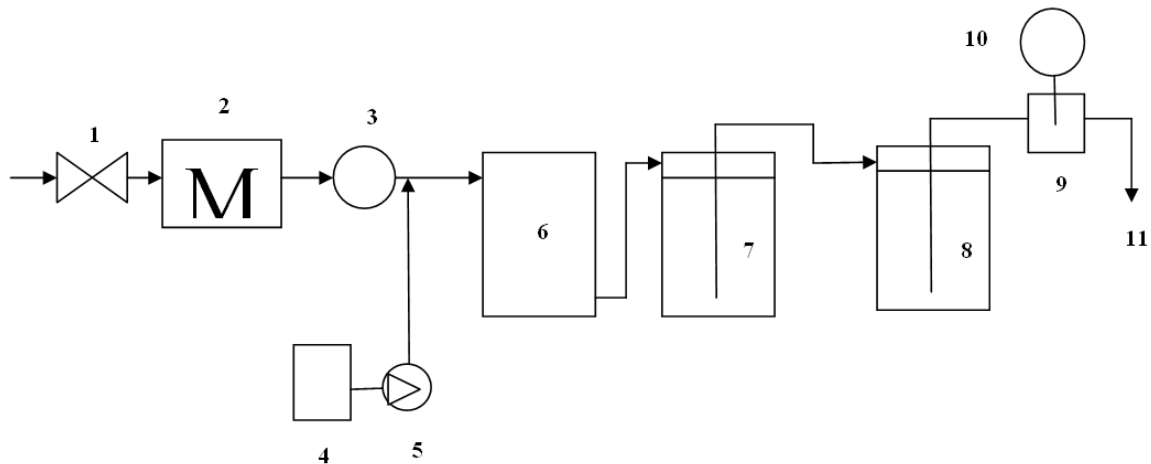
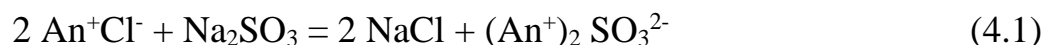


Рисунок 4.1 – Схема установки для знекиснення води

1 – кран подачі водопровідної води; 2 – нагрівач; 3 – витратомір; 4 – резервуар з розчином реагенту та каталізатора; 5 – насос-дозатор; 6 – ємність із катіонітом; 7, 8 – іонообмінні фільтри 1-го та 2-го ступенів; 9 – ємність із датчиком; 10 – оксиметр; 11 – скидання води у каналізацію

У цих дослідженнях аніоніт АВ-17-8 в SO_3^{2-} форму переводили за допомогою 8-15%-х розчинів сульфіту (Na_2SO_3) та метабісульфіту натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). При витраті 10%-го розчину Na_2SO_3 повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) аніоніту по SO_3^{2-} аніонам досягала 1700-2300 мг-екв/дм³. Слід зазначити, що при еквівалентній сорбції максимальна ПОДЕ для АВ-17-8 досягається, коли процес йде за схемою:



де An^+ - фрагмент аніоніту.

Вищі значення ПОДЕ аніоніту досягаються при надеквівалентній сорбції, що описується рівнянням:

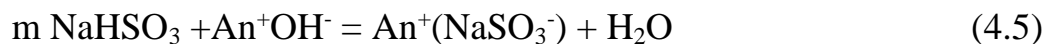
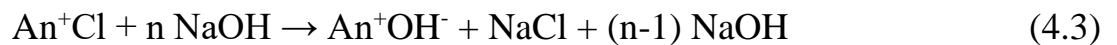


Як видно з таблиці 4.1 ємність іоніту по сульфітах змінюється від 1500 до 3514 мг-екв/дм³. Надеквівалентна сорбція сульфіту зростає при збільшенні концентрації та

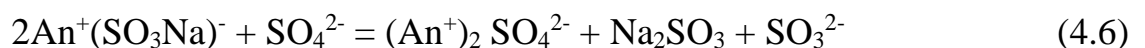
витрати розчину сульфїту натрію, при переходї від сульфїту натрію до метабїсульфїту натрію, особливо при двохстадїйній регенерації з використанням послїдовно розчину луґу та метабїсульфїту натрію. Очевидно при цьому аніонїт спочатку переходить в основну форму (4.3), а потїм легко реаґує з бїсульфїтом натрію, який утворюється за реакцією (4.4).

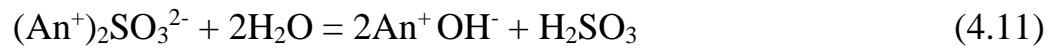
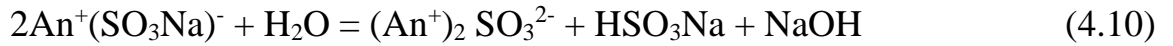
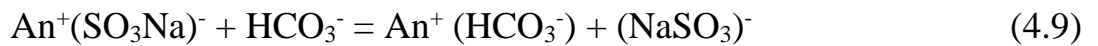
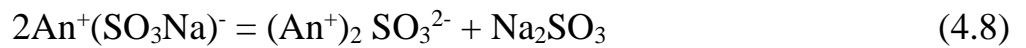
Таблиця 4.1 Залежність повної обмінної динамічної ємності аніонїту АВ-17-8 ($V_i = 7 \text{ см}^3 \text{ по } \text{SO}_3^{2-}$) від об'єму і концентрації використаних при його регенерації луґу, сульфїту або метабїсульфїту натрію

Реагент	Концентрація, %	Об'єм, дм ³	ПОДС, мг-екв/дм ³
NaOH	4	30	3514
Na ₂ SO ₃	8	30	
NaOH	8	10	2696
Na ₂ SO ₃	10	20	
NaOH	4	10	1500
Na ₂ SO ₃	10	20	
NaOH	8	10	3070
Na ₂ S ₂ O ₅	10	15	
Na ₂ SO ₃	10	20	1764
Na ₂ SO ₃	10	10	2314



Очевидно, що надеквівалентна сорбція забезпечує велику ємність аніонїту по кисню при знекисненні води. Однак в окремих випадках надлишок сульфїт аніонів може легко вимиватися з води при сорбції з води хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів за схемою:





Якщо врахувати, що концентрація кисню у воді досягає 4-10 мг/дм³ (0,50-1,25 мг-екв/дм³), а концентрація гідрокарбонатів (гідрокарбонатна лужність) досягає 4-5 мг-екв/дм³, то лише реакція (4.9) призведе до витрати сульфїту, що перевищує необхідний рівень у 3-4 рази. Крім того, сульфати, отримані при окисленні сульфїтів, здатні витіснити за реакцією (3) сульфїти з аніонїту. Все це може призводити до значного зниження ефективності аніонїту в SO_3^{2-} формі при знекисненні води.

Дуже сильно впливає швидкість реакції взаємодії кисню із сульфїтом на результати процесів деаерації води. У свою чергу швидкість реакції відновлення (зв'язування) кисню значно залежить від швидкості фільтрування (витрати води), температури та наявності каталізаторів, до яких можна віднести і іони заліза.

Не дивно, що у лабораторних умовах при фільтруванні води через колонки діаметром $\sim 0,03$ м при витраті води ~ 10 см³/хв вода контактувала з аніонїтом досить довго – 2-10 хвилини. Вона мала кімнатну температуру ($\sim 25^\circ\text{C}$) і могла містити іони заліза. При цьому практично 80-90% сорбованого на аніонїті сульфїту витрачалось на зв'язування кисню. Як видно з табл. 4.1 при послідовній обробці аніонїту розчинами луку та метабісульфїту натрію ПОДЕ по сульфїтах досягало 3000 мг-екв/дм³. Тобто повністю проходив процес надеквівалентної сорбції за реакціями (4.4; 4.5).

Однак при фільтруванні води через аніонїт зі швидкістю 5-10 м/год (для фільтрів з об'ємом аніонїту 7 дм³ витрата води досягає 2-6 дм³/хв) контакт води з аніонїтом становить 1-60 с. Це суттєво знижує ефективність знекиснення води.

Про ефективність знекиснення води на іонообмінному фільтрі заповненому аніоном АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі ($V_i = 7$ дм³) можна судити по рис. 4.2. Витрата води сягала 2 дм³/хв або 120 дм³/годину. Швидкість фільтрування сягала 3,8 м/год. Час

контакту рідини з фільтрувальною загрузкою сягав 0,5-1,5 хвилини. При концентрації кисню у воді всього $5,025 \text{ мг/дм}^3$ проскок кисню з концентрацією 93 мкг/дм^3 було відмічено уже в першій пробі відібрано води. До повного вичерпання ємності іоніту по зв'язаному кисню було профільтровано всього $4,8 \text{ м}^3$ води. Відновлювальна ємність фільтру сягала всього $1,83 \text{ мг-екв/дм}^3$. Якщо врахувати, що ємність іоніту по сульфит аніонах була на рівні 1680 мг-екв/дм^3 , то у зв'язуванні кисню використано лише $10,9 \%$ від кількості сорбованих сульфит-аніонів. Очевидно, що швидкість взаємодії сорбованих сульфит-аніонів з киснем була дуже низькою. Якщо врахувати, що при фільтруванні води відбувалось зниження лужності води, то можна допустити, що частина гідрокарбонат іонів сорбувалась на аніоніті, витісняючи із сорбційного об'єму сульфит аніони. Ємність аніоніту за гідрокарбонатами в даному випадку сягала 275 мг-екв/дм^3 . Можна допустити, що приблизно стільки ж було десорбовано сульфит аніонів. Тому можна сказати, що саме десорбовані сульфит аніони зв'язували кисень у воді. Хоча і в даному випадку швидкість зв'язування кисню була невисокою.

При фільтруванні водопровідної води спочатку спостерігалось підвищення рН середовища до $10,45$, а потім відбувалось його зниження до $6,64$. Очевидно це пов'язано із наявністю у сорбційному об'ємі аніоніту сорбованих аніонів типу: $\text{An}^+(\text{SO}_3\text{Na})$.

Саме це сприятиме на процеси підлужнення або підкислення води. Судячи з ємності іоніту по сульфитах – 1680 мг-екв/дм^3 , то надеквівалентна сорбція в цьому випадку не висока, якщо врахувати що при еквівалентній сорбції ємність іоніту по сульфитах складе всього $1400-1500 \text{ мг-екв/дм}^3$. Тому лише в початковий період, коли ефективно вимиваються із сорбенту сульфит аніони, спостерігається підвищення рН середовища. Надалі процес десорбції сповільнюється і рН знижується до початкових значень.

Подібні зміни рН середовища спостерігались і при фільтруванні через аніоніт АВ-17-8 в сульфитній формі води при 20°C (рис. 4.3). Ємність аніоніту по сульфит аніонах була іще вищою і сягала 2000 мг-екв/дм^3 . При цьому наряду із концентрацією кисню у воді контролювали вміст сульфитів та лужність середовища. Якщо судити по сорбції гідрокарбонатів, то вона значно вища, в порівнянні із десорбцією сульфитів –

відповідно 644,8 мг-екв/дм³ та 352,0 мг-екв/дм³. А слід іще врахувати можливу сорбцію хлоридів і сульфатів у воді. Хоча вміст останніх у воді був відносно невисоким 20-40 мг/дм³. Занижений вміст сульфатів у воді, якщо врахувати їх десорбцію при сорбції гідрокарбонатів можна пояснити тим, що частина сульфатів окислювалась при відборі проб і проведенні аналізу на сульфати при контакті проб води з повітрям.

Десорбція сульфитів з аніоніту може проходити за реакціями 4.6; 4.7; 4.9 та сприяти надходженню аніонів NaSO_3^- в розчин. Дані аніони у воді можуть гідролізуватись:



Очевидно, що при високих концентраціях кисню процес окислення сульфіту проходить швидше, як при слідових його концентраціях.

В даному випадку неочікувано низькою є ефективність зв'язування кисню. Відновлювальна ємність іоніту по кисню сягає всього 96,8 мг-екв/дм³. При цьому у зв'язування кисню задіяні лише 4,84 % сульфитних груп сорбованих на іоніті. Більше того концентрації сульфіту у розчині сягають 0,15-0,44 мг-екв/дм³ при залишкових концентраціях кисню на виході з установки 0,5-0,6 мг-екв/дм³ (4,0-4,8 мг O_2 /дм³).

Це однозначно свідчить про те, що в даних умовах процес взаємодії сульфіту з киснем проходить досить повільно. Часу контакту сульфіту із киснем недостатньо для завершення реакції. Тобто кінетичні фактори у даному випадку мають вирішальне значення. Ефективність процесу знекиснення води можна підвищувати за рахунок прискорення реакції відновлення кисню сульфит аніонами. Швидкість процесу може зростати при підвищенні температури. Проте, як видно з рис. 4.4 при підвищенні температури процесу знекиснення води до 25⁰С значних змін у виході знекисненої води не відбулося. При фільтруванні 4,5 м³ води ємність фільтру по кисню досягала всього 380 мг-екв/дм³. І це при тому, що при модифікуванні аніоніту метабісульфітом натрію його ємність по сульфітах сягала 3070 мг-екв/дм³. В перерахунку на зв'язаний кисень лише 13,4 % сорбованих сульфитів прореагувала з киснем. Решта або вимивалась з водою або залишилось в сорбційному об'ємі аніоніту практично не впливаючи на процеси відновлення кисню.

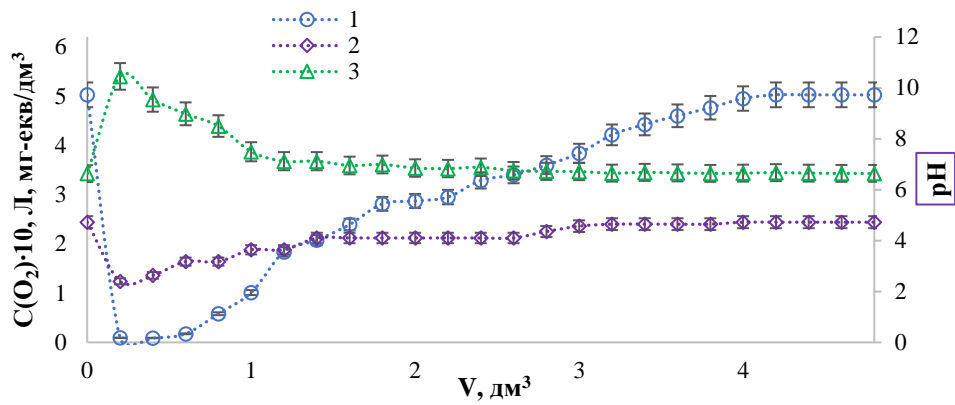


Рисунок 4.2 – Залежність концентрації кисню (1), лужності (2) та рН (3) водопровідної води від пропущеного об'єму через фільтр, заповнений аніонітом АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі ($V_i = 7 \text{ dm}^3$) (ПОДС по SO_3^{2-} 1680 мг-екв/дм³) при температурі води 20⁰С, витраті води 2 дм³/хв (ОДС₁ = 183,08 мг-екв/дм³, ОДС₂ = 275,00 мг-екв/дм³)

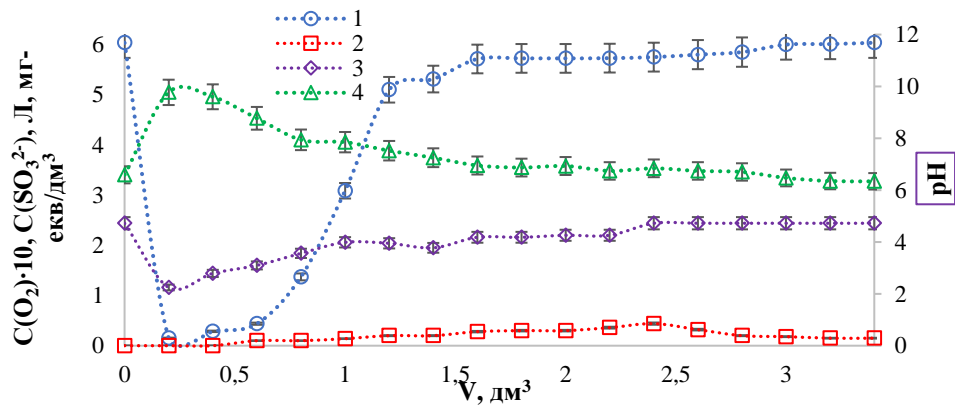


Рисунок 4.3 – Зміна концентрації кисню (1), сульфіту (2), лужності (3) та рН (4) водопровідної води із збільшенням об'єму фільтрату при пропусканні води через фільтр з аніонітом АВ-17-8 ($V_i = 7 \text{ dm}^3$) в SO_3^{2-} формі (ПОДС іоніту по SO_3^{2-} 2000 мг-екв/дм³) при температурі води 20⁰С та витраті води 3 дм³/хв (ОДС₁ = 96,8 мг-екв/дм³, ОДС₃ = 644,8 мг-екв/дм³)

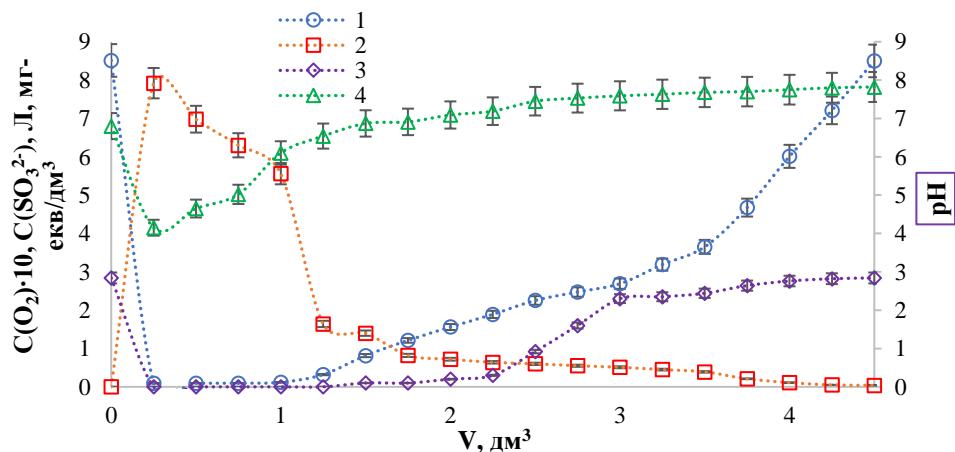
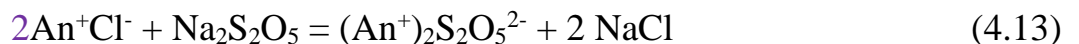


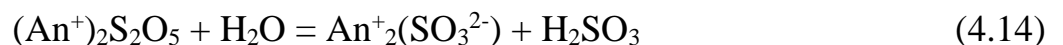
Рисунок 4.4 – Залежність концентрації кисню (1), сульфіту (2), лужності (3), рН (4) від об'єму пропущеної водопровідної води через фільтр заповнений аніонітом АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі ($V_i = 7 \text{ dm}^3$) (ПОДС по SO_3^{2-} 3070 мг-екв/дм³) при температурі води 25⁰С та витраті води 3 дм³/хв (ОДС₁ = 380,0 мг-екв/дм³)

Якщо судити по кількості вимитого з аніоніту сульфіту – 5370 мг-екв/дм³ і кількість сульфіту, що прореагував з киснем – 2660 мг-екв/дм³, то всього з іоніту було десорбовано 8030 мг-екв/дм³ або 1147 мг-екв/дм³. Тобто в іоніті залишилось 1346 мг-екв сульфітів або 1923 мг-екв/дм³. Викликає подив, чому після знекиснення 4,5 м³ води видалення кисню з води не відбувалося. Можливо на кінетика процесу відновлення кисню впливають дифузійні фактори. Можливо дифузія кисню до функціональних груп аніоніту, де знаходяться, як протиіони, сульфіти, достатньо швидко проходить в макро- та мезопорах близько до поверхні зерна сорбенту. Подальша дифузія сповільнюється, що і сповільнює процес в цілому. Але в даному випадку у воду переходить велика кількість сульфит аніонів, які виносяться з водою з установки, при значних залишкових концентраціях кисню. Очевидно, що взаємодія кисню і сульфіту за відсутності каталізатора іде дуже повільно. Наскільки повільно, це буде розглянуто в подальшому.

Слід відмітити що на початку процесу фільтрування води в ній досить суттєво знижується лужність і суттєво зростає концентрація сульфідів. При цьому спостерігається підкислення води. Це обумовлено насамперед надеквівалентною сорбцією метабісульфіту натрію на аніоніті АВ-17-8. Можливий варіант сорбції:



Цілком ймовірно, що при фільтрування води через аніоніт проходить процес часткової десорбції метабісульфіту натрію:



Далі при взаємодії з гідрокарбонатом натрію утворюється CO₂ і бісульфіт натрію:



Ці реакції пояснюють зниження лужності води та підкислення води. В подальшому, при вимиванні надлишку бісульфіту натрію з іоніту дані процеси зупиняються і лужність води зростає до вихідних значень, так само як відбувається і підвищення рН середовища.

Одним із варіантів підвищення ефективності знекиснення води є зниження швидкості фільтрування. Хоча це непросто. Уже при витраті води 3 дм³/хв швидкість фільтрування сягає 5,73 м/год. Це досить низька швидкість. Для іонообмінних фільтрів допускається швидкість фільтрування на рівні 10 м/год. При зниженні витрати води до 1,5 дм³/год швидкість фільтрування було знижено до 2,87 м/год. Це досить низька швидкість у промислових умовах. Проте навіть при такій низькій швидкості фільтрування час контакту води з іонітом зріс лише на 70 с, що в цілому, як видно з рис. 4.5, не дало значного підвищення ефективності знекиснення води. Більше того, температуру води підняли до 40⁰С, але значних змін не було відмічено.

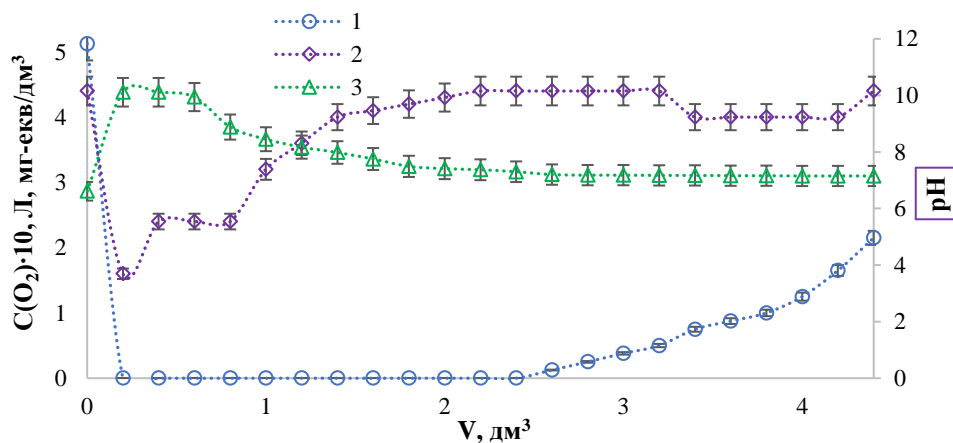


Рисунок 4.5 – Залежність концентрації кисню (1), лужності (2), рН (3) у водопровідній воді від пропущеного об'єму через фільтр заповнений аніонітом ($V_i = 7 \text{ дм}^3$) АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі (ПОДС по SO_3^{2-} 1575 мг-екв/дм³) при температурі води 40⁰С та витраті 1,5 дм³/хв (ОДС₁ = 296,0 мг-екв/дм³)

Відновлювальна здатність іоніту сягала всього 296 мг-екв/дм³, а на відновлення кисню було витрачено лише 18,8 % від сорбованих сульфідів.

В даному випадку при переведенні аніоніту в сульфідну форму використовували сульфід натрію. Тому при вимиванні сульфід натрію із іоніту рН води зростав до 10,11. Зниження лужності очевидно обумовлено сорбцією карбонатів та гідрокарбонатів.

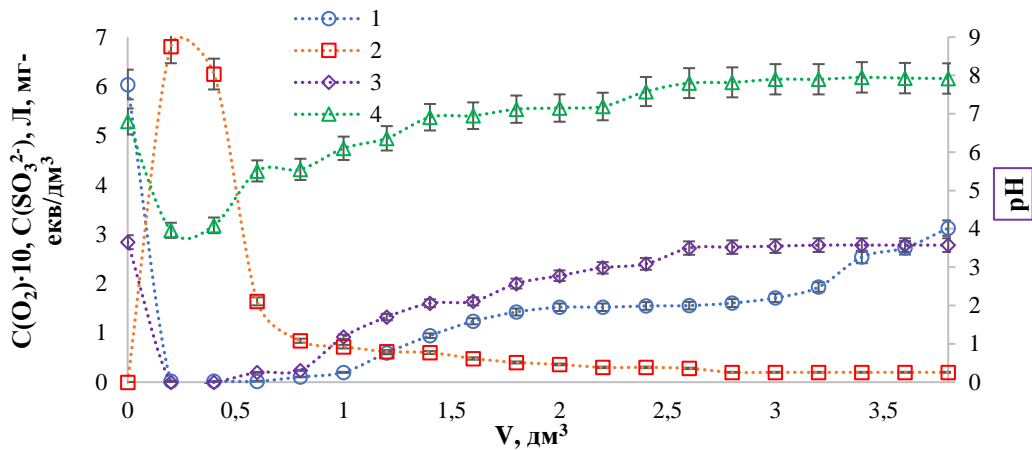


Рисунок 4.6 – Залежність концентрації кисню (1), сульфїту (2), лужності (3), рН (4) водопровідної води від пропущеного об'єму через фільтр з аніонітом АВ-17-8 ($V_i = 7 \text{ дм}^3$) в SO_3^{2-} формі (ПОДС по $\text{SO}_3^{2-} 3070 \text{ мг-екв/дм}^3$) при температурі води 40°C та витраті води $2,0 \text{ дм}^3/\text{хв}$ ($\text{ОДС}_1 = 258,0 \text{ мг-екв/дм}^3$)

При проведенні знекиснення води при 40°C при витраті води $2 \text{ дм}^3/\text{хв}$ (рис.4.6) отримали подібні результати, не дивлячись на те, що ємність аніоніту в даному випадку сягала 3070 мг-екв/дм^3 по сульфїт аніонах.

Так як при переведенні іоніту в сульфїтну форму використовували метабісульфїт натрію, то очевидно при надеквівалентній сорбції процес ішов за реакцією (4.13). При знекисненні води очевидно відбувались реакції 4.14-4.17, що було причиною підкислення води та зниження її лужності.

Аналізуючи отримані результати знекиснення можна зробити висновок, що без вивчення кінетики процесу взаємодії сульфїту із киснем визначити умови ефективної роботи редокситів на основі аніонітів у сульфїтній формі неможливо.

4.2 Дослідження кінетики процесів окислення сульфїтів киснем у воді

На першому етапі кінетику процесів зв'язування кисню сульфїтом натрію у воді вивчали в статичних умовах. При цьому в герметичну ємність наливали воду із відомою концентрацією кисню, додавали реагент і ємність закривали. Ємність повністю була заповнена водою і не контактувала з повітрям. З моменту закриття ємності включили секундомір, відмічаючи через певні проміжки часу залишкову концентрацію кисню у воді. Концентрацію кисню вимірювали киснеміром, який був поміщений у герметично ємність з водою.

Як середовище використовували дистильовану воду.

На початку було визначено залежність швидкості знекиснення води від концентрації сульфїту натрію. Результати приведено на рис. 4.7. Як видно з рисунку процес взаємодії сульфїту з киснем при низьких концентраціях реагенту був досить повільним. При температурі води 20°C концентрація кисню у дистильованій воді була на рівні 5,6-6,5 мг/дм³. При концентраціях сульфїту 52,8; 158,5; 211,2; 264,0 мг/дм³ процес окислення сульфїту ішов повільно за 80 хвилин вміст кисню знижувався на 27-38%. При концентрації сульфїту 528,0 мг/дм³ повного знекиснення води було досягнуто лише за 80 хвилин. Очевидно, що розраховувати на успішне використання сорбентів що містять сульфїти не приходиться.

Для визначення кінетичної моделі окислення сульфїту натрію у дистильованій воді в залежності від його концентрації та початкової концентрації кисню були побудовані інтегральні кінетичні криві окислення сульфїдів 1, 2 та 3-го порядку (рис. 4.8; 4.9; 4.10). На рисунку 4.7 представлені кінетичні криві нульового порядку.

Як видно з рисунку 4.7 криві на ньому не носять лінійного характеру. Тому реакція нульового порядку не лімітує в даному випадку процес зв'язування кисню.

Криві (1-4) представлені на рисунку 4.8, які описуються інтегральним рівняннями першого порядку, до певної міри можна віднести до лінійних на відрізку при концентраціях кисню 3,5-4,8 мг/дм³. Проте крива (5) досить далека по формі від прямої. Те ж можна сказати і про інтегральні криві приведені на рисунку 4.9, що описуються рівняннями другого порядку. Найближчі по формі до прямих інтегральні кінетичні криві, що описуються рівняннями третього порядку (рис. 4.10). Лише крива (5) лінійна на ділянці з концентраціями кисню 5,6-1,2 мг/дм³. Подальше різке відхилення від прямої обумовлене зниження концентрації кисню до слідових кількостей, що різко знижує швидкість окислення сульфїтів. Це підтверджують і результати по розрахованих константах швидкостей (табл. 4.2). Найбільш близькі значення вони мають в період процесу від 6 до 50 хвилин. Відхилення на початку процесу обумовлені вирівнюванням концентрації сульфїтів у розчині, а на останніх хвилинах – зниженням концентрації кисню до дуже низьких значень.

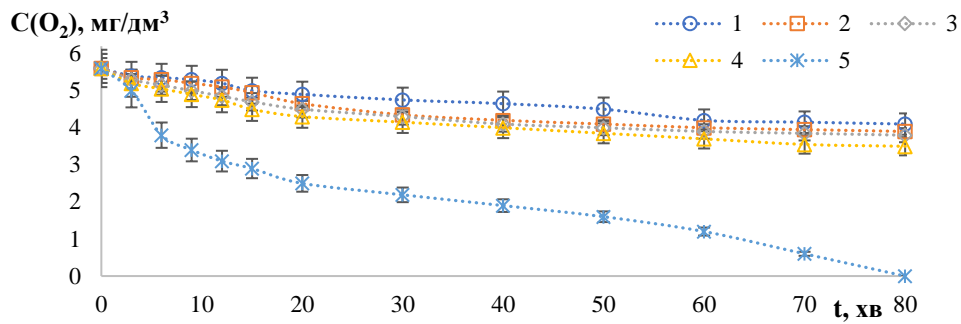


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації кисню у розчині сульфїту натрію у дистильованій воді при $C(\text{SO}_3^{2-})$, мг/дм³: 52,8 (1); 158,5 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); 528,0 (5)

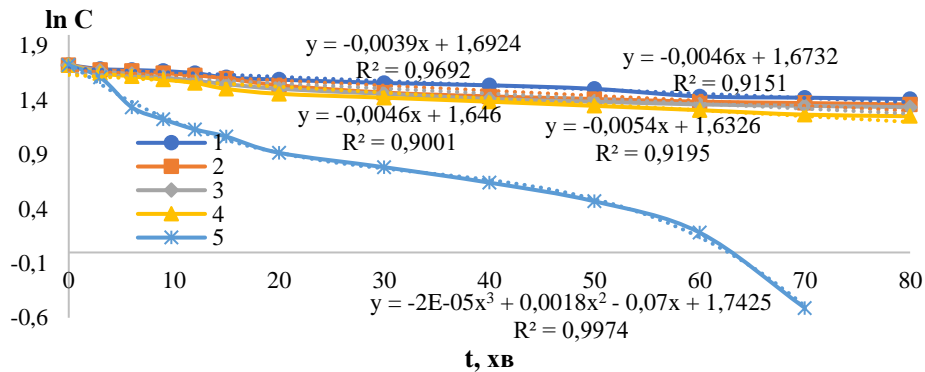


Рисунок 4.8 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями сульфїтів, мг/дм³: 52,8 (1); 158,5 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); 528,0 (5)

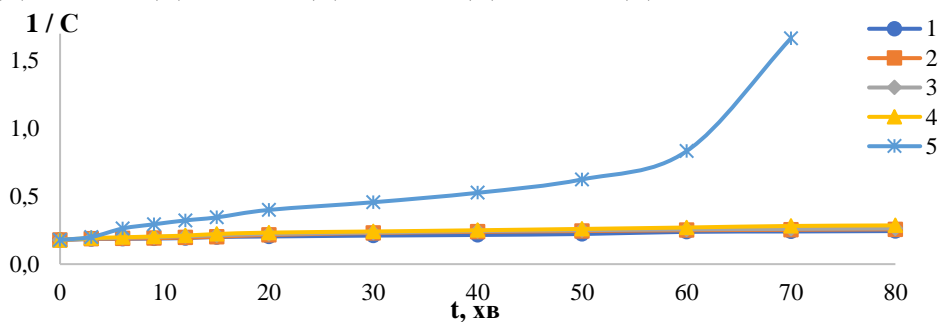


Рисунок 4.9 – Інтегральні кінетичні криві взаємодії кисню із сульфїтом натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з концентраціями сульфїтів, мг/дм³: 52,8 (1); 158,5 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); 528,0 (5)

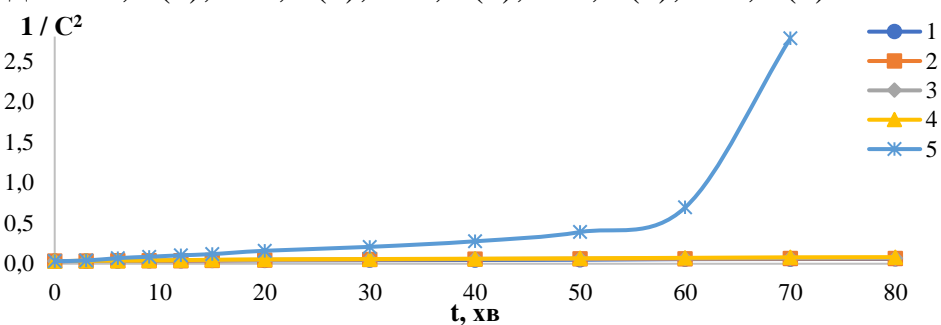


Рисунок 4.10 – Інтегральні кінетичні криві взаємодії кисню і сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями третього порядку при концентраціях сульфїтів, мг/дм³: 52,8 (1); 158,5 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); 528,0 (5)

Те, що процес в даному випадку краще всього описується рівнянням третього порядку можна пояснити тим, що можливо лімітуючою стадією процесу є взаємодія двох молекул сульфїту з однією молекулою кисню.



Без сумніву, такий варіант, коли взаємодіють 3 молекули малоїмовірний, але можливо саме тому процес зв'язування кисню сульфїтом натрію проходить дуже повільно при надлишку сульфїтів. Лише при 25 кратному надлишку сульфїтів по відношенню до кисню 5,6 мг кисню у розчині з'ясувалося лише за 80 хвилин. Очевидно, що без застосування каталізаторів досягти бажаних швидкостей зв'язування кисню неможливо.

Відомо, що сполуки кобальту є ефективними каталізаторами подібних процесів. Нами були використані як каталізатори сульфат кобальту (II) та заліза (II). Останній використовували, як найбільш доступний реагент.

Результати по впливу заліза (II) на ефективність знекиснення води сульфїтом натрію приведені на рис. 4.11. Вплив каталізатора на процес зв'язування кисню сульфїтом натрію очевидний. Якщо у чистій воді час знекиснення води сульфїтом натрію сягав 80 хвилин, то в даному випадку при мінімальному вмісті сульфїту він сягав 140 секунд. В даному випадку концентрація заліза (II) була на рівні 0,167 мг/дм³. За вихідної концентрації кисню 6,1 мг/дм³ повне його зв'язування при концентрації сульфїту натрію 105,6 мг/дм³ спостерігалось за 140 секунд. Це набагато швидше, як без каталізатора. З іншої сторони за такої низької концентрації заліза при проведенні процесу без перемішування на процес знекиснення може впливати швидкість дифузії реагентів у розчині.

Як видно з рис. 4.11 швидкість процесу суттєво зростає із зростанням концентрації реагентів. При концентрації сульфїту 158,4 мг/дм³ видалення кисню відбувається за 50-70 секунд, при концентрації сульфїту 211,2 мг/дм³ – за 40 секунд, а при концентрації сульфїту 264,0 мг/дм³ – за 30 секунд.

Для визначення порядку реакції окиснення сульфїт аніонів у водному середовищі в залежності від концентрації кисню використовували графічний метод

[371, 372]. Цей же підхід було реалізовано і при вивченні процесів зв'язування кисню сульфідом натрію в присутності каталізаторів. Були побудовані інтегральні кінетичні криві першого порядку в координатах C_i-t , для реакції 2-го порядку в наступних координатах $1/C_i$ та 3-го порядку в системі координат $1/C_i^2-t$.

Для визначення констант швидкості реакції був використаний метод підстановки.

Як видно із рис. 4.11 та 4.12 інтегральні кінетичні криві зв'язування кисню сульфідом нульового та першого порядку не носять лінійного характеру. Не постійні були значення константи швидкості процесу взаємодії сульфідів і кисню в присутності іонів заліза визначені для рівнянь нульового та першого порядку (табл. 4.3). Початкові участки кінетичних кривих другого порядку окислення сульфідів киснем у присутності іонів заліза були прямими лініями, за винятком останніх 1-2 точок (рис.4.13). Так само і константи швидкості реакції 2-го порядку були близькими за значеннями (табл.4.3). Це говорить про те, що переважно на початкових етапах взаємодії кисню і сульфідів в присутності заліза процес лімітується реакціями 2-го порядку. Так, як у даних процесах каталізатор є головним фактором прискорення реакції, то можна сказати, що саме взаємодія заліза (II) є лімітуючою стадією окислення сульфідів киснем. Можливо саме утворення малорозчинного сульфідів заліза (II) є лімітуючою стадією (реакція 4.19).



Принаймні саме константи швидкості реакції 2-го порядку є найбільш близькими за значенням між собою на початковому етапі окислення сульфідів натрію. Без сумніву, без участі каталізатора окислення сульфідів проходить дуже повільно (табл.4.3). Якщо судити по рисунку 4.14, то криві третього порядку на початковому етапі також дуже близькі до прямих, як і для рівнянь другого порядку. Очевидно, як і у випадку кривих другого порядку для кривих третього порядку різке відхилення від

лінії на останніх точках обумовлено значним зниженням концентрації кисню у розчині – до десятих долей мг/дм³. Якщо врахувати, що у процесі беруть участь відновник, кисень і каталізатор, то очевидно більш ймовірним є процеси другого або третього порядків, у порівнянні з реакціями нульового та першого порядку. Але в даному випадку немає варіантів, коли б вся залежність була визначена прямою лінією.

В разі використання сульфату заліза як каталізатора в концентрації 0,33 мг/дм³ по Fe²⁺ сульфід натрію використовували у ширшому діапазоні концентрацій – від 52,8 до 264,0 мг/дм³ по сульфітах (рис. 4.15).

Очевидно, що криві, які приведені на даному рисунку не можна віднести до прямих ліній, то і кінетичні інтегральні лінії, що описуються рівнянням нульового порядку можна віднести до лінії, що визначають лімітуючу стадію окислення.

Якщо розглянути інтегральні кінетичні криві окиснення сульфіту натрію у дистильованій воді киснем при концентрації іонів заліза 0,33 мг/дм³ (рис. 4.15; 4.16; 4.17; 4.18), то можна сказати, що найближчими до прямих є лінії, що описуються рівняннями першого порядку на всій довжині лінії. Це підтверджують і лінії тренду, що описуються лінійними рівняннями першого порядку (рис.4.16), а також значеннями констант швидкості процесу приведених у таблиці 4.4.

Цілком можливо, що у даному випадку у розчині є достатній надлишок відновника і каталізатора, проміжних комплексів, щоб швидкість процесу залежала лише від концентрації кисню у воді.

Подібні залежності отримали також при використанні сульфіту у концентрації 158,4-264,0 мг/дм³ та концентрації заліза (II) – 0,67 мг/дм³ (рис. 4.19; 4.20; 4.21; 4.22). У даному випадку найкраще описують кінетику зв'язування кисню у воді сульфітами у присутності каталізатора рівняння першого порядку. Найбільш стабільні і близькі значення констант швидкості процесу зв'язування кисню визначені для інтегральних кінетичних рівнянь першого порядку (табл. 4.5).

Добре описуються кінетичні процеси зв'язування кисню у воді сульфідом натрію за допомогою інтегральних рівнянь першого порядку і при використанні сульфіту у концентрації 158,4 мг/дм³ при концентрації іонів Fe²⁺ 0,167; 0,333; 0,670; 1,000 мг/дм³ при рН від 4,8 до 7,7 (рис. 4.23-4.26, табл. 4.6).

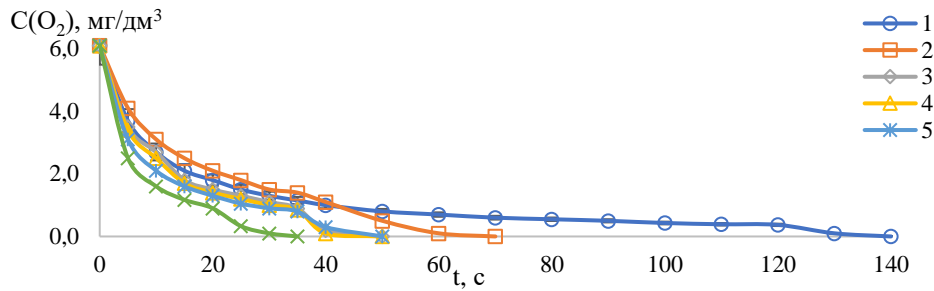


Рисунок 4.11 – Залежність концентрації кисню у дистильованій воді від часу взаємодії з сульфідом натрію при концентрації заліза (II) $0,167 \text{ мг/дм}^3$ та при концентрації $[(\text{SO}_3^{2-})]$, мг/дм^3 : 105,6 (1); 158,4 (2; 3; 4); 211,2 (5); 264,0 (6) при рН 6,980 (1); 4,800 (2); 5,900 (3); 7,950 (4); 8,330 (5); 8,492 (6)

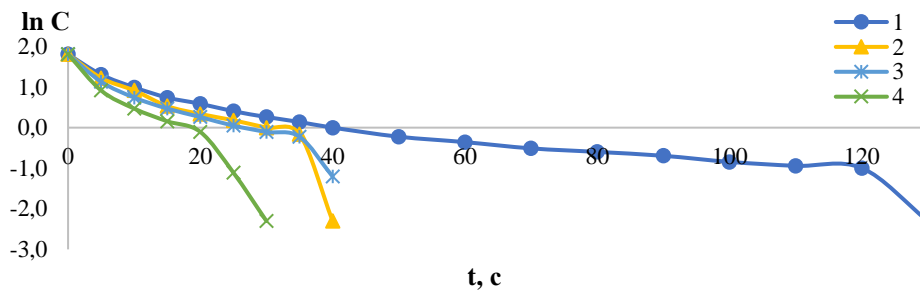


Рисунок 4.12 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфідів натрію у дистильованій воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II) $0,167 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 3; 4); сульфідів 105,6 (1); 158,4 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

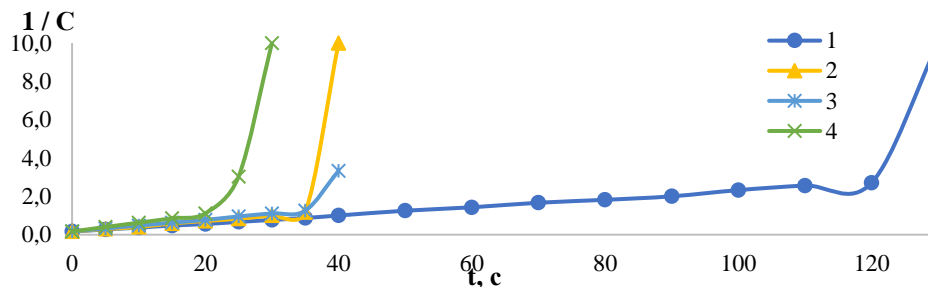


Рисунок 4.13 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфідів натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II) $0,167 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 3; 4); сульфідів 105,6 (1); 158,4 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

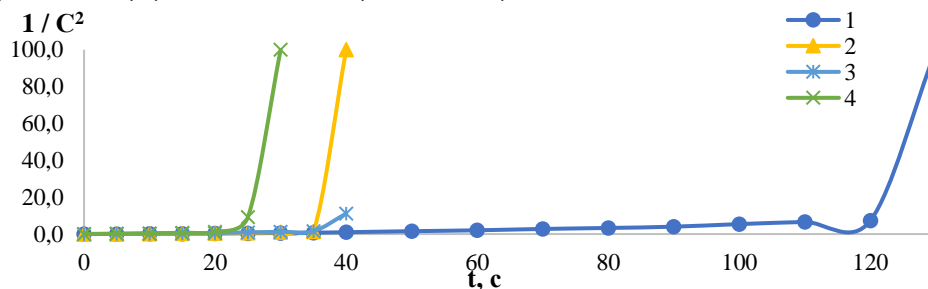


Рисунок 4.14 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфідів натрію у дистильованій воді, описані рівняннями третього порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : заліза (II) $0,167 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 3; 4); сульфідів 105,6 (1); 158,4 (2); 211,2 (3); 264,0 (4); кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

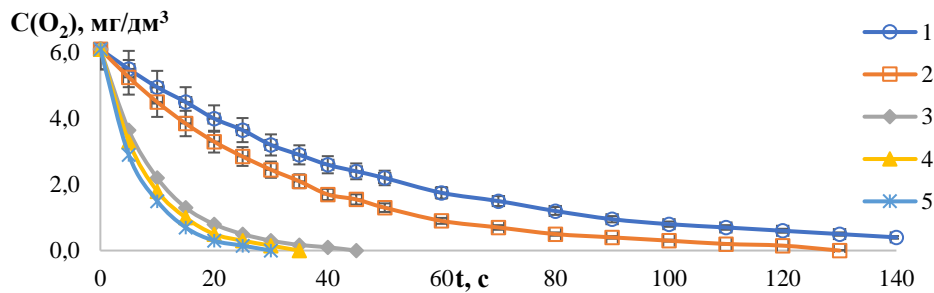


Рисунок 4.15 – Залежність концентрації кисню у дистильованій воді від часу взаємодії з сульфітом натрію при концентрації заліза (II) $0,33 \text{ мг/дм}^3$ та при концентрації $[(\text{SO}_3^{2-})]$, мг/дм^3 : 52,8 (1); 105,6 (2); 158,4 (3); 211,2 (4); 264,0 (5) при рН 6,450 (1); 7,924 (2); 7,304 (3); 8,183 (4); 8,251 (5)

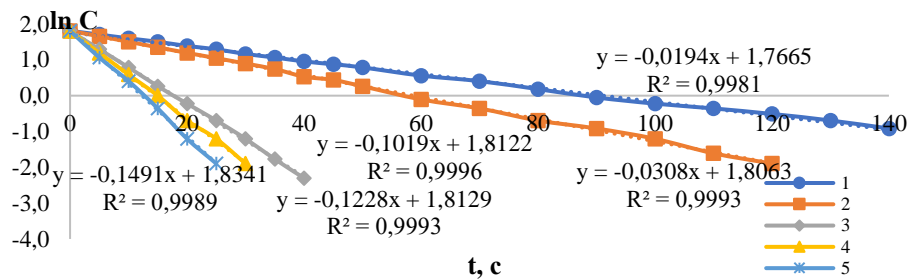


Рисунок 4.16 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфіту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями першого порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : Fe^{2+} 0,33 (1; 2; 3; 4; 5); сульфітів: 52,8 (1); 105,6 (2); 158,4 (3); 211,2 (4); 264,0 (5), кисню 6,1 (1; 2; 3; 4; 5)

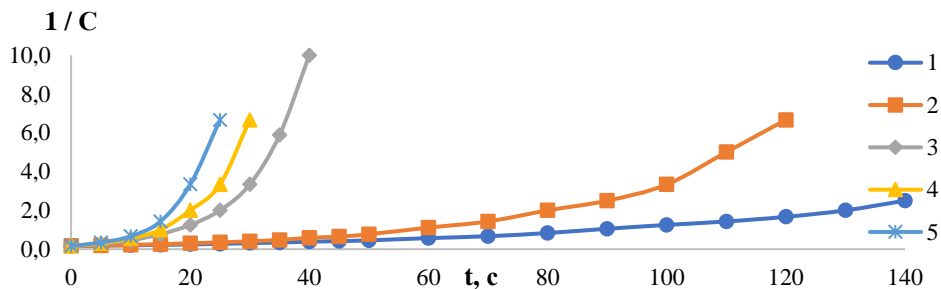


Рисунок 4.17 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфіту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : Fe^{2+} 0,33 (1; 2; 3; 4; 5); сульфітів: 52,8 (1); 105,6 (2); 158,4 (3); 211,2 (4); 264,0 (5), кисню 6,1 (1; 2; 3; 4; 5)

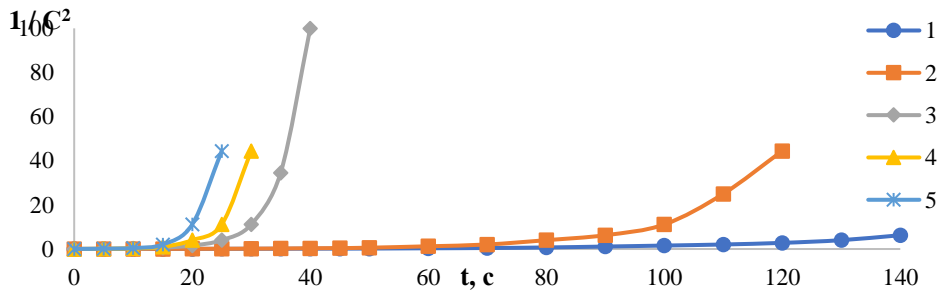


Рисунок 4.18 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфіту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями третього порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : Fe^{2+} 0,33 (1; 2; 3; 4; 5); сульфітів: 52,8 (1); 105,6 (2); 158,4 (3); 211,2 (4); 264,0 (5), кисню 6,1 (1; 2; 3; 4; 5)

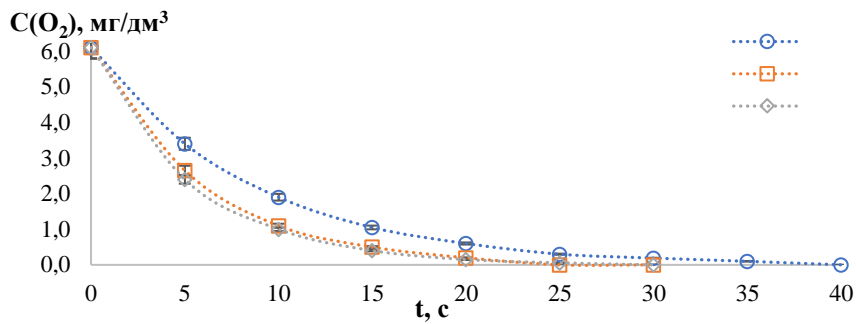


Рисунок 4.19 – Зміна концентрації кисню у дистильованій воді із часом взаємодії із сульфитом натрію при концентрації Fe^{2+} $0,67 \text{ мг/дм}^3$ та при концентрації $[(\text{SO}_3^{2-})]$, мг/дм^3 : 158,4 (1); 211,2 (2); 264,0 (3)

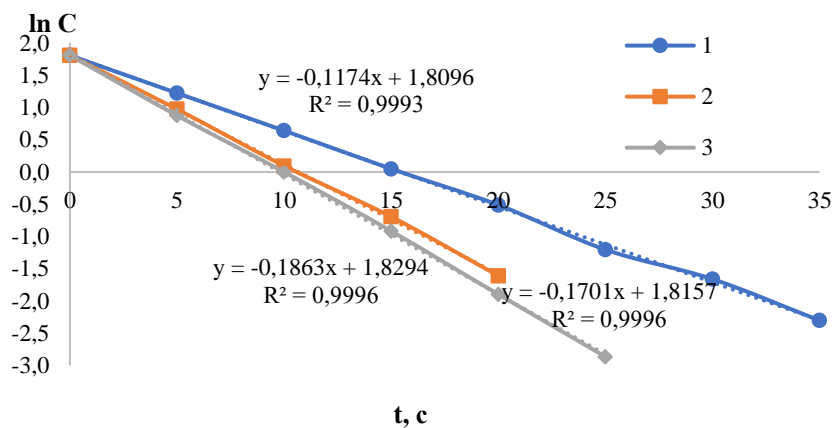


Рисунок 4.20 – Інтегральні кінетичні криві взаємодії сульфїту натрію з киснем, описані рівняннями першого порядку за концентрацій $[(\text{SO}_3^{2-})]$, мг/дм^3 : 158,4 (1); 211,2 (2); 264,0 (3) при дозі Fe^{2+} $0,67 \text{ мг/дм}^3$ при початковій концентрації O_2 $6,1 \text{ мг/дм}^3$

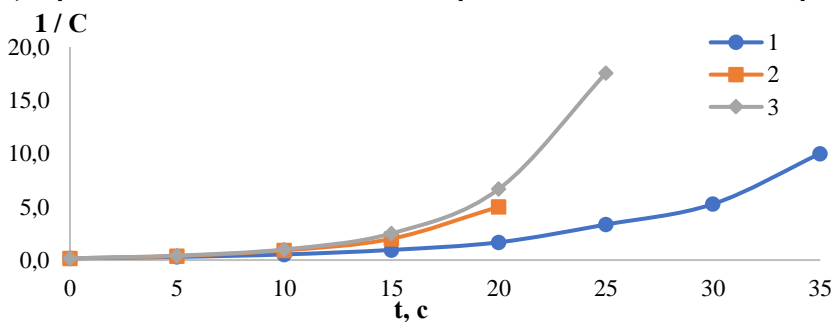


Рисунок 4.21 – Залежність $1/C$ від часу взаємодії сульфїту натрію з киснем за концентрацій $[(\text{SO}_3^{2-})]$, мг/дм^3 : 158,4 (1); 211,2 (2); 264,0 (3) при дозі Fe^{2+} $0,67 \text{ мг/дм}^3$

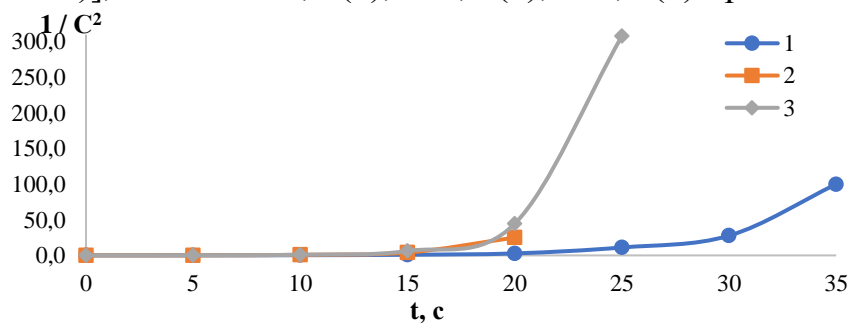


Рисунок 4.22 – Залежність $1/C^2$ від часу взаємодії сульфїту натрію з киснем за концентрацій сульфїту, мг/дм^3 : 158,4 (1); 211,2 (2); 264,0 (3) при дозі Fe^{2+} $0,67 \text{ мг/дм}^3$

При використанні сульфїту у концентрації 212,2 мг/дм³, що вище від стехіометричної концентрації у порівнянні з киснем у 9 разів при всіх концентраціях іонів заліза Fe²⁺ від 0,167 мг/дм³ до 1,00 мг/дм³ при рН від 7,919 до 8,183 інтегральні кінетичні криві зв'язування кисню сульфїт аніонами, що описуються рівняннями першого порядку мали лінійний характер (рис.4.27, 4.28). Це підтверджують лінії тренду та близькі значення констант швидкості процесу зв'язування кисню при всіх концентраціях заліза на протязі усього процесу окислення сульфїт аніонів (табл. 4.7).

Усі інші інтегральні кінетичні криві за даних умов (рис. 4.27; 4.29; 4.30) були нелінійними. Подібну тенденцію було відмічено і при концентрації сульфїт аніонів 264,0 мг/дм³ за концентрації заліза (II) від 0,167 до 1,00 мг/дм³. Лінійними були інтегральні кінетичні криві першого порядку (рис. 4.32). Всі інші залежності (рис. 4.33; 4.34) мали нелінійний характер. Це підтверджують і дані по константах швидкості процесів відновлення кисню сульфїт аніонами, що приведені в таблиці 4.8.

Очевидно, що при достатньому надлишку сульфїт аніонів у присутності заліза (II) в концентрації від 0,167 мг/дм³ швидкість процесу буде залежати лише від концентрації кисню. Тобто лімітуючою стадією процесу відновлення кисню та його зв'язування у сульфат аніони є реакція першого порядку.

За низьких концентрацій заліза можливий його частковий гідроліз і виведення його із реакційного середовища. Однак при достатній концентрації сульфїту швидкість реакції окислення сульфїту мало залежить від концентрації заліза. При концентрації сульфїту 264 мг/дм³ окислення сульфїту проходить майже з однаковою швидкістю при концентраціях заліза 0,167 та 0,330 мг/дм³ (рис.4.31). Час зв'язування кисню 20-30 с.

Якщо при концентрації сульфїту натрію 158,4 мг/дм³ при збільшенні концентрації заліза з 0,167 мг/дм³ до 1,00 мг/дм³ час повного зв'язування кисню знижується із 60 до 30 с. (рис.4.23), то при концентрації сульфїту 211,2 мг/дм³ час окиснення при підвищенні концентрації заліза із 0,167 мг/дм³ до 1,00 мг/дм³ знижується всього з 40 до 25 с (рис.4.27). А при концентрації сульфїту 264,0 мг/дм³ час зв'язування кисню практично не залежить від концентрації заліза діапазоні концентрацій 0,33-1,00 мг/дм³ (рис.4.31) і сягає значень 20-30 с.

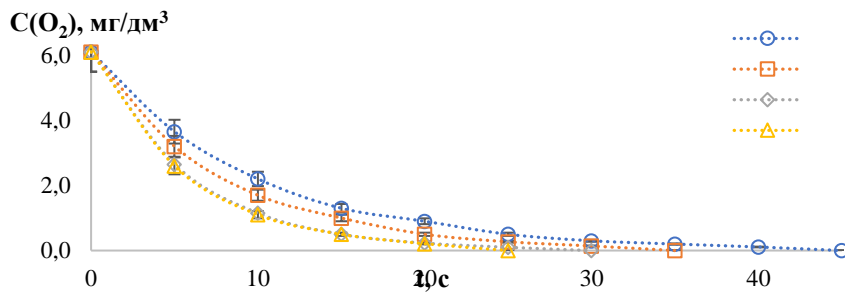


Рисунок 4.23 – Зміна концентрації кисню у дистильованій воді при концентрації сульфату натрію $158,4 \text{ мг/дм}^3$ (по SO_3^{2-}) при концентрації заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4) при рН 4,80 (1); 7,304 (2); 7,709 (3); 7,707 (4)

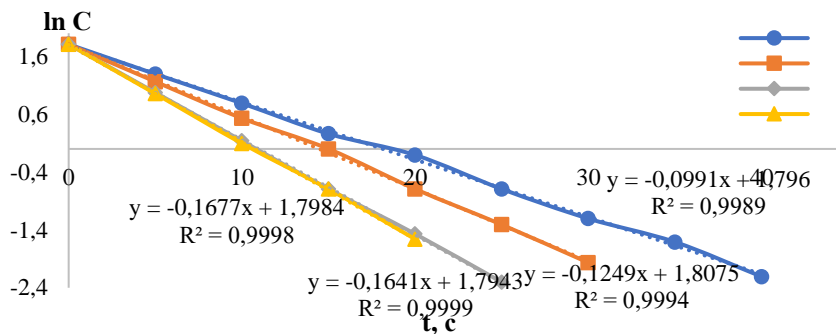


Рисунок 4.24 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфату натрію у дистильованій воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфату натрію $158,4$ (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню $6,1$ (1; 2; 3; 4)

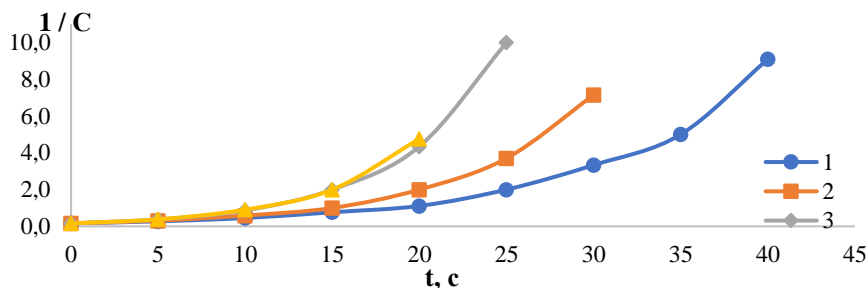


Рисунок 4.25 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфату натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфату натрію $158,4$ (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню $6,1$ (1; 2; 3; 4)

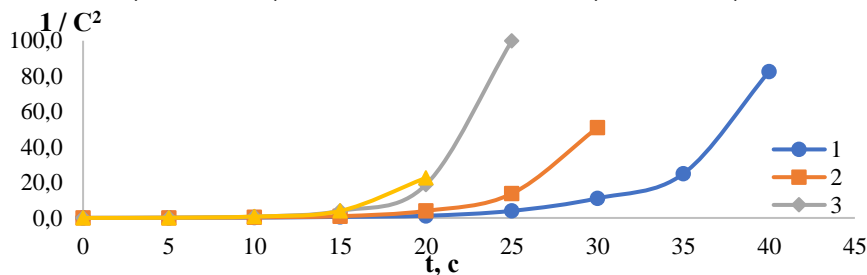


Рисунок 4.26 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфату натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфату натрію $158,4$ (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню $6,1$ (1; 2; 3; 4)

За мінімальної концентрації заліза $0,167 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації $[\text{SO}_3^{2-}]$ $105,6 \text{ мг/дм}^3$ час зв'язування кисню сягає 130-140 с, але вже при концентрації сульфіту $158,4 \text{ мг/дм}^3$ час зв'язування кисню знижується до 60 с (рис.4.11).

Високу ефективність забезпечував при вилученні кисню із води каталізатор CoSO_4 у присутності сульфіту натрію (рис.4.35). Даний каталізатор забезпечував повне знекиснення води за 30-70 с в залежності від концентрації сульфіту. Ефективність знекиснення зростала з підвищенням концентрації сульфід-аніонів. В цілому за ефективністю сульфат кобальту був близький до сульфату заліза. При цьому і механізм його дії був такий же, як і при використанні заліза. Якщо розглянути інтегральні криві окислення сульфіту натрію у присутності іонів кобальту (рис.4.36; 4.37) – криві, що описуються рівняннями 1-го, 2-го й 3-го порядків, а також криві на рисунку 4.35, що представляють інтегральні кінетичні криві нульового порядку, то можна сказати, що вони подібні до залежностей, отриманих при використанні залізного каталізатора. Найближчими до прямих ліній є залежності інтегральних кінетичних кривих окислення сульфіту натрію описані рівняннями першого порядку. Очевидно, що надлишок сульфідів у воді та концентрація каталізатора в даному випадку достатні, щоб забезпечувати повне відновлення кисню. А оскільки концентрація кисню у рази нижча від необхідного стехіометричного відношення, то швидкість процесу буде залежати від концентрації одного компоненту – кисню. Це підтверджують і результати приведені в табл. 4.9, де самі найближчі за значеннями були константи швидкості процесу, що описується рівнянням 1-го порядку.

Подібні результати отримано і при використанні кобальту в концентраціях $0,67$ та $1,00 \text{ мг/дм}^3$ за концентрацій сульфідів $105,6$ - $264,0 \text{ мг/дм}^3$ при рН 7,210-8,840 (рис. 4.39-4.42, табл.4.10).

І в даному випадку за високих концентрацій кобальту та сульфіту швидкість процесу залежала лише від концентрації кисню у воді, тому кінетичні процеси описувались рівняннями першого порядку. В даному випадку повного знекиснення води досягали за 30-60 с.

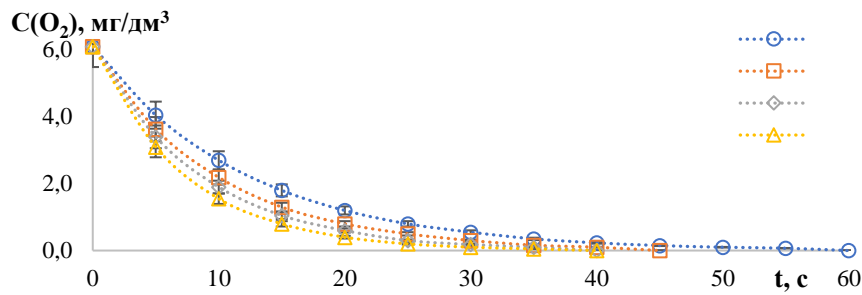


Рисунок 4.27 – Залежність концентрації кисню у розчині сульфїту натрію у дистильованій воді ($[\text{SO}_3^{2-}] = 212,2 \text{ мг/дм}^3$) від часу взаємодії при концентрації заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4) при рН 8,330 (1); 8,183 (2); 7,915 (3); 8,044 (4)

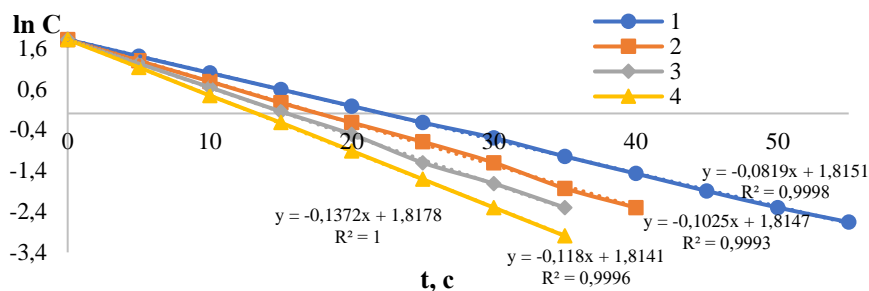


Рисунок 4.28 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями першого порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 212,2 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

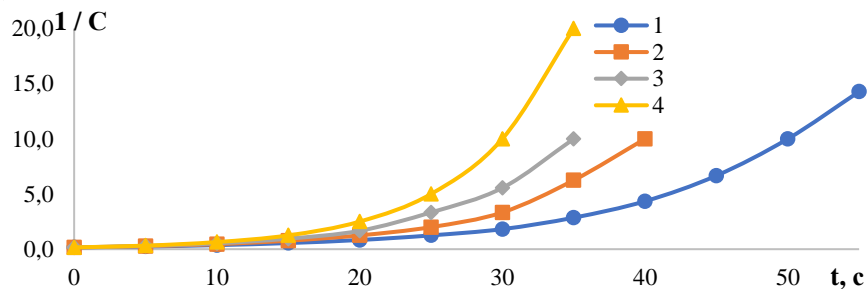


Рисунок 4.29 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 212,2 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

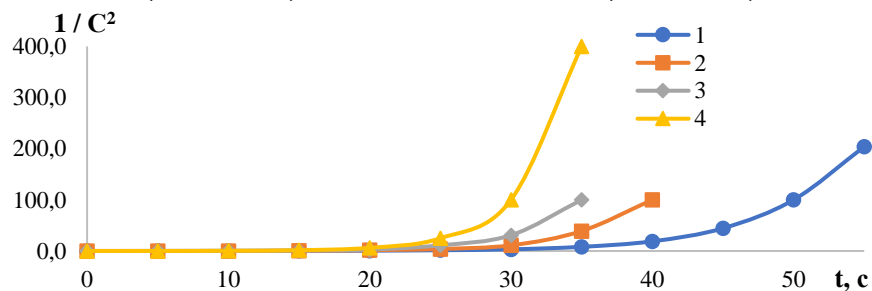


Рисунок 4.30 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями третього порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 212,2 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

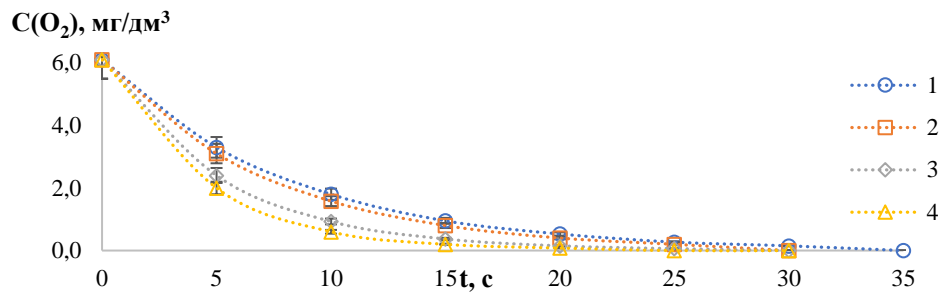


Рисунок 4.31 – Залежність концентрації кисню у дистильованій воді при концентрації сульфїту натрію по SO_3^{2-} 264,0 мг/дм^3) від часу взаємодії при концентрації заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4) при рН 8,492 (1); 8,250 (2); 8,450 (3); 8,165 (4)

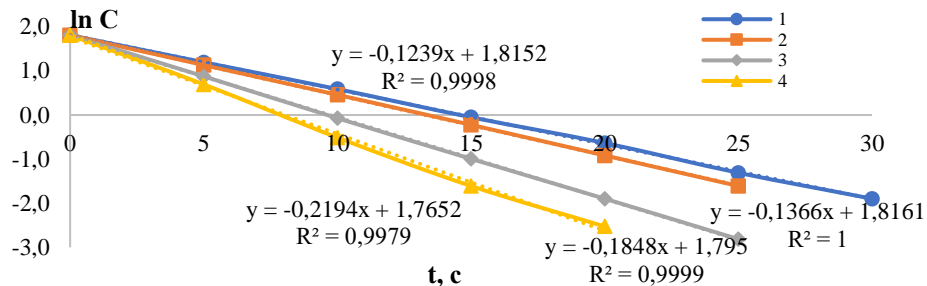


Рисунок 4.32 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 264,0 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

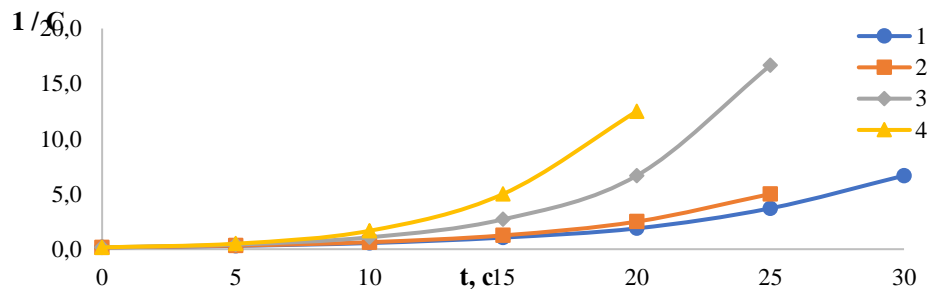


Рисунок 4.33 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями другого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 264,0 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

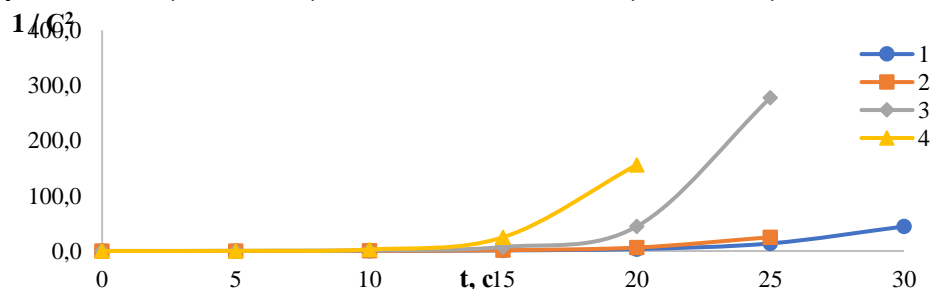


Рисунок 4.34 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями третього порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : заліза (II), мг/дм^3 : 0,167 (1); 0,33 (2); 0,67 (3); 1,00 (4); сульфїту натрію 264,0 (1; 2; 3; 4) мг/дм^3 ; кисню 6,1 (1; 2; 3; 4)

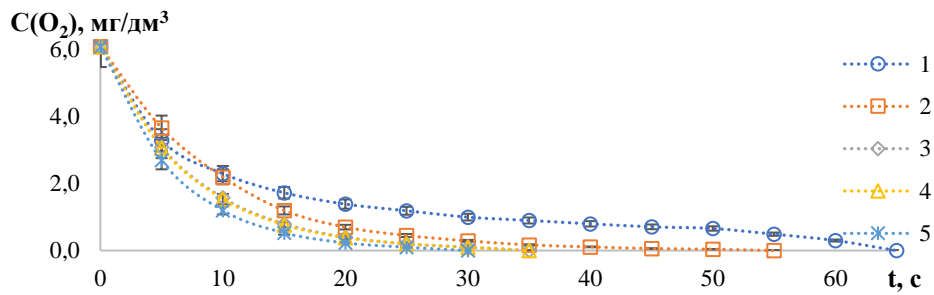


Рисунок 4.35 – Зміна концентрації кисню у розчині сульфїту натрію у дистильованій воді при концентрації Co^{2+} $0,33 \text{ мг/дм}^3$ та концентрації $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (1); 158,5 (2; 3); 211,2 (4); 264,0 (5) при рН 7,409 (1); 8,292 (2); 9,080 (3); 8,900 (4); 9,020 (5)

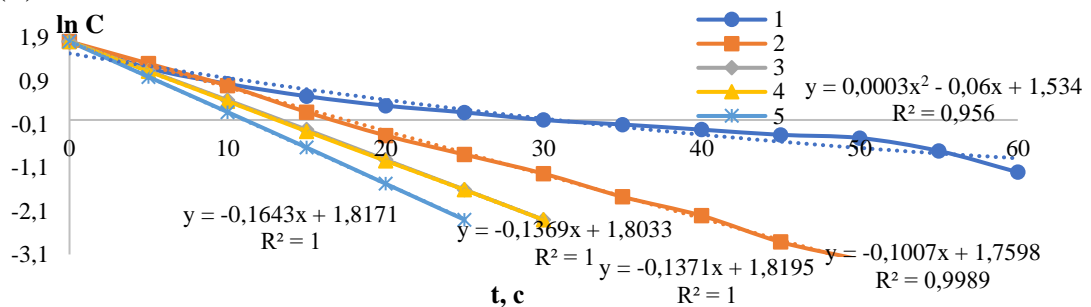


Рисунок 4.36 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (1); 158,5 (2; 3); 211,2 (4); 264,0 (5); $[\text{Co}^{2+}]$ $0,33$; при $[\text{O}_2]$ $6,1$

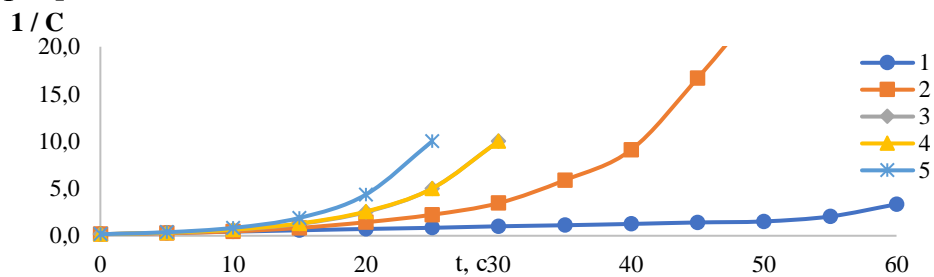


Рисунок 4.37 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями другого порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (1); 158,5 (2; 3); 211,2 (4); 264,0 (5); $[\text{Co}^{2+}]$ $0,33$; при $[\text{O}_2]$ $6,1$

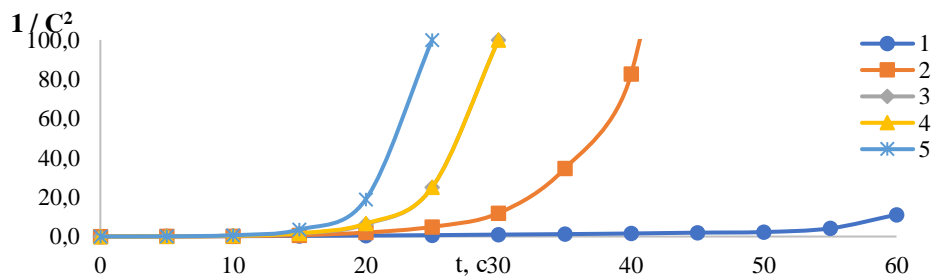


Рисунок 4.38 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями третього порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (1); 158,5 (2; 3); 211,2 (4); 264,0 (5); $[\text{Co}^{2+}]$ $0,33$; при $[\text{O}_2]$ $6,1$

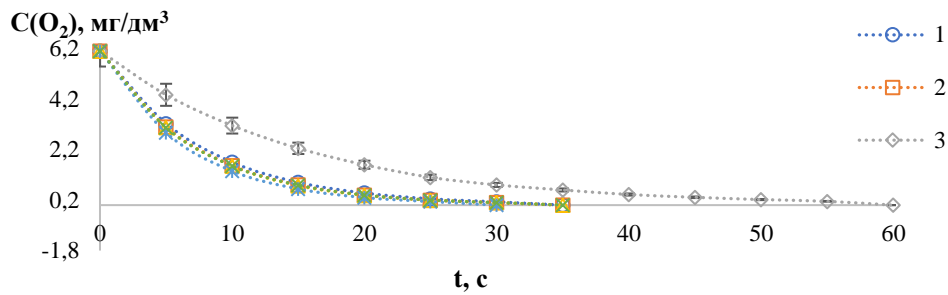


Рисунок 4.39 – Зміна концентрації кисню у розчині сульфїту натрію у дистильованій воді при концентрації Co^{2+} , мг/дм^3 : 0,67 (1; 2); 1,00 (3; 4; 5; 6) та концентрації сульфїту $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (3); 158,5 (1; 4; 6); 264,0 (2; 5) при рН 7,210 (1); 8,900 (2); 7,150 (3); 7,210 (4); 8,720 (5); 8,840 (6)

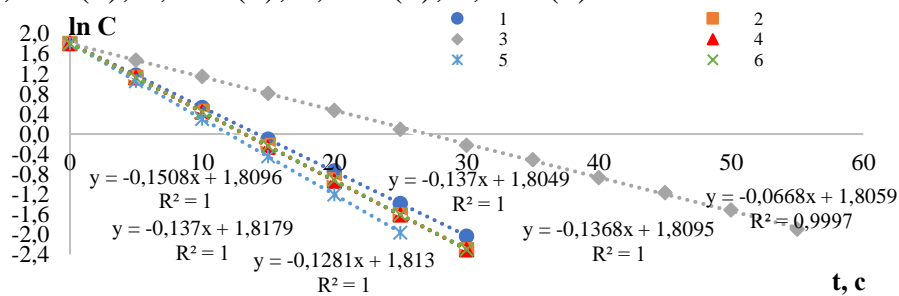


Рисунок 4.40 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями першого порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (3); 158,5 (1; 4; 6); 264,0 (2; 5); $[\text{Co}^{2+}]$, мг/дм^3 : 0,67 (1; 2); 1,00 (3; 4; 5; 6); $[\text{O}_2]$, мг/дм^3 6,1

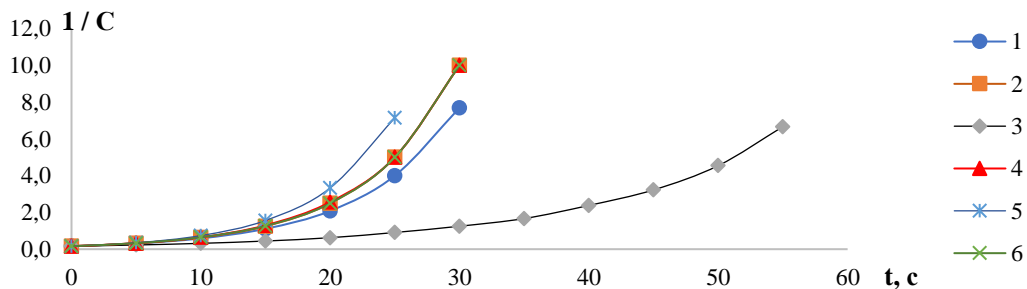


Рисунок 4.41 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями другого порядку при початкових концентраціях, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (3); 158,5 (1; 4; 6); 264,0 (2; 5); $[\text{Co}^{2+}]$, мг/дм^3 : 0,67 (1; 2); 1,00 (3; 4; 5; 6); $[\text{O}_2]$, мг/дм^3 6,1

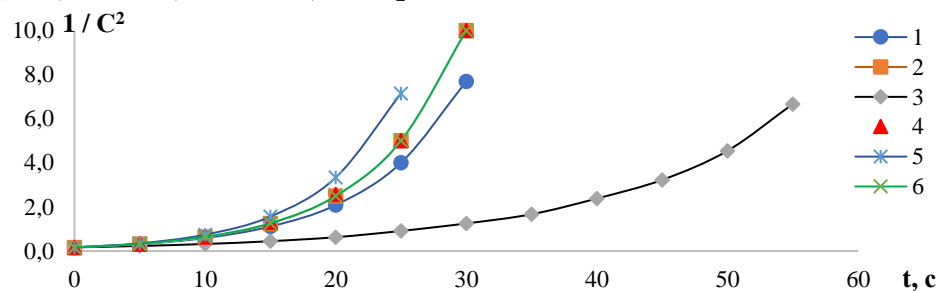


Рисунок 4.42 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, описані рівняннями третього порядку з початковими концентраціями, мг/дм^3 : $[\text{SO}_3^{2-}]$, мг/дм^3 : 105,6 (3); 158,5 (1; 4; 6); 264,0 (2; 5); $[\text{Co}^{2+}]$, мг/дм^3 : 0,67 (1; 2); 1,00 (3; 4; 5; 6); $[\text{O}_2]$, мг/дм^3 6,1

Таблиця 4.2 – Константи швидкості процесу взаємодії кисню та сульфїту натрію у дистильованій воді, розраховані за рівняннями для реакції 0 (K_0 , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}$), 1 (K_1 , хв^{-1}), 2 (K_2 , $\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$) та 3 (K_3 , $\text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{хв}^{-1}$) порядків

C (SO_3^{2-}), мг/дм ³	К	t, хв											
		3	6	9	12	15	20	30	40	50	60	70	80
52,8	K_0	0,06667	0,04167	0,03333	0,03333	0,04000	0,03500	0,02833	0,02375	0,02200	0,02333	0,02071	0,01875
	K_1	0,01212	0,00761	0,00612	0,00618	0,00756	0,00668	0,00549	0,00465	0,00437	0,00479	0,00428	0,00390
	K_2	0,00220	0,00139	0,00112	0,00114	0,00143	0,00128	0,00107	0,00091	0,00087	0,00099	0,00089	0,00082
	K_3	0,000401	0,000254	0,000206	0,000212	0,00027	0,000244	0,000207	0,00018	0,000175	0,000207	0,000187	0,000173
158,5	K_0	0,08333	0,05000	0,04444	0,04167	0,04333	0,04750	0,04167	0,03500	0,03000	0,02667	0,02357	0,02125
	K_1	0,01522	0,00918	0,00823	0,00779	0,00823	0,00929	0,00842	0,00719	0,00624	0,00561	0,00499	0,00452
	K_2	0,00278	0,00168	0,00153	0,00146	0,00156	0,00182	0,00171	0,00149	0,00131	0,00119	0,00107	0,00097
	K_3	0,000508	0,000309	0,000283	0,000273	0,000297	0,000359	0,000349	0,00031	0,000276	0,000255	0,00023	0,000212
211,2	K_0	0,10000	0,07500	0,06667	0,06250	0,06000	0,05500	0,04333	0,03750	0,03200	0,02833	0,02500	0,02250
	K_1	0,01835	0,01396	0,01259	0,01198	0,01168	0,01093	0,00881	0,00779	0,00673	0,00603	0,00535	0,00485
	K_2	0,00337	0,00260	0,00238	0,00230	0,00228	0,00218	0,00180	0,00163	0,00143	0,00130	0,00116	0,00106
	K_3	0,000619	0,000485	0,000451	0,000443	0,000446	0,000437	0,00037	0,000345	0,000306	0,000282	0,000254	0,000234
264,0	K_0	0,13333	0,09167	0,07778	0,07083	0,07333	0,06500	0,04833	0,04000	0,03500	0,03167	0,02929	0,02625
	K_1	0,02470	0,01723	0,01484	0,01372	0,01458	0,01321	0,00999	0,00841	0,00749	0,00691	0,00651	0,00588
	K_2	0,00458	0,00324	0,00283	0,00266	0,00291	0,00270	0,00208	0,00179	0,00162	0,00153	0,00147	0,00134
	K_3	0,000849	0,00061	0,000542	0,000518	0,000583	0,000555	0,000436	0,000383	0,000356	0,000343	0,000339	0,000311
528,0	K_0	0,20000	0,30000	0,24444	0,20833	0,18000	0,15500	0,11367	0,09250	0,08000	0,07333	0,07143	0,07000
	K_1	0,03778	0,06463	0,05544	0,04928	0,04387	0,04032	0,03130	0,02702	0,02506	0,02567	0,03191	
	K_2	0,00714	0,01410	0,01284	0,01200	0,01108	0,01107	0,00927	0,00869	0,00893	0,01091	0,02126	
	K_3	0,001352	0,003114	0,003034	0,003007	0,002901	0,003203	0,002944	0,003064	0,003587	0,005521	0,019614	

Таблиця 4.3 – Константи швидкості процесу взаємодії кисню та сульфїту натрію у дистильованій воді, розраховані для реакцій 0 (K_0 , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}$), 1 (K_1 , хв^{-1}), 2 (K_2 , $\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$) та 3 (K_3 , $\text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{хв}^{-1}$) порядків ($C(\text{Fe}^{2+}) = 0,167 \text{ мг/дм}^3$)

C (SO_3^{2-}), мг/дм ³	К	t, c																	
		5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
105,6	K_0	0,48000	0,34000	0,26667	0,21500	0,18400	0,16000	0,14143	0,12750	0,10600	0,09000	0,07857	0,06938	0,06222	0,05670	0,05191	0,04775	0,04615	0,04357
	K_1	0,09999	0,08150	0,07109	0,06103	0,05611	0,05153	0,04767	0,04521	0,04063	0,03608	0,03313	0,03008	0,02779	0,02652	0,02500	0,02335	0,02162	0,01966
	K_2	0,02127	0,02064	0,02082	0,01958	0,02011	0,02018	0,02016	0,02090	0,02172	0,02108	0,02147	0,02068	0,02040	0,02162	0,02182	0,02116	0,02116	0,07566
	K_3	0,004617	0,005515	0,006663	0,007044	0,008351	0,009414	0,010418	0,012164	0,015356	0,016783	0,019649	0,020493	0,022073	0,026907	0,029762	0,030324	0,384512	
158,4	K_0	0,54000	0,36000	0,29333	0,23500	0,19600	0,17000	0,15000	0,15000	0,12200									
	K_1	0,11690	0,08920	0,08518	0,07359	0,06504	0,06028	0,05631	0,10277										
	K_2	0,02604	0,02361	0,02829	0,02752	0,02678	0,02787	0,02893	0,24590										
	K_3	0,005963	0,006656	0,010638	0,012083	0,013351	0,016219	0,019389	1,249664										
211,2	K_0	0,60000	0,40000	0,30000	0,20200	0,17333	0,15143	0,14500	0,12200										
	K_1	0,13538	0,10664	0,08922	0,07730	0,07038	0,06379	0,05804	0,07531										
	K_2	0,03173	0,03123	0,03074	0,03026	0,03154	0,03157	0,03103	0,07923										
	K_3	0,007718	0,009994	0,012125	0,014121	0,017630	0,020128	0,021938	0,138553										
264,0	K_0	0,72000	0,45000	0,32867	0,26000	0,23080	0,20000	0,17429											
	K_1	0,17840	0,13383	0,11009	0,09568	0,11668	0,11668	0,13703											
	K_2	0,04721	0,04611	0,04605	0,04736	0,11465	0,32787												
	K_3	0,013313	0,018188	0,023455	0,030192	0,183117	1,666219												

Таблиця 4,4 – Константи швидкості процесу взаємодії кисню та сульфїту натрію у дистильованій воді, розраховані для реакцій 0, 1, 2 та 3 порядків ($C(\text{Fe}^{2+}) = 0,33 \text{ мг/дм}^3$) при концентраціях SO_3^{2-} , мг/дм³: 52,8 (1); 105,6 (2); 158,4 (3); 211,2 (4); 264,0 (5)

t, c	K_0 , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$					K_1 , c^{-1}					K_2 , $\text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$					K_3 , $\text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{c}^{-1}$				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
5	0,12000	0,17000	0,49000	0,56000	0,64000	0,02071	0,03001	0,10271	0,12287	0,14872	0,00358	0,00531	0,02201	0,02782	0,03618	0,000618336	0,000941	0,004819	0,006495	0,0092032
10	0,11500	0,16000	0,39000	0,43000	0,46000	0,02089	0,03042	0,10198	0,12205	0,14028	0,00381	0,00583	0,02906	0,03916	0,05027	0,000696883	0,001125	0,008987	0,014088	0,0208785
15	0,10667	0,15000	0,32000	0,34000	0,36000	0,02028	0,03068	0,10306	0,12055	0,14433	0,00389	0,00639	0,04035	0,05574	0,08431	0,000750274	0,001353	0,018828	0,032438	0,0671314
20	0,10500	0,14000	0,26500	0,28000	0,29000	0,02110	0,03072	0,10157	0,12507	0,15061	0,00430	0,00695	0,05430	0,09180	0,15847	0,000890638	0,001624	0,038391	0,099328	0,2771059
25	0,09800	0,13000	0,22400	0,23200	0,23800	0,02054	0,03044	0,10006	0,12049	0,14822	0,00440	0,00748	0,07344	0,12678	0,26011	0,00096373	0,001925	0,079463	0,221685	0,8883514
30	0,09667	0,12167	0,19333	0,19833	0,20333	0,02150	0,03041	0,10041	0,12351		0,00495	0,00814	0,10565	0,21676		0,001179696	0,002329	0,184737	0,740293	
35	0,09143	0,11429	0,16943	0,17429		0,02125	0,03047	0,10229			0,00517	0,00892	0,16338			0,001314737	0,002855	0,493931		
40	0,08750	0,11000	0,15000			0,02132	0,03194	0,10277			0,00552	0,01061	0,24590			0,001513181	0,003989	1,249664		
45	0,08222	0,10111	0,13556			0,02073	0,03045				0,00562	0,01069				0,001630407	0,004326			
50	0,07800	0,09600				0,02040	0,03092				0,00581	0,01211				0,001797371	0,005648			
60	0,07250	0,08667				0,02081	0,03189				0,00679	0,01579				0,002497134	0,010064			
70	0,06571	0,07714				0,02004	0,03093				0,00718	0,01807				0,002982642	0,014385			
80	0,06125	0,07000				0,02032	0,03127				0,00837	0,02295				0,004172312	0,024832			
90	0,05722	0,06333				0,02066	0,03027				0,00987	0,02596				0,006006437	0,034573			
100	0,05300	0,05800				0,02031	0,03012				0,01086	0,03169				0,007678128	0,055421			
110	0,04909	0,05364				0,01968	0,03107				0,01150	0,04396				0,009154281	0,113514			
120	0,04583	0,04958				0,01933	0,03088				0,01252	0,05419				0,011462097	0,185073			
130	0,04308	0,04692				0,01924					0,01412					0,015281252				
140	0,04071					0,01946					0,01669					0,022225448				

4.3 Оцінка ефективності знекиснення води при обробці її реагентами

З наведених результатів видно, що ефективного знекиснення води можна досягти, дозуючи в неї реагент і каталізатор. На першому етапі провели оцінку реагенту Pure Tech 18, що містить сульфід та іони кобальту. Концентрацію контролювали за вмістом сульфідів. Як видно з таблиці 4.11 при температурі води 30 °С, витраті води 1,92 дм³/хв було досягнуто повного видалення кисню при контакті з реагентом і водою 5 хвилин. При проведенні дослідів зменшували концентрацію реагенту та каталізатора. Найкращий результат отримали при підтримці концентрації реагенту в розчині на рівні 82 мг/дм³. Стехіометрична кількість сульфідів натрію, необхідна для зв'язування кисню – 61,5 мг/дм³. Надлишок реагенту у даному разі був 33,3 %.

Також були визначені умови знекиснення води при використанні розчину метабісульфідів натрію та сульфату заліза (табл. 4.12). Концентрацію метабісульфідів натрію у воді підтримували на рівні від 39 до 347 мг/дм³. Концентрацію іонів заліза Fe²⁺ підтримували лише на рівні 0,010-0,25 мг/дм³. Як видно з таблиці 4.12 повного знекиснення води було досягнуто при витраті метабісульфідів натрію 86-230 мг/дм³. При цьому при витраті метабісульфідів натрію 86 мг/дм³ витрата заліза (II) становила 0,035 мг/дм³. В цілому, витрата заліза була достатньою на рівні 0,05 мг/дм³. Однак при цьому слід враховувати, що у водопровідній воді іони заліза є в концентраціях до 0,2 мг/дм³. У даному разі їх концентрація у питній воді була не вище 0,1 мг/дм³. Тому достатньо у воді підтримувати концентрацію іонів заліза на рівні ~0,2 мг/дм³.

У наступній серії дослідів розчин реагенту Pure Tech 18 дозували у водопровідну воду, яку нагрівали до 30 °С, пропускали через ємність (6) (рис. 4.1) заповнену іонітом і через фільтр (7) заповнений аніонітом АВ-17-8 у SO₃²⁻ формі (табл. 4.13). Ємність (6) використовували для збільшення часу контакту води з реагентом до 5 хвилин. При цьому на аніоніті (фільтр 7) сорбувалися сульфат аніони, які утворюються при відновленні кисню сульфідом і відбувається десорбція сульфідів аніонів, які також зв'язують кисень.

Таблиця 4.11 – Визначення ефективності реагенту Pure Tech 18 для знекиснення при обробці водопровідної води (час контакту з реагентом 5 хв)

Температура, °C	Витрата води, дм ³ /год	Початкова концентрація кисню, мг/дм ³	Об'єм обробленої води, м ³	Кінцева концентрація кисню, мг/дм ³	Витрата реагенту, дм ³ /час	SO ₃ ²⁻ , мг/дм ³
Концентрація реагенту 1,4 %						
30	115	7,5	1,6	0,0	1,4	170,0
Концентрація реагенту 0,7 %						
30	115	7,5	1,0	0,2	1,4	85,2
30	115	7,5	1,4	0,0	1,8	109,0
30	115	7,5	1,7	0,0	4,0	243,5
Концентрація реагенту 0,35 %						
30	115	7,5	1,1	1,9	1,8	50,4
30	115	7,5	1,5	0,0	2,7	82,0
30	115	7,5	1,3	0,0	3,2	97,4

Таблиця 4.12 – Визначення ефективності розчину для знекиснення води (метабісульфіт натрію та сульфат заліза) при обробці водопровідної води (час контакту з реагентом 5 хв)

Температура, °C	Витрата води, дм ³ /год	Початкова концентрація кисню, мг/дм ³	Об'єм обробленої води, м ³	Кінцева концентрація кисню, мг/дм ³	Витрата реагенту, дм ³ /час	
					FeSO ₄	Na ₂ S ₂ O ₅
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2 г/дм ³ , Fe = 2 мг/дм ³						
30	115	7,5	1,1	1,3	0,16	163,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 10 г/дм ³ , Fe = 2 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,03	0,0	0,03	156,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 6,7 г/дм ³ , Fe = 1,3 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,06	0,0	0,045	230,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2,5 г/дм ³ , Fe = 0,5 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,155	0,0	0,04	204,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 10 г/дм ³ , Fe = 3,7 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,02	0	0,13	156,0
30	115	7,5	1,7	0	0,13	347,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2,5 г/дм ³ , Fe = 1 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,035	0,0	0,035	8,6
30	115	7,5	1,1	0,0	0,08	204,0
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 4 г/дм ³ , Fe = 1 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,08	0	0,05	188
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 4 г/дм ³ , Fe = 3 мг/дм ³						
30	115	7,5	0,04	0	0,10	139,0
30	115	7,5	1,6	0	0,25	139,0

В цілому використання аніоніту в сульфідній формі дозволяє знизити витрату реагенту і практично повністю вилучати з води сульфат аніони, що дозволяє уникнути підвищення мінералізації води перед котлом, попередити загіпсовування теплообмінних поверхонь. При цьому тривалість фільтроциклу значно збільшується. Це підтверджують результати наведені в таблиці 5. Мінімальна витрата реагенту для повного зв'язування кисню досягла $41,4 \text{ мг/дм}^3$, що становить 67 % від стехіометричної кількості. Без аніоніту при використанні цього ж реагенту (таблиця 4.13) витрата його для повного зв'язування кисню перевищувала 130 % від кількості стехіометричного по реакції. При цьому основна маса сульфатів затримувалась на аніоніті. Це дозволяє уникнути загіпсовування теплообмінників навіть без попереднього натрійкатіонного пом'якшення води. Сульфати з іоніту вимиваються при переведенні його в сульфідну форму за допомогою 10 % розчину сульфіту натрію.

Таблиця 4.13 – Визначення ефективності реагенту Pure Tech 18 для знекиснення при використанні аніоніту АВ-17-8 у сульфідній формі

Температура, °C	Витрата води, дм ³ /год	Початкова концентрація кисню, мг/дм ³	Об'єм обробленої води, м ³	Кінцева концентрація кисню, мг/дм ³	Витрата реагенту, дм ³ /год	SO ₃ ²⁻ , мг/дм ³
Концентрація реагенту 1,4 %						
30	115	7,5	1,5	0,0	0,7	85,0
Концентрація реагенту 0,7 %						
30	115	7,5	1,4	0,1	0,7	43,1
30	115	7,5	1,7	0,0	0,9	55,2
30	115	7,5	1,5	0,0	2,0	121,8
Концентрація реагенту 0,35 %						
30	115	7,5	1,5	0,1	0,9	25,2
30	115	7,5	1,8	0,0	1,3	41,4
30	115	7,5	1,9	0,0	1,6	48,6

Хороші результати отримані при використанні замість реагенту Pure Tech 18 розчину метабісульфіту натрію і сульфату заліза у воді (табл. 4.14). У цьому випадку обов'язково використовувати метабісульфіт або бісульфіт натрію, а не сульфід

натрію. Останній з іонами заліза (Fe^{2+}) утворює водонерозчинний сульфід заліза, що не дозволить дозувати розчин в воду, що обробляється.

Як видно з таблиці 4.14 розчин суміші метабісульфіту натрію та сульфату заліза забезпечують, як і реагент Pure Tech 18, ефективне знекиснення води. При цьому в кращих дослідах витрата сульфідів натрію скорочується до 35 мг/дм^3 , що становить 57 % від кількості стехіометричної кількості, а витрата заліза (Fe^{2+}) становить всього $0,03 \text{ мг/дм}^3$.

Реальні концентрація іонів заліза у водопровідній воді та без додавання реагенту досягали $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Як видно з рис. 4.11-4.42, зв'язування кисню в присутності сульфідів натрію проходить ефективно при концентрації заліза $0,3 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації сульфідів $> 105 \text{ мг/дм}^3$. В цьому випадку процес проходить при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ у статичних умовах без перемішування. В умовах, коли вода нагрівалася до $30 \text{ }^\circ\text{C}$, змішувалася з реагентом, 5 хвилин була в ємності (6) (рис. 4.1), а потім проходила через фільтр з аніонітом АВ-17-8 (7). Процес йде у динамічних умовах, тому швидкість відновлення кисню сульфідом суттєво зростає. Слід зазначити, що навіть у статичних умовах при концентрації сульфідів 250 мг/дм^3 за рН 4,8 повне зв'язування кисню відбувається за 60 секунд, а при рН = 8,0 – за 150 секунд. Температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ближче до реальних умов знаходяться результати, наведені в табл. 4.11-табл. 4.14. Навіть без використання аніонообмінного фільтра при реагентній обробці води повністю кисень видалявся з води при витраті метабісульфіду натрію $86\text{-}139 \text{ мг/дм}^3$ при витраті заліза $0,04 \text{ мг/дм}^3$. Надлишок сульфідів у даному разі становив 40-127 %. Ймовірно, реальна концентрація заліза у воді досягала $0,2 \text{ мг/дм}^3$. На ці цифри можна орієнтуватися при проведенні випробувань на станціях з водою, в якій може бути залізо, а концентрація кисню перевищує $6\text{-}8 \text{ мг/дм}^3$.

У промислових умовах доцільно використовувати двоступінчасту технологічну схему з попереднім підігрівом води з подачею до неї перед фільтрами реагенту з каталізатором. Схема представлена на рис. 4.43. Як видно з рисунку, вода нагріта до $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ змішується з реагентом і каталізатором.

Таблиця 4.14 – Визначення ефективності розчину для знекиснення води (метабісульфіт натрію і сульфат заліза) при використанні аніоніту АВ-17-8 у сульфідній формі

Температура, °С	Витрата води, дм ³ /год	Початкова концентрація кисню, мг/дм ³	Об'єм обробленої води, м ³	Кінцева концентрація кисню, мг/дм ³	Витрата реагенту, дм ³ /год
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2 г/дм ³ , Fe = 2 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,0	0,1	0,09 / 86,9
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 10 г/дм ³ , Fe = 2 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,5	0,0	0,02 / 89,9
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 6,7 г/дм ³ , Fe = 1,3 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,5	0,1	0,01 / 58,2
30	115	7,5	1,7	0,0	0,02 / 116,5
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2,5 г/дм ³ , Fe = 0,5 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,8	0,0	0,01 / 69,5
30	115	7,5	2,0	0,0	0,02 / 102
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 10 г/дм ³ , Fe = 3,7 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,6	0,0	0,03 / 86,5
30	115	7,5	1,7	0,0	0,06 / 174
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 2,5 г/дм ³ , Fe = 1 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,4	0,0	0,01 / 22,0
30	115	7,5	1,2	0,0	0,02 / 44,0
30	115	7,5	1,7	0,0	0,05 / 103,4
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 4 г/дм ³ , Fe = 1 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,5	0,1	0,02 / 69,5
30	115	7,5	1,6	0,0	0,02 / 94,0
30	115	7,5	1,3	0,0	0,03 / 111,3
30	115	7,5	1,5	0,0	0,04 / 163,5
Концентрація Na ₂ S ₂ O ₅ = 4 г/дм ³ , Fe = 3 мг/дм ³					
30	115	7,5	1,4	0,0	0,026 / 34,7
30	115	7,5	1,5	0,0	0,04 / 55,6
30	115	7,5	1,9	0,0	0,05 / 69,6
30	115	7,5	1,7	0,0	0,08 / 113,0
30	115	7,5	1,6	0,0	0,12 / 163,5

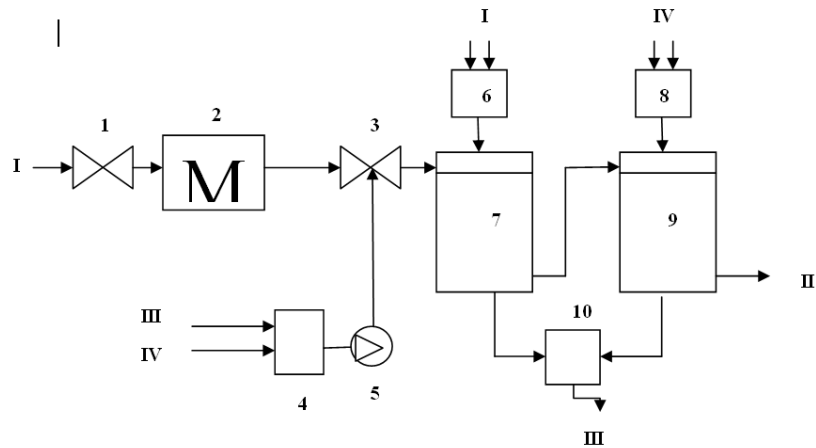


Рисунок 4.43 – Технологічна схема установки знекиснення води з використанням аніоніту в сульфитній формі

1 – вентиль; 2 – нагрівач; 3 – інжектор; 4 – витратний бак розчину реагенту та каталізатора; 5 – насос-дозатор; 6, 8 – витратні баки реагентів для регенерації іонітів; 7 – фільтр з аніонітом у SO_3^{2-} формі; 9 – фільтр із сумішшю аніоніту АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі й катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі; 10 – бак регенераційних розчинів

I – подача води; II – подача води до системи; III – подача $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; IV – подача FeSO_4 ; V – подача Na_2SO_3 ; VI – регенераційний розчин на переробку

Проходить два іонообмінні фільтри (7) і (9). Спочатку у воді після змішування з реагентом відбувається часткове зв'язування кисню з утворенням аніонів SO_4^{2-} і частковим переходом катіонів в Fe^{2+} , Fe^{3+} . Основна маса кисню відновлюється у фільтрі 7. При цьому в даному фільтрі сорбуються сульфат аніони та надлишок сульфит аніонів. У фільтрі (9) відбувається повне зв'язування слідів кисню, при взаємодії з сульфит аніонами, і сорбуються аніони SO_4^{2-} , що утворилися. Крім того, на катіоніті сорбуються катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} . Оскільки кількість сульфит аніонів у робочому розчині перевищує кількість заліза в ~ 200 разів, то об'єм катіоніту повинен бути також у 200 разів менше, ніж аніоніту. Але при цьому катіони заліза навряд чи затримуватимуться на аніоніті. Тому об'єм катіоніту у фільтрі (9) можна збільшити до 10 % від загального об'єму. Інші 90 % – це аніоніт АВ-17-8.

Фільтр (7) доцільно регенерувати 10 %-ним розчином сульфиту натрію, фільтр (9) потрібно регенерувати 8 %-ним розчином метабісульфіту натрію.

У витратному баку 4 концентрація розчину метабісульфіту натрію 15 %, сульфату заліза – 0,15 %.

При приготуванні 100 дм³ робочого розчину до 85 дм³ води необхідно додати 15 кг метабісульфіту 264 г FeSO₄·7H₂O.

У цьому випадку при подачі 1 дм³ розчину насосом дозатором в 1 м³ води у воді концентрація SO₃²⁻ досягатиме 126,3 мг/дм³, а концентрація заліза – 0,56 мг/дм³.

При вибраній подачі розчину реагенту при фільтруванні води через аніонообмінні фільтри витрату реагенту можна зменшити на 25 %, на 50 % і більше. Якщо кисень не буде проскакувати, то витрату реагенту можна підтримувати лише на рівні ~ 50 % від необхідного за даної концентрації кисню у питній воді. Якщо кисень почне проскакувати, то витрату реагенту необхідно збільшити.

У будь-якому разі витрати реагенту та каталізатора потрібно підбирати на місці залежно від якості води.

При знекисненні води на аніоніті в SO₃²⁻ формі відбувається вимивання сульфідів в мережу, що призводить до процесу сульфитування металевих труб котла. За наявності іонів заліза на поверхні металевих труб котла відбувається утворення водонерозчинного сульфідату заліза за реакцією (4.19).

Утворений нерозчинний FeSO₃ формує на поверхні металу захисну плівку, яка не тільки зменшує площу контакту металу з водою, але й здатна зв'язувати кисень, якщо він проскакує з енергетичною водою. При цьому утворюється 3-валентне залізо, яке з іонами 2-валентного заліза у присутності води при високих температурах на поверхні сталі забезпечує формування щільної водонерозчинної плівки з магнетиту Fe₃O₄, що захищає метал від корозії. Отже, утворення сульфідату заліза на поверхні теплообмінних елементів котла дозволяє зменшити корозійні процеси та продовжити термін його експлуатації.

Висновки до Розділу 4

1. Встановлено, що ефективність знекиснення води на редокситах, отриманих шляхом переведення аніонітів в сульфідну форму залежить від складу води, її температури, швидкості фільтрування та наявності слідів іонів заліза, як каталізатора.

2. Показано, що сульфід-аніони повільно реагують з киснем у воді при температурах до 20⁰С. Швидкість процесу зростає при підвищенні концентрації

сульфітів. При концентрації сульфітів 100 мг/дм^3 ступінь знекиснення води за 1 годину не перевищує 60 %. Шляхом побудови та аналізу інтегральних кінетичних кривих процесів відновлення сульфітом кисню у воді показано, що через низьку швидкість процесу за відсутності каталізаторів процес окислення проходить за складним механізмом, який не можна віднести до нульового, першого, другого та третього порядку.

3. Визначено вплив каталізаторів на процеси знекиснення води. Показано, що в присутності солей заліза (II) та кобальту (II) швидкість процесів відновлення кисню сульфітом зростає в десятки разів. Повне знекиснення води досягається за 40–80 секунд при концентрації іонів Fe^{2+} і Co^{2+} $0,16\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$. За даними, отриманими при побудові інтегральних кінетичних кривих процесів відновлення в присутності сульфіту та каталізаторів кисню у воді, при розрахунку констант швидкості процесу встановлено, що при концентрації сульфіту вище 100 мг/дм^3 в основному реалізуються реакції першого порядку, коли швидкість процесу залежить лише від концентрації кисню. При зниженні концентрації сульфіту і заліза процеси реалізуються по механізмам 2-го і 3-го порядку, коли швидкість залежить від концентрації кисню та сульфіту або кисню, сульфіту та каталізатора.

4. Встановлено параметри ефективного знекиснення води в динамічних умовах при використанні сульфіту натрію та солей заліза або кобальту. Визначено умови повного вилучення кисню із води.

РОЗДІЛ 5. ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ ВАЖКИХ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Важкі та кольорові метали наряду із радіонуклідами відносяться до найбільш токсичних речовин по відношенню до людини, тварин та водних організмів. Їх вміст у природних водоймах не повинен перевищувати гранично-допустимі концентрації.

Одним із основних джерел надходження важких металів (ВМ) у довкілля є промисловість (металургія, машинобудування) та енергетика. На промислових підприємствах важкі метали можна видаляти із стічних вод, де вони присутні в значних концентраціях. Проблема суттєво ускладнюється при скиданні вод із відносно невисокими концентраціями важких металів. Так, в ставках-охолоджувачах атомних електростанцій концентрація іонів міді може сягати 20-50 мкг/дм³ внаслідок її вимивання із мідних і латунних труб конденсаторів. В системах охолодження промислових підприємств та теплових електростанцій вода знаходиться менше часу, через відносно невеликий об'єм систем та значний скид води на продувку даних систем. В даному випадку концентрація іонів міді не перевищує рівень ГДК у природних водах. У ставках охолоджувачах атомних електростанцій об'єм води значний і час перебування води в них також великий. Тому там відбувається накопичення іонів міді. Так в ставки охолоджувачі ЗАЕС щороку поступає 18 т міді, відводиться із стічними водами ~ 10 т, а у ставку і його донних відкладах накопичується до 8 т міді. У воді концентрація міді досягає 20-50 мкг/дм³. При цьому жорсткість води сягає 4,5 мг-екв/дм³. Очищати таку воду від іонів міді досить складно. Разом з тим при скиді води на продувку згідно проєкту ГДС гранично допустима концентрація міді на скид повинна бути 7 мкг/дм³, при реальних концентраціях 20-50 мкг/дм³. Подібні ситуації існують при скиді стічних вод, що містять інші важкі метали. Часто концентрації даних металів просто не визначають через відсутність необхідних приладів.

Головною проблемою в даному випадку є створення високоселективних процесів очищення води, так як повне очищення вод, що скидаються на продувку систем, нереальне через значні об'єми стічних вод. Так, скид із ставка охолоджувача ЗАЕС сягає 800 000 м³/добу.

Тому в роботі було проведено дослідження по визначенню ефективності відомих методів очищення води від йонів ВМ та їх модифікації для досягнення необхідного ступеню вилучення йонів ВМ.

5.1 Оцінка ефективності іонного обміну при вилученні ВМ із води

5.1.1 Ефективність вилучення іонів міді і свинцю на іонітах

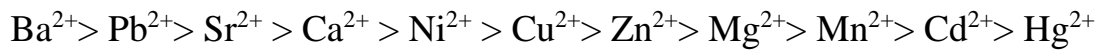
Нині для вилучення з води іонів важких металів при досить низьких концентраціях в присутності іонів жорсткості не розроблені ефективні методи їх вилучення. Встановлено, що селективність іонообмінного вилучення іонів міді при низьких концентраціях є близькою до селективності по іонах жорсткості, тобто ємність катіоніту КУ-2-8 по міді буде приблизно в стільки разів нижча, як її концентрація відносно концентрації іонів жорсткості [373]. Отже, при сорбції міді з концентрацією 1–2 мг/дм³ із стічних чи природних вод, що мають жорсткість 3,9–19,1 мг-екв/дм³ глибоке очищення води іонообмінним методом від іонів міді без повного пом'якшення води є практично неможливим та недоцільним. Дане твердження стосується і вилучення іонів міді на слабокислотних катіонітах [374]. Тому авторами роботи [375] запропоновано організовувати в гальванічних виробництвах замкнуті цикли без скиду стічних вод.

З метою більш ефективного іонообмінного вилучення іонів важких металів із води доцільно іонообмінні матеріали модифікувати сполуками марганцю й заліза [376]. Навіть у випадку, коли розчини містять домінуючі іони, зокрема іони жорсткості, проте до вичерпання ємності іоніту буде відбуватись досить ефективна сорбція іонів важких металів (міді, цинку, нікелю та ін.) навіть при їх невисоких концентраціях. Це характерно і для сильно- і для слабокислотних катіонітів. навіть при досить високих концентраціях конкуруючих однозарядних катіонів, слабокислотні катіоніти мають досить високу ємність по двохзарядних іонах [377]. Отже, враховуючи вищенаведене, можна зробити висновок про перспективність використання іонообмінних методів в процесах практично повної деіонізації води, глибокого пом'якшення та концентруванні солей та іонів в аналітичних методах, в процесах добування рідкісних металів.

Проте нині не вирішено питання щодо ефективності вилучення іонним обміном з води іонів важких металів, що містяться у природних водах в концентраціях на рівні або ж навіть нижче рівня їх ГДК, тобто менше 1 мг/дм^3 . Це є важливим, тому що незважаючи на такі низькі концентрації важким металам характерна властивість акумуляції, тобто концентруватись в харчових ланцюгах природних водойм. До того ж при евтрофікації водойм спостерігається різне підвищення концентрації важких металів [378]. Тому визначення межі ефективності одного із найбільш доцільних методів деіонізації води – іонообмінного методу, є досить важливим та перспективним.

Для визначення залежності ефективності вилучення ВМ на катіонітах найпростішим підходом є проведення сорбції в статичних умовах. У даному випадку рівноважна концентрація і буде тією граничною концентрацією металу, до якого можна знизити його вміст у воді катіонітом за даної вихідної концентрації важкого металу, об'єму катіоніту та об'єму розчину. Для міді провели процеси її сорбції на катіоніті КУ-2-8 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в Na^+ формі із розчину об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ при початкових концентраціях міді від 1 до 100 мг/дм^3 (табл. 5.1). Як видно із таблиці в статичних умовах іони міді досить ефективно вилучаються при концентраціях $\geq 20 \text{ мг/дм}^3$. За даних умов ступінь вилучення міді з підвищенням вихідної концентрації зростає із 90,54 % до 95,33 % при підвищення вихідної її концентрації з 20 до 100 мг/дм^3 . Проте в даних умовах залишкова концентрація іонів міді у воді сягає $1,89\text{-}4,67 \text{ мг/дм}^3$. Це значно вище рівня ГДС для будь-яких водойм. Дещо знижується залишкова концентрація міді у воді при зниженні вихідної концентрації. Проте навіть при початковій концентрації $1\text{-}4 \text{ мг/дм}^3$ рівноважна концентрація сягає $0,33\text{-}0,65 \text{ мг/дм}^3$ при проведенні сорбції із дистильованої води. Близькі були результати при вилученні міді із водопровідної води, близької за складом до більшості прісних вод України. Для водопровідної води при вихідних концентраціях міді $1\text{-}4 \text{ мг/дм}^3$ рівноважні концентрації сягали $0,27\text{-}0,90 \text{ мг/дм}^3$. В обох випадках ступінь вилучення міді був нижчим 90 %. За вихідної концентрації міді $> 20 \text{ мг/дм}^3$ і при вилученні іонів міді з водопровідної води ступінь вилучення був в межах 89,51-95,18 %, що близько до результатів отриманих при використанні розчинів у дистильованій воді.

З даних результатів можна зробити висновок, що іони жорсткості не впливають на сорбцію іонів міді на катіоніті КУ-2-8. Хоча відомо, що при сорбції катіонів з розведених розчинів на сильнокислотних катіонітах [379, 380] ряд селективності по двохвалентних іонах має такий вид:



Тобто іони магнію краще сорбуються за іони кадмію і марганцю, а іони кальцію сорбуються краще за іони магнію, цинку і міді.

Очевидно в даному випадку конкуруючого впливу іонів жорсткості не було відмічено, тому що ємність 10 см³ катіоніту КУ-2-8 була більшою 20 мг-екв, тоді як сумарна концентрація іонів жорсткості не перевищувала 2,45 мг-екв, а іонів міді 3,14 мг-екв.

Проте якщо судити по залишкових концентраціях міді у воді, то за концентрацій міді 1-4 мг/дм³ динамічна рівновага настає при зниженні концентрації міді до значень 0,33-0,65 мг/дм³. Обмінна ємність іоніту сягала 1,053-5,267 мг-екв/дм³. Тобто навіть при низьких вихідних концентраціях міді в статичних умовах залишкова концентрація міді більша 0,1 мг/дм³. А обмінна ємність іоніту значно нижча від можливої повної обмінної ємності ~ 2000 мг-екв/дм³ в багато разів.

Деяко більші значення обмінної ємності було отримано при збільшенні об'ємів розчину міді з 0,5 дм³ до 3,0 дм³ при тому ж об'ємі іоніту при концентрації міді 1 та 2 мг/дм³. При цьому ОЄ іоніту при вихідній концентрації 1 мг/дм³ зростала з 1,415 до 5,910 мг-екв/дм³, при 2 мг/дм³ з 2,202 до 11,792 мг-екв/дм³, що всерівно значно менше від повної ємності іоніту. Крім того рівноважні концентрації міді при цьому зростали (рис. 5.1). Очевидно, що даний спосіб дозволяє знизити концентрацію міді до 0,2-0,9 мг/дм³.

Суттєво кращі результати отримали при вилученні іонів міді з дистильованої води в динамічних умовах (рис. 5.2). Так при концентрації міді 40 мг/дм³ було досягнуто ОДС на катіоніті в Н⁺ формі на рівні 816 мг-екв/дм³, а в Na⁺ формі – 865 мг-екв/дм³. При цьому концентрація міді у воді пропущеній через іоніт в Н⁺ формі зростала із 0,50 до 7,2 мг/дм³, а в пропущеній через іоніт в Na⁺ формі – до 1,2 мг/дм³.

Таблиця 5.1 – Залежність рівноважної концентрації іонів міді у дистильованій (I) та водопровідній воді (II) ($J = 4,90$ мг-екв/дм³, рН = 7,85), обмінної ємності та ступеню вилучення міді від початкової концентрації при сорбції в статичних умовах на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 у Na⁺ формі ($V_i = 10$ см³, $V_p = 500$ см³)

№ п/п	C _{Cu} , мг/дм ³			ОЄ, мг-екв/дм ³		А, %	
	C ₀	C _p		I	II	I	II
		I	II				
1	1,00	0,330	0,270	1,053	1,147	67,000	73,000
2	2,00	0,375	0,310	2,555	2,657	81,250	84,500
3	3,00	0,421	0,430	4,055	4,040	85,967	85,667
4	4,00	0,650	0,900	5,267	4,874	83,750	77,500
5	5,00	1,150	1,200	6,053	5,970	77,000	76,000
6	7,00	1,607	1,850	8,482	9,669	77,043	73,571
7	10,00	1,750	1,940	12,297	12,673	82,500	80,600
8	20,00	1,890	2,100	28,473	28,144	90,550	89,500
9	30,00	2,050	2,150	43,944	43,789	93,167	92,833
10	40,00	2,250	2,350	59,354	59,148	94,375	94,125
11	50,00	2,500	2,700	74,685	74,371	95,000	94,600
12	60,00	2,800	3,000	89,937	89,622	95,333	95,000
13	70,00	3,270	3,400	104,923	104,72	95,329	95,143
14	80,00	3,746	4,100	119,874	119,339	95,318	94,875
15	90,00	4,200	4,300	134,900	134,748	95,333	95,222
16	100,00	4,670	4,82	149,889	149,654	95,330	95,180

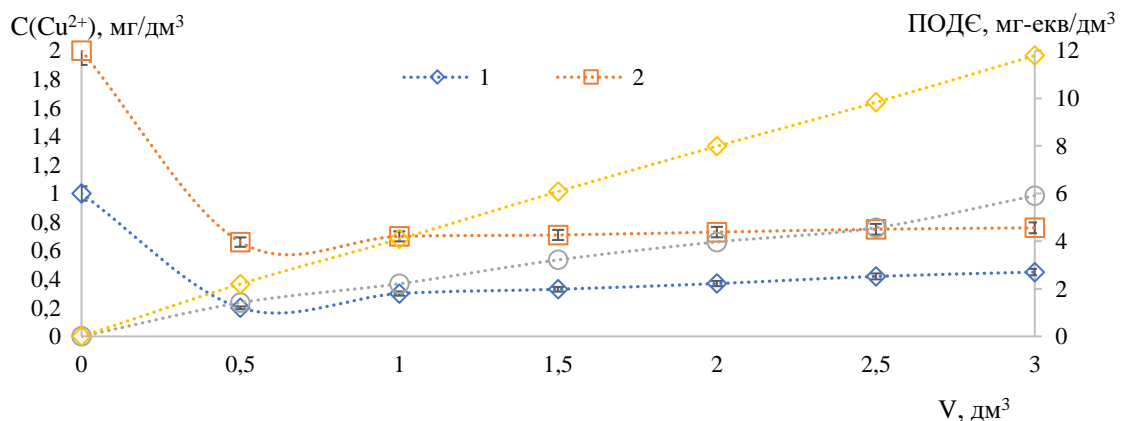


Рисунок 5.1 – Залежність рівноважної концентрації іонів міді (1; 2) та обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 ($V_i = 10$ см³) в Na⁺ формі (3; 4) від об'єму розчину при сорбції іонів міді з дистильованої води в статичних умовах при концентрації міді, мг/дм³: 1 (1; 3) та 2 (3; 4)

При концентрації міді у вихідній воді 2 мг/дм^3 концентрація міді у очищеній воді (катіоніт в H^+ формі) зростала з $0,05$ до $0,7 \text{ мг/дм}^3$, а на катіоніті в Na^+ формі зростала з $0,02$ до $0,44 \text{ мг/дм}^3$. Правда при цьому ОДЄ іоніту сягала всього $33,55$ та $39,94 \text{ мг-екв/дм}^3$. Але це обумовлено низькою концентрацією іонів міді та відносно незначним об'ємом пропущеного розчину. За таких умов ці об'єми настільки значні, що для визначення ПОДЄ потрібно збільшувати тривалість експерименту до нереальних величин. Так при вихідній концентрації 2 мг/дм^3 при концентрації проскоку $0,1 \text{ мг/дм}^3$ за теоретично визначеною залежністю для вихідної кривої сорбції по моделі Томаса потрібно пропустити $6022,6 \text{ дм}^3$ розчину, а за концентрації 40 мг/дм^3 – $3158,4 \text{ дм}^3$ розчину. При витраті розчину 12 см^3 за хвилину, це займе недопустимо багато часу. Проте, використовуючи залежності із моделі Томаса можна легко визначити, які об'єми очищеної води можна отримати при тих чи інших допустимих значеннях концентрацій проскоку у воді.

Дещо інші залежності отримали при сорбції іонів міді ($C(\text{Cu}^{2+}) = 2 \text{ мг/дм}^3$) із водопровідної води (рис. 5.3). У даному випадку концентрація іонів міді знижувалась до сотих мг/дм^3 на початковому етапі експерименту. При цьому спостерігалось ефективне пом'якшення води та очищення від іонів міді. В даному випадку концентрації міді сягали сотих мг/дм^3 в перших 3 дм^3 розчину за концентрації міді 30 мг/дм^3 . За концентрації 1 мг/дм^3 мінімальний вміст міді був у перших 5 дм^3 , тоді як жорсткість води в даних умовах знижувалась до $0,05$ - $0,20 \text{ мг-екв/дм}^3$. Крім того, концентрація іонів міді на виході не перевищувала $8,0 \text{ мг/дм}^3$ при вихідній концентрації 30 мг/дм^3 й $0,15 \text{ мг/дм}^3$ при вихідній концентрації 1 мг/дм^3 при досягненні майже повної ємності катіоніту по іонах жорсткості.

Також ефективним було вилучення іонів міді з модельних розчинів на водопровідній воді на катіоніті КУ-2-8 у Na^+ формі (рис.5.4). Концентрація іонів міді у розчині починала зростати після значної кількості сорбованих іонів жорсткості. В цілому ОДЄ по Cu^{2+} сягала 3 мг-екв/дм^3 при ПОДЄ по іонах жорсткості на рівні 2224 мг-екв/дм^3 . Виходячи із приведених результатів можна розрахувати, що на 1 об'єм іоніту КУ-2-8 можна вилучити об'ємів води при зниженні концентрації міді з 1 до $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

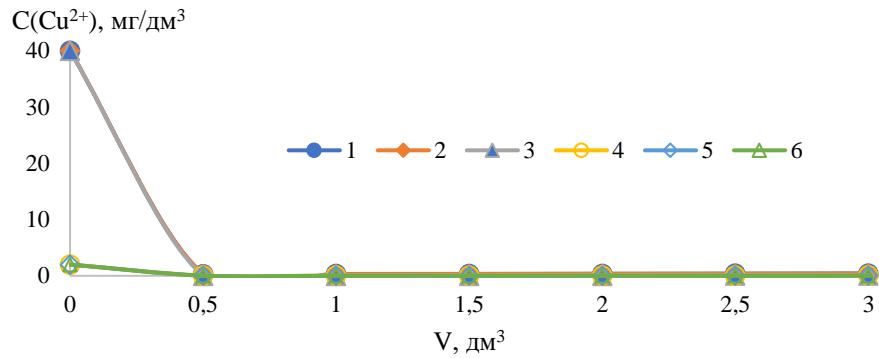


Рисунок 5.2 – Залежність залишкової концентрації йонів міді у дистильованій воді від пропущеного об'єму розчинів сульфату міді (концентрацією Cu^{2+} 40,0 (1; 2; 3) та 2,0 (4; 5; 6) мг/дм^3) через сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у H^+ (1; 4) та Na^+ (2; 5) формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (криві 3 та 6 розраховані теоретично по моделі Томаса) ($\text{ОДЄ}_1 = 816,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 864,8 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 33,55 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 39,94 \text{ мг-екв/дм}^3$)

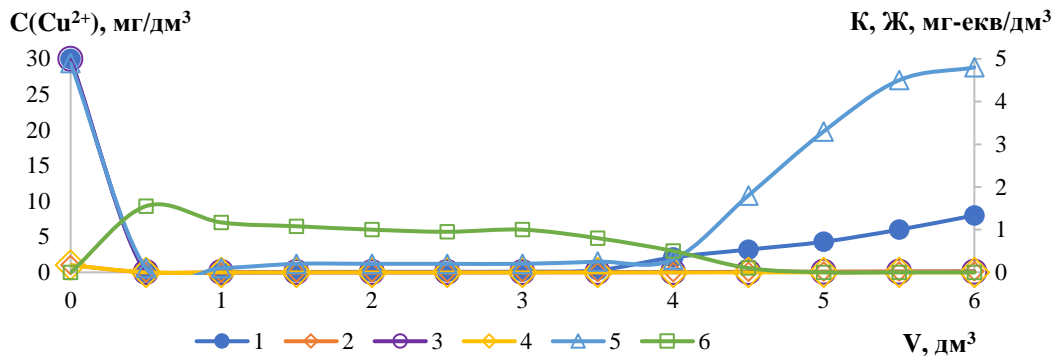


Рисунок 5.3 – Залежність залишкової концентрації йонів міді (1; 2; 3; 4) та жорсткості (5) й кислотності (6) у модельних розчинах на водопровідній воді ($\text{pH} = 7,69$, $\text{Ж} = 4,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) від пропущеного об'єму крізь катіоніт КУ-2-8 об'ємом 10 см^3 в кислій формі ($C(\text{Cu}^{2+}) = 30,0 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 5; 6), $C(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \text{ мг/дм}^3$ (2; 4)) (криві 3, 4 розраховані теоретично по моделі Томаса) ($\text{ОДЄ}_1 = 519,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 16,4 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 2201,1 \text{ мг-екв/дм}^3$)

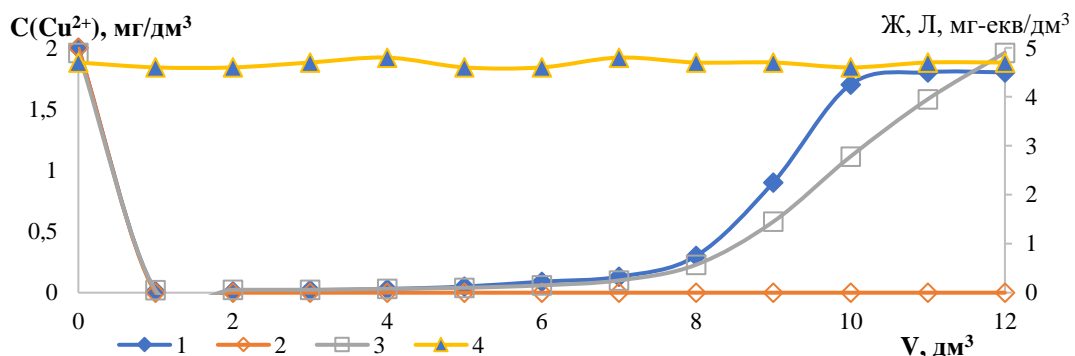


Рисунок 5.4 – Залежність залишкової концентрації йонів міді (1; 2) та жорсткості (3) і лужності (4) від об'єму профільтрованого розчину сульфату міді у модельному розчині на водопровідній воді ($C(\text{Cu}^{2+}) = 2,0 \text{ мг/дм}^3$; $\text{Ж} = 4,9 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,87$) після фільтрування через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі об'ємом 20 см^3 (крива 2 розрахована теоретично по моделі Томаса) ($\text{ОДЄ}_1 = 28,3 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ПОДЄ}_3 = 2224 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Відомо, що катіоніт КУ-2-8 у $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ формі добре регенерується розчинами соляної кислоти. Це підтверджують результати приведені на рис.5.5.

Із вище приведених результатів видно, що на катіоніті КУ-2-8 концентрація міді ніколи не знижувалась нижче $0,001 \text{ мг/дм}^3$. Тому було вивчено процеси сорбції міді в динамічних умовах на катіоніті КУ-2-8. Як видно з рис. 5.6 при концентрації міді $(1,300 \div 1,600) 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ іони міді не сорбуються на катіоніті в кислій (H^+) та сольовій (Na^+) формі ні з дистильованої, ні з модельних розчинів на водопровідній воді. Зниження рН з 7,36 до 5,74 відбувається за рахунок сорбції іонів жорсткості із дистильованої води ($\text{Ж} = 0,01-0,02 \text{ мг-екв/дм}^3$) на катіоніті в H^+ формі.

При вивченні процесів вилучення іонів міді на слабокислотному катіоніті враховували те, що за літературними даними даний катіоніт має вищу селективність по іонах важких металів у порівнянні з сильнокислотними катіонітами. Слабокислотний катіоніт при $\text{pH} < 3$ переходить в асоційовану форму і не сорбує катіони. При $\text{pH} \leq 8$ мідь переходить в гідроксоформу і не сорбується на катіонітах. Тому при вилученні іонів міді на слабокислотному катіоніті Dowex Mac-3 іоніт використовували в Na^+ формі у дистильованій та водопровідній воді, або використовували водопровідну воду із лужністю $> 4,0 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Як видно із таблиці 5.2, сорбція іонів міді на катіоніті Dowex Mac-3 в сольовій формі проходить неефективно за низьких концентрацій. Залишкові концентрації міді сягають $0,45-5,30 \text{ мг/дм}^3$ при початкових концентраціях міді $1-15 \text{ мг/дм}^3$. При цьому ОС іоніту з підвищенням концентрації зростає з 25,0 до $585,0 \text{ мг-екв/дм}^3$. ОС іоніту зростає до $4000-6000 \text{ мг-екв/дм}^3$ при підвищенні концентрації міді в дистильованій воді до 1000 мг/дм^3 (рис.5.7). Зростає ОС іоніту по іонах міді і в розведених розчинах при збільшенні об'ємів розчину по відношенню до об'єму іоніту (рис.5.8). Проте рівноважна концентрація іонів міді в даних умовах сягає $0,26-0,85 \text{ мг/дм}^3$.

Значно ефективніше видаляються іони міді з води на слабокислотному катіоніті в динамічних умовах при вихідній концентрації міді 300 мг/дм^3 (рис.5.9) та 2 мг/дм^3 (рис.5.10). При цьому при концентраціях міді 30 мг/дм^3 в процесі сорбції на іоніті в H^+ формі і насиченні іоніту іонами жорсткості концентрація іонів міді зростає з $0,05$ до $2,7 \text{ мг/дм}^3$, а на катіоніті в Na^+ формі – з $0,01$ до $1,6 \text{ мг/дм}^3$. Ємність іоніту в H^+ формі по іонах жорсткості сягала 2771 мг-екв/дм^3 , а в Na^+ формі – 4099 мг-екв/дм^3 .

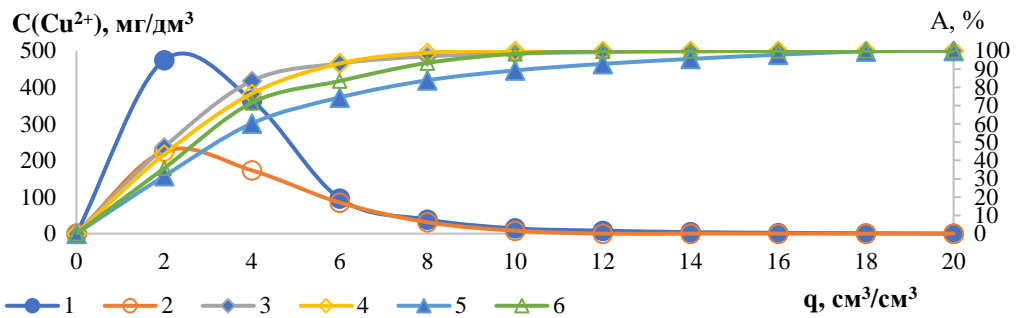


Рисунок 5.5 – Зміна вихідної концентрації йонів міді (1; 2) та ступеню десорбції йонів міді (3; 4) і йонів жорсткості (5; 6) при регенерації сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) у $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ формі від об'єму пропущеного розчину соляної кислоти з концентрацією 1,9 г-екв/дм³ (1; 3; 5) і 3,6 г-екв/дм³ (2; 4; 6) при масі сорбованої міді 20,11 мг (1; 3; 5) і 10,39 мг (2; 4; 6)

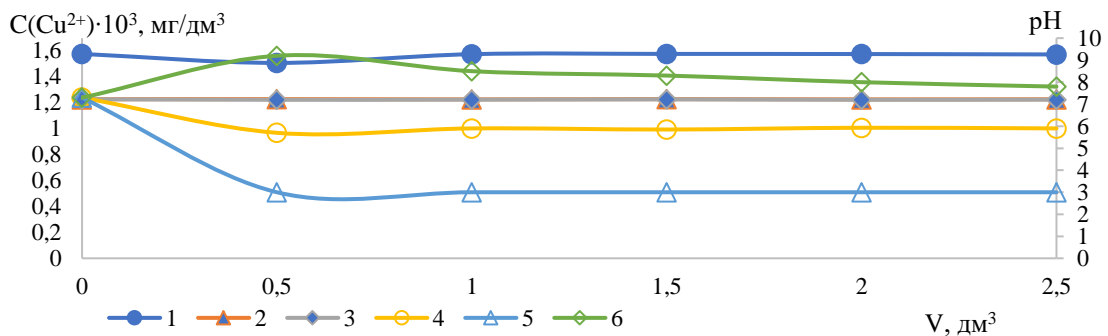


Рисунок 5.6 – Залежність концентрацій йонів міді (1; 2; 3) і рН середовища (4; 5; 6) при іонообмінному очищенні через катіоніт КУ-2-8 об'ємом 20 см³ у H^+ формі (1; 2; 4; 5) і Na^+ формах (3; 6) від пропущеного об'єму розчину CuSO_4 з концентрацією по йонам міді $1,569 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ в дистильованій (1; 4) та водопровідній воді з жорсткістю 5,19 мг-екв/дм³ з концентрацією по $\text{Cu}^{2+} = 1,221 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$

Таблиця 5.2 – Вплив початкової концентрації йонів міді на ефективність сорбції, обмінну ємність ($V_p = 500 \text{ см}^3$) та ступінь десорбції 5 % HCl ($V_p = 40 \text{ см}^3$) в статичних умовах з дистильованої (I) та водопровідної (II) води з жорсткістю 4,7 мг-екв/дм³ на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в Na^+ формі

$C(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³	Вихідна		1,00	2,00	3,00	5,00	7,00	10,00	15,00
		Після сорбції	I	0,45	0,72	1,05	1,30	2,50	3,20
II			0,50	0,91	1,13	1,70	3,00	5,20	5,30
	Після десорбції	I	5,00	10,60	14,26	26,50	33,75	53,00	69,50
		II	3,60	7,85	13,20	21,75	27,50	47,50	73,50
ОЄ по Cu^{2+} , мг/дм ³		I	27,50	64,00	97,50	187,50	225,00	340,00	585,00
		II	25,00	54,50	93,50	165,00	200,00	240,00	480,00
A, %		I	72,70	66,30	65,90	57,30	65,90	56,50	47,52
		II	57,60	71,40	49,20	53,00	55,00	76,00	61,30

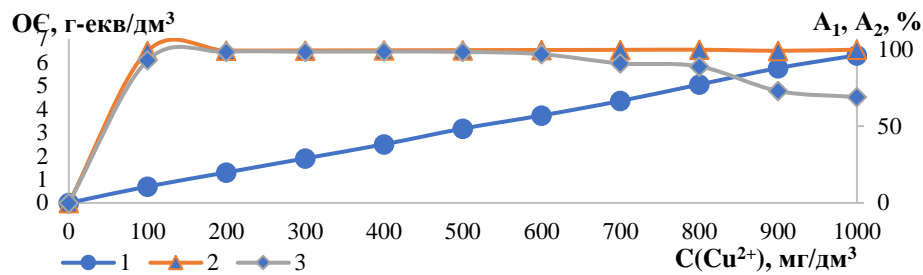


Рисунок 5.7 – Залежність обмінної ємності катіоніту (1) Dowex Мас-3 в Na^+ формі ($V_i = 5 \text{ см}^3$), ($V_p = 1000 \text{ см}^3$), ступеню вилучення іонів міді (2) з дистильованої води та ступеню десорбції іонів міді (3) 5 % HCl в залежності від початкової концентрації іонів міді при сорбції в статичних умовах

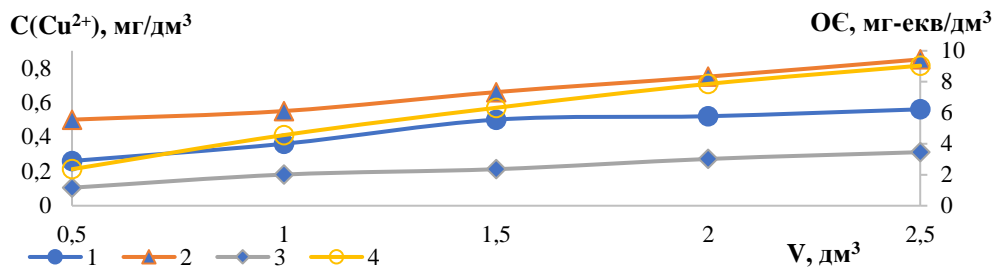


Рисунок 5.8 – Залежність рівноважної концентрації іонів міді (1; 2), обмінної ємності (3; 4) катіоніту Dowex Мас-3 в Na^+ формі при сорбції іонів міді з модельного розчину на водопровідній воді ($\text{Ж} = 4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$) в статичних умовах від об'єму розчину при концентрації міді 1,0 (1; 3) і 2,0 (2; 4) мг/дм^3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

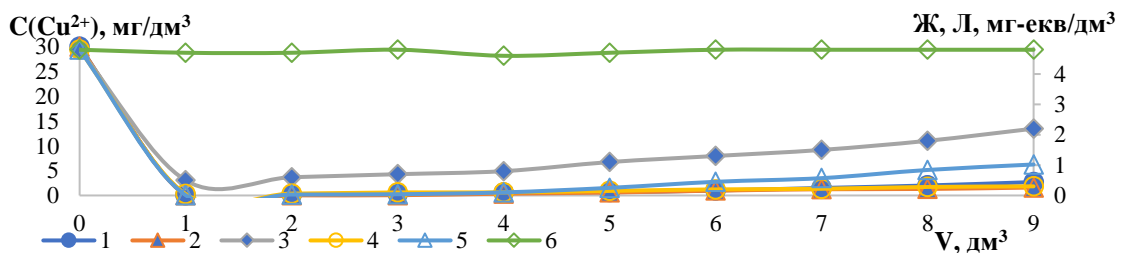


Рисунок 5.9 – Залежність концентрації йонів міді (1; 2) і жорсткості (3; 4), лужності (5; 6) від пропущеного об'єму розчину сульфату міді у водопровідній воді ($C(\text{Cu}^{2+}) = 30,0 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Ж} = 4,79 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,71 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,79$) через катіоніт Dowex Мас-3 в кислій (1; 3; 5) та сольовій (2; 4; 6) ($V_i = 10 \text{ см}^3$) ($\text{ОДЄ}_1 = 825 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_2 = 837 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_3 = 2769 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_4 = 4101 \text{ мг-екв/дм}^3$)

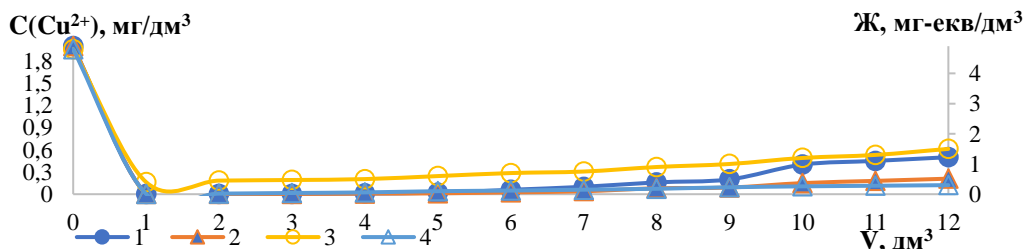


Рисунок 5.10 – Залежність залишкової концентрації іонів міді (1; 2) та жорсткості (3; 4) від пропущеного об'єму розчину сульфату міді ($C(\text{Cu}^{2+}) = 2,0 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Ж} = 4,79 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 4,71 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,79$) через катіоніт Dowex Мас-3 в кислій (1; 3) та сольовій (2; 4) ($\text{ОДЄ}_1 = 2341 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_2 = 2380 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_3 = 17,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_4 = 30,1 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

При регенерації іоніту розчинами соляної кислоти (рис. 5.11) було показано, що ефективність десорбції іонів міді підвищується при зростанні кислотності розчину при збільшенні питомої витрати реагенту.

На відміну від катіоніту КУ-2-8 катіоніт Dowex Mac-3 забезпечує зниження концентрації іонів міді до значень нижчих $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ (рис. 5.12).

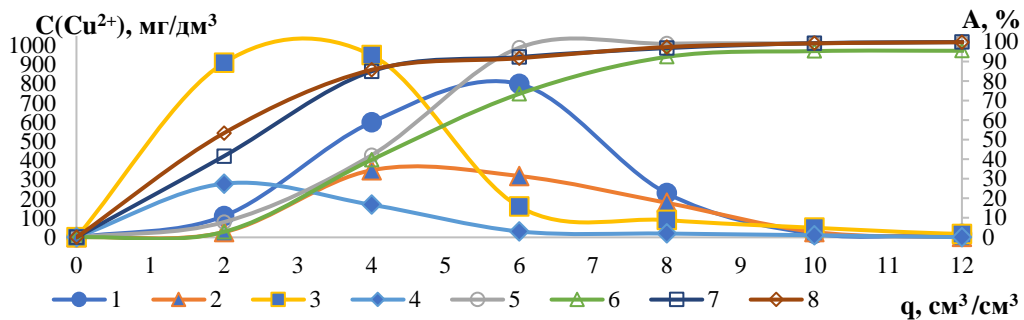


Рисунок 5.11 – Вплив пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти ($C(\text{HCl}) = 1900$ мг-екв/дм³ (1; 2; 5; 6) та $C(\text{HCl}) = 3600$ мг-екв/дм³ (3; 4; 7; 8)) на вихідну концентрацію йонів міді (1; 2; 3; 4), ступінь їх десорбції (5; 6; 7; 8) при іонообмінному очищенні на катіоніті об'ємом 20 см^3 DOWEX MAC-3 в $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ формі при кількості сорбованих йонів міді $10,51$ мг (4; 8), $19,07$ мг (2; 6), $29,43$ мг (1; 5) і $43,85$ мг (3; 7)

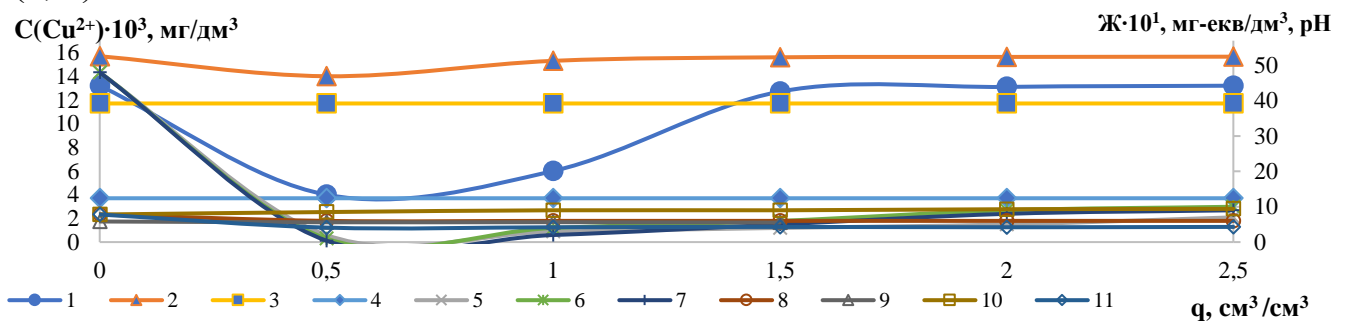


Рисунок 5.12 – Вплив пропущених розчинів сульфату міді, приготованих на водопровідній (1; 3–8; 10; 11) і дистильованій (2; 9) воді через слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 в H^+ (1; 2; 4–9; 11) і Na^+ (3; 10) формах ($V_i = 20 \text{ см}^3$) на концентрацію йонів міді (1–4), жорсткості (5–7) і рН (8–11) ($\text{ОДЄ}_1 = 2,139 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_2 = 6,148 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_3 = 8,247 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_4 = 2,48 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_5 = 620,13$ мг-екв/дм³; $\text{ОДЄ}_6 = 549,91$ мг-екв/дм³; $\text{ОДЄ}_7 = 550,79$ мг-екв/дм³)

Сорбція йонів міді на катіоніті в H^+ формі із розчинів з концентрацією $1,569$ мкг/дм³ майже не відбувається внаслідок зменшення в кислому середовищі ємності катіоніту. Сорбція з розчинів іонів міді при концентраціях $1,3 \cdot 10^{-3}$ мкг/дм³ проходить в незначній мірі завдяки вищій селективності іонів Cu^{2+} в порівнянні з H^+ . Варто зазначити, що вже при концентрації міді $1,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/дм³ сорбція на катіоніті в

сольовій формі практично не йде, що пояснюється вищою селективністю катіоніту по Na^+ порівняно з H^+ катіонами.

Концентрування йонів свинцю розглянуто в роботі [381]. При пропусканні розчину з концентрацією йонів свинцю $214,5 \text{ мкг/дм}^3$ через 20 см^3 катіоніту КУ-2-8 в H^+ формі при відборі фільтрату об'ємом $5,0 \text{ дм}^3$ проскок йонів Pb^{2+} спостерігається на рівні $\sim 9 \text{ мкг/дм}^3$ і знаходиться в межах похибки аналізу. При зниженні вихідної концентрації з $214,5 \text{ мкг/дм}^3$ до $0,026 \text{ мкг/дм}^3$ по йонам свинцю проскок сягає $\sim 1,5 \text{ мкг/дм}^3$, що є в межах похибки аналізу.

При використанні катіоніту КУ-2-8 об'ємом 10 см^3 в Na^+ формі при вихідній концентрації йонів Pb^{2+} 111 мкг/дм^3 вміст йонів свинцю в перших $0,5 \text{ дм}^3$ сягає $0,756 \text{ мкг/дм}^3$ і в наступних двох пробах фільтрату знижується до $\sim 0,5 \text{ мкг/дм}^3$. Ступінь вилучення йонів кадмію знаходиться на рівні $99,30 - 99,99 \%$.

Десорбцію катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 проводили 2М розчинами HCl . При вивченні десорбції йонів Pb^{2+} із слабокислотного катіоніту встановлено, що незважаючи на досить незначні кількості сорбованого свинцю на катіоніті ефективність десорбції зростає із зменшенням маси сорбованого свинцю. Внаслідок високої селективності сильнокислотного катіоніту із сульфонатними групами по йонах свинцю десорбція йонів свинцю із катіоніту КУ-2-8 при масі сорбованих йонів $50,0 \text{ мг/дм}^3$ практично не відбувалася.

5.1.2 Оцінка ефективності катіонітів при вилученні Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}

Оскільки досягнення повної обмінної динамічної ємності за іонами важких і кольорових металів не є обов'язковим як у випадках концентрування розчинів важких металів із надрозведених розчинів, так і при вирішенні питання доочищення цих розчинів за певними іонами, тому важливим при проведенні досліджень є визначення концентрацій проскоку йонів важких металів в різних умовах. В процесі досліджень використовували сильно- й слабокислотні катіоніти у кислій і сольовій формах для вилучення йонів металів з розчинів приготованих на дистильованій або водопровідній воді. При сорбції йонів Zn^{2+} із дистильованої і водопровідної води на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ і H^+ формі цинк вилучається в значній мірі із 5 дм^3 модельного розчину на 20 см^3 катіоніту (рис. 5.13). При знесоленні на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі залишкові

концентрації йонів Zn^{2+} у відфільтрованій воді зростають з 5,0 до 80,0 мкг/дм³ у дистильованій воді та з 20,0 до 450,0 мкг/дм³ у водопровідній воді та при зниженні жорсткості водопровідної води від 4,80 до 0,15 – 0,43 мг-екв/дм³. Використання катіоніту в H^+ формі дозволяє знизити жорсткість від 4,80 до 0,32-0,48 мг-екв/дм³ при залишкових концентраціях йонів цинку 30 – 440 мкг/дм³.

Іони жорсткості вилучаються з води досить ефективно. Обмінна ємність іоніту по іонах жорсткості досягала 1188 мг-екв/дм³ для катіоніту в Na^+ формі та 1183 мг-екв/дм³ для іоніту в H^+ формі. Слід відмітити, що ємність іоніту в даному випадку сягала 40 мг-екв, а використано було ~ 25 мг-екв ємності катіоніту.

Аналогічні залежності отримали при вилученні йонів цинку із дистильованої та модельного розчину на водопровідній воді на катіоніті Dowex Mac-3 в сольовій та кислій формах (рис. 5.14). Отже, залишкові вихідні концентрації йонів Zn^{2+} при пропусканні через катіоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ формі знаходились в межах 35,0 – 270,0 мкг/дм³ як у водопровідній, так і дистильованій воді. При використанні катіоніту в H^+ формі залишкові концентрації йонів цинку змінювались в межах 20,0 – 127,0 мкг/дм³. Це підтверджує твердження, що конкуруючі йони за умов заповнення ємності катіоніту менше ніж на 50 % йонами жорсткості й катіонами цинку майже не впливають на сорбцію йонів Zn^{2+} . Проведені дослідження показали, що ємність іоніту вища в кислій формі порівняно з сольовою при сорбції як з водопровідної, так і з дистильованої води, що дозволяє стверджувати, що ємність іоніту по йонах цинку в основному залежить від форми іоніту.

Катіоніт в Na^+ формі забезпечує очищення води від йонів Zn^{2+} на 77 – 97 %, а в H^+ формі – на 89 – 99 %. Більш ефективна сорбція йонів цинку відбувається на катіоніті КУ-2-8, ніж на DOWEX MAC-3 в кислій формі. При використанні слабокислотного іоніту в сольовій формі DOWEX MAC-3 відмічено кращу сорбцію катіонів цинку порівняно з катіонітом КУ-2-8 в аналогічній формі.

Сорбція йонів цинку із концентрованих розчинів на катіоніті DOWEX MAC-3 внаслідок суттєвого підкислення розчину за рахунок процесу десорбції протонів із катіоніту проходить досить неефективно, при цьому варто зазначити, що із розведених розчинів даний катіоніт добре сорбує йони цинку із дистильованої води.

Варто відмітити, що карбоксильні групи слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 переходять з дисоційованої в асоційовану форму в кислому середовищі, що викликає значне зниження здатності смоли до іонного обміну. Оскільки концентрація йонів цинку є надзвичайно низькою в сильно розведених розчинах у дистильованій воді, тому при їх сорбції суттєвого підкислення не відбувається, що пояснює ефективну сорбцію даних катіонів на іоніті.

При сорбції йонів цинку з дистильованої води спостерігається зниження рН з 6,29 до 4,11–4,27, а у водопровідній воді – з 6,77 до 2,91–3,31. Очевидно, що значне зниження рН у дистильованій воді пояснюється переважно сорбцією залишків йонів жорсткості у дистилаті, концентрація яких може досягати 0,02–0,11 мг-екв/дм³, а не сорбцією йонів цинку, концентрація яких є набагато нижчою – 1,000–1,241 мг/дм³. Варто зазначити, що при частковому використанні ємності слабокислотного катіоніту, він практично однаково ефективно сорбує йони жорсткості з водопровідної води як в сольовій так і кислій формах. Тому доцільно визначити сорбційну здатність катіонітів по йонах цинку з розведених розчинів та йонах жорсткості при значному їх надлишку. Співвідношення початкових концентрацій йонів жорсткості до йонів цинку становило 127–159 мг/дм³ (табл. 5.3). Незалежно від форми – сольової та кислої, обидва катіоніти мали практично однакову селективність як за йонами жорсткості, так і за йонами цинку, оскільки відношення концентрацій йонів у розчинах є близьким до відношення обмінної динамічної ємності по даних катіонітах.

Регенерацію катіонітів КУ-2-8 і DOWEX MAC-3 проводили 2 М розчином HCl (рис. 5.15). Десорбція йонів цинку проходить більш ефективно із слабокислотного катіоніту порівняно із сильнокислотним (рис. 5.15). Оскільки в кислому середовищі слабокислотний катіоніт переходить в асоційовану форму, що значно знижує здатність катіоніту до сорбції будь-яких катіонів, крім протонів, що пояснює факт його ефективної регенерації. Ступінь десорбції при питомій витраті регенераційного розчину 4 см³/см³ досягає 81,0–85,0 % для КУ-2-8 та 98,5–99,9 % для DOWEX MAC-3. Оскільки для сильнокислотного катіоніту ступінь регенерації є не досить високим, тому рекомендується продовжити процес регенерації, що дозволить досягти високого ступеню регенерації.

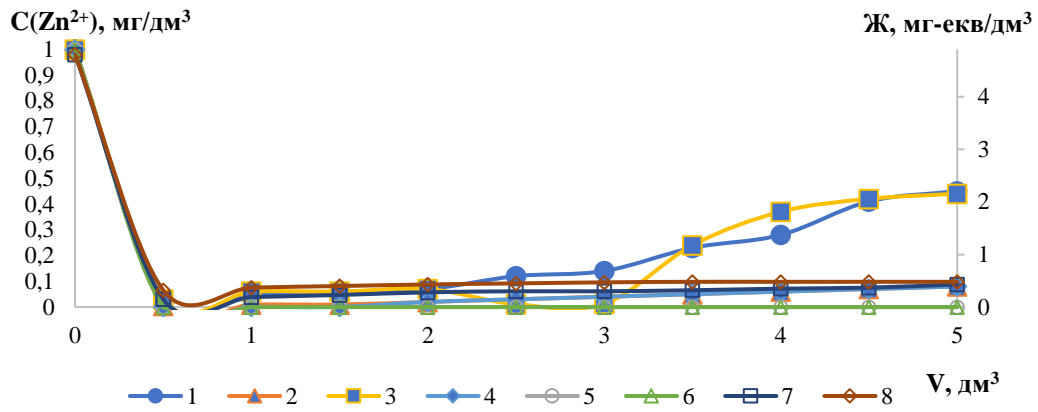


Рисунок 5.13 – Залежність концентрації йонів цинку (1; 2; 3; 4; 5; 6) та жорсткості (7; 8) розчинів сульфату цинку у водопровідній воді ($J = 4,87$ мг-екв/дм³) (1; 3; 5; 7) та дистильованій воді (2; 4; 6; 8) ($C(\text{Zn}^{2+}) = 1,000$ мг/дм³) від пропущеного об'єму розчину через сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+ (1; 2; 5; 7) та H^+ (3; 4; 6; 8) формі ($\text{ОДЄ}_1 = 258,8$ мг/дм³, $\text{ОДЄ}_2 = 255,9$ мг/дм³, $\text{ОДЄ}_3 = 234,9$ мг/дм³, $\text{ОДЄ}_4 = 234,1$ мг/дм³, $\text{ОДЄ}_7 = 1188,5$ мг-екв/дм³, $\text{ОДЄ}_8 = 1183,5$ мг-екв/дм³) (криві 5 та 6 побудовані по моделі Томаса) ($V_i = 20$ см³)

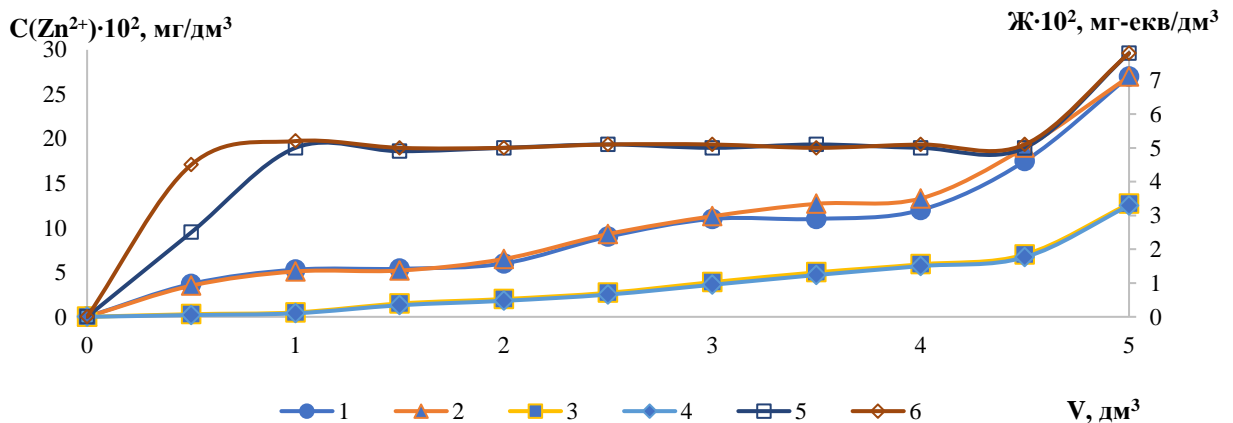


Рисунок 5.14 – Залежність концентрації йонів цинку (1; 2; 3; 4) і жорсткості (5; 6) розчинів сульфату цинку у водопровідній воді (1; 3; 5; 6) ($J = 4,87$ мг-екв/дм³) та дистильованій (2; 4) ($C(\text{Zn}^{2+}) = 1,241$ мг/дм³) пропущеного через слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 в Na^+ (1; 2; 5) й H^+ (3; 4; 6) формах ($\text{ОДЄ}_1 = 282,03$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_2 = 281,11$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_3 = 270,37$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_4 = 269,29$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_5 = 1189,41$ мг-екв/дм³; $\text{ОДЄ}_6 = 1189,47$ мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

Таблиця 5.3 – Вплив співвідношення концентрацій йонів жорсткості до йонів цинку у розчинах на співвідношення їх обмінної динамічної ємності на сильнокислотному (КУ-2-8) і слабокислотному (DOWEX MAC-3) катіонітах

Іоніт	Форма іоніту	$C_{\text{Ca-Mg}}/C_{\text{Zn}}$, мг-екв/мг-екв		
		127,0	141,0	159,0
		$\text{ОДЄ}(\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+})$, мг-екв/дм ³ / $\text{ОДЄ}(\text{Zn}^{2+})$ мг-екв/дм ³		
КУ-2-8	Na^+	150,0	146,0	167,0
	H^+	149,0	145,0	164,0
DOWEX MAC-3	Na^+	137,0	141,0	155,0
	H^+	131,0	144,0	157,0

При проведенні досліджень щодо вилучення йонів кадмію з розведених розчинів на катіонітах КУ-2-8 й DOWEX MAC-3 було встановлено, що селективність вища по кадмію, ніж по цинку, незважаючи на те, що дані катіоніти характеризуються нижчою селективністю за йонами кадмію, порівняно з цинком. При сорбції йонів кадмію з водопровідної води на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі ефективність сорбції була вищою порівняно з дистильованою водою, незважаючи на сорбцію конкуруючих катіонів жорсткості з водопровідної води. Концентрацію йонів кадмію вдалось знизити до 5,9 – 34,1 мкг/дм³ у водопровідній воді та 10,9 – 50,9 мкг/дм³ у дистильованій воді, дані концентрації є значно нижчими, ніж при сорбції йонів цинку. При застосуванні катіоніту КУ-2-8 в H^+ формі залишкова концентрація йонів кадмію у дистильованій воді знизилась до 1,3 – 6,7 мкг/дм³, у водопровідній воді сорбція проходить більш ефективно, при цьому залишкові концентрації сягали 0,7 – 3,7 мкг/дм³. Отже, в кислій формі сильнокислотний катіоніт є більш ефективним для вилучення йонів кадмію порівняно з сольовою формою.

Навіть при сорбції з розчину об'ємом 5 дм³ йонів жорсткості та кадмію з водопровідної води на іоніті об'ємом 20 см³ обмінна ємність вичерпується лише на половину (~ 50,0 – 60,0 %). Однак необхідно пояснити чому сорбція Cd^{2+} проходить краще у водопровідній воді, тобто в присутності катіонів жорсткості, які перевищують концентрацію йонів кадмію більше ніж в 300 разів, ніж дистильованій, де йони жорсткості практично відсутні. Селективність катіоніту в значній мірі в розведених розчинах визначається селективністю по десорбованих катіонах, це твердження справедливе у випадках достатнього надлишку ємності іоніту по відношенню до катіонів кадмію чи йонів жорсткості, які сорбуються. Це пояснює кращу сорбцію на катіонітах в H^+ формі, проте кращу сорбцію кадмію в присутності йонів жорсткості порівняно з дистильованою водою це не пояснює. Імовірно це пов'язано з більшим підвищенням рН у водопровідній воді до 7,99 – 8,90, ніж у дистильованій воді, де рН залишається на рівні 6,75 – 7,90 при фільтруванні води через катіоніт в Na^+ формі (рис. 5.16). Це сприяє вилученню кадмію у вигляді гідроксокомплексу за рахунок його часткового гідролізу. Використання катіоніту в кислій формі призводить до зниження рН у водопровідній воді знижується до 2,79–

3,20 та у дистильованій до 3,30 – 3,40, за рахунок іонного обміну це сприяє кращій сорбції кадмію. Більш ефективно пом'якшення води при вилученні йонів кадмію відбувається на катіоніті КУ-2-8 в H^+ формі, що пояснюється меншою селективністю катіоніту по катіонах H^+ , ніж по Na , дана залежність характерна і при сорбції йонів цинку з водопровідної води (рис. 5.17).

При вилученні йонів кадмію з розведених розчинів про високу ефективність процесу можна судити по ступеню вилучення кадмію з води. При вилученні кадмію на катіоніті в Na^+ формі ступінь вилучення з водопровідної води сягає 96,20 – 99,30 %, з дистильованої 94,6 – 98,8 %, в H^+ формі дані показники відповідно для водопровідної т дистильованої води становлять 99,6 – 99,9 %. та 99,5 – 99,9 %.

При використанні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 в H^+ і Na^+ формах для очищення води від йонів кадмію були отримані подібні результати, як при використанні сильнокислотного катіоніту. Ефективність вилучення йонів Cd^{2+} з водопровідної води на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в Na^+ формі була така ж, як і при використанні сильнокислотного катіоніту. В даному випадку залишкові концентрації кадмію становили 5,6 – 33,1 $мкг/дм^3$, а ступінь вилучення сягав 97,30 – 99,60 %. При використанні катіоніт в кислій формі спостерігалось зниження концентрації кадмію до 0,5 – 3,3 $мкг/дм^3$, при цьому ступінь вилучення сягав 99,60 – 99,90 %.

При використанні слабокислотного катіоніту для вилучення йонів кадмію з дистильованої води найкращих результатів було досягнуто в сольовій формі. При цьому залишкові концентрації кадмію коливались в межах 0,32 – 2,67 $мкг/дм^3$, при цьому ступінь вилучення кадмію сягав 99,81 – 99,98 %. Оскільки при підкисленні розчину іонообмінні властивості слабокислотного катіоніту знижуються внаслідок часткового переходу карбоксильних груп з дисоційованого в асоційований стан, тому саме цим можна пояснити кращі результати при використанні катіоніту в сольовій формі. При використанні катіоніту в H^+ формі відбувається зниження рН середовища з 7,80 до 3,60 – 3,80 у водопровідній воді та з 6,30 до 3,63 – 3,80 у дистильованій воді. В дистильованій воді залишкові концентрації кадмію вдалось зменшити до 10,9 – 39,7 $мкг/дм^3$, при цьому ступінь вилучення йонів становить 96,80–99,12 % (рис. 5.18).

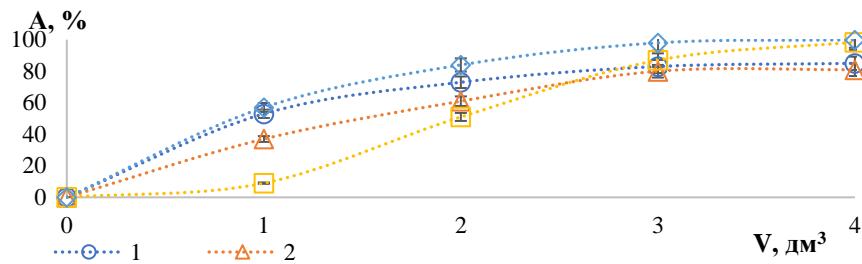


Рисунок 5.15 – Вплив питомої витрати 2 М розчину НСІ ($\text{см}^3/\text{см}^3$) на ступінь десорбції йонів цинку з сильнокислотного КУ-2-8 (1; 2) і слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 (3; 4) при масі сорбованих йонів 5,13 мг (1); 4,69 мг (2); 5,63 мг (3); 5,37 мг (4) на 20 см^3 катіоніту

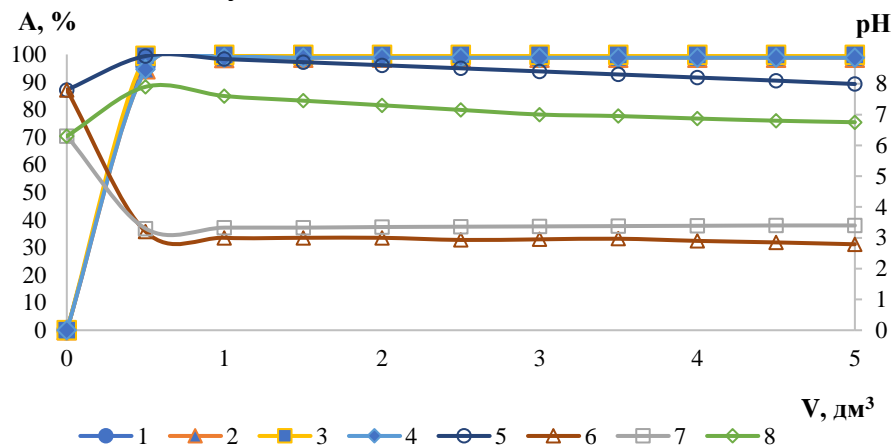


Рисунок 5.16 – Залежність ступеню десорбції йонів кадмію (1; 2; 3; 4) і рН середовища (5; 6; 7; 8) від об'єму пропущених розчинів з концентрацією по йонам Cd^{2+} з концентрацією $1,000 \text{ мг}/\text{дм}^3$ приготуєних на водопровідній воді з жорсткістю $4,87 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$ (1; 2; 5; 6) $\text{мг}/\text{дм}^3$ і дистильованій воді (3; 4; 7; 8) при використанні сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 об'ємом 20 см^3 у Na^+ (1; 4; 5; 8) й H^+ формах (2; 3; 6; 7)

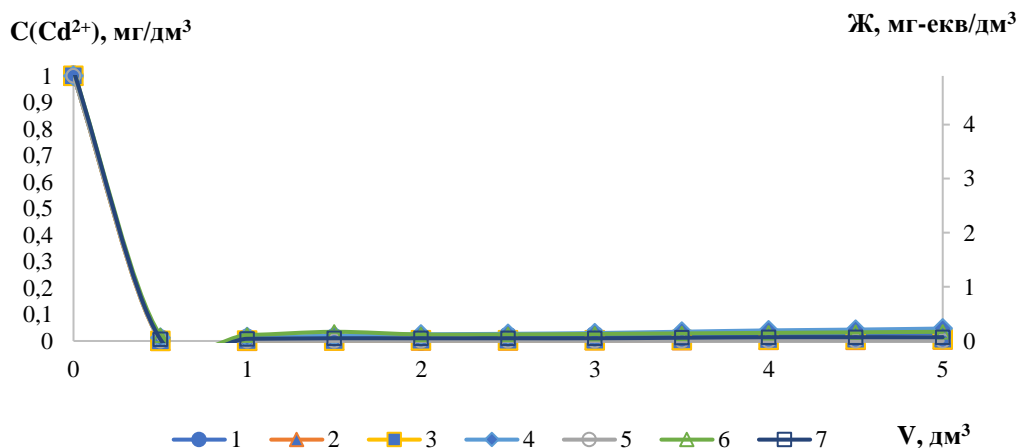


Рисунок 5.17 – Залежність концентрації йонів кадмію (1; 2; 3; 4; 5) та жорсткості (6; 7) розчинів сульфату кадмію у водопровідній воді (1; 2; 6; 7) ($\text{Ж} = 4,87 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) та дистильованій (3; 4; 5) ($\text{C}(\text{Cd}^{2+}) = 1,000 \text{ мг}/\text{дм}^3$) пропущеного через катіоніт КУ-2-8 у Na^+ (1; 4; 6) й H^+ (2; 3; 5; 7) формі ($\text{ОДЄ}_1 = 226,07 \text{ мг}/\text{дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 240,03 \text{ мг}/\text{дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 324,77 \text{ мг}/\text{дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 230,07 \text{ мг}/\text{дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 1270,23 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$; $\text{ОДЄ}_7 = 1157,31 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) (крива 5 побудована по моделі Томаса)) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Отже, як висока ефективність сильнокислотних та слабокислотних катіонітів при сорбції йонів кадмію, так і високі ступені десорбції катіонів з іонітів навіть у присутності йонів жорсткості дозволяють стверджувати про перспективність іонного обміну для очищення чи концентрування розведених кадмійвмісних розчинів.

Для вивчення процесів іонообмінного вилучення йонів нікелю використовували модельні розчини з концентрацією по йонам Ni^{2+} 1,300 мг/дм³ у дистильованій і водопровідній воді з жорсткістю 5,00 мг-екв/дм³. В процесах очищення води від йонів нікелю застосовували в H^+ і Na^+ формах, як сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, так і слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3. Незважаючи на вищу селективність по йонах нікелю в порівнянні з кадмієм на катіоніті КУ-2-8, при сорбції з розведених розчинів краще сорбується кадмій за нікель (рис. 5.17 та 5.19). Залишкові концентрації нікелю при сорбції із дистильованої води знаходяться в межах 11,7 – 92,1 мкг/дм³, а при сорбції з водопровідної води – 12,0 – 32,2 мкг/дм³ при застосуванні катіоніту у Na^+ формі. Встановлено, що залишкові концентрації нікелю при сорбції із дистильованої води знаходяться в межах 11,4 – 24,4 мкг/дм³, а при сорбції з водопровідної води – 13,6 – 37,3 мкг/дм³ при використанні катіоніту в H^+ формі. Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що ефективність вилучення кадмію і нікелю є практично однаковою на катіоніті в Na^+ формі, ефективність вилучення кадмію катіоніту в H^+ формі є вищою, оскільки залишкові концентрації йонів Cd^{2+} практично на порядок менші за концентрації йонів Ni^{2+} . До того ж форма катіоніту практично не впливає на ефективність вилучення нікелю із водопровідної води.

При переході від катіоніту в Na^+ формі до катіоніту в H^+ формі практично не підвищується ефективність вилучення йонів нікелю із дистильованої води. Цікаво відмітити, що при сорбції йонів нікелю з водопровідної води відбувається повне вилучення йонів жорсткості при заповненні ємності катіоніту на ~ 50 %, що є особливістю цього процесу. Тому залишки йонів жорсткості у воді методом трилонометричного аналізу не було зафіксовано, тоді як при вилученні цинку та кадмію були зафіксовані слідові концентрації йонів жорсткості, навіть при ефективному пом'якшенні.

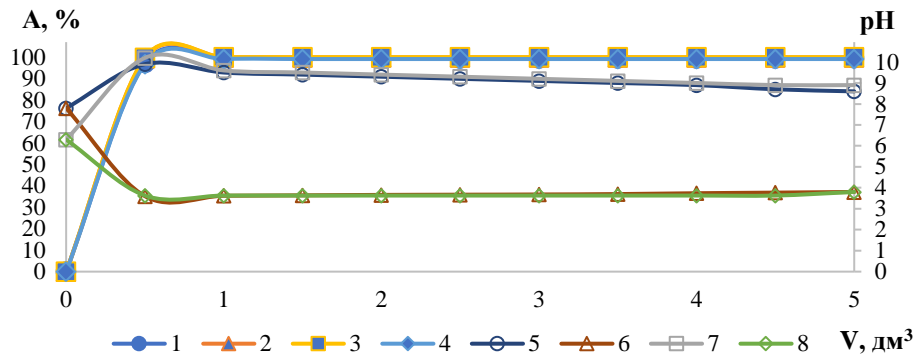


Рисунок 5.18 – Залежність ступеню десорбції йонів кадмію (1; 2; 3; 4) і рН середовища (5; 6; 7; 8) від об'єму пропущених розчинів з концентрацією по йонам Cd^{2+} $1,000 \text{ мг/дм}^3$ приготвлених на водопровідній воді з жорсткістю $4,87 \text{ мг-екв/дм}^3$ (1; 2; 5; 6) мг/дм^3 і дистильованій воді (3; 4; 7; 8) при використанні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 об'ємом 20 см^3 у Na^+ (1; 3; 5; 7) й H^+ формах (2; 4; 6; 8)

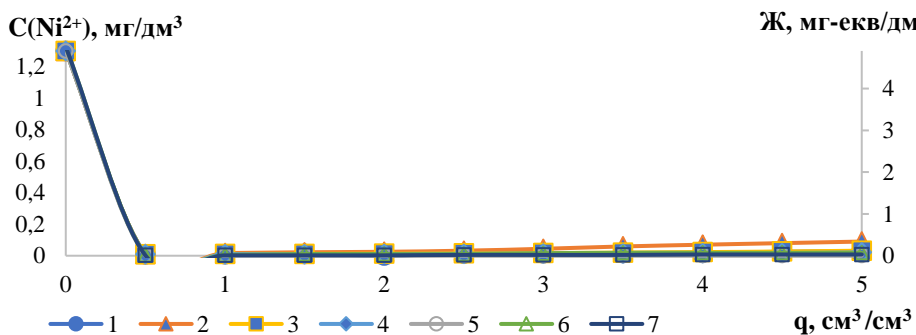


Рисунок 5.19 – Залежність концентрації йонів нікелю (1; 2; 3; 4; 5) та жорсткості (6; 7) розчинів сульфату нікелю у водопровідній воді (1; 2; 6; 7) ($\text{Ж} = 5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$) та дистильованій (3; 4; 5) ($C(\text{Ni}^{2+}) = 1,300 \text{ мг/дм}^3$) від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт КУ-2-8 у Na^+ (1; 2; 6) й H^+ (3; 4; 5; 7) формі ($\text{ОДЄ}_1 = 374,15 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 344,07 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 354,09 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 303,21 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 1250,35 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_7 = 1375,79 \text{ мг-екв/дм}^3$) (крива 5 побудована по моделі Томаса) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

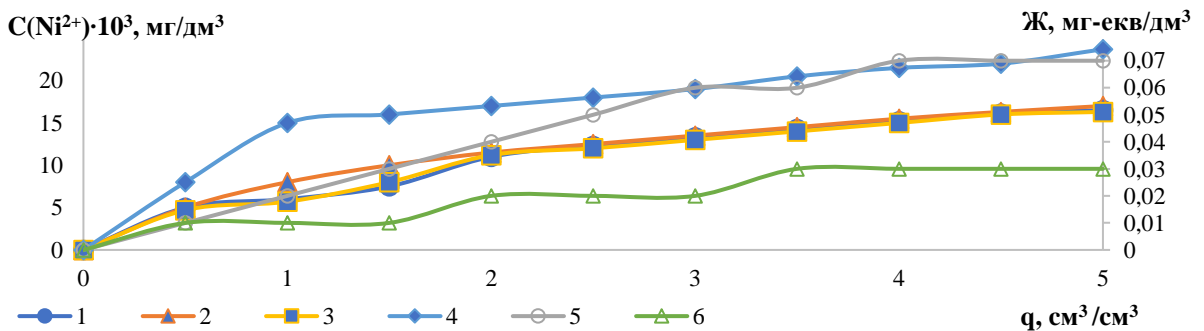


Рисунок 5.20 – Залежність концентрації йонів нікелю (1; 2; 3; 4) і жорсткості (5; 6) від об'єму пропущених розчинів з концентрацією по йонам Ni^{2+} $1,597 \text{ мг/дм}^3$ приготвлених на водопровідній воді з жорсткістю $4,87 \text{ мг-екв/дм}^3$ (1; 3; 5; 6) мг/дм^3 і дистильованій воді (2; 4) при використанні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 об'ємом 20 см^3 в Na^+ (1; 2; 5) й H^+ формах (3; 4; 6) ($\text{ОДЄ}_1 = 397,11 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 396,51 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 396,07 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 395,05 \text{ мг/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 1230,38 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 1200,08 \text{ мг-екв/дм}^3$)

В процесі сорбції йонів нікелю рН у дистильованій воді був на рівні 6,00 – 7,00, а у водопровідній – підвищувався до 9,50 – 9,70 при використанні іоніту в Na^+ формі. У водопровідній воді відбувається деяке підлужнення за рахунок обміну йонів жорсткості на йони натрію, оскільки гідрокарбонати натрію краще гідролізуються, ніж гідрокарбонати кальцію й магнію. В процесі сорбції йонів нікелю рН у дистильованій та водопровідній воді був на рівні 3,30 – 4,10 за рахунок десорбції протонів із іоніту. Ефективність вилучення йонів нікелю з водопровідної та дистильованої води є досить високою на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 як в сольовій, так і в кислій формах, і в усіх випадках перевищують 99,5% (рис. 5.20, 5.21). Застосування катіоніту для вилучення йонів нікелю із дистильованої води в кислій формі дозволяє знизити концентрацію йонів Ni^{2+} до 7,9 – 22,9 мкг/дм³. У всіх інших випадках залишкові вихідні концентрації нікелю у воді є значно меншими і становлять 4,9 – 15,9 мкг/дм³. Нижча ефективність в кислій формі можливо пов'язана з підкисленням розчину в процесі сорбції йонів нікелю, а також із частковим переходом з дисоційованого в асоційований стан карбоксильних груп. Проте в даному випадку різниця у вихідних концентраціях Ni^{2+} в очищеній воді настільки незначна, що робити якісь суттєві висновки досить складно.

Через фільтр змішаної дії, який представляє собою суміш 20,0 см³ катіоніту КУ-2-8 у H^+ формі й 30,0 см³ аніоніту АВ-17-8 в OH^- формі, профільтрували 5 дм³ води, що дозволило повністю вилучити з води не лише йони нікелю з концентрацією 1,597 мг/дм³, але і йони жорсткості вміст яких був у вихідній воді 4,87 мг-екв/дм³ (рис. 5.21).

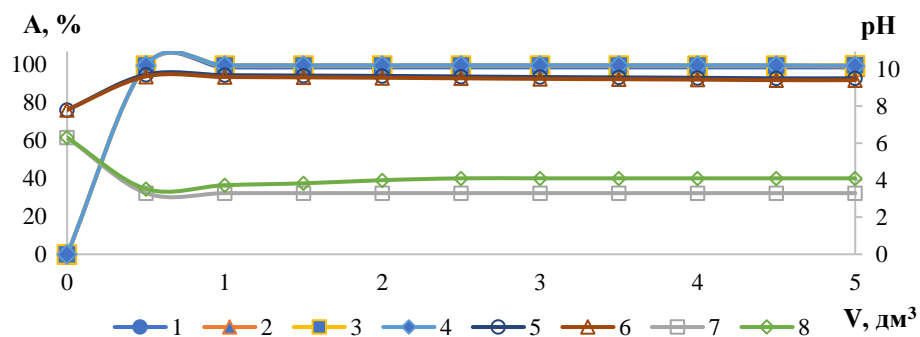


Рисунок 5.21 – Залежність ступеню десорбції йонів нікелю (1; 2; 3; 4) і рН середовища (5; 6; 7; 8) від об'єму пропущених розчинів з концентрацією по йонам Ni^{2+} 1,597 мг/дм³ приготвлених на водопровідній воді з жорсткістю 4,87 мг-екв/дм³ (1; 3; 5; 7) мг/дм³ і дистильованій воді (2; 4; 6; 8) при використанні слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 об'ємом 20 см³ у Na^+ (1; 2; 5; 6) й H^+ формах (3; 4; 7; 8)

Ступінь вилучення йонів нікелю в перших пробах очищеної води становив 99,51 – 99,70 % та 98,57 – 99,88 % в останніх пробах.

При використанні 4 М розчину HCl вдалося досить ефективно десорбувати йони нікелю із катіонітів, що підтверджують отримані дані представлені на рис. 5.22.

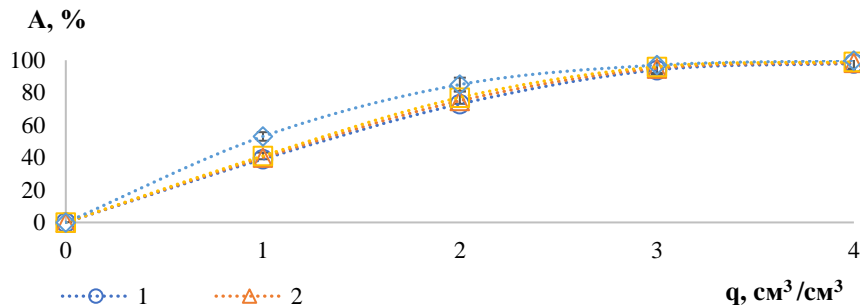


Рисунок 5.22 – Вплив питомої витрати 4 М розчину HCl ($\text{см}^3/\text{см}^3$) на ступінь десорбції йонів нікелю з сильнокислотного КУ-2-8 (1; 2) і слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 (3; 4) при масі сорбованих йонів 6,89 мг (1); 6,05 мг (2); 7,93 мг (3); 7,90 мг (4) на 20 см^3 катіоніту

Десорбція йонів нікелю відбувалась досить ефективно як із катіонітів, що містили лише йони нікелю, так і з катіонітів, де також були сорбовані йони жорсткості. Для катіоніту DOWEX MAC-3 та КУ-2-8 ємність по йонах нікелю становила всього 10,3 – 13,5 мг-екв/дм³ (0,35 – 0,39 мг/см³), тоді як по йонах жорсткості даний показник досягав 1205,0 – 1377,0 мг-екв/дм³.

5.1.3 Вилучення марганцю із води іонообмінним методом

Згідно ряду селективності катіоніт КУ-2-8 має значно вищу селективність по йонах кальцію в порівнянні з йонами марганцю. Проте, це не значить, що в Ca^{2+} формі катіоніт не буде сорбувати йони марганцю. Особливо в умовах, коли розчини солей марганцю (II) не містять йонів кальцію, а концентрація йонів марганцю є значною. В даному випадку хід іонного обміну буде визначатись в меншій мірі селективністю і в більшій мірі процесом вирівнювання концентрації між розчином та сорбційним об'ємом іоніту. Так при сорбції йонів марганцю із розчинів сульфату марганцю в дистильованій воді при концентрації останнього 280 – 300 мг/дм³ на катіоніті КУ-2-8 в H^+ , Na^+ , Ca^{2+} формі (рис.5.23, рис. 5.24, рис. 5.25) повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) катіоніту була однаковою при використанні катіоніту в H^+ та Na^+ і сягали

граничних для даного катіоніту значень 2198 та 2175 мг-екв/дм³. Для катіоніту в Ca²⁺ ПОДЕ була дещо нижчою і сягала 1717 мг-екв/дм³. Розчин підкислювався лише при використанні катіоніту в H⁺ формі внаслідок обміну іонів Mn²⁺ на протиіони. Для іоніту в Na⁺ та Ca²⁺ формі процес сорбції мало впливав на рН розчину.

Як видно із рис. 5.23 –5.25 розраховані залежності С від V_p за моделлю Томаса добре корелюють із експериментальними даними не лише для іоніту в H⁺ та Na⁺ формах, але і для іоніту в Ca²⁺ формі, а значить достатньо адекватно описують процеси сорбції іонів марганцю на катіоніті КУ-2-8 в динамічних умовах.

Слід відмітити, що для катіоніту КУ-2-8 в H⁺, Na⁺ та Ca²⁺ формі коефіцієнти К в моделі Томаса, яка описує процеси сорбції марганцю відрізняються між собою, що обумовлено тим, що практично за близьких вихідних концентрацій марганцю експериментальні вихідні криві сорбції відрізняються між собою. Не дивлячись на те, що ПОДЕ для катіоніту в H⁺ та Na⁺ формах не відрізняються, вихідні криві сорбції для різних форм різні (рис. 5.23 та рис. 5.24). Уже в першій пробі (V_p = 0,25 дм³) для катіоніту в Na⁺ формі концентрація марганцю сягає 1,3 мг/дм³, тоді коли для H⁺ форми перевищення концентрації марганцю 1,0 мг/дм³ настає при пропусканні більше 1,5 дм³. Для катіоніту в Ca²⁺ формі концентрація марганцю в першій пробі (V_p = 0,25 дм³) сягає 5,0 мг/дм³.

Слід зазначити, що при зниженні концентрації марганцю у дистильованій воді до 30,0 мг/дм³, його сорбція на катіоніті КУ-2-8 в Ca²⁺ формі проходить досить ефективно (рис. 5.26). При фільтруванні 4,0 дм³ розчину через 10 см³ катіоніту при витраті розчину 10 см³/хв концентрація марганцю на вихідній кривій сорбції зростає із 0,6 мг/дм³ до 1,95 мг/дм³. При цьому крива сорбції розрахована за моделлю Томаса при значенні коефіцієнту К = 0,0037 дм³/мг·год досить близька до кривої отриманої експериментально.

Подібні результати отримано при концентрації марганцю (II) у дистильованій воді 5,0 та 10,0 мг/дм³ при сорбції на катіоніті в Ca²⁺ формі (рис. 5.27). І у даному випадку вихідні криві, розраховані за моделлю Томаса є близькими до експериментальних залежностей.

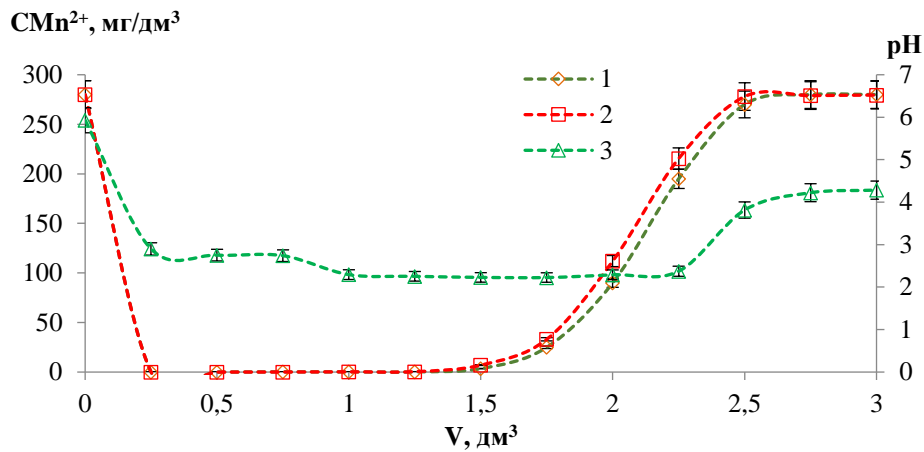


Рисунок 5.23 – Залежність концентрації іонів марганцю (1; 2), рН розчину (3) сульфату марганцю ($C(\text{Mn}^{2+}) = 280 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій воді при його фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 в H^+ формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) при витраті розчину $10 \text{ см}^3/\text{хв.}$ (крива 2 розрахована за моделлю Томаса) (ПОДС = 2198 мг-екв/дм^3)

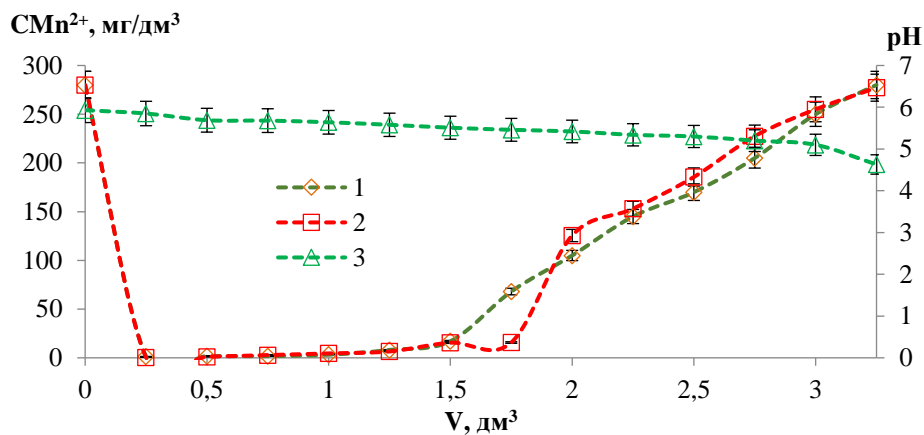


Рисунок 5.24 – Залежність концентрації іонів марганцю (1; 2), рН розчину (3) сульфату марганцю ($C(\text{Mn}^{2+}) = 280 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій воді при його фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 у Na^+ формі при витраті розчину $10 \text{ см}^3/\text{хв.}$ (крива 2 розрахована за моделлю Томаса) (ПОДС = 2175 мг-екв/дм^3) ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

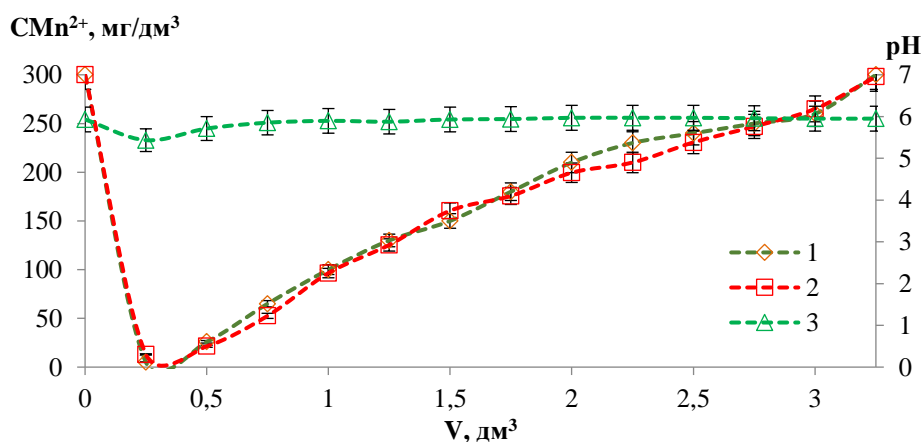


Рисунок 5.25 – Залежність сорбції іонів марганцю (1; 2), рН середовища (3) із розчину MnSO_4 у дистильованій воді ($C(\text{Mn}^{2+}) = 300 \text{ мг/дм}^3$) на катіоніті КУ-2-8 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в Ca^{2+} формі від об'єму пропущеного розчину ($V = 10 \text{ см}^3/\text{хв.}$) (крива 2 розрахована за моделлю Томаса) (ПОДС = 1717 мг-екв/дм^3)

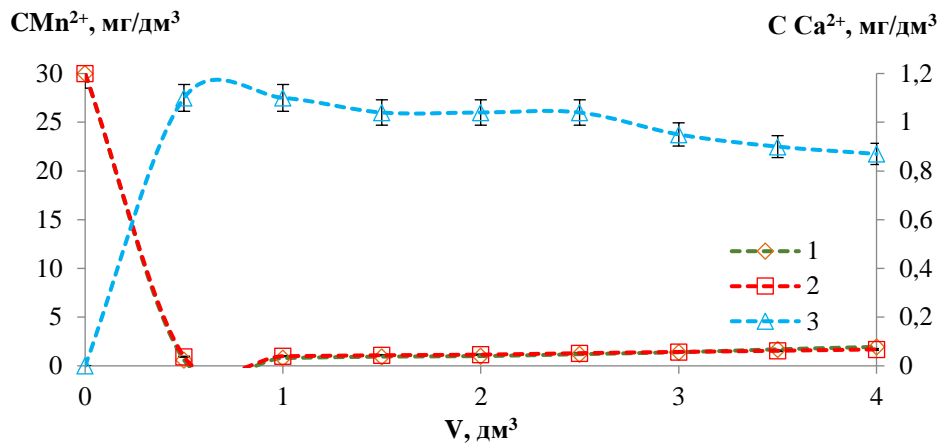


Рисунок 5.26 – Залежність концентрації іонів марганцю (1; 2), кальцію (3) від об'єму пропущеного розчину сульфату марганцю ($C \text{Mn}^{2+} = 30 \text{ мг/дм}^3$) через катіоніт КУ-2-8 у Ca^{2+} формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (крива 2 розрахована за моделлю Томаса)

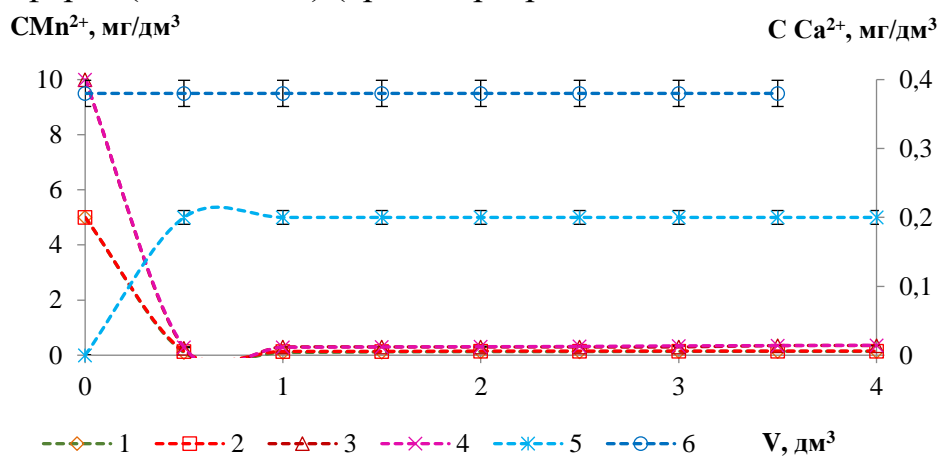


Рисунок 5.27 – Залежність концентрації іонів марганцю (1; 2; 3; 4), кальцію (5; 6) із розчину сульфату марганцю у дистильованій воді ($C \text{Mn}^{2+} = 5,0 \text{ мг/дм}^3$ (1; 2; 5) і $C \text{Mn}^{2+} = 10,0 \text{ мг/дм}^3$ (3; 4; 6)) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 в Ca^{2+} формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) при витраті розчину $10 \text{ см}^3/\text{хв}$. (криві 2 та 4 розраховані за моделлю Томаса)

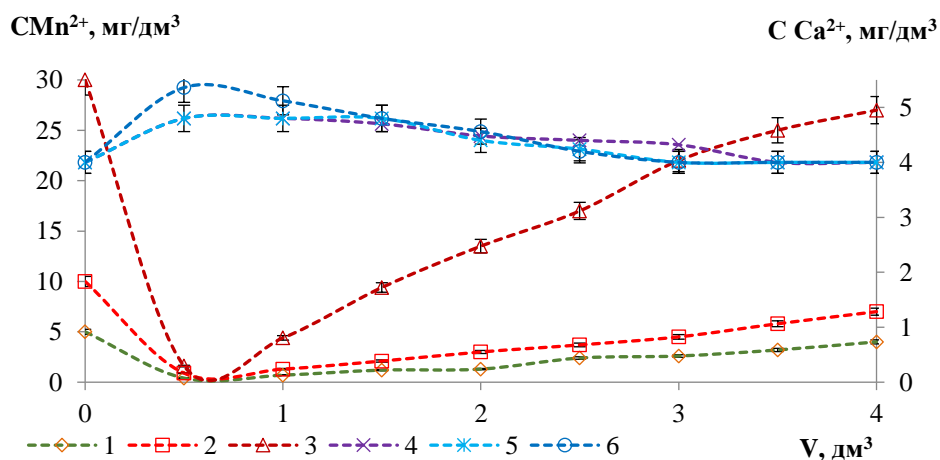


Рисунок 5.28 – Зміна концентрації іонів марганцю (1; 2; 3), кальцію (4; 5; 6) із розчину сульфату марганцю у артезіанській воді ($C \text{Mn}^{2+} = 5 \text{ мг/дм}^3$ (1; 4); $C \text{Mn}^{2+} = 10 \text{ мг/дм}^3$ (2; 5); $C \text{Mn}^{2+} = 30 \text{ мг/дм}^3$ (3; 6); $C \text{Ca}^{2+} = 4,0 \text{ мг/дм}^3$) при фільтруванні їх через катіоніт КУ-2-8 у Ca^{2+} формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

В усіх випадках (рис. 5.26 та рис. 5.27) концентрація іонів кальцію десорбованих з іоніту перевищує еквівалентну кількість сорбованих іонів марганцю. Можливо в даному випадку при переведенні катіоніту в Ca^{2+} форму відбувалась надеквівалентна сорбція кальцію, що супроводжується вимиванням надлишку іонів кальцію дистильованою водою.

Значно менш ефективною була сорбція іонів марганцю із розчинів з концентрацією 5, 10 та 30 мг/дм³ у водопровідній воді при їх фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 у Ca^{2+} формі (рис. 5.28). Як видно з рис. 5.28 концентрація марганцю у розчині з вихідною концентрацією 5 мг/дм³ уже при пропусканні 4 дм³ розчину зростає до 4,0 мг/дм³, при вихідній концентрації 10 мг/дм³ вона за даних умов зростає до 7 мг/дм³ і при вихідній концентрації 30 мг/дм³ вона зростає до 27 мг/дм³.

В цілому іонний обмін ефективний при вилученні марганцю із розчинів із концентраціями більше 30 мг/дм³. Але в усіх випадках залишкова концентрація марганцю сягає 0,5-1,5 мг/дм³.

5.1.4 Вилучення заліза із природних вод

З урахуванням того, що одним із найпростіших методів видалення заліза є окислення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} з подальшим гідролізом і висадженням утвореного гідроксиду заліза ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), провели дослідження з використанням фільтрувальних завантажень для очищення води від заліза. При фільтруванні через шар гранульованого цеоліту ступінь видалення заліза зменшувався з 52,0% до 42,5% для вихідних концентрацій 10,0 мг/дм³ і 15,0 мг/дм³ відповідно (рис. 5.29). Застосування цеоліту, модифікованого перманганатом калію, призвело до покращення знезалізнення, ступінь видалення становив 96,7% і знижувався до 81-83 % (рис. 5.30).

Фільтроцикл триває до того часу поки не відбувається підвищення критичного рівня опору внаслідок накопичення осаду в товщі фільтру. Тому розраховали питому брудомісткість фільтру, щоб провести оцінку впливу осаду гідроксиду заліза. Також на основі експериментальних даних визначили швидкість формування каталітичного шару на поверхні сорбенту. Швидкість формування хемосорбційного шару впливає як на ефективність окислення сполук заліза в товщі фільтру, так і власне залежить від швидкості (рис. 5.31).

При фільтруванні води крізь модифікований цеоліт показник брудомісткості більше ніж у випадку фільтрування крізь гранульований цеоліт. Тобто утворення та накопичення осад в шарі фільтрувального завантаження з модифікованого цеоліту відбувається швидше. Також велику роль у швидкості формування осаду відіграє початкова концентрація заліза у воді. Чим вище концентрація, тим більше маса затриманого гідроксиду заліза, що утворюється в процесі окислення.

Для уточнення швидкості окислення сполук заліза та відповідно швидкості формування осаду було розраховано швидкість утворення фільтрувального шару та масу адсорбційної плівки (рис. 5.32, табл. 5.4, 5.5). Виходячи з отриманих залежностей можемо сказати, що у випадку фільтрування крізь модифікований цеоліт швидкість утворення плівки на поверхні завантаження більша. Проте у всіх випадках цей показник зменшується при збільшенні пропущеного об'єму води. Таким чином навіть при утворенні каталітичної плівки іони заліза не повністю окислюються та гідролізують, що з часом викликає не лише зменшення ефективності знезалізнення води, але і підвищення залишкових концентрацій.

У випадку фільтрування води крізь модифікований цеоліт маса адсорбційної плівки утвореної на поверхні завантаження в двічі більша в порівняно з утвореною на поверхні гранульованого цеоліту, що призводить до швидшого забруднення фільтра та збільшення опору. Утворення хемосорбційного шару на поверхні модифікованого цеоліту відбувається інтенсивніше, оскільки на початку фільтрування практично повністю відбувається окислення сполук заліза завдяки контакту з утвореною каталітичною плівкою оксиду марганцю. При накопиченні шару осаду гідроксиду заліза, область вільного контакту води з оксидом марганцю перекривається. Утворений шар гідроксиду заліза, що також має каталітичні властивості не встигає повністю окислювати іони заліза присутні у розчині. Імовірно в даному випадку швидкість окиснення заліза менша ніж швидкість його знаходження на поверхню фільтрувального завантаження. Саме цим викликане зниження ступеню очищення води. Тому осад гідроксиду заліза необхідно періодично видаляти зворотною промивкою фільтра водою.

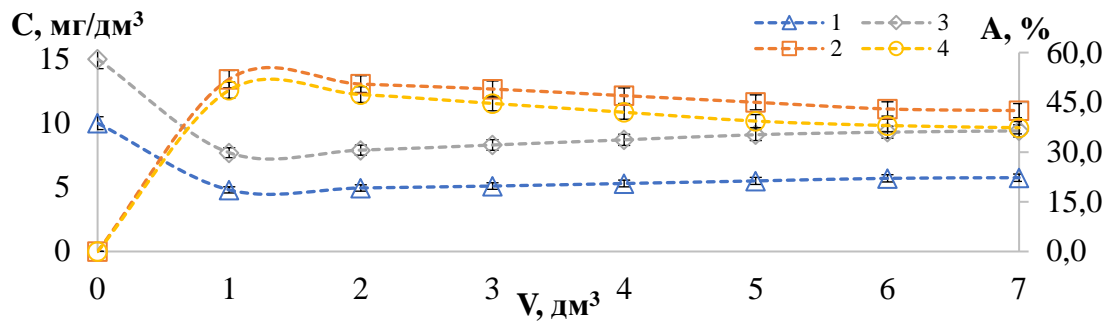


Рисунок 5.29 – Зміна концентрацій заліза (1; 2) у воді та ступеню вилучення заліза із води (3; 4) від пропущеного об'єму розчину через гранульований цеоліт ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (1; 4), при вихідній концентрації 10,0 (1; 3) ($\text{pH} = 7,67$) та 15,0 мг/дм^3 (2; 4) ($\text{pH} = 7,73$)

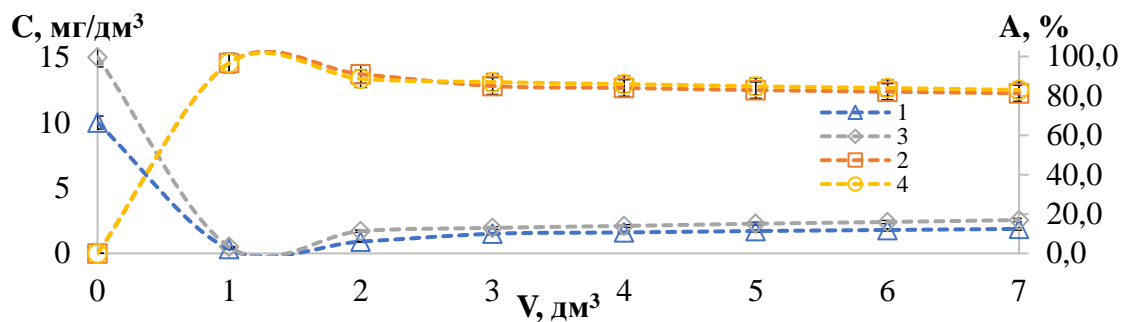


Рисунок 5.30 – Зміна концентрацій заліза (1; 2) у воді та ступеню вилучення заліза із води (3; 4) від пропущеного об'єму розчину через цеоліт модифікований перманганатом калію ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (1; 4), при вихідній концентрації 10,0 (1; 3) ($\text{pH} = 7,67$) та 15,0 мг/дм^3 (2; 4) ($\text{pH} = 7,73$)

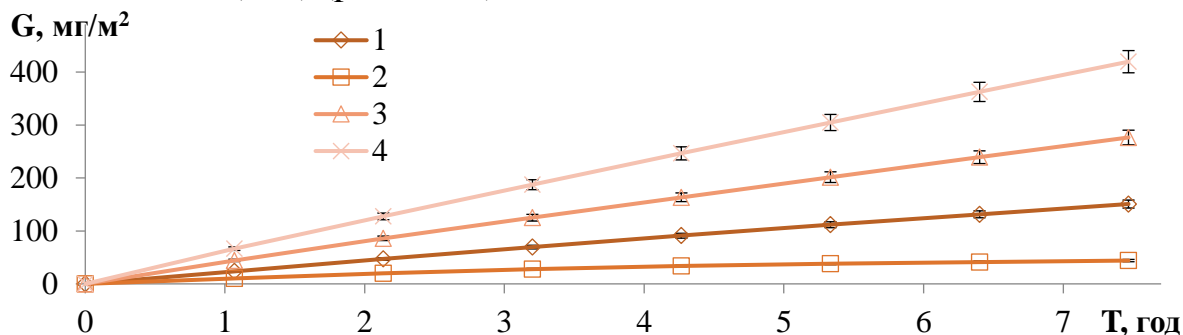


Рисунок 5.31 – Залежність питомої брудомісткості фільтра від часу фільтрування через гранульований цеоліт (1; 2) та модифікований цеоліт (3; 4) при початковій концентрації 10,0 (1; 3) та 15,0 мг/дм^3 (2; 4)

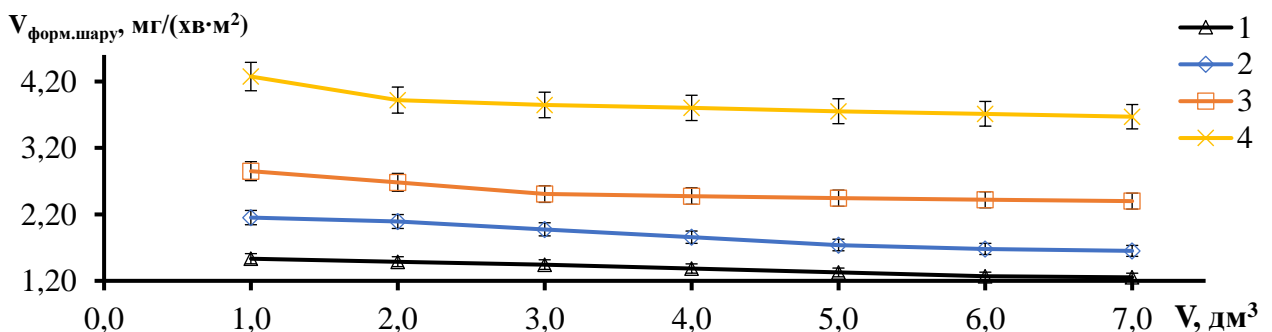


Рисунок 5.32 – Залежність питомої швидкості утворення шару осаду від об'єму пропущеного розчину крізь гранульований цеоліт (1; 2), модифікований цеоліт (3; 4) при початковій концентрації 10,0 (1; 3) та 15,0 мг/дм^3 (2; 4)

Після досягнення критичного опору фільтрування та різкого зниження концентрації іонів заліза у профільтрованій воді, процес фільтрування було завершено. Фільтр промили шляхом зворотної подачі води. Після чого повторили процес фільтрування води з використанням модифікованого цеоліта в якості каталітичного завантаження для знезалізнення води. У цьому випадку важливим було дослідити окислювальну спроможність завантаження після першого фільтроциклу.

При фільтруванні після промивки від осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ через модифікований цеоліт концентрації вдалось знизити з 10,0 та 15,0 мг/дм^3 до 0,34 та 0,51 мг/дм^3 відповідно (рис.5.33).

Розраховані значення маси адсорбційної плівки та швидкості утворення плівки на поверхні завантаження (табл.5.4, табл.5.5) практично однакові як і під час першого фільтроциклу. Графічні залежності відображають аналогічні закономірності проходження процесу окиснення іонів заліза та утворення осаду під час фільтрування води (рис. 5.34, рис. 5.35). Під час другого фільтроциклу, як і у першому випадку відмічається, що при збільшенні шару осаду швидкість його утворення зменшується. Повторні дослідження підтверджують той факт, що гідроксид заліза, який затримується на поверхні завантаження у цьому випадку виступає слабким каталізатором процесу окислення іонів заліза. Відбувається не повне окислення та гідроліз іонів заліза, що надходять при збільшенні об'єму пропущеного розчину.

Використання модифікованого цеоліту в якості фільтрувального завантаження для знезалізнення води є ефективним до того часу, поки не відбувається надмірне накопичення осаду у вигляді гідроксиду заліза в тлі завантаження.

Для уникнення проблем з відновленням окислювальної здатності даного завантаження, тривалості та надійності його застосування більш доцільно для знезалізнення води використовувати метод електрокоагуляції. Під час експериментальних досліджень вивчали зміну концентрації залишкових іонів заліза у воді під час електролізу з концентраціями заліза 0,65–7,0 мг/дм^3 . Дослідження проводили при кімнатній температурі в однокамерному електролізері об'ємом 100 см^3 , об'єм розчину в камері становив 50 см^3 . Вибір алюмінієвих електродів обумовлений тим, що цей матеріал дешевий, доступний і нешкідливий.

Таблиця 5.4 – Розрахунок швидкості формування фільтрувального шару (початкова концентрація заліза $C_{Fe} = 10,0$ мг/дм³)

$V_i, \text{p-ну}, \text{дм}^3$	Середовище фільтрування								
	Гранульований цеоліт			Модифікований цеоліт			Модифікований цеоліт (повторне використання)		
	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)
1	4,8	9,93	1,53	0,33	18,46	2,85	0,4	18,33	2,83
2	4,95	9,64	1,48	0,9	17,38	2,68	1	17,19	2,65
3	5,1	9,35	1,44	1,5	16,23	2,50	1,6	16,04	2,47
4	5,3	8,97	1,38	1,6	16,04	2,47	1,7	15,85	2,44
5	5,5	8,59	1,32	1,71	15,83	2,44	1,75	15,75	2,43
6	5,7	8,21	1,26	1,79	15,68	2,42	1,8	15,66	2,41
7	5,75	8,11	1,25	1,86	15,54	2,39	1,9	15,47	2,38
		$\Sigma = 62,839$			$\Sigma = 115,19$			$\Sigma = 114,31$	

Таблиця 5.5 – Розрахунок швидкості формування фільтрувального шару (початкова концентрація заліза $C_{Fe} = 15,0$ мг/дм³)

$V_i, \text{p-ну}, \text{дм}^3$	Середовище фільтрування								
	Гранульований цеоліт			Модифікований цеоліт			Модифікований цеоліт (повторне використання)		
	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)	C_{Fe} фільтрат, мг/дм ³	$m_{\text{адсорб.плівки}}$	$V_{\text{форм.шару}}$ мг/(хв·м ²)
1	7,7	13,94	2,15	0,5	27,69	4,27	0,6	27,50	4,24
2	7,9	13,56	2,09	1,7	25,40	3,92	1,8	25,21	3,89
3	8,3	12,79	1,97	1,9	24,92	3,84	2	24,83	3,83
4	8,7	12,03	1,8	2,1	24,63	3,80	2,2	24,44	3,77
5	9,1	11,26	1,73	2,2	24,31	3,75	2,3	24,25	3,74
6	9,3	10,88	1,68	2,4	24,06	3,71	2,5	23,87	3,68
7	9,4	10,69	1,65	2,5	23,77	3,67	2,6	23,68	3,65
		$\Sigma = 85,18$			$\Sigma = 174,82$			$\Sigma = 173,81$	

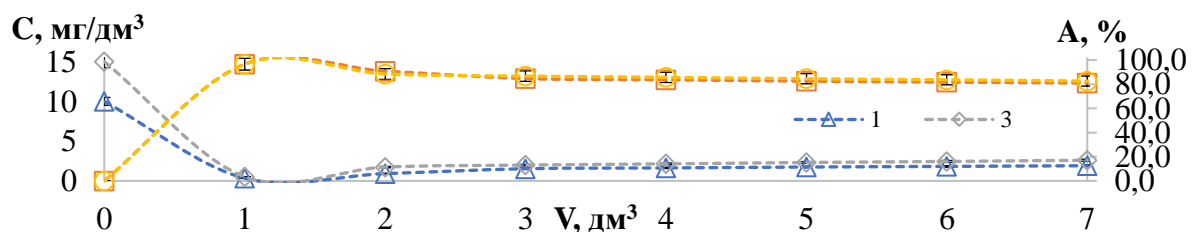


Рисунок 5.33 – Зміна концентрацій заліза (1; 3) у воді та ступеню вилучення заліза із води (2; 4) від пропущеного об'єму розчину через повторно використаний модифікований цеоліт перманганатом калію після промивки від осаду $Fe(OH)_3$ ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (1; 4), при вихідній концентрації $10,0$ (1; 2) ($pH = 7,67$) та $15,0$ мг/дм³ (3; 4) ($pH = 7,73$)

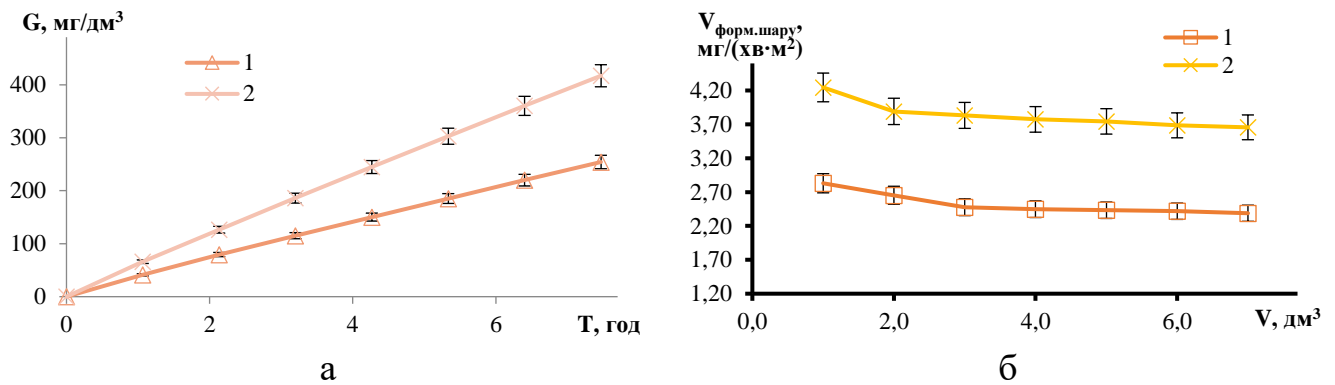


Рисунок 5.35 – Залежність питомої брудомісткості фільтра від часу фільтрування (а) та питомої швидкості утворення шару осаду від об'єму пропущеного розчину (б) крізь повторно використаний модифікований цеоліт при початковій концентрації 10,0 (1) та 15,0 мг/дм³ (2)

Електроліз проводили при анодній густині струму 0,01–0,04 А/м². Для оцінки впливу густини струму на ефективність видалення іонів заліза електролізом процес витримували при постійній концентрації іонів заліза 7 мг/дм³ протягом 10 хв. При підвищенні густини струму від 0,1 до 0,3 А/м² ефективність видалення іонів заліза зростає з 77,3 до 99,7 %, подальше підвищення густини струму не впливає на ступінь вилучення заліза. Отже, густина струму повинна бути не нижче 0,03 А/м², подальше збільшення є недоцільним через значне підвищення напруги. Допустима концентрація іонів заліза у воді була отримана за час електролізу до 5 хвилин для всіх досліджуваних початкових концентрацій іонів заліза у воді в діапазоні 0,65–7,00 мг/дм³. За 9 хвилин ефективність процесу очищення води від іонів заліза досягає понад 99% для вихідних концентрацій 3,18 і 7,00 мг/дм³ відповідно (рис.5.35).



Рисунок 5.35– Вплив часу процесу (X_1) та початкової концентрації (X_2) на залишковий вміст іонів заліза у воді (Y_1) та ефективність їх видалення (Y_2)

Запропонований спосіб очищення води дозволяє знизити залишкову концентрацію іонів заліза у водному розчині з низькою концентрацією іонів заліза до значень менше 0,2 мг/дм³, згідно норм ГДК.

5.2 Вилучення іонів важких та кольорових металів методом нанофільтрування

Відомо, що баромембранні методи очищення води ефективні при вилученні із води іонів важких металів. Проте застосування зворотнього осмосу малоперспективне через низьку продуктивність методу, низькі концентрації іонів важких металів у воді у присутності іонів жорсткості у значних концентраціях. За даних умов вихід перміату, як правило, сягає 50-70 %, що призводить до утворення значних об'ємів концентратів із значними концентраціями солей з іонами жорсткості та відносно невисокими концентраціями іонів важких металів. Переробляти такі концентрати досить складно. З іншої сторони при застосуванні комплексоутворювачів, що зв'язують іони важких металів та при відділенні їх методами ультра- та нанофільтрації у концентратах в основному накопичуються іони важких металів за незначних концентрацій іонів жорсткості та інших катіонів і аніонів. Тому нами були використані нанофільтраційні мембрани при вилученні важких металів з води.

При ефективність вилучення іонів важких металів із води при невисоких концентраціях на мембрані ОПМН-П можна судити по даних приведених на рис. 5.36 та 5.37.

В даному випадку продуктивність мембрани була досить високою і залежала від ступеню відбору перміату (рис. 5.36). Це обумовлено як низькою концентрацією сульфату кадмію у воді так і низькою селективністю мембрани по іонах Cd^{2+} і SO_4^{2-} . За низьких вихідних концентрацій солей кадмію, міді та свинцю селективність мембрани по важких металах була дуже низькою і не перевищувала 10 %.

До певної міри селективність мембрани зростає при використанні комплексону – Трилону Б (рис. 5.38). Селективність по іонах міді сягає 69-77 % при ступені відбору перміату до 20 % і знижується до 47 % при збільшенні ступеню відбору перміату до 90 %. При використанні комплексону ОЕДФК селективність сягає 100 % незалежно від ступеню відбору перміату, при зростанні останнього до 90 %. При цьому вихідні концентрації міді сягали $1,85 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ та $1,00 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. У концентраті концентрація міді зростала до $1,55 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³ та $1,07 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³.

При застосуванні ступеневого нанофільтрування концентрацію міді можна довести до значно більших концентрацій, з урахуванням того, що на кожній стадії концентрація міді буде зростати на 1 порядок. При цьому об'єм перміату також буде зменшуватись на кожній стадії фільтрування на 1 порядок. З підвищенням ступеню відбору перміату вище 90 % за великих об'ємів води зростання концентрації металу у концентраті можна збільшувати на 2 порядки при відповідному зменшенні ступеню відбору перміату.

Подібні результати отримали при використанні як комплексону фосфонової кислоти НТМФК (рис. 5.39). В даному випадку при концентрації НТМФК 50 мг/дм^3 досягнуто повного вилучення міді при вихідних концентраціях $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ мг/дм}^3$ - $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$. При зниженні дози комплексону до 10 мг/дм^3 селективність знижувалась до 26 %, що можна пояснити відносно невисокою стійкістю комплексу НТМФК та міді. Очевидно, повністю зв'язування іонів міді в комплексах ОЕДФК та НТМФК відбувається при значних надлишках комплексонів.

Відомо, що фосфонові кислоти ОЕДФК та НТМФК ефективно взаємодіють з іонами жорсткості, підвищуючи їх стійкість до утворення осадів в присутності карбонатів і гідрокарбонатів при нагріванні розчинів до $95\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Очевидно, що подібні комплекси іонів жорсткості з фосфоновими кислотами утворюються і у водопровідній воді у присутності іонів міді. Але у випадку використання НТМФК ($C = 50 \text{ мг/дм}^3$) при вилученні міді з модельних розчинів на водопровідній воді з жорсткістю $4,2 \text{ мг-екв/дм}^3$ було досягнуто селективності по іонах міді на рівні 100 % при селективності по іонах жорсткості 2,38 % (рис. 5.40). При збільшенні ступеню відбору перміату до 95 % у перміаті відмічено лише зниження жорсткості з 4,2 до 4,1 мг-екв/дм³.

Низьку селективність мембрани по іонах кальцію і магнію можна пояснити тим, що при створенні комплексів НТМФК з іонами жорсткості руйнуються гідратні оболонки навколо тих, що суттєво знижує радіуси гідратованих іонів. При цьому іони жорсткості із НТМФК за рахунок іонних зв'язків утворюються моноядерні комплекси, добре розчинні у воді, але слабогідратовані, що підвищує ефективність їх дифузії через нанофільтраційну мембрану.

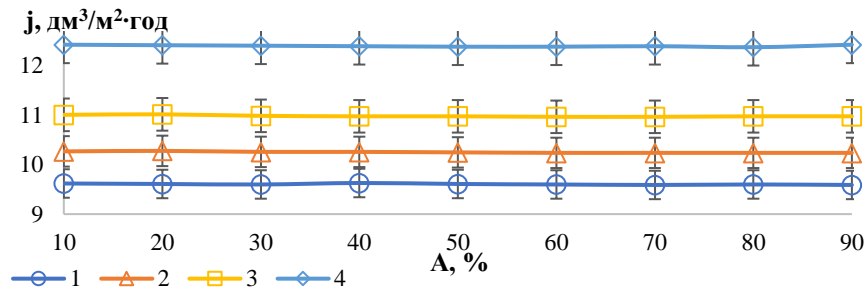


Рисунок 5.36 – Вплив ступеню відбору перміату на продуктивність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П при очищенні розчинів сульфату кадмію ($C(\text{Cd}^{2+}) = 0,125 \text{ мг/дм}^3$) при тиску, МПА: 0,150 (1); 0,225 (2); 0,300 (3); 0,400 (4)

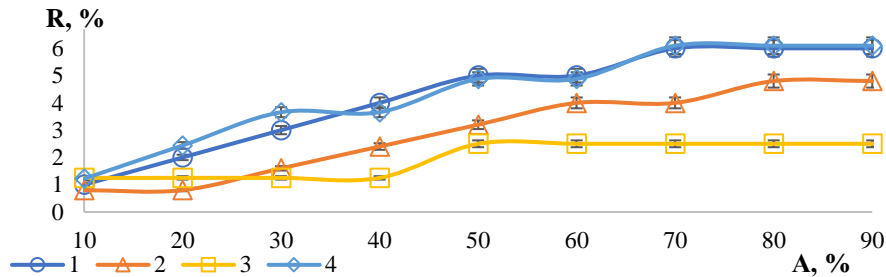


Рисунок 5.37 – Вплив ступеню відбору перміату на селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П при фільтрування розчинів сульфатів міді в дистильованій воді з концентрацією міді $0,100 \text{ мг/дм}^3$ (1), кадмію – $0,125 \text{ мг/дм}^3$ (2), свинцю – $0,081 \text{ мг/дм}^3$ (3, 4) при рН 6,21 (1; 2; 4) та 2,67 (3)

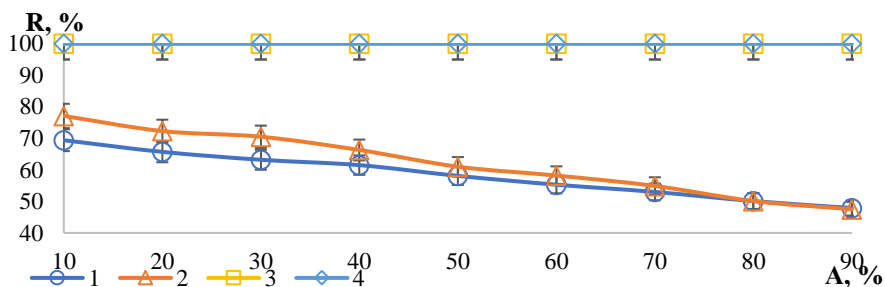


Рисунок 5.38 – Вплив ступеню відбору перміату на селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П при фільтруванні розчину йонів міді з початковою концентрацією, мг/дм^3 : $1,059 \cdot 10^{-1}$ (1); $8,400 \cdot 10^{-2}$ (2); $1,850 \cdot 10^{-3}$ (3); $1,000 \cdot 10^{-5}$ (4) при застосуванні комплексонів концентрацією 50 мг/дм^3 : 0,005 Н трилона Б (1; 2) та ОЕДФК (3; 4) (рН = 6,27)

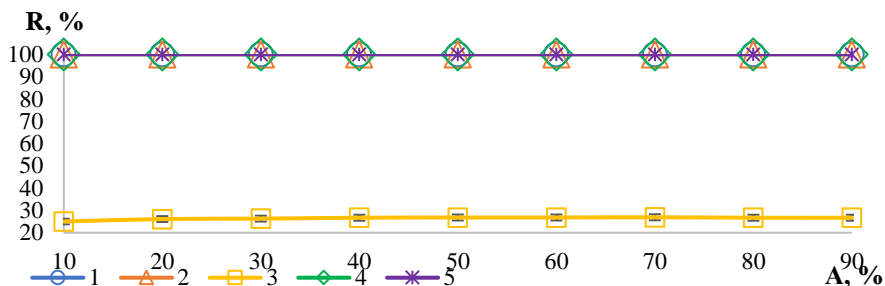
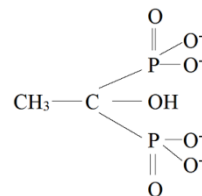


Рисунок 5.39 – Вплив початкової концентрації йонів міді, мг/дм^3 : $1,50 \cdot 10^{-3}$ (1); $1,16 \cdot 10^{-3}$ (2; 3), $1,00 \cdot 10^{-5}$ (4); $1,00 \cdot 10^{-7}$ (5) та дози комплексону НТМФК, мг/дм^3 : 10,0 (3); 25,0 (2); 50,0 (1; 4; 5) на селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П при очищенні розчинів сульфату міді приготвлених на дистильованій воді при рН = 6,53

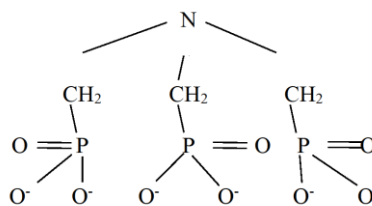
Високу селективність по міді можна пояснити тим, що дані іони, у яких є d-електрони здатні утворювати з НТМФК поліядерні комплекси за рахунок утворення як іонних зв'язків так і комплексних зв'язків за участі d-орбіталей фосфору та міді. Цікаво, що при використанні НТМФК відбувається значне концентрування міді як у дистильованій так і водопровідній воді (табл. 5.6). При одностадійному фільтруванні вміст іонів міді в концентраті зростає в 10-20 разів. При застосуванні ступеневого нанофільтраційного очищення можна досягти значних концентрацій міді у розчині при зниженні об'єму концентрату до десятих % від початкового об'єму води.

Подальші дослідження показали, що фосфонові кислоти (НТМФК та ОЕДФК) не є універсальними. Як видно з рис. 5.41 комплексон НТМФК був неефективним при вилученні з води іонів кадмію нанофільтруванням. При цьому ОЕДФК забезпечував повне вилучення іонів кадмію. Високу ефективність вилучення кадмію (~ 94 %) забезпечував Трилон Б. Композиція полікатіоніту Акватону з ДДТН також була низькоефективною (табл. 5.7).

У даному випадку іони кадмію легко утворюють поліядерні комплекси з ОЕДФК, молекула якої містить чотири Р-О⁻ групи:



що сприяє утворенню іонних зв'язків даної молекули одразу з двома і більше іонами кадмію і сприяє утворенню крупних поліядерних комплексів. НТМФК має структуру піраміди, що не зовсім зручно для утворення поліядерних комплексів. Структура НТМФК:



В даному випадку з іонами кадмію, як і іонами жорсткості утворюються моноядерні комплекси, що погано затримуються нанофільтраційною мембраною.

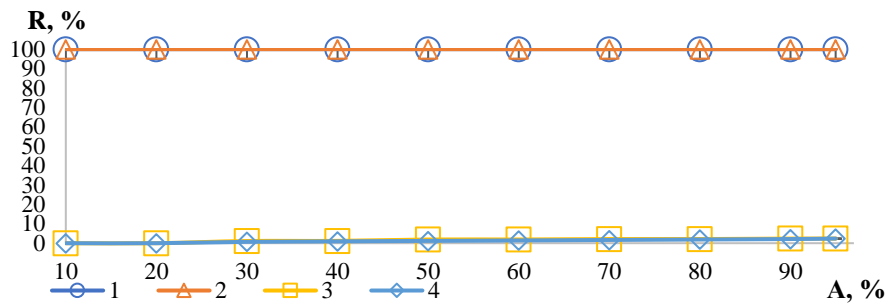


Рисунок 5.40 – Вплив ступеня відбору перміату на нанофільтраційній мембрані ОПМН-П на селективності по йонах міді (1; 2) та йонах жорсткості (3; 4) при фільтруванні розчину сульфату міді з початковою концентрацією по міді, мг/дм³: $1,0 \cdot 10^{-3}$ (1; 3) та $2,7 \cdot 10^{-8}$ (2; 4), приготовленому на водопровідній воді з Ж = 4,1 мг-екв/дм³ при рН = 6,10 (1; 3) та 6,27 (2; 4) при використанні комплексону НТМФК з концентрацією 50 мг/дм³ ($C_{к1}(Cu^{2+}) = 0,19$ мг/дм³; $C_{к2}(Cu^{2+}) = 5,5 \cdot 10^{-7}$ мг/дм³)

Таблиця 5.6 – Вплив ступеня відбору перміату на концентрації йонів міді в концентраті при фільтруванні через мембрану ОПМН-П розчинів сульфату міді ($C(Cu^{2+}) = 10^{-3} - 10^{-8}$ мг/дм³) приготованих на дистильованій (I – V) та водопровідній (VI – VII) воді при застосуванні НТМФК в дозах мг/дм³: 10,0 (III), 25,0 (II), 50,0 (I, IV – VII)

A, %	C (Cu ²⁺), мг/дм ³						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
10,0	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,99 \cdot 10^{-8}$
20,0	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-8}$
30,0	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-8}$
40,0	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-8}$
50,0	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$6,21 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^{-8}$
60,0	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$6,77 \cdot 10^{-8}$
70,0	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$9,01 \cdot 10^{-8}$
80,0	$7,51 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
90,0	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-7}$
95,0	–	–	–	–	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$5,41 \cdot 10^{-7}$

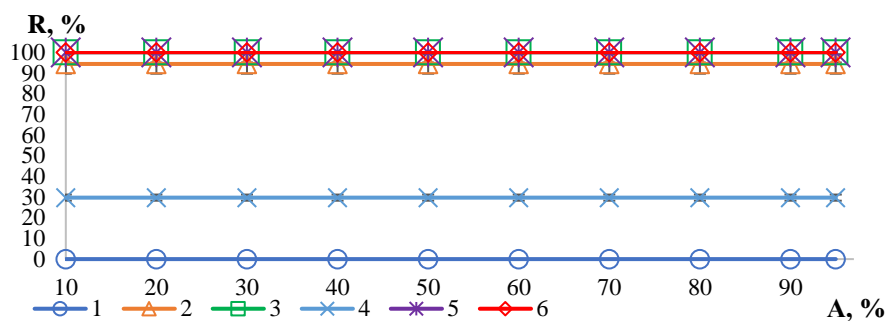


Рисунок 5.41 – Вплив ступеня відбору перміату на селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П по йонах кадмію (1; 2; 3; 4; 5; 6) при вилученні йонів Cd²⁺ з розчину сульфату кадмію в дистильованій воді з концентрацією, мг/дм³: 0,113 (1; 2; 3), 0,013 (4; 5), $3,7 \cdot 10^{-6}$ (6) при застосуванні комплексонів: С(НТМФК) = 50 мг/дм³ (1), С(Трилону Б) = 0,005 N (2), С(ОЕДФК) = 50 мг/дм³ (3; 5; 6), С(Акватону) = 50 мг/дм³, та С(ДДТН) = 20 мг/дм³ (4)

Отже, НТМФК, як і у випадку з іонами жорсткості, з кадмієм утворює стійкі моноядерні комплекси. ОЕДФК, як і Трилон Б забезпечувала утворення поліядерних комплексів, які ефективно затримувались мембраною.

Відомо, що іони важких металів утворюють стійкі комплекси з полікатионами. Тому нами були проведені дослідження по вилученню іонів кадмію з води з використанням катіонних флокулянтів Polymin, Alcofics-169 та K1aAid PC 1194 (рис. 5.42, 5.43). При цьому флокулянт K1aAid PC 1194 забезпечує зменшення концентрації кадмію до 8 мкг/дм³ (при R = 92,63 %), Polymin до 30 мкг/дм³ (R = 70,14 %), а Alcofics-169 – до 65,8 мкг/дм³ (R = 39,35 %).

В цілому полікатионіти поступаються за ефективністю ОЕДФК, яка забезпечувала не лише ефективне вилучення з води іонів міді та кадмію, але і іонів цинку (рис. 5.44). В даному випадку ОЕДФК забезпечувала повне вилучення іонів цинку, на відміну від НТМФК, де ступінь вилучення іонів цинку не перевищує 47 %.

Очевидно, що НТМФК здатна, в силу структурних особливостей, утворювати моноядерні комплекси, добре розчинні у воді не лише з іонами жорсткості, але і з іонами цинку і кадмію. ОЕДФК, яка може утворювати поліядерні комплекси із іонами важких металів, так само може утворювати їх із іонами важких металів. Це значно впливає на ефективність вилучення іонів кадмію та цинку із природної (в даному випадку водопровідної) води, яка містить іони жорсткості та гідрокарбонат аніони. Іони жорсткості можуть бути конкурентами до іонів важких металів при утворенні комплексів з ОЕДФК. Це підтверджують результати приведені в табл. 5.8 та на рис. 5.45.

В даному випадку через конкуруючу взаємодію іонів жорсткості з ОЕДФК селективність мембрани по іонах цинку знижувалась до 45 %, по іонах кадмію – до 70 – 86 %. При цьому продуктивність мембрани була дещо нижчою, як при очищенні водопровідної води від іонів міді (рис. 5.46).

При використанні натрійкатионованої води селективність мембрани при вилученні іонів цинку при дозуванні ОЕДФК сягала 80 %. А по вилученню іонів цинку – 95-96 %. При використанні деіонізованої води вилучення металів було повним (рис. 5.47, 5.48).

Таблиця 5.7 – Вплив вихідної концентрації йонів кадмію, типу та дози комплексона на ефективність нанofільтраційного вилучення з води йонів кадмію при використанні мембрани ОПМН-П та ступеню відбору перміату 95 %

Концентрація комплексону, мг/дм ³ (Г-екв/дм ³)	pH	Вихідна С (Cd ²⁺), мг/дм ³	Вихідна в перміаті С (Cd ²⁺), мг/дм ³	С (Cd ²⁺) виміряна в концентраті, мг/дм ³	С (Cd ²⁺) розрахована в концентраті, мг/дм ³	А, %
ОЕДФК, 50	6,22	0,380·10 ⁻⁵	0,000	0,600·10 ⁻⁴	0,580·10 ⁻⁴	100,00
ОЕДФК, 50	7,14	0,015	0,000	0,310	0,300	100,00
ОЕДФК, 50	6,76	0,100	0,000	1,980	2,000	100,00
Трилон Б, 0,005 N	6,31	0,100	0,570·10 ⁻²	0,044	2,000	94,30
Акватон, 50 ДДТН, 20	6,47	0,010	0,740·10 ⁻²	0,148	0,140	29,70
НТМФК, 50	6,87	0,125	0,127	0,122	–	0,00

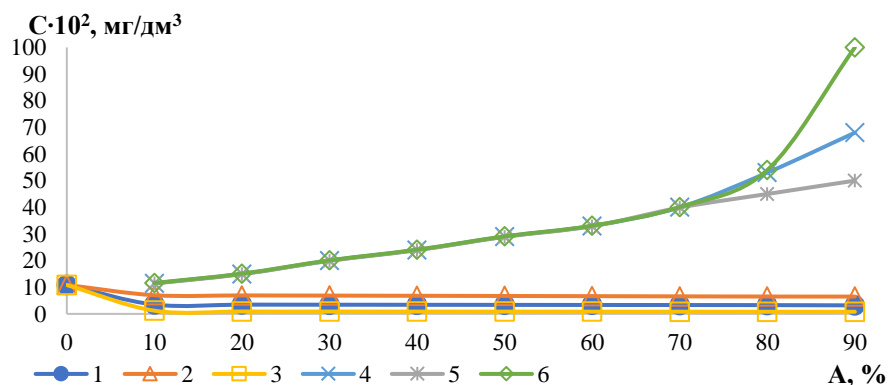


Рисунок 5.42 – Вплив ступеню відбору перміату на концентрацію йонів кадмію в перміаті (1; 2; 3) і концентраті (4; 5; 6) нанofільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування при тиску 0,4 МПа розчинів сульфату кадмію з вихідною концентрацією Cd²⁺ 0,01085 мг/дм³ у дистильованій воді з застосуванням полікатіонітів при концентрації 50 мг/дм³: Polymín (1; 4), Alcofix-169 (2; 5) і KlarAid PC1194 (3; 6) (pH = 8,09)

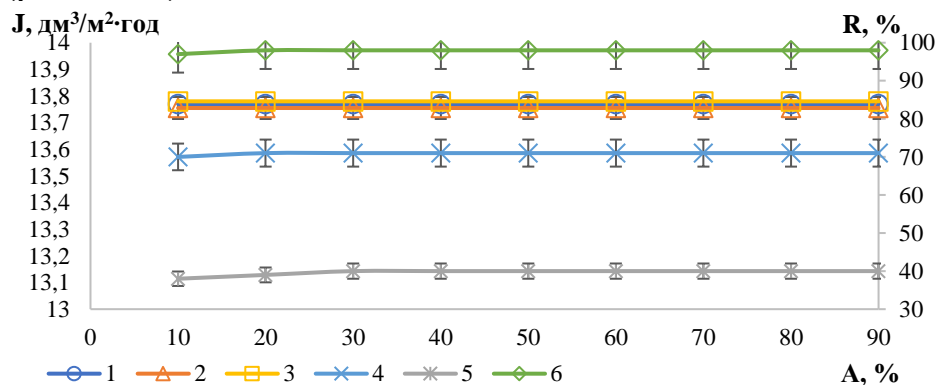


Рисунок 5.43 – Вплив ступеню відбору перміату на продуктивність (1; 2; 3) і селективність (4; 5; 6) нанofільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування при тиску 0,4 МПа розчинів сульфату кадмію з вихідною концентрацією Cd²⁺ 0,01085 мг/дм³ у дистильованій воді з застосуванням полікатіонітів при концентрації 50 мг/дм³: Polymín (1; 4), Alcofix-169 (2; 5) і KlarAid PC1194 (3; 6) (pH = 8,09)

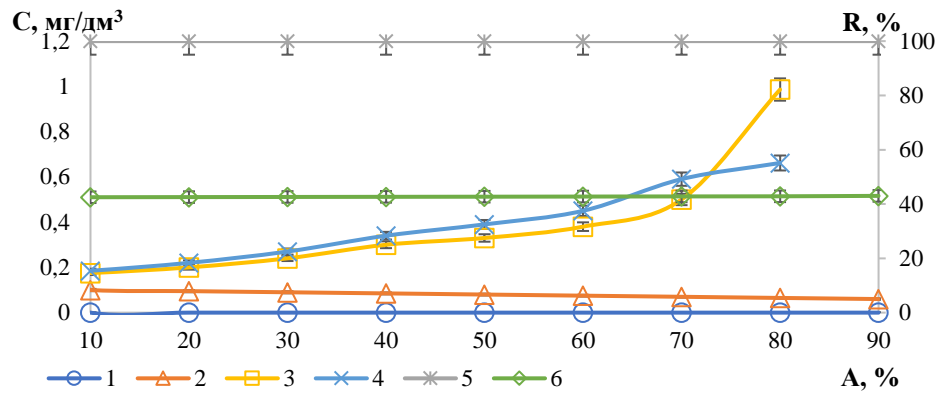


Рисунок 5.44 – Вплив ступеню відбору перміату на концентрацію йонів цинку в перміаті (1; 2) і концентраті (3; 4) і селективності (5; 6) нанофільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування при тиску 0,4 МПа розчинів сульфату цинку з вихідною концентрацією Zn^{2+} $0,140 \text{ мг/дм}^3$ у дистильованій воді з застосуванням комплексонів при концентрації 50 мг/дм^3 : ОЕДФК (1; 3; 5) та НТМФК (2; 4; 6)

Таблиця 5.8 – Вплив вихідної концентрації йонів цинку на ефективність їх вилучення з водопровідної води при фільтруванні через нанофільтраційну мембрану ОПМН-П при застосуванні комплексону ОЕДФК у концентрації 50 мг/дм^3

Початкова концентрація			Концентрація в перміаті			Концентрація в концентраті		R, %		J, $\text{дм}^3/\text{м}^2$
Ж, мг-екв/дм ³	C (Zn^{2+}), мг/дм ³	pH	Ж, мг-екв/дм ³	C (Zn^{2+}), мг/дм ³	pH	Ж, мг-екв/дм ³	C (Zn^{2+}), мг/дм ³	Ж	Zn^{2+}	
4,80	$1 \cdot 10^{-3}$	6,54	2,65	$5,5 \cdot 10^{-4}$	6,25	6,03	$1,26 \cdot 10^{-3}$	44,79	45,00	2,654
4,80	$1 \cdot 10^{-4}$	6,07	2,76	$8,9 \cdot 10^{-5}$	5,85	6,30	$1,24 \cdot 10^{-4}$	42,50	11,00	3,185

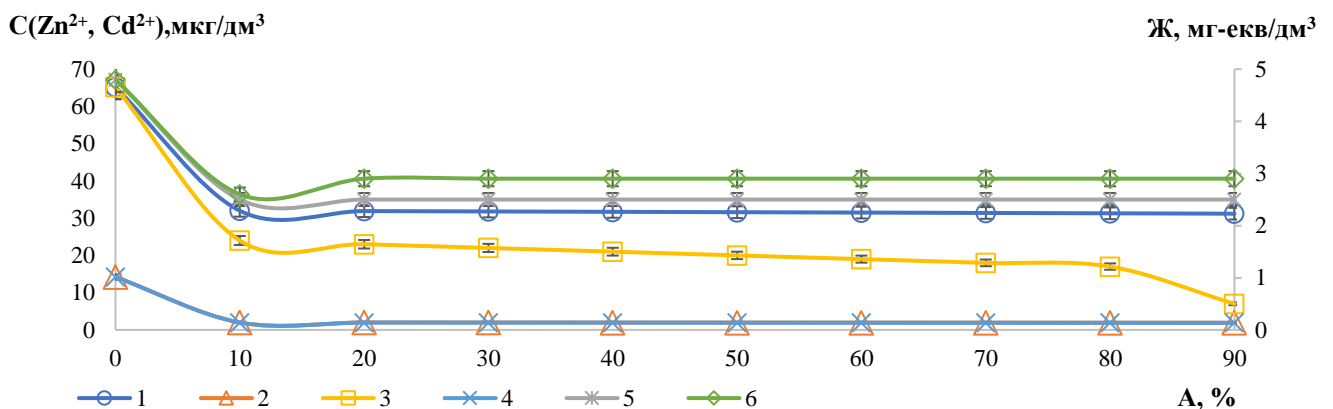


Рисунок 5.45 – Вплив ступеню відбору перміату нанофільтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування при тиску 0,4 МПа на концентрацію йонів цинку (1; 3), кадмію (2; 4) і жорсткості (5; 6) розчинів, приготовлених на водопровідній воді з жорсткістю $4,70 \text{ мг-екв/дм}^3$ при $C(Zn^{2+}) = 65,21 \text{ мкг/дм}^3$ (1; 3) ($pH = 6,73$) і $C(Cd^{2+}) = 14,20 \text{ мкг/дм}^3$ (2; 4) ($pH = 6,69$) із застосуванням комплексону ОЕДФК концентрацією 50 мг/дм^3 ($t_{\text{розчину}} = 30^\circ\text{C}$)

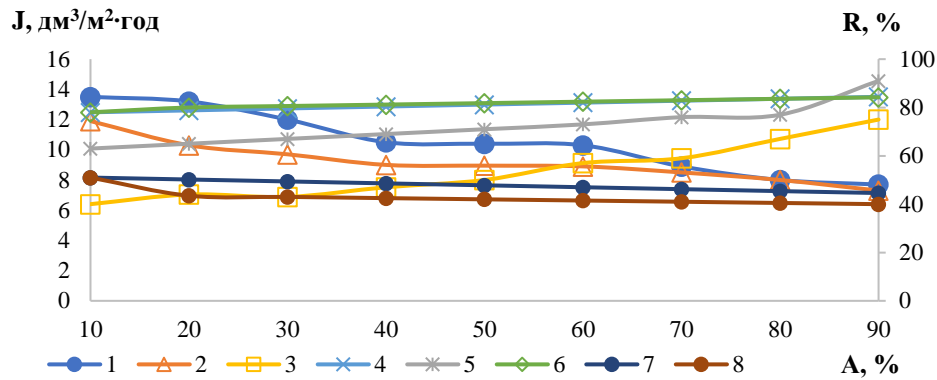


Рисунок 5.46 – Вплив ступеню відбору перміату наночіфльтраційної мембрани ОПМН-П в процесі фільтрування при тиску 0,4 МПа на продуктивність (1; 2) і селективність по йонам цинку (3; 5), кадмію (4; 6) і жорсткості (7; 8) розчинів, приготовлених на водопровідній воді з жорсткістю 4,70 мг-екв/дм³ при $C(\text{Zn}^{2+}) = 65,21$ мкг/дм³ (1; 3; 5; 7) ($\text{pH} = 6,73$) і $C(\text{Cd}^{2+}) = 14,20$ мкг/дм³ (2; 4; 6; 8) ($\text{pH} = 6,69$) із застосуванням комплексону ОЕДФК концентрацією 50 мг/дм³ ($t_{\text{розчину}} = 30^\circ\text{C}$)

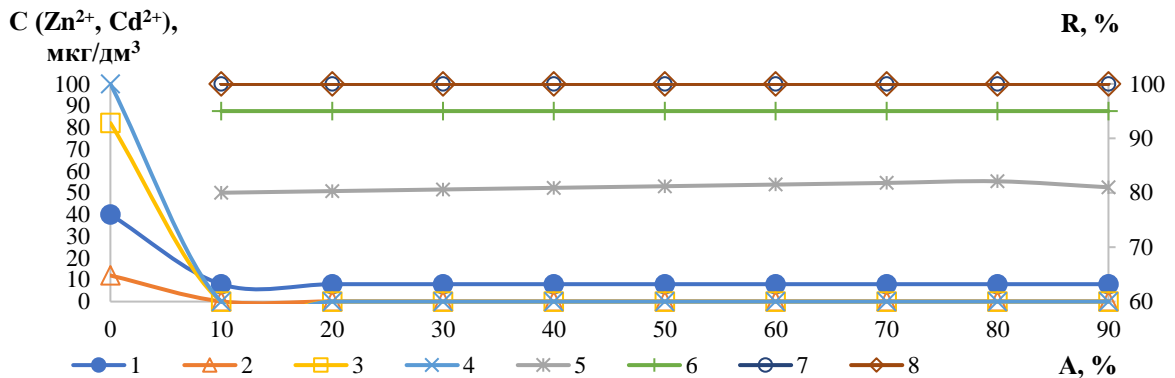


Рисунок 5.47 – Вплив ступеня відбору перміату на концентрації йонів цинку (1; 3) і кадмію (2; 4) в перміаті та селективність наночіфльтраційної мембрани ОПМН-П (5; 6; 7; 8) в процесі фільтрування розчину сульфату цинку і кадмію після пропускання через сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 (1; 2; 5; 6) ($\text{Ж} = 0$ мг-екв/дм³; $\text{pH} = 8,459$) і фільтр змішаної дії (3; 4; 7; 8) ($\text{Ж} = 0$ мг-екв/дм³; $\text{pH} = 8,691$) із застосуванням комплексону ОЕДФК концентрацією 50 мг/дм³

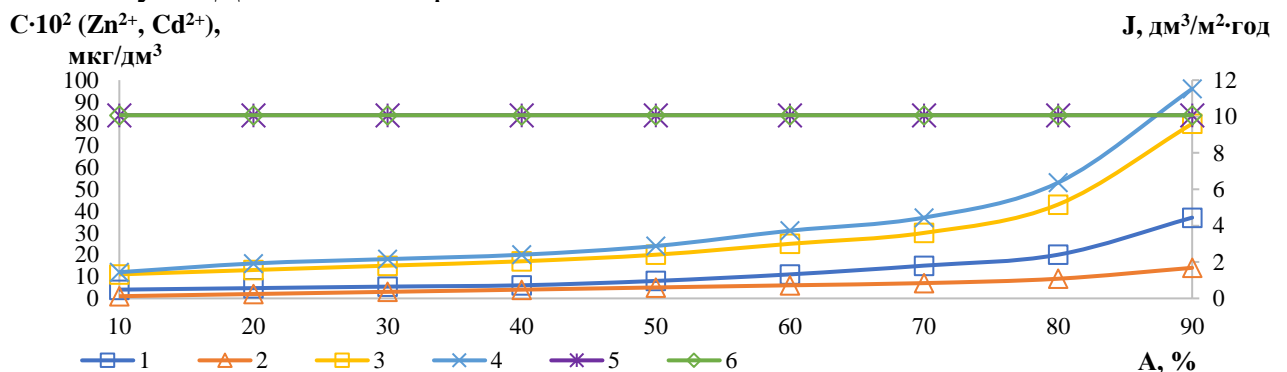


Рисунок 5.48 – Вплив ступеня відбору перміату на зміну продуктивності (1; 2), концентрацій цинку (3; 5) і кадмію (4; 6) в концентраті при фільтруванні при тиску 0,4 МПа через наночіфльтраційну мембрану (ОПМН-П) розчинів ZnSO_4 та CdSO_4 у натрійкатіонованій (1; 3; 4) і деіонізованій (2; 4; 6) воді при використанні ОЕДФК в концентрації 50 мг/дм³

Продуктивність процесу в даних умовах була на рівні $10 \text{ мг/дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$. Вміст концентрацій металів у концентратах зростає відповідно до ефективності їх вилучення із перміату.

Результати отримані при використанні води обробленої на аніоніті АВ-17-8 у основній формі, з якої вилучені хлориди, сульфати та суттєво знизилась концентрація гідрокарбонатів та іонів жорсткості ($\text{Ж} = 2,56 \text{ мг-екв/дм}^3$) як середовища для іонів важких металів при нанофільтраційному очищенні приведені на рис. 5.49.

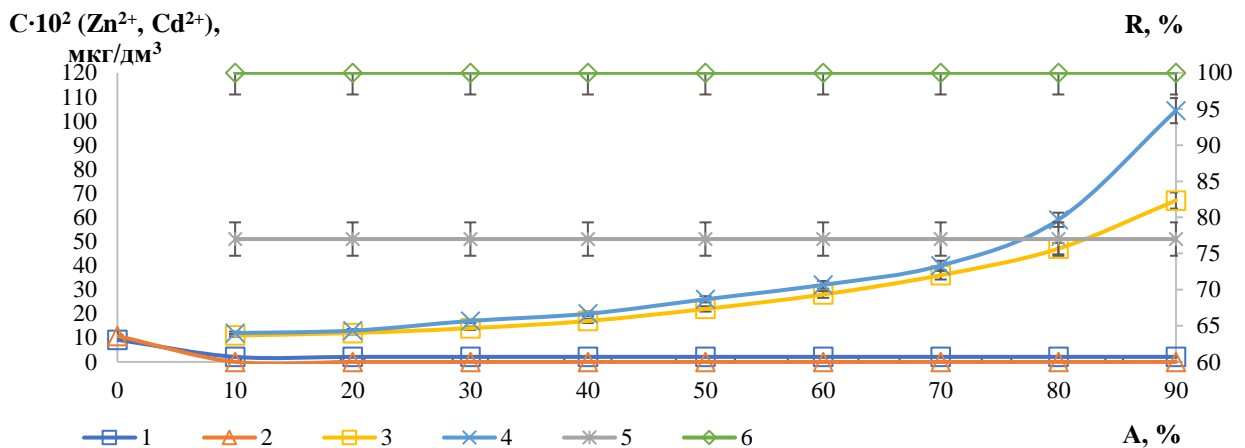


Рисунок 5.49 – Вплив ступеня відбору перміату на концентрацію йонів цинку (1; 3) і кадмію (2; 4) в перміаті (1; 2) та концентраті (3; 4), селективність мембрани (5; 6) при фільтруванні при тиску 0,4 МПа через нанофільтраційну мембрану ОПМН-П розчинів ZnSO_4 та CdSO_4 з концентрацією цинку та кадмію $0,1000 \text{ мг/дм}^3$ у водопровідній воді, що попередньо була профільтрована через високоосновний аніоніт АВ-17-8 ($\text{Ж} = 2,61 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{pH} = 8,495$) при використанні ОЕДФК в концентрації 50 мг/дм^3

В даному випадку селективність процесу по іонах цинку сягала 76 %, а по кадмію – 100 %. Очевидно, що при зниженні жорсткості води використаної кількості комплексону було достатньо, щоб повністю зв'язати іони кадмію і лише частково іони цинку.

В цілому дані дослідження показали, що за певних умов можна досягти повного вилучення іонів міді, кадмію і цинку із знесоленої води та повного вилучення іонів міді та кадмію і частково іонів цинку із природних вод. Особливо це важливо для вилучення іонів кадмію, концентрація яких у питній воді, згідно із Санпіном 2010 р. не повинна перевищувати 1 мкг/дм^3 .

5.3 Оцінка ефективності застосування фероціаніду калію для вилучення із води іонів важких металів

Для глибокого очищення води від іонів важких металів використовували їх комплексоутворення з фероціанідом калію.

В роботі використовували йони важких металів у відносно низьких концентраціях, так як одним із завдань було визначення умов ефективного вилучення з води йонів важких металів й дослідження рівня у воді їх залишкових концентрацій.

Як видно з рис. 5.50 ефективність видалення йонів міді з води залежить не тільки від співвідношення концентрацій метал-фероціанід, але також і від рН середовища. Ефективність очищення підвищується і при зростанні дози фероціаніду, і при збільшенні рН середовища. Що цілком закономірно, тому що глибина конверсії вихідних речовин, як правило, збільшується із зростанням концентрацій компонентів, а фероціаніди металів при рН > 8 більш стійкі.

Разом з тим, слід відмітити, що залишкові концентрації міді ($\approx 0,18\text{--}0,21\text{ мг/дм}^3$) практично в усіх випадках суттєво переважають розчинність ціаноферату у воді. Імовірно вони здатні до утворення стійких колоїдних систем у воді, внаслідок чого із води не відділяються ні відстоюванням, ні фільтруванням. У модельному розчині на водопровідній воді з досить високим рівнем рН (8,1 і 9,1), ефективність вилучення міді була навіть нижчою, як з розчинів у дистильованій воді (рис. 5.51). Можливо у даному випадку також значна кількість ціаноферату міді існує у вигляді стійких колоїдних систем.

Тому в разі наявності стійких колоїдних систем, щоб підвищити ефективність очищення води, варто застосовувати метод нанофільтрування, оскільки він забезпечує практично повне вилучення із води колоїдних часток. Тому була використана нанофільтраційна мембрана для доочищення води, що дозволяє підвищити ефективність очищення води. Як видно (рис. 5.52 та 5.53) при застосуванні нанофільтрування ефективність вилучення міді та свинцю виросла на 4 – 15 % в порівнянні із звичайним фільтруванням. Особливо суттєво підвищилась ефективність очищення води при відносно невеликих дозах ціаноферату калію – 1 – 5 мг/дм³. Однак лише при концентрації фероціаніду калію на рівні 15 мг/дм³ було досягнуто

повного видалення міді. Залишкові концентрації для свинцю було знижено тільки до 0,12 – 0,15 мг/дм³. Отримані дані свідчать про те, що певна частина металів залишалась у вигляді стійких колоїдів у воді. Проте деяка частина йонів свинцю і міді залишалась у вигляді йонів чи гідроксидів металів. У водопровідній воді спостерігалася більша кількість не зв'язаних іонів міді порівняно з дистильованою водою. Ймовірно, в цьому контексті іони міді конкурували з іонами жорсткості, концентрація яких у водопровідній воді була значно вищою, ніж концентрація важких металів. При жорсткості води на рівні 4 – 5 мг-екв/дм³ концентрація іонів жорсткості перевищувала вміст іонів міді у 25-32 рази в мг-екв/дм³.

Для підвищення ефективності вилучення з води ціанофератів важких металів доцільно було використовувати полікатіонні флокулянти, які з ціанофератами утворюють комплексні сполуки великої молекулярної маси. У проведених дослідженнях для зв'язування ціанофератів використовували флокулянти Zetag-7547, Акватор-10, Magnefloc-368, Magnefloc-5250L і Praestol (рис. 5.54). Як видно з рис. 5.54 флокулянти Акватор-10 і Zetag-7547 забезпечують краще зв'язування фероціанідів. А у присутності йонів міді (рис. 5.55) кращий результат забезпечив флокулянт Zetag-7547, який при звичайному відстоюванні забезпечив повне видалення фероціаніду при зниженні концентрації міді до 0,16 – 0,22 мг/дм³.

При використанні ціаноферату калію та флокулянту Zetag-7547 при нанофільтруванні було досягнуто залишкових концентрацій міді на рівні 0,0 – 0,04 мг/дм³, доза флокулянту становила 3 мг/дм³ при дозах ціаноферату калію 3 – 15 мг/дм³. Це забезпечує ступінь очищення міді на рівні 99,2 – 100,0% (рис. 5.49).

При вилученні іонів важких металів у вигляді малорозчинних комплексів з фероціанідом калію ефективність очищення води недостатньо висока. При використанні полікатіонних флокулянтів, що утворюють з ціанофератами комплексні сполуки великої молекулярної маси, ефективність очищення води зростає при відстоюванні та фільтруванні води, або її доочищення нанофільтрацією (рис.5.54-5.56), проте доочищення води нанофільтрацією часто супроводжується гелеутворенням на мембрані, що призводить до скорочення терміну її експлуатації.

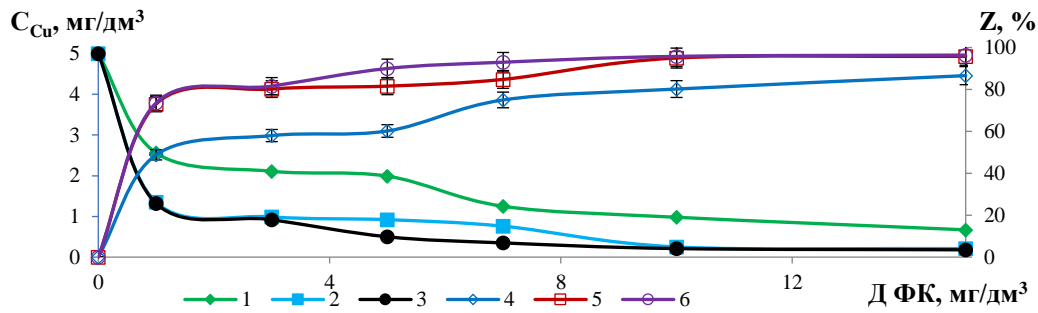


Рисунок 5.50 – Залежність залишкової концентрації йонів міді в розчині у розчині дистильованої води (1; 2; 3) і ступеню вилучення (4; 5; 6) залежно від дози фероціаніду калію після відстоювання і фільтрування (рН розчину: 5,1 (1; 4), 8,1 (2; 5) й 9,1 (3; 6))

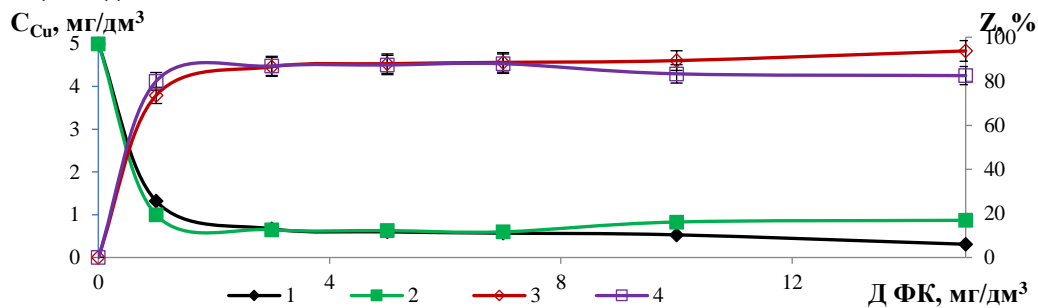


Рисунок 5.51 – Залежність залишкової концентрації йонів міді у модельних розчинах на водопровідній воді (1; 2) й ступеню вилучення (3; 4) залежно від дози фероціаніду калію після відстоювання і фільтрування (рН: 8,1 (1; 3), 9,1 (2; 4))

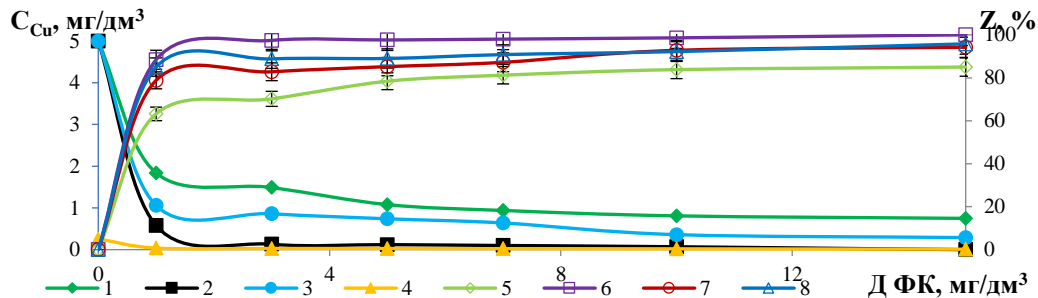


Рисунок 5.52 – Залежність концентрації йонів міді (1; 2; 3; 4) та ступеню їх вилучення (5; 6; 7; 8) із розчинів дистильованої (1; 2; 5; 7) й водопровідної (3; 4; 6; 8) води залежно від дози фероціаніду калію після доочищення води фільтруванням (1; 3; 5; 6) й фільтруванні і нанофільтрації (2; 4; 7; 8)

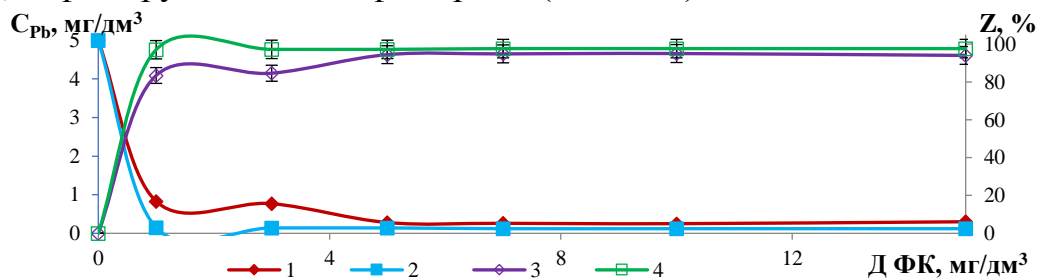


Рисунок 5.53 – Залежність концентрації йонів свинцю у дистильованій воді (1; 2) й ступеню їх вилучення (3; 4) залежно від дози фероціаніду калію після доочищення води фільтруванням на фільтрі синя стрічка (1; 3) і фільтруванні на фільтрі синя стрічка й нанофільтраційній мембрані ОПМН-П (2; 4)

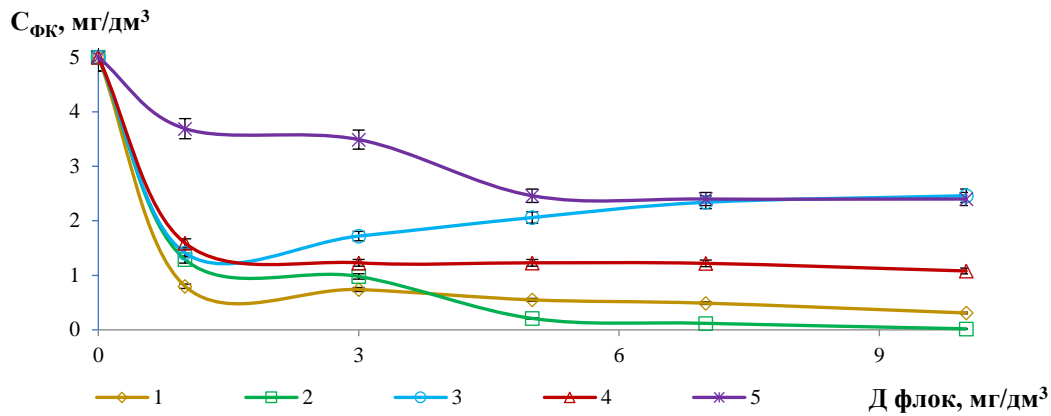


Рисунок 5.54 – Залежність залишкової концентрації фероціаніду калію у розчині дистильованої води залежно від дози флокулянтів після 24 годин відстоювання й фільтруванні через фільтр синя стрічка (початкова концентрація ФК 5 мг/дм³), (Акватон 10 (1), Magnefloc-368 (2), Magnefloc-52504 (3), Zetag-7547 (4), Praestol (5))

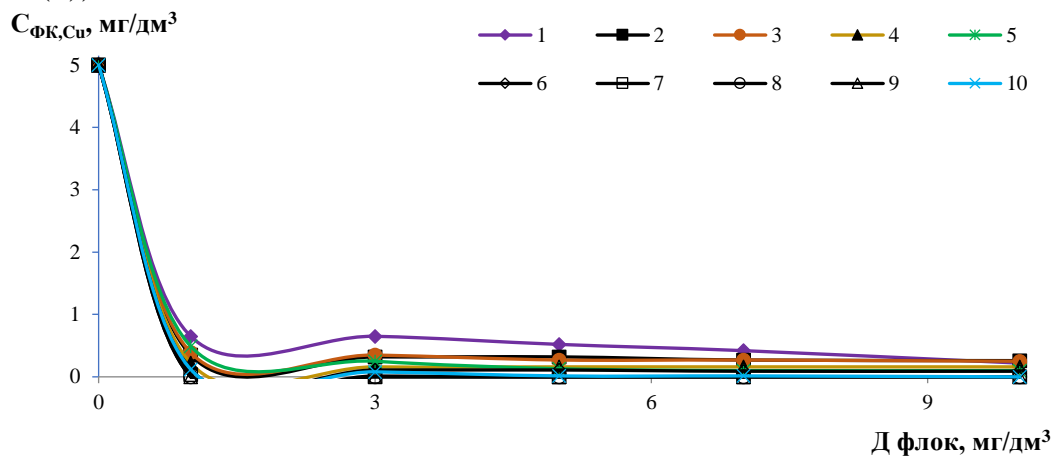


Рисунок 5.55 – Залежність залишкової концентрації йонів міді (1; 2; 3; 4; 5) й фероціаніду калію (6; 7; 8; 9; 10) залежно від дози флокулянту після відстоювання та фільтрування (Акватон (1; 6), Magnefloc-368 (2; 7), Magnefloc-52504 (3; 8), Zetag-7547 (4; 9), Praestol (5; 10))

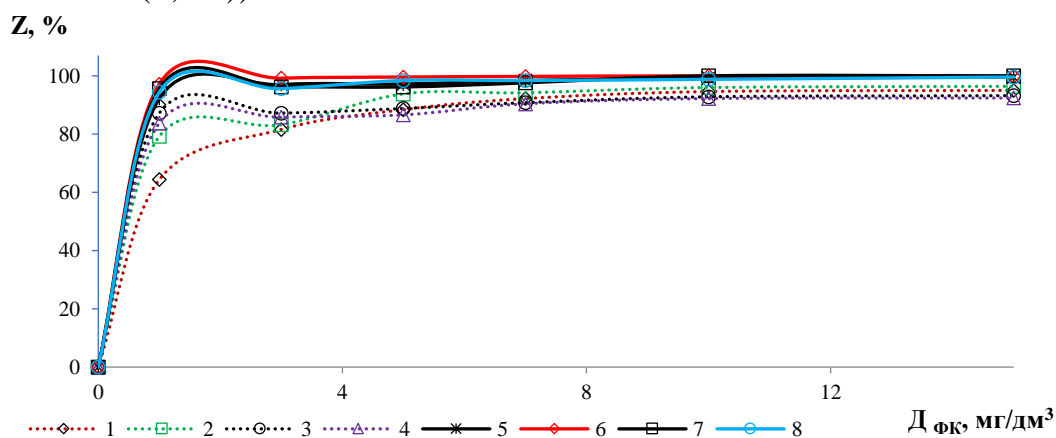


Рисунок 5.56 – Залежність ступеню вилучення йонів міді з розчинів на дистильованій воді залежно від дози фероціаніду калію в процесі доочищення води фільтруванням (1–4) чи фільтруванням й нанофільтрацією (5–8) при витратах флокулянту Zetag-7547, мг/дм³: 1 – (1; 5); 3 – (2; 6); 5 – (3; 7); 10 – (4; 8)

У випадку забруднення води ПАР, іншими органічними домішками краще для видалення води комплексів полікатіонітів з фероціанідом калію, що добре сорбують іони важких металів доцільно застосовувати метод флотації. У даному випадку комплекси, які включають фероціаніди важких металів утворюють комплексні високомолекулярні сполуки з полікатіонними флокулянтами. Вони здатні утворювати комплекси із аніонними ПАР, які забезпечують ефективне піноутворення та вилучення даних комплексів із води флотацією.

Метод флотації базується на взаємодії катіонів металів (колігендів) з органічними реагентами-збирачами з утворенням гідрофобних осадів (сублатів), після чого відбувається їх вилучення в піну. Флотація може використовуватися як окремий метод або ж бути однією зі стадій в комплексі з іншими методами. Відомо, що ефективність процесу флотації залежить від багатьох факторів, зокрема рН середовища, температури та хімічного складу розчину, виду і властивостей реагентів-збирачів, що використовуються.

Для удосконалення методу флотації необхідне управління ефективністю процесу при ціленаправленому підборі реагентів-збирачів. Основною вимогою до даних речовин є утворення речовин, при взаємодії з іонами металу, що мають низькі значення добутку розчинності солей. Але при цьому не враховуються вплив на хімічні властивості інших металів, що є в розчині, не враховуються вплив особливостей будови реагентів і складу колігенду на їх взаємодію при утворенні координаційного зв'язку реагент-колігенд. Тому для забезпечення високої ефективності процесу флотації, селективності збирачів, зниження втрат флотаційного реагенту, досягнення оптимальних якісно-кількісних показників необхідно для вибору та наукового обґрунтування реагентів, які застосовуються в якості ПАР, використали квантово-хімічні розрахунки методом неемпіричної молекулярної динаміки по програмі HyperChem.

Підбір реагентів-збирачів для вилучення катіонів міді базується на принципі жорстких і м'яких кислот та основ, запропонованих Пірсоном на основі класифікації кислот та лугів Льюїса. В даному випадку найбільш термодинамічно вигідним є взаємодія жорстких кислот з жорсткими основами, а м'яких кислот з м'якими

основами, тобто діє принцип ЖМКО. Оскільки мідь займає проміжне положення, то при флотації повинні утворюватись міцні комплекси з реагентами, які відносяться до жорстких, м'яких і проміжних основ Пірсона, тобто такі, що містять такі донорні атоми, як N, Cl, Br, O, F, S, P, I.

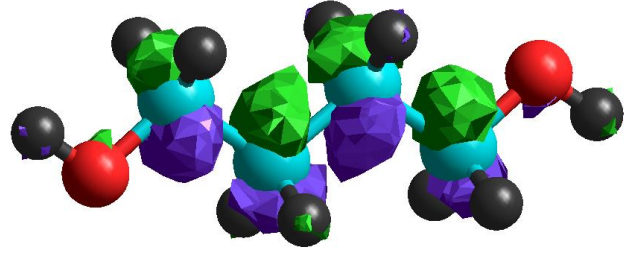
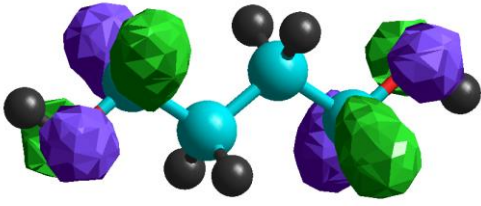
Для квантово-хімічних розрахунків основних реагентів флотаційного очищення води були використані наступні реагенти: етиленгліколь, етилбензол, диетилфталат, поліетиленттерефталат, октаном, бензол, деканол, терафтелева кислота, сульфонол. Структурні формули основних реагентів після геометричної оптимізації в програмному пакеті Hyper Chem 7.0 представлені на рис. 5.57.

Результати квантово-хімічних розрахунків енергетичних параметрів молекул представлені в таблиці 5.9.

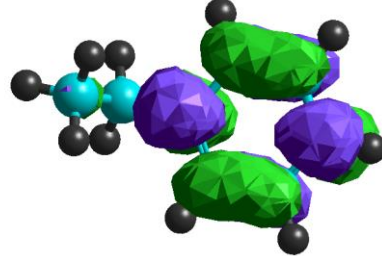
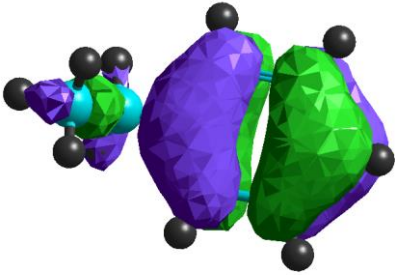
Дані реагенти характеризуються високими значеннями енергії верхньої занятої молекулярної орбіталі і максимальними негативними зарядами, що сконцентровані на гетероатомах і абсолютній жорсткості G. Розраховані значення абсолютної жорсткості для етиленгліколю, етилбензолу, диетилфталату, поліетиленттерефталату, октанолу, бензолу, деканолу, терафтелевої кислоти, сульфонолу, відповідно становлять (eV): 7.278, 4.770, 4.682, 4.601, 7.267, 5.170, 7.253, 4.974, 4.895

В подальших дослідженнях в якості збирача було використано сульфонол. Результати модельних дослідів, що наведені на рис. 5.58, показують, що найбільш ефективно вилучення міді із розчинів відбувається при $\text{pH} > 8,0$.

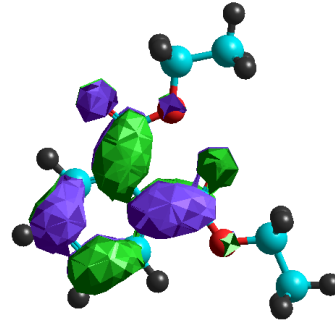
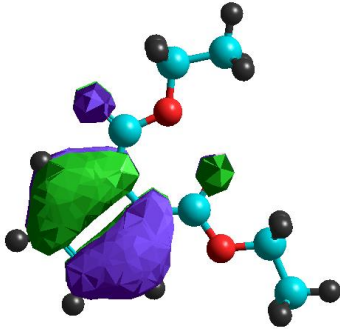
Для пояснення даної ситуації необхідно визначити вплив pH на значення зарядів частинок дисперсної фази. Відомо, що найбільш ефективно флотаційне вилучення частинок відбувається в області pH, що близька до pH ізоелектричного стану частинок ($\zeta=0$), що виділяються. В для визначення ізоелектричної області було використано розчин CuSO_4 концентрацією 50 мг/дм³. Вимірювання дзета-потенціалу засновується на вимірюванні електрофоретичної рухомості частинок в рідині під дією прикладеного електричного поля і проводилось на дзетасайзері «Malvern Zetasizer Nano». Як видно з рисунку 5.59 крива пересікає вісь абсцис при $\text{pH}=8,7$, тобто позитивний знак змінюється на негативний, це і є ізоелектричною точкою.



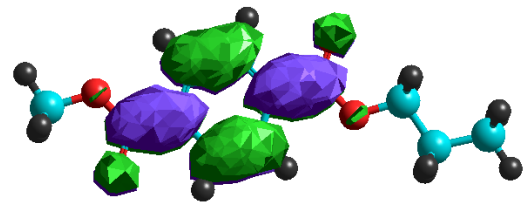
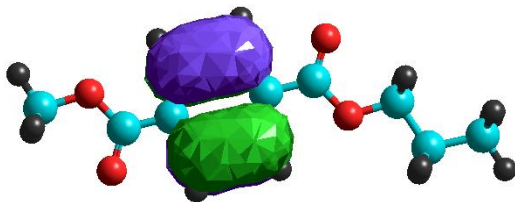
Етиленгліколь



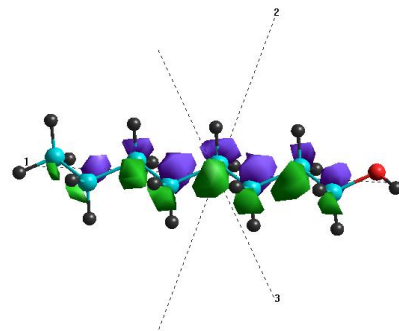
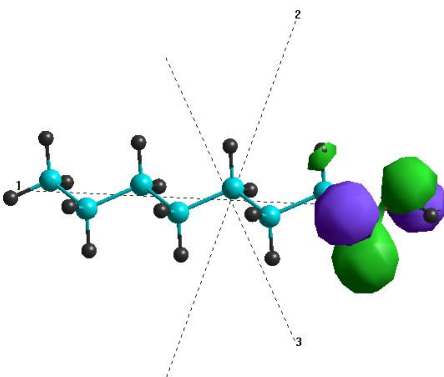
Етилбензол



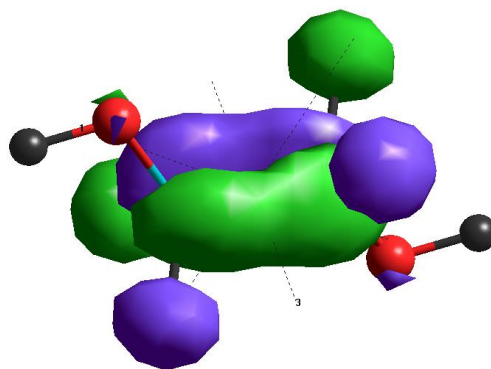
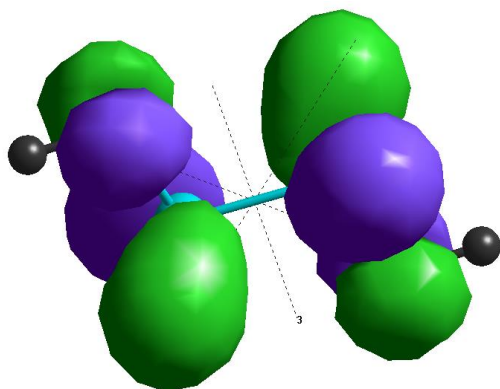
Диетилфталат



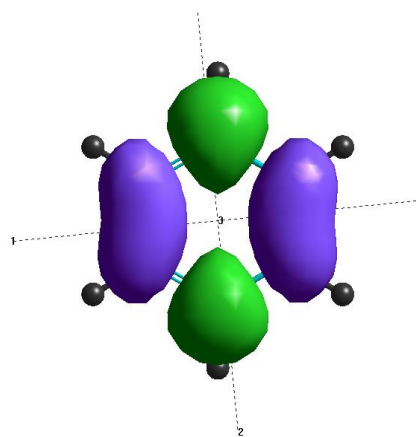
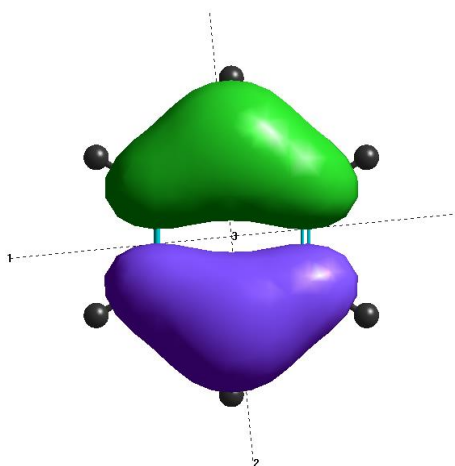
Поліетилентерефталат



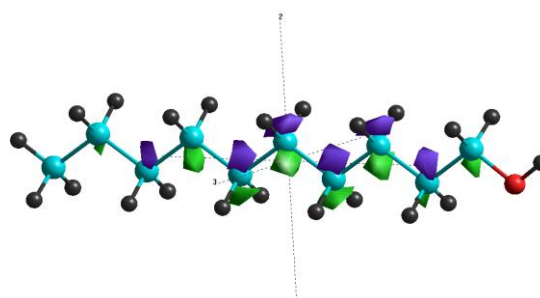
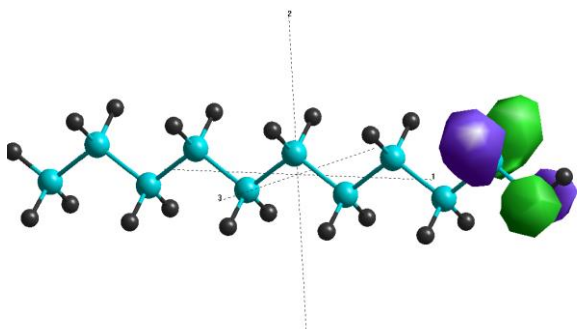
Октанол



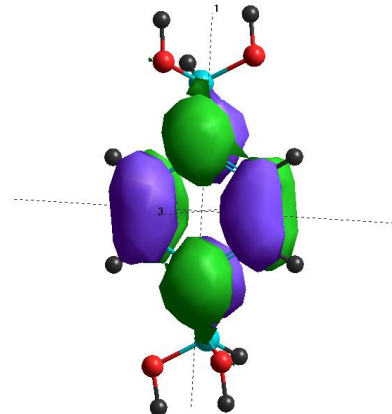
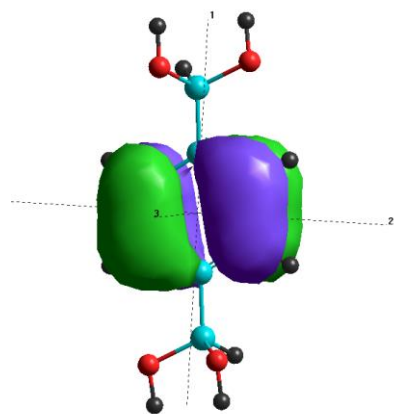
Сульфол



Бензол



Деканол



Терафталева кислота

Рисунок 5.57 – Оптимізована структура основних реагентів. Щільність вищої зайнятої молекулярної орбіталі (орбітальне значення щільності 0,005)

Таблиця 5.9 – Квантово-хімічні характеристики молекул реагентів флотаційного очищення води

Молекула	Евзмо (eV)	Енвмо (eV)	$\Delta\epsilon_{(В-Н)}$ (eV)	I, eВ	A, eВ	μ , (eV)	η , (eV)
Етиленгліколь	-11,324	3,232	-14.556	11.324	-3.232	4.046	7.278
Етилбензол	-9,283	0,257	-9.539	9.283	-0.257	4.513	4.770
Диетилфталат	-10,409	-1,045	-9.364	10.409	1.045	5.727	4.682
Поліетилентерефталат	-10,397	-1,195	-9.203	10.397	1.195	5.796	4.601
Октанол	-11,324	3,209	-14.534	11.324	-3.209	4.058	7.267
Бензол	-9,814	0,526	-10.340	9.814	-0.526	4.644	5.170
Деканол	-11,324	3,182	-14.506	11.324	-3.182	4.071	7.253
Терафталева кислота	-9,818	0,130	-9.947	9.818	-0.129	4.844	4.974
Сульфонол	-9.08	0.71	-9.79	9.08	-0.71	4.185	4.895

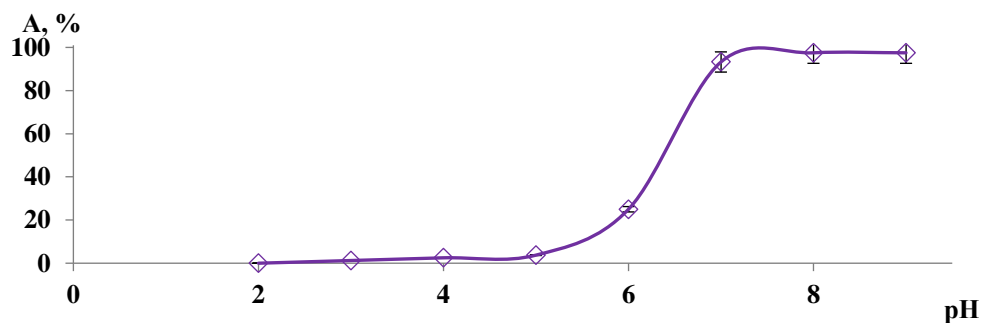


Рисунок 5.58 – Вплив рН на ступінь видалення іонів Cu^{2+} модельних розчинів з вихідною концентрацією 5 мг/дм^3 (ФК = 10 мг/дм^3 , Акватон = 1 мг/дм^3 ; сульфонолу = 20 мг/дм^3)

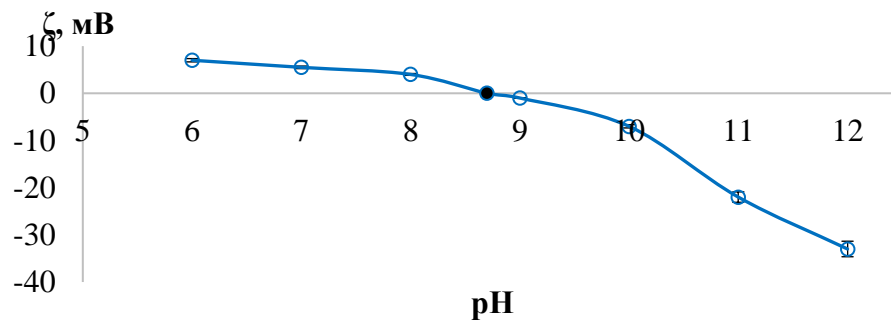
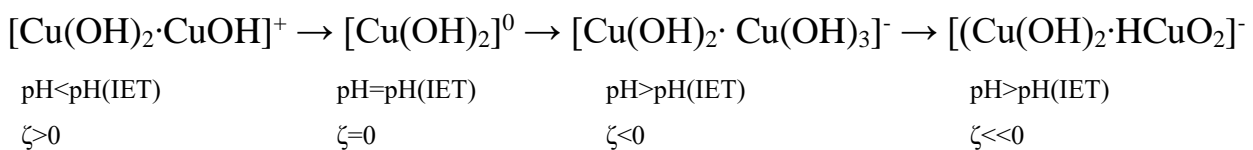


Рисунок 5.59 – Залежність заряду сполук міді від рН розчину

Механізм процесу формування заряду для частинок гідроксиду міді при різних рН розчину:



Дані термодинамічного розподілу різних форм міді в залежності від рН представлені на рисунку 5.60.

Як видно з рисунку, іони Cu^{2+} і CuOH^+ знаходяться в надлишку по відношенню до OH^- , що зумовлює позитивний заряд частинок. При збільшенні рН відбувається компенсація позитивно заряджених частинок протиіонами гідроксиду, що призводить до нульового заряду поверхні (ізоелектричний стан). В лужному середовищі відбувається різке зменшення дзета-потенціалу, що зумовлене перезарядкою частинок внаслідок взаємодії частинок міді з надлишком розчину луку і утворенням $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ і HCuO_2^- .

Для підтвердження квантово-хімічних розрахунків були проведені дослідження флотаційного вилучення іонів міді з розчинів, приготованих на водопровідній та дистильованій воді. Було досліджено вплив акватуону та гексаціаноферату калію при дозі сульфонулу 20 мг/дм^3 на ефективність видалення іонів міді з водопровідної в залежності від її початкової концентрації. Ступінь флотаційного вилучення іонів міді підвищується зі збільшенням її концентрації в розчині. Це можна пояснити підвищенням кількості міді, яка зв'язується аніонним реагентом-збирачем в гідрофобізований важкорозчинний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При дозі акватуону 2 мг/дм^3 і гексаціаноферату калію 10 мг/дм^3 при підвищенні концентрації міді від 5 до 100 мг/дм^3 спостерігається підвищення ефективності очищення розчинів (рис.5.61).

В подальших дослідженнях було вивчено вплив дози реагентів на ефективність флотаційного очищення води від іонів міді. Як видно з таблиці 5.10, ефективність очищення зростає з підвищенням дози акватуону та гексаціаноферату калію. Ступінь флотаційного вилучення іонів міді підвищується зі збільшення концентрації від 5 до 10 мг/дм^3 для розчинів приготованих як на дистильованій, так і водопровідній воді. Краще очищення відбувається при видаленні міді з водопровідної води, що пояснюється вищим значенням рН водопровідної води ($\text{pH}=7,8$), порівняно з дистильованою водою ($\text{pH}=5,9$), яке є близьким до значення ізоелектричного стану нерозчинних частинок міді. Відповідно при дозі 2 мг/дм^3 акватуону, 20 мг/дм^3 сульфонулу та фероціаніду калію 20 мг/дм^3 досягнуто практично повного вилучення іонів міді з рочину приготованого на водопровідній воді ($99,9\%$), ефективність вилучення іонів міді з дистильованої води при цих же дозах реагентів становить лише $69,5\%$.

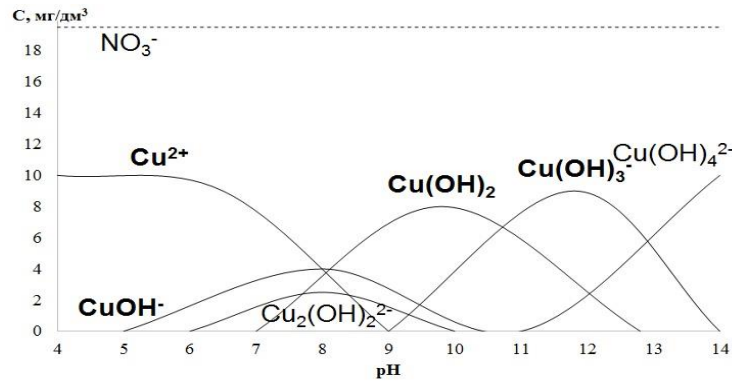


Рисунок 5.60– Термодинамічний розподіл Cu (II) у водному розчині в залежності від рН

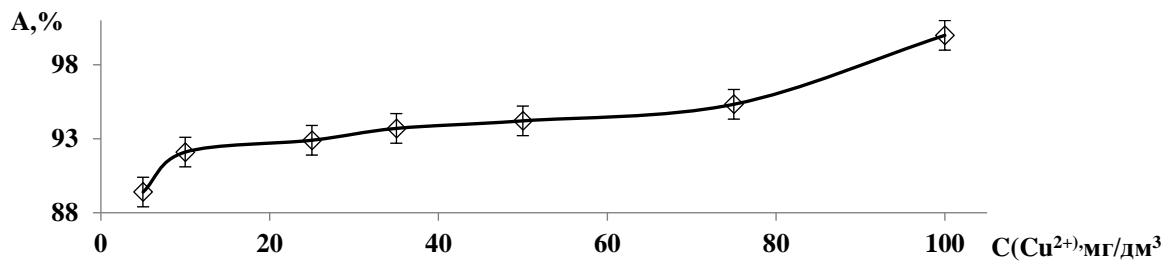


Рисунок 5.61 – Залежність вилучення іонів міді з водних розчинів від її початкової концентрації

Таблиця 5.10 – Вплив акватуону й гексаціаноферату калію на ефективність вилучення іонів міді з модельного розчину на водопровідній (I) та дистильованій (II) воді методом флотації

	Поч. конц. Cu^{2+} , мг/дм ³	5	5	5	5	10	10	10	10
	Поч. конц. ФК, мг/дм ³	5	5	10	10	15	15	20	20
	Конц. Акватон, мг/дм ³	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0
I	Кінц. конц. Cu^{2+}	0,86	0,60	0,53	0,35	0,79	0,51	0,05	0,01
I	Ступінь очистки, %	82,8	88,0	89,4	93,0	92,1	95,9	99,5	99,9
II	Кінц. конц. Cu^{2+}	1,86	1,6	1,65	1,53	3,96	3,40	3,69	3,05
II	Ступінь очистки, %	62,8	68,0	67,0	69,4	60,4	66,0	63,1	69,5

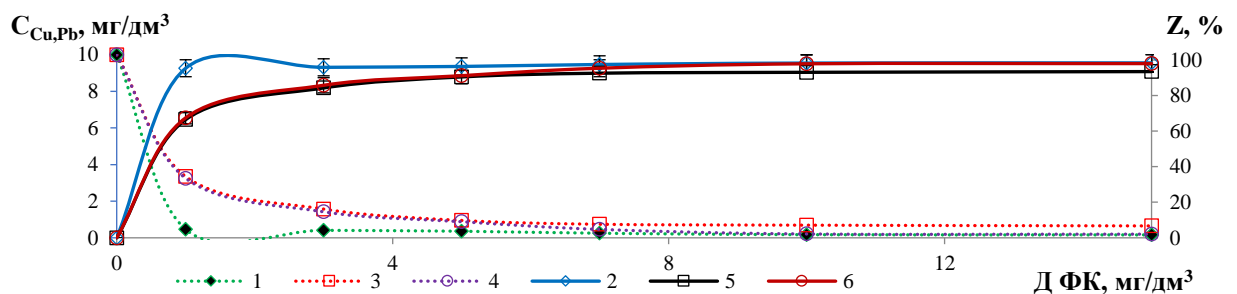


Рисунок 5.62 – Залежність залишкової концентрації міді (1) та ступеню вилучення міді (2), залишкової концентрації йонів свинцю (3; 5) і ступеню їх вилучення (4; 6) залежно від дози фероціаніду калію в процесі очищення води напірною флотацією (витрата флокулянтів, мг/дм³: Акватон – 10 (1; 2), Zetag-7547 – 1 (3; 5) й 3 (4; 6) мг/дм³, доза сульфонолу НП-3 – 20 мг/дм³)

Отже, експериментальні результати флотаційного очищення води показали, що метод забезпечує високу ефективність вилучення міді з водопровідної води при дозі фероціаніду калію 20 мг/дм^3 . Залежність ефективності вилучення важких металів від дози фероціаніду калію показано на рис. 5.62.

У раціональних співвідношеннях реагентів при вихідних концентраціях металів 10 мг/дм^3 ступінь вилучення міді становив $97,5\text{--}98,4 \%$, свинцю – $95,4\text{--}98,0\%$. При початкових концентраціях міді $3\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$ залишкові концентрації були зменшені до $0,02\text{--}0,07 \text{ мг/дм}^3$ при цьому ступінь вилучення міді був на рівні $96,66\text{--}99,40 \%$.

Тому, при очищенні від йонів міді і свинцю із застосуванням ціанофератних комплексів природних вод із низькою каламутністю доцільно використовувати відстоювання, механічне фільтрування й нанофільтрацію, а флотацію та механічне фільтрування – для стічних вод, які забруднені механічними домішками.

5.4 Сорбційно-каталітичне вилучення важких металів феритним методом

Використання магнетиту для очищення води від іонів ВМ відоме. Є ряд публікацій з даного напрямку. Технології вилучення ВМ із води в свій час успішно використовував професор Радовенчик В.М. із колегами при очищенні гальваностоків. Плідно у даному напрямку працював професор Терновцев В.О., та сьогодні даний напрямок розвивається професором Кочетовим Г.М. із своїми учнями.

Проте їх дослідження були направлені на створення ефективних технологій вилучення ВМ із стічних вод, де їх концентрації є досить значними. В наших дослідженнях ми вирішували проблему ефективного вилучення ВМ із розведених розчинів у присутності іонів жорсткості в значних концентраціях.

5.4.1 Вплив модифікування магнетиту на ефективність сорбції ВМ

Сорбенти на основі магнетиту виявилися досить ефективними для вилучення іонів важких металів із води, навіть у присутності іонів жорсткості. Зазвичай використовується магнетит, отриманий при співвідношенні іонів заліза (II) і заліза (III) у реакційній суміші $1 : 2$. Втім, відомо, що збільшення вмісту заліза (II) може призвести до більш аморфної структури магнетиту, а це може вплинути на його сорбційну здатність. Таким чином, у цьому дослідженні магнетит був використаний

при різних співвідношеннях Fe (II) / Fe (III) – 1 : 2, 1 : 1 і 2 : 1. При синтезі магнетиту в розчин луку, який використовували для обробки суміші солей заліза (II) й заліза (III), з метою підвищення сорбційної ємності сорбентів, додавали тіокарбамід, тісемікарбазид, гуанідін в концентраціях 1 % та сульфід натрію в концентрації 1 % та 2 %. В дослідженнях для вилучення з води йонів міді використовували сорбенти на основі магнетиту. Сорбційна ємність по міді магнетиту (K = 1:1) майже на 10 % більша, ніж при застосуванні магнетиту, що отриманий при K = 1: 2 (рис. 5.63). При визначенні впливу рН на сорбційну ємність було показано, що збільшення рН розчину від 5,70 до 6,50 й далі до 7,90 і 8,52 приводить до суттєвого підвищення ємності сорбенту. Ймовірно, що при цих значеннях рН відбувається частковий гідроліз іонів міді з послідовним включенням гідроксиду міді у кристалічну решітку магнетиту. Тому реалізується в цьому випадку механізм активованої адсорбції. Даний процес є незворотнім та характеризується високими значеннями сорбційної ємності при малих значеннях рівноважної концентрації металу. При рН = 7,90 рівноважна концентрація міді не перевищувала 3,04 мг/дм³, при рН = 8,52 – менше 0,2 мг/дм³. В даному випадку гранична сорбція становила 1135 мг/г. Імовірно, в даному випадку кристали магнетиту виявились центрами кристалізації гідроксиду, чи швидше оксиду міді, яка утворюється при гідролізі йонів міді.

Були проведені дослідження щодо сорбції йонів свинцю, кадмію та цинку на магнетиті, синтезованому при K = 1:2 (рис. 5.64). При рН = 6,90 сорбційна ємність магнетиту сягала 550 мг/г. Отже, магнетит проявляє велику селективність щодо іонів свинцю. Очевидно, що свинець здатний частково гідролізуватися при даному значенні рН. Цинк і кадмій, за даного рівня рН, перебувають у іонній формі, саме тому в основному їх вилучення здійснюється за рахунок фізичної адсорбції. По йонах цинку гранична ємність досягла 92 мг/г або в молярному співвідношенні 2,82 мг-екв/дм³, а по іонах кадмію – 205 мг/г (3,66 мг-екв/дм³). Оскільки рівноважні концентрації як цинку, так і кадмію були більше 7 мг-екв/дм³, то отримані результати не можна вважати успішними. До того ж, рівноважна концентрація свинцю вже в першій пробі становила 0,8 мг/дм³, це є досить високими залишковими концентраціями в контексті доочищення або ж глибокого очищення води від йонів

важких металів. Підвищення рН до 8,69 дозволяє збільшити ємність магнетиту по йонах цинку до 550 мг/г, однак рівноважні концентрації перевищували 4 мг/дм³, що є незадовільним результатом також.

Отримані результати щодо використання магнетиту для вилучення йонів міді з води наведено на рис. 5.65. Як видно з ізотерм сорбційна здатність магнетиту зростає із збільшенням концентрації міді в розчині, а також в наведеному ряду $K = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ 1:2; 1:1 та 2:1. Сорбційна ємність магнетиту була менше 100 мг/г в усьому діапазоні вибраних концентрацій при $K=1:2$. При переході магнетиту до $K = 1:1$ спостерігається підвищення сорбційної ємності і з дистильованої води (108 мг/г), і з модельних розчинів на водопровідній воді (134 мг/г). Сорбційна ємність магнетиту при $K = 2:1$ в усіх випадках перевищувала 200 мг/г. Це свідчить про те, що при збільшенні співвідношення K магнетит характеризується більшою аморфністю. Аморфна структура призводить до підвищення сорбційної ємності. Крім того, приведені дослідження показали, що йони кальцію і магнію майже не сорбуються на магнетиті, тому вони не мають ніякого впливу на сорбцію йонів міді. Отже, це вкрай важливо, оскільки при таких властивостях сорбенту його доцільно застосовувати для вилучення іонів важких металів з різних джерел води, включаючи природні джерела та стічні води, де присутні йони жорсткості. У разі використання магнетиту, він сорбує виключно йони важких металів, залишаючи йони жорсткості в розчині. З іншого боку, застосування катіонітів призводить до спільного сорбування іонів жорсткості та важких металів, в даному випадку відношення ємності катіоніту по йонах жорсткості і по йонах важких металів є близьким до співвідношення концентрацій цих катіонів у розчині. Однак, враховуючи, що концентрації іонів жорсткості у воді зазвичай набагато вищі за концентрації іонів важких металів, виходить, що застосування іонного обміну доцільне тільки при глибокому пом'якшенні води. Цей підхід є недоречним для очищення стічних вод. Якщо подивитись на ізотерми приведені на рис. 5.65, можна прийти до висновку, що у даному випадку реалізується механізм активованої адсорбції. Це означає, що йони міді включаються у кристалічну решітку магнетиту. В даному випадку при $K= 1:1$ та $2:1$ за невисоких концентрацій міді відбувається практично повне її вилучення. Це можна пояснити згаданим механізмом

сорбції. При цьому іони важких металів практично не десорбуються із магнетиту без кислотної обробки і руйнування структури сорбенту.

При збільшенні співвідношення K від $1 : 2$ до $2 : 1$ відбувається підвищення сорбційної ємності магнетиту по міді, що крім позитивного значення має і суттєві недоліки. Магнетит, що отриманий при $K = 1 : 2$, відзначається найвищими магнітними характеристиками, що значно полегшує його відділення з води, це пов'язано з тим, що внаслідок кристалічної структури магнетит має найвищу щільність осаду, а також хімічну стійкість. Однак при зростанні значення K підвищується вклад аморфних елементів в магнетиті, а це призводить до погіршення його магнітних властивостей, зниження хімічної стійкості та збільшення об'єму осаду внаслідок зниження його щільності. Тому для підвищення сорбційної ємності магнетиту отриманого при співвідношенні $K = 1/2$ в процесі його синтезу модифікували гуанідином, тіосемікарбазидом, тіокарбамідом й сульфідом натрію. Ці речовини здатні частково включатись у структуру магнетиту і містять такі функціональні групи: $>C=N-H$, $>C=S$, $Me=S$. Дані групи здатні утворювати комплексні зв'язки із іонами важких металів (із d -металами), не взаємодіють із іонами жорсткості і здатні підвищувати сорбційну здатність магнетиту. Підтвердженням даного припущення є результати приведені на рис. 5.66 та рис. 5.67. Як видно із даних рисунків, модифіковані форми магнетиту переважають немодифікований магнетит, як при сорбції із дистильованої води так і водопровідної води. Гранична адсорбція зростає при переході від немодифікованого магнетиту до магнетиту модифікованого гуанідином або тіокарбамідом, потім до магнетиту модифікованого тіосемікарбазидом та модифікованого сульфідом натрію. Сульфід натрію не лише забезпечує найбільші значення граничної адсорбції (331,9 – 387,9 мг/г), але і є найдоступнішим і найдешевшим реагентом. Крім того, він досить стійкий до гідролізу у розчинах лугу. На рис. 5.68 наведені результати, що отримані при застосуванні зразків магнетиту при $K = 1 : 2$ і $2 : 1$ та модифікованих тіосемікарбазидом та сульфідом натрію. Магнетит одержаний при $K = 2$ порівняно з $K = 1 : 2$ має ємність по міді в 4,4 рази вище.

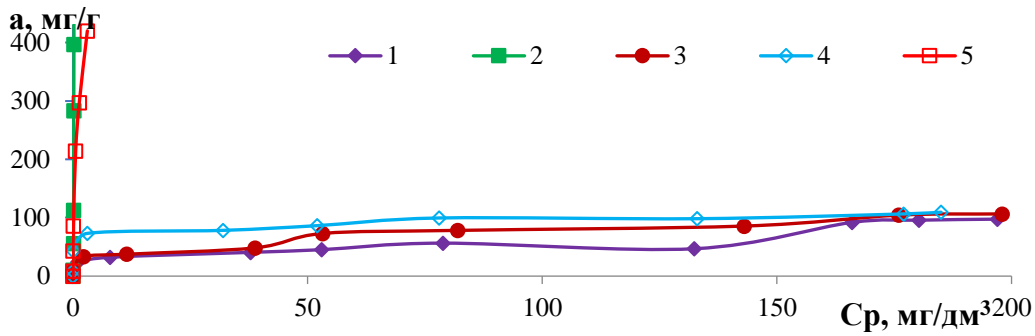


Рисунок 5.63 – Залежність адсорбції йонів міді на магнетиті від рівноважної концентрації при $K = 1/2$ (1; 2), $K = 1$ (3; 4; 5) за реакції середовища (рН) 5,71 (1, 3); 6,51 (4); 7,91 (5); 8,52 (2) при дозі магнетиту 1300 мг/дм^3

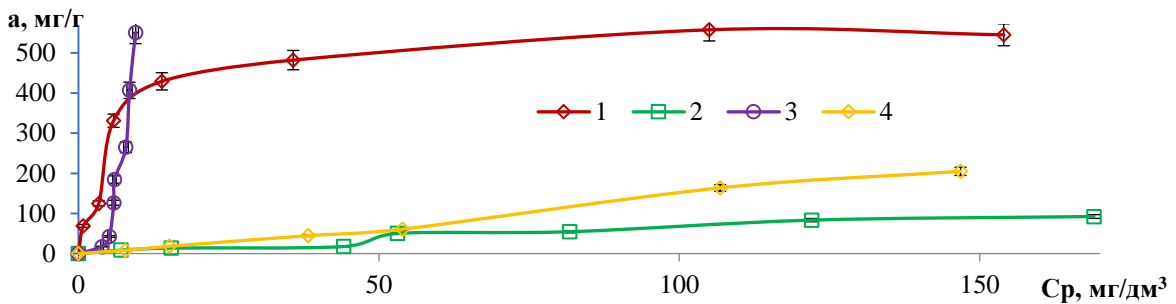


Рисунок 5.64 – Залежність адсорбції йонів свинцю (1), цинку (2; 3) й кадмію (4) на магнетиті від рівноважної концентрації при $K = 1/2$ (1; 2), $K = 1$ (3; 4; 5) за реакції середовища (рН) 6,91 (1, 2, 4); 8,69 (3) при дозі магнетиту 1300 мг/дм^3

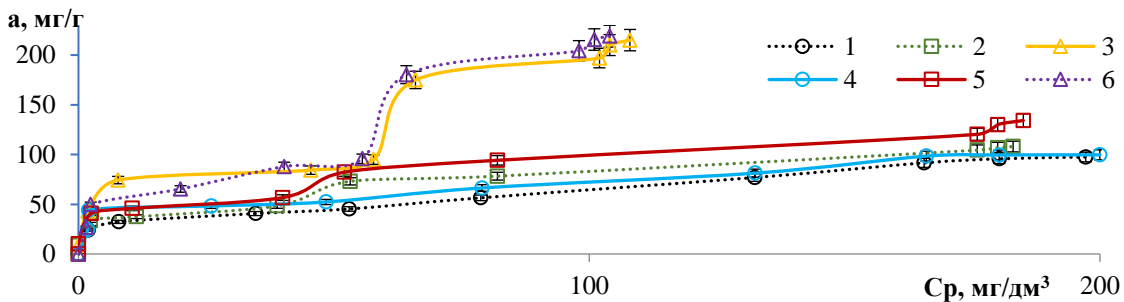


Рисунок 5.65 – Залежність адсорбції йонів міді на магнетиті від рівноважної концентрації із дистильованої (1; 2; 3) та модельного розчину на водопровідній воді (4; 5; 6) при застосуванні магнетиту одержаного при співвідношенні $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (K): 1:2 (1; 4); 1:1 (2; 5) й 2:1 (3; 6) при дозі магнетиту 1300 мг/дм^3

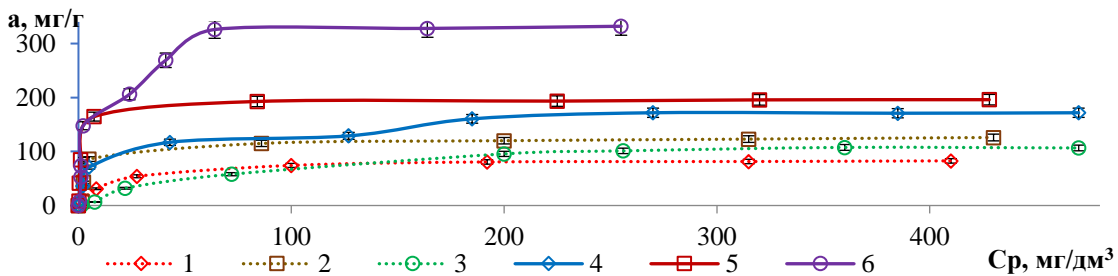


Рисунок 5.66 – Залежність адсорбції йонів міді на магнетиті від рівноважної концентрації із дистильованої води на магнетиті при $K = [\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}] = 1/2$ (немодифікований (1) й модифікований 1 % розчином тіокарбаміду (2), гуанідину (3), тіосемікарбазиду (4), сульфіді натрію (5) й 2% Na_2S (6)

Модифікація магнетиту тіосемікарбазідом дозволяє збільшити його сорбційну ємність по міді в 1,5–2,0 рази, а модифікація сульфідом натрію – з 85 до 332 мг/г при $K = 1:2$ та з 375 до 550 мг/г при $K = 2$. В процесі сорбції рН було на рівні 6,0–6,7. Збільшення сорбційної ємності магнетиту при $K = 2$, порівняно з $K = 1:2$, пов'язано з тим, що більша частина його маси знаходиться у аморфному (пухкому) стані, що збільшує площу сорбційної поверхні і адсорбційний об'єм. При цьому магнетит з $K = 1:2$ складається переважно з кристалів. У випадку, коли при синтезі магнетиту в реакційну масу вводять гуанідін, тіосемікарбазід чи сульфід натрію, відбувається включення в структуру магнетиту даних молекул цих сполук чи сульфід аніонів. Оскільки, фрагменти гуанідину містять угруповання типу $>C=N$, а тіосемікарбазиду містять групи $>C=S$, то вони здатні утворювати комплексні зв'язки з d-металами, це відповідно підвищує їх сорбцію на магнетиті. Оскільки сульфід аніон може утворювати нерозчинні сполуки з багатьма d-металами, тому він є найефективнішим модифікуючим реагентом.

Виходячи із отриманих результатів можна сказати, що при використанні магнетиту модифікованого сульфідом натрію іони міді можна вилучати із розчинів, що містять іони жорсткості.

Як видно з рис. 5.69, досить високу сорбційну ємність по іонах нікелю й кадмію має модифікований сульфідом натрію магнетит ($K = 2$). До того ж, і по іонах цинку гранична сорбційна ємність досягає 300 мг/г.

При проведенні сорбції іонів цинку на магнетиті рН розчину знижувався від 6,8 до 4,95, при сорбції іонів нікелю значення рН менше змінюються і залишаються в межах 7,15–5,39, сорбція іонів кадмію призводить до незначного зменшення рН в межах 6,70–6,34 (рис. 5.70). імовірно, саме цим можна пояснити більш низьку ємність магнетиту по іонах цинку, порівняно з нікелем та кадмієм.

Важливо зазначити, що ступінь очищення води від іонів важких металів перевищував 99 % в усіх випадках. Рівноважні концентрації для іонів цинку варіювалися в межах від 0,06 до 2,05 мг/дм³, для іонів кадмію підвищувались від 0,016 до 0,950 мг/дм³, а для іонів нікелю – від 0,008 до 1,010 мг/дм³.

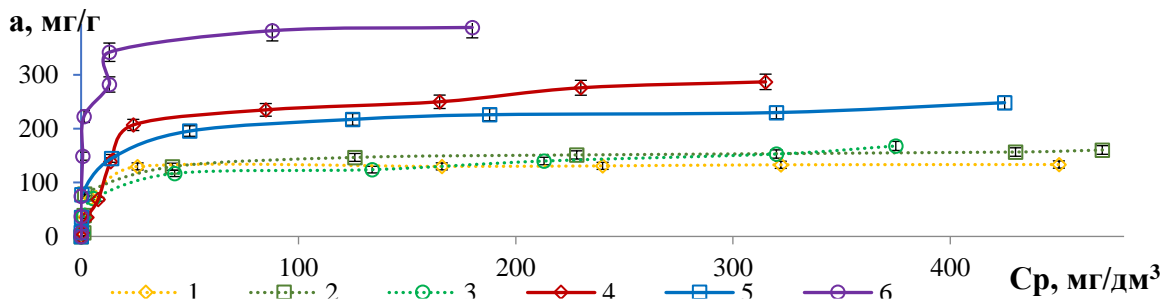


Рисунок 5.67 – Залежність адсорбції йонів міді на магнетиті від рівноважної концентрації із модельного розчину на водопровідній воді магнетитом ($K=1/2$) (доза магнетиту – 1300 мг/дм^3), (немодифікований (1) й модифікований 1% розчином тіокарбаміду (2), гуанідину (3), тіосемікарбазиду (4), сульфїду натрію (5) та 2% розчином Na_2S (6))

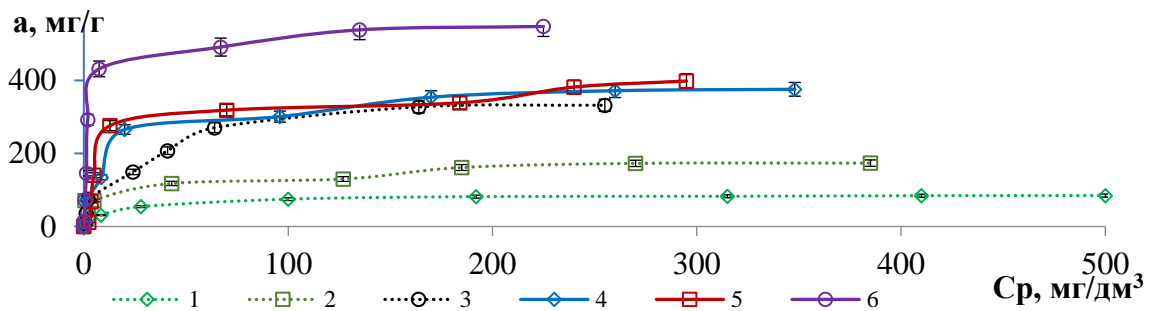


Рисунок 5.68 – Залежність адсорбції йонів міді на магнетиті (доза – 1300 мг/дм^3) від рівноважної концентрації $K = 1/2$ (1; 2; 3) й $K = 2$ (4; 5; 6) (магнетит немодифікований (1; 4) й модифікований тіосемікарбазидом (2; 5) та сульфїдом натрію (3; 6))

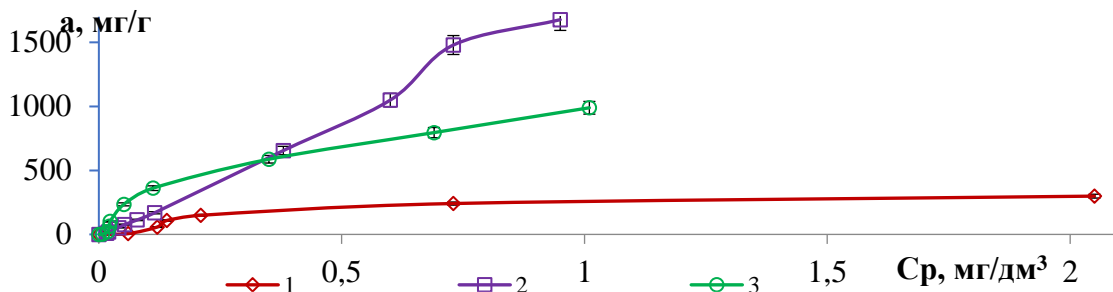


Рисунок 5.69 – Залежність адсорбції йонів цинку (1), кадмію (2) й нікелю (3) від рівноважної концентрації на магнетиті (доза – 1300 мг/дм^3) ($K = 2$, модифікований 2% розчином Na_2S)

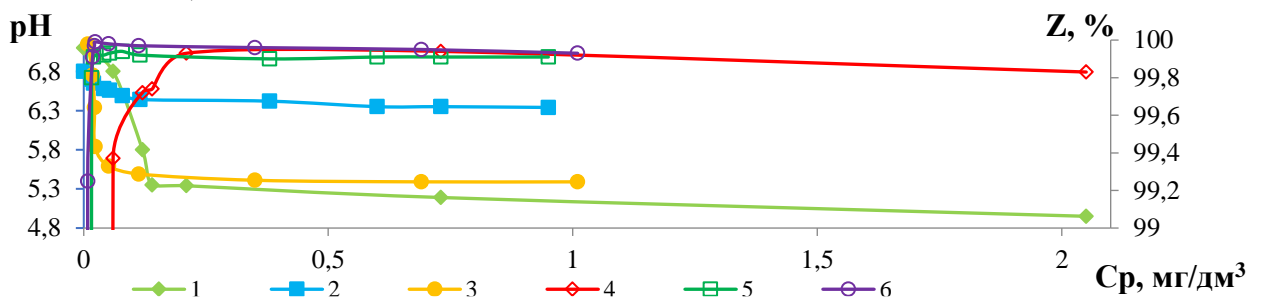


Рисунок 5.70 – Залежність реакції середовища (рН) (1; 2; 3) й ступеня вилучення йонів (4; 5; 6) цинку (1; 4) і кадмію (2; 5) та нікелю (3; 6) в процесі сорбції на магнетиті (доза – 1300 мг/дм^3) ($K = 2:1$, модифікований 2% розчином Na_2S)

Крім того, в роботі було проведено дослідження по визначенню ефективності розроблених сорбентів в залежності від співвідношення кількості сорбенту і об'єму розчину. При цьому було враховано, що головною є проблема вилучення іонів міді з розведених розчинів. Тому сорбцію було проведено при дозах магнетиту від 500 до 10000 мг/дм³. Як видно з рис. 5.71, 5.72 при сорбції міді із розчинів з концентрацією міді 10 і 50 мг/дм³ сорбційна ємність сорбенту зменшується із збільшенням дози адсорбенту. Вищі значення адсорбції відмічено для магнетиту при ($K = 2$). Сорбція зростає при переході від немодифікованого магнетиту до магнетиту модифікованого тіосемікарбазидом і сульфідом натрію. Варто зазначити, що сорбційна ємність майже не залежить від співвідношення K при застосуванні магнетиту модифікованого сульфідом натрію

Проте при модифікуванні магнетиту сульфідом натрію спостерігаємо суттєвий вплив на рівноважні концентрації міді у очищеній воді (рис. 5.73). Як видно з рисунку 5.73 при використанні немодифікованого магнетиту при $K = 1/2$ рівноважні концентрації міді досить високі (2,0–6,7 мг/дм³) і лише при дозі магнетиту 10 г/дм³ рівноважна концентрація знизилась до 0,55 мг/дм³. При співвідношенні $K = 2$ при дозах магнетиту 2,5–10,0 г/дм³ при вихідній концентрації міді 10 мг/дм³ рівноважні концентрації були у межах 0,00 – 0,75 мг/дм³. Але при менших дозах магнетиту вони все рівно зростали до 2–5 мг/дм³. При використанні магнетиту модифікованого Na₂S при $K = 1/2$ рівноважні концентрації міді при вихідній концентрації 10 мг/дм³ знижувались до 0,08 – 0,28 мг/дм³ при всіх використаних дозах магнетиту, а при $K = 2$ вони взагалі були на рівні 0,00 – 0,10 мг/дм³. Навіть при вихідній концентрації міді 50 мг/дм³ при використанні модифікованого магнетиту ($K = 2$) при дозах від 1,25 до 10 мг/дм³ рівноважні концентрації були в межах 0,00 – 0,12 мг/дм³.

В даному випадку можна сказати, що модифікований сульфідом натрію магнетит є досить доступним синтетичним неорганічним сорбентом з високою селективністю по іонах міді, який можна рекомендувати для використання при доочищенні води від іонів важких металів.

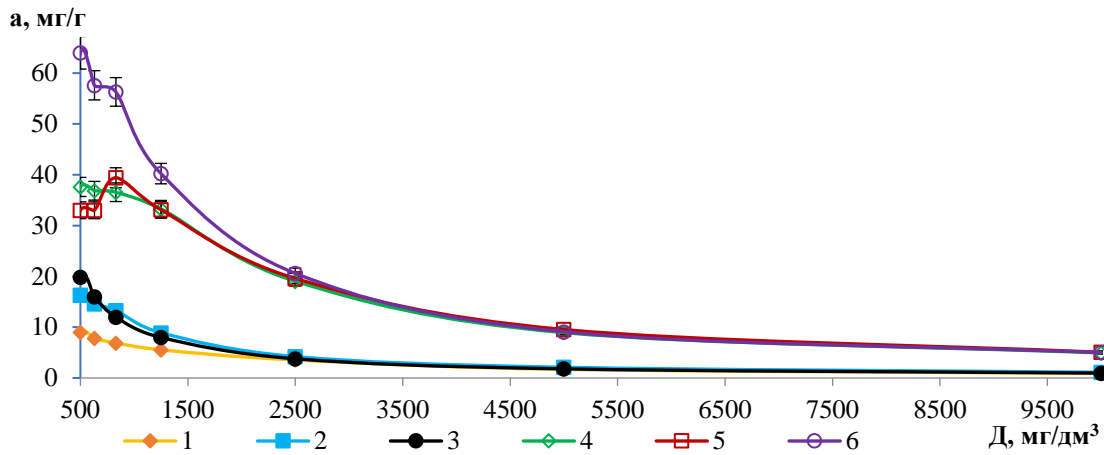


Рисунок 5.71 – Залежність сорбційної ємності магнетиту ($K=2$) залежно від дози при застосуванні магнетиту (немодифікований (1; 4), модифікований тіосемікарбазидом (2; 5) й сульфідом натрію (3; 6)) (концентрація міді, мг/дм^3 : 10,0 (1; 2; 3) й 50,0 (4; 5; 6))

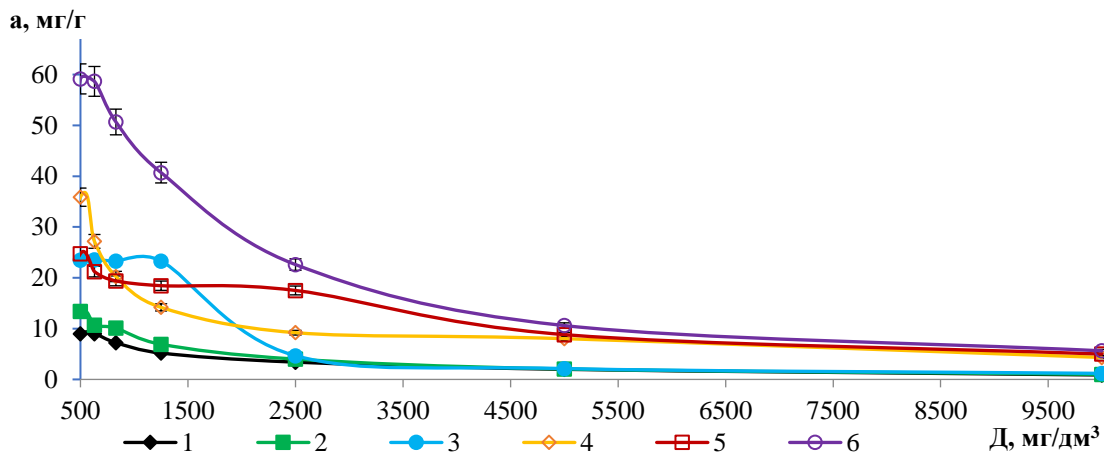


Рисунок 5.72 – Залежність сорбційної ємності магнетиту ($K=1/2$) залежно від його дози при застосуванні магнетиту (немодифікований (1; 4), модифікований тіосемікарбазидом (2; 5) й сульфідом натрію (3; 6)) (концентрація міді, мг/дм^3 : 10,0 (1; 2; 3) й 50,0 (4; 5; 6))

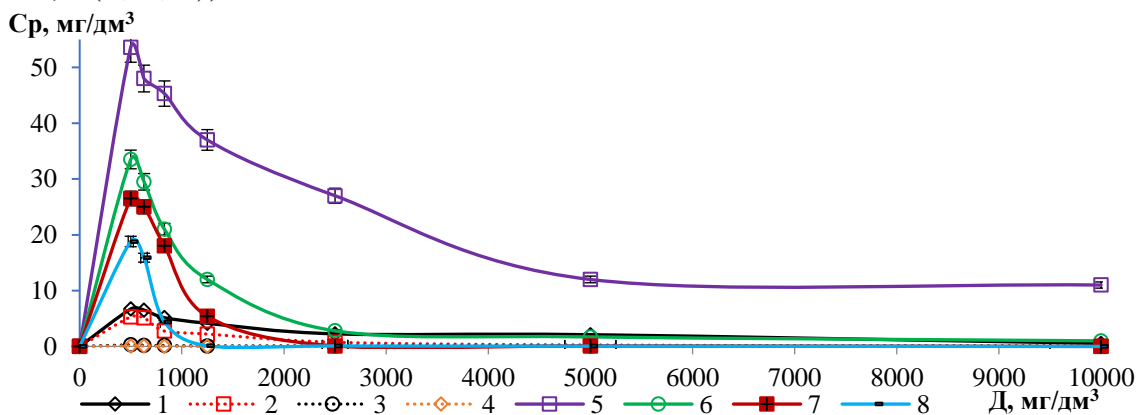


Рисунок 5.73 – Залежність рівноважної концентрації іонів міді (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8) залежно від дози магнетиту при застосуванні магнетиту ($K=1/2$) (1; 3; 5; 7) й ($K=2$) (2; 4; 6; 8) (немодифікований (1; 2; 5; 6) й модифікований 2% розчином Na_2S (3; 4; 7; 8)) (концентрація міді, мг/дм^3 : 10,0 (1; 2; 3; 4) й 50,0 (5; 6; 7; 8))

Взявши до уваги високі вимоги до якості очищення води від іонів важких металів, особливо при скиданні їх у водойми рибогосподарського призначення чи при підготовці питної води, важливо визначити мінімальні концентрації, що можна досягти при застосуванні сорбентів на основі магнетиту. Концентрацію міді вдалося знизити до 5,44 мкг/дм³ використовуючи магнетит (K=1:2), що модифікований сульфідом натрію (табл. 5.11).

Повного вилучення з води кадмію та зниження концентрації міді до 1,2 мкг/дм³ вдалося досягти при застосуванні модифікованого сульфідом натрію магнетиту, що отриманий при K = 2 (табл. 5.12).

Таблиця 5.11 – Залежність ефективності вилучення іонів міді з модельного розчину від співвідношення $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ в магнетиті і способу його модифікації

Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Модифікуючий реагент (концентрат)	Концентрація іонів металів, мкг/дм ³		Адсорбція, мкг/г	Ступінь вилучення
		початкова	рівноважна		
1:2	–	10,000	0,75000	6,3000	92,50
1:2	Na ₂ S (1%)	1,630	0,00544	1,0292	99,67
1:2	Na ₂ S (2%)	1,630	0,04688	0,9960	97,12
1:2	Гуанідін	1,630	0,13255	0,9462	91,87
1:1	–	10,000	0,15000	7,3875	98,50
1:1	Na ₂ S (2%)	10,000	0,05600	7,4580	99,44
2:1	–	2,000	0,01664	1,4875	99,17
2:1	Na ₂ S (2%)	2,000	0,00120	1,4991	99,94

Таблиця 5.12 – Залежність ефективності вилучення іонів кадмію з модельного розчину від співвідношення $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ в магнетиті і способу його модифікації

Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Модифікуючий реагент (концентрат)	Концентрація іонів металів, мкг/дм ³		Адсорбція, мкг/г	Ступінь вилучення
		початкова	рівноважна		
1:2	–	10,000	0,3200	8,0800	96,80
1:1	–	10,000	0,0800	7,4400	99,20
1:1	Na ₂ S (2%)	10,000	0,0120	7,4910	99,88
2:1	–	7,500	0,0010	5,6240	99,99
2:1	Na ₂ S (2%)	7,500	0,0000	5,6250	100,0

Одержані дані підтверджують доцільність використання даних сорбентів для доочищення води від іонів важких металів.

5.4.2 Визначення оптимальних умов модифікування сорбентів на основі магнетиту

В дослідженнях застосовували магнетит, отриманий при наступних співвідношенні Fe (II) / Fe (III): 1:2; 1:1 та 2:1 та застосовували сульфід натрію в концентрації 1 та 2 % для проведення модифікації сорбенту.

При очищенні води від іонів міді при використанні сорбентів на основі магнетиту, було встановлено, що сорбційна ємність по міді магнетиту ($K = 1:1$) майже на 10 % більша, аніж при застосуванні магнетиту, отриманого при $K = 1:2$.

Сорбційна здатність магнетиту зростає із підвищенням співвідношення $K = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ в наведеному ряду 1 : 2; 1 : 1 та 2 : 1. Встановлено, що при $K=1:2$ сорбційна ємність магнетиту була нижче 100 мг/г в усьому діапазоні вибраних концентрацій.

Сорбційна ємність магнетиту становила 108 мг/г при сорбції із дистильованої води міді і 134 мг/г при сорбції із міді із модельного розчину на водопровідній воді при $K = 1 : 1$

При використанні співвідношення $K = 2$ сорбційна ємність магнетиту як для дистильованої води, так і для модельного розчину на водопровідній воді перевищувала 200 мг/г. Це підтверджує той факт, що зі збільшенням співвідношення K магнетит має більш аморфну структуру, що призводить до підвищення його сорбційної ємності. Крім того, із наведених даних очевидно, що іони кальцію та магнію практично не сорбуються на магнетиті і, отже, не впливають на сорбцію іонів міді. Це має важливе значення, оскільки при таких властивостях сорбенту його можна успішно використовувати для вилучення іонів важких металів як з природних вод, так і з стічних вод, які містять іони жорсткості.

Для впровадження методу сорбційного очищення води необхідно мати чіткі залежності між ключовими параметрами процесу в раціональних умовах його проведення. Тому були розраховані рівняння регресії для залежності сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II)/Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді.

Для розрахунків був використаний повний факторний план (ПФП) типу 22. Отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 38,0086 - 0,18098 \cdot C_p - 8,80804 \cdot K + 1,0235 \cdot C_p \cdot K$$

Отримана залежність представлена на рис. 5.80 у вигляді площини, на якій знаходиться рішення приведенного рівняння. Залежність сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II) / Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді у дистильованій воді показана на рисунку. Розгляд аналізу вказаних графіків вказує на те, що експериментальні дані, які були використані для розрахунку рівняння регресії, розташовані на побудованій площині рішень, що підтверджує адекватність застосованого рівняння. Доволі легко розрахувати раціональне співвідношення Fe (II) / Fe (III) для ефективного очищення розчину від іонів міді, використовуючи дані рівняння регресії.

Були розраховані рівняння регресії для залежності сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II)/Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді, отримали наступне рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 47,319 - 0,2595 \cdot C_p - 7,4536 \cdot K + 1,0268 \cdot C_p \cdot K$$

Отримана залежність представлена на рис. 5.81 у формі площини, яка представляє рішення приведенного рівняння, графік демонструє залежність сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II)/Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді.

Були розраховані рівняння регресії для залежності сорбційної ємності магнетиту від рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді та концентрації сульфїду натрію, отримали дане рівняння регресії в натуральному вигляді:

$$Y = 122,884 - 0,26434 \cdot C_p - 38,5145 \cdot C(\text{Na}_2\text{S}) + 0,70446 \cdot C_p \cdot C(\text{Na}_2\text{S})$$

Отримана залежність представлена на рис. 5.82 у вигляді площини з рішенням приведенного рівняння. Наведена на рисунку залежність сорбційної ємності магнетиту від рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді та концентрації сульфїду натрію, що використовували для модифікації сорбенту.

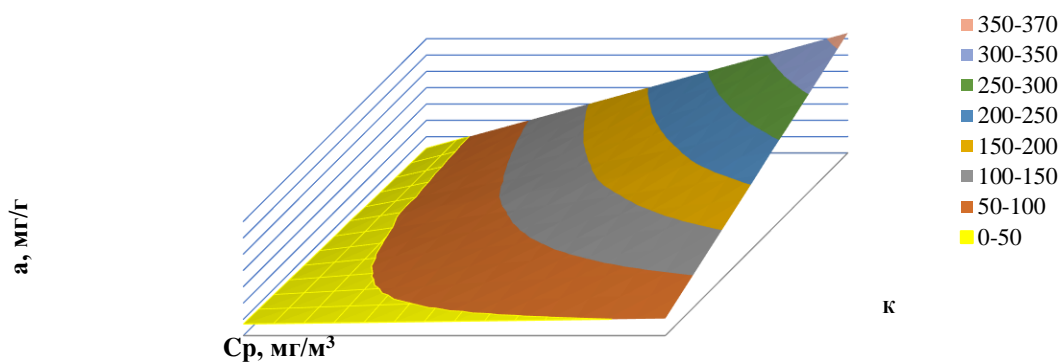


Рисунок 5.80 – Графічне зображення результатів ПФП типу 22 залежності сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II)/Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді у дистильованій воді

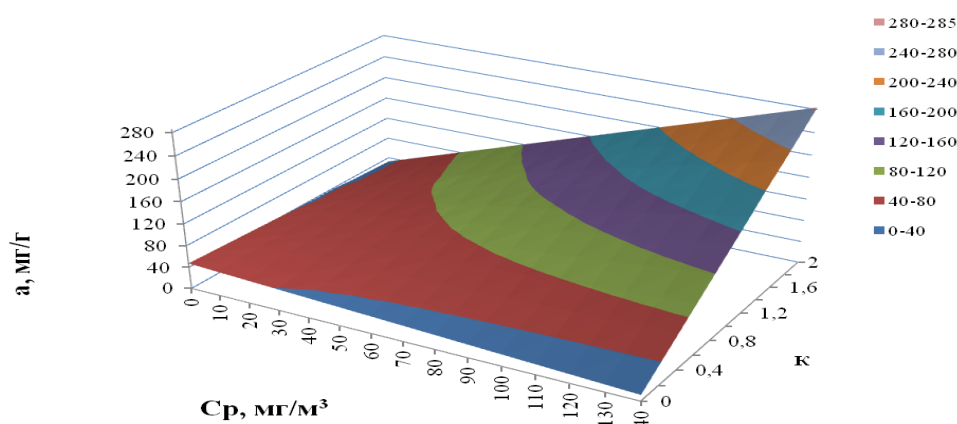


Рисунок 5.81 – Графічне зображення результатів ПФП типу 22 сорбційної ємності магнетиту від співвідношенні Fe (II)/Fe (III) та рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді

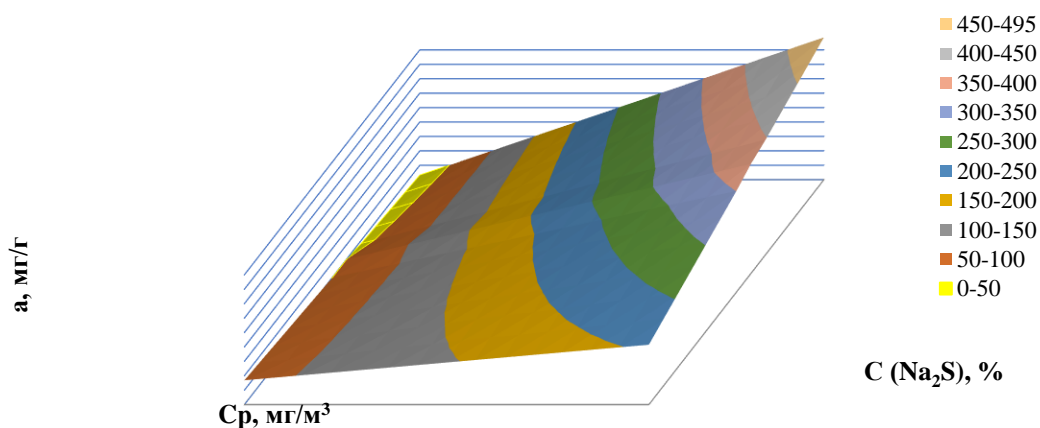


Рисунок 5.82 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² сорбційної ємності магнетиту від рівноважної концентрації іонів міді у водопровідній воді та концентрації сульфиду натрію, що використовували для модифікації сорбенту

В даному випадку можна сказати, що модифікований сульфідом натрію магнетит є досить доступним синтетичним неорганічним сорбентом з високою селективністю по іонах важких металів. Зневоднені відходи відпрацьованого магнетиту можна використати як термічну добавку при виготовленні різноманітних термотривких матеріалів. Використання модифікованого магнетиту є економічно доцільним та екологічно безпечним способом очищення води від важких металів. Відпрацьований сорбент утилізується на металургійних підприємствах.

5.4.3 Оцінка ефективності динамічних мембран на основі наноконпозиційних матеріалів для знезараження та очищення природних і стічних вод

Очевидно, що значно вищих результатів по очищенню води від іонів важких металів можна досягти у динамічних умовах. Однак магнетит є дрібнодисперсним компонентом, внаслідок чого фільтрування проходить досить повільно через нього. Застосування його в статичних умовах потребує реалізації додаткових операцій, таких як перемішування з сорбентом, відстоювання сорбенту й фільтрування освітленої води. В зв'язку з цим в подальшому була реалізована схема створення динамічних мембран. Водний розчин магнетиту фільтрували через мембрану, створюючи намивну плівку – 1 г магнетиту фільтрували на мікрофільтраційній мембрані площею 10 см², швидкість фільтрування становила 1 м/год.

При фільтруванні через дані мембрани можна отримати воду високої якості із природних поверхневих чи підземних прісних вод з високим рівнем бактеріального забруднення, значним забрудненням завислими речовинами, високою кольоровістю.

Мікрофільтраційне фільтрування модифікованих мембран забезпечує видалення з води завислих речовин, ефективно її знезараження, зниження кольоровості води та вилучення важких металів до нормативних показників (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Застосування мікрофільтраційних мембран, як правило дозволяє суттєво знизити концентрацію завислих речовин у воді, кольоровість води і до певної міри знижує загальний рівень бактеріального зараження води. У даному випадку (табл.5.13) ступінь видалення мікроорганізмів сягав 85 %, при цьому практично зовсім не вилучаються з води іони Mn^{2+} , Fe^{2+} та інших важких металів.

Таблиця 5.13 – Характеристика очищеної води на мікрофільтраційних фільтрах (I) та фільтрах з динамічною мембраною модифікованою магнетитом (II)

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Вимоги до питної води	Значення показника			Ступінь очищення, %	
			Початкове	I	II	I	II
Залізо	мг/дм ³	0,2	6,20	6,20	0,18	0,0	97,1
Марганець	мг/дм ³	0,05	5,00	5,00	0,030	0,0	99,4
Мідь	мг/дм ³	1,0	3,35	3,35	0,450	0,0	85,6
Цинк	мг/дм ³	1,0	2,15	2,15	0,030	0,0	98,6
Свинець	мг/дм ³	0,01	2,30	2,30	0,015	0,0	99,3
Нікель	мг/дм ³	0,02	2,57	2,57	0,025	0,0	99,0
Каламутність	мг/дм ³	≤ 3,5	51,5	0,05	0,0	99,9	100
Забарвленість	Градуси ПКШ	≤ 20	185,0	39,5	15,5	78,64	91,6
Загальне мікробне число при 37 °С	КУО/см ³	≤ 100	905,0	130,	0,0	85,63	100
Загальні коліформи	КУО/100 см ³	≤ 1	5,0	3,0	0,0	40,00	100

При використанні наливних мембран із магнетиту було досягнуто практично повного вилучення завислих речовин, повного знезараження води і досить високої ефективності при очищенні від іонів важких металів. Більшість важких металів вилучаються за рахунок сорбції на магнетиті, а залізо і марганець, крім того в значній мірі вилучаються за рахунок каталітичного окислення.

Даний сорбент можна використовувати для створення наливних мембран та в якості фільтруючого пористого завантаження в фільтрах звичайних конструкцій. Тому в подальшому планується вдосконалювати технологію формування динамічних мембран і розробляти сорбційні матеріали в динамічних умовах при збільшенні швидкості та підвищенні ефективності процесу.

Таким чином, розроблені наноконпозиційні матеріали на основі магнетиту є перспективними при створенні фільтраційних установок, які забезпечують глибоке очищення природних і стічних вод та доочищення водопровідної води від іонів важких металів та бактеріального забруднення.

5.4.4 Рекомендації по створенню принципів технологічних схем очищення води від важких металів

Ємність магнетиту за іонами міді перевищує 400 мг/г при рН розчинів на рівні 7,9–8,5. Ємність магнетиту за іонами свинцю перевищує 400 мг/г і за іонами цинку – 500 мг/г при рН 6,9–8,7, при низьких рівноважних концентраціях металів. Оскільки

на селективність магнетиту по іонах важких металів іони жорсткості не впливають, то запропонований сорбент доцільно застосовувати для вилучення із води іонів важких металів в присутності іонів жорсткості. Так, витрата води при скиді води із водосховищ атомних станцій сягає $10 \text{ м}^3/\text{с}$. Жорсткість води становить $4\text{--}5 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, тому знесолювати таку кількість стічних вод не реально. Проте на скид води у водойми рибогосподарського призначення існують жорсткі нормативи, що обумовлює необхідність попереднього вилучення важких металів. У даному випадку вміст іонів цинку та міді у стічних водах повинен бути нижчим $5\text{--}7 \text{ мкг}/\text{дм}^3$. Запропонована маловідходна технологія демінералізації води передбачає комплексну переробку осадів, що утворюються в процесі водоочищення. Отже, на основі одержаних результатів запропоновано принципову технологічну схему для очищення стічних вод АЕС зі скидом у водойми рибогосподарського призначення (рис.5.83).

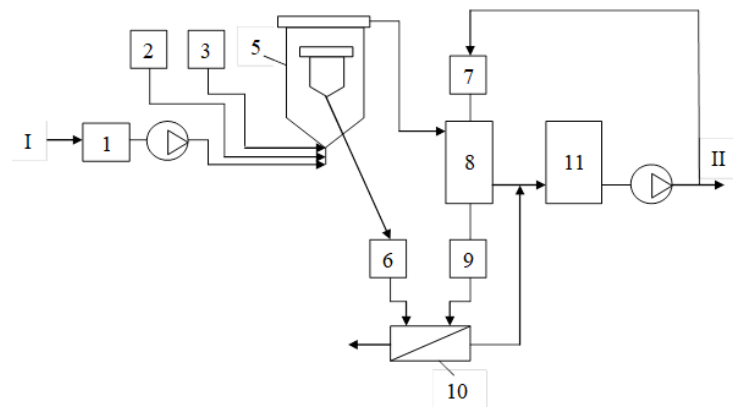


Рисунок 5.83 – Принципова технологічна схема вилучення йонів важких металів зі стічних вод АЕС: 1 – приймальний резервуар; 2, 3 – витратні баки для вапна й магнетиту; 4, 12 – насоси; 5 – просвітлювач (із завислим шаром осаду); 6, 9 – шламосховища; 7 – бак промивної води; 8 – магнітний фільтр; 10 – фільтр-прес стрічковий; 11 – бак очищеної води; I – забір води із водосховища; II – скид води у річку

Суспензію магнетиту подають в розрахунку $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$, а вапно в даному випадку в розрахунку на досягнення рН на рівні $8,0\text{--}8,5$. При цьому дозу магнетиту вибрали виходячи із необхідності формування завислого шару сорбенту. Після того як завислий шар магнетиту в просвітлювачі сформовано, його дозу поступово можна зменшувати аж до $1,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$, виходячи із максимальної концентрації міді в оборотних водах $50 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ та ємності магнетиту $400 \text{ мг}/\text{г}$. В разі зниження

ефективності очищення води від міді дозу магнетиту можна поступово підвищувати до 3-5 мг/дм³. Високою продуктивністю характеризується просвітлювач із завислим шаром осаду (5). При цьому завислий шар магнетиту, який накопичується у просвітлювачі, відіграє роль сорбційного фільтру. В зоні накопичення осаду накопичується надлишок магнетиту і поступає у шламосховище. Із води залишок магнетиту вилучається на магнітному фільтрі (8). Після промивки фільтру осад разом із осадом із просвітлювача зневоднюється на фільтр-пресі. Утворений осад доцільно подавати на металургійне виробництво для переробки. Фільтрат і очищену воду скидають у водойму. При цьому залишок іонів важких металів у очищеній воді менше 3–5 мкг/дм³. Основним недоліком даного методу є застосування дрібнодисперсного магнетиту, що потребує обов'язкове використання просвітлювачів із завислим шаром осаду чи іншого обладнання для його вилучення в процесах водоочистки. Крім того, практичне застосування методу обмежується необхідністю зневоднення та переробки вологих осадів, які виділяються із води. Ще одним серйозним недоліком напрямку є виведення відпрацьованого магнетиту із технологічного процесу і необхідність синтезу свіжого реагенту.

Тому перспективою розвитку цього методу очищення води є застосування сорбційного шару магнетиту, нанесеного на поверхню сильнокислотного катіоніту. Цей підхід можна реалізувати методом сорбції $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у співвідношенні 2:1 з послідувачим гідролізом солей заліза з обробкою розчином лугу. Одержаний сорбент дозволить значно підвищити ефективність процесу завдяки очищенню води в динамічних умовах. З урахуванням високої ємності сорбенту по іонах важких металів й простоту його регенерації, можна реалізувати маловідходну технологію очищення води від важких металів в присутності іонів жорсткості.

Технологічна схема вилучення важких металів із розведених розчинів приведена на рис.5.84. Промивні води гальванічних виробництв, що містять катіони важких металів подаються в приймальну камеру (1), далі направляються на механічний фільтр і освітлена вода проходить послідовно через сильнокислотний катіонообмінний фільтр в H^+ формі та магнітосорбційний фільтр (сильнокислотний катіоніт, модифікований Fe_3O_4 в Na^+ формі). Основна маса катіонів важких металів

затримується на катіоніті в кислій формі, підкислення води незначне, оскільки концентрація катіонів металів в промивних водах рідко переважає $10-15 \text{ мг/дм}^3$, при цьому концентрація важких металів знижується до $1-2 \text{ мг/дм}^3$. Залишки металів сорбуються на магнітосорбційному фільтрі при зниженні їх концентрації до $0,001-0,0001 \text{ мг/дм}^3$. Якщо рН води нижче 6, то за рахунок десорбції катіонів Na^+ із фільтру (5) рН води підвищується до $7,0-7,5$. Очищена вода накопичується в резервуарі очищеної води (6). Періодично механічні і іонообмінні фільтри промиваються зворотнім током очищеної води, при цьому відбувається видалення механічних домішок із зернистого завантаження та спущення іонообмінних фільтрів, що забезпечує їх ефективну роботу. Як правило, промивку механічного фільтру і спущення іонообмінних фільтрів проводять 1-2 рази на добу. Витрата води на промивку фільтру становить до 10% від об'єму очищеної води. Витрата води на спущення іоніту – 3-5% від об'єму очищеної води. Промивні води та води направлені на спущення іоніту збираються в резервуарі-відстійнику (2), в якому відбувається відділення завислих частинок. Освітлена вода поступає в приймальну камеру (1).

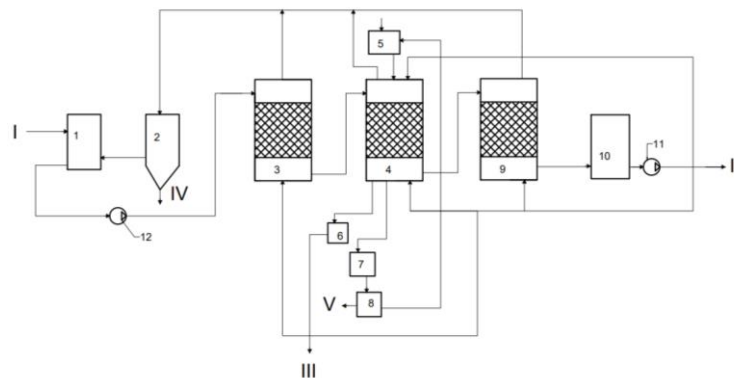


Рисунок 5.84 – Технологічна схема видалення важких металів із розведених розчинів: 1 – приймальна камера; 2 – відстійник-усереднювач; 3 – механічний фільтр, заповнений гравійним завантаженням; 4 – катіонообмінний фільтр; 5 – регенераційний розчин; 6, 7 – резервуари кислих промивних та регенераційних розчинів; 8 – електроекстрактор; 9 – магнітосорбційний фільтр; 10 – резервуар очищеної води; 11, 12 – насоси; I – подача стічних вод; II – повернення води у виробництво; III – промивні кислі води на переробку; IV – відведення осаду; V – порошок важкого металу

Катіонообмінний фільтр регенерують, промивають розчином $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1-2 рази на добу після спущення іоніту. Регенераційні розчини направляються в

електроекстрактор, де виділяється порошок металу та утворюється розчин кислоти, придатний для повторної регенерації катіоніту. Після регенерації катіоніт промивають очищеною водою і промивні води направляють на нейтралізацію та використовують в інших технологічних процесах.

Як правило, враховуючи те, що концентрації важких металів, що сорбуються на магнітосорбційному завантаженні є досить низькими і враховуючи те, що в даному випадку реалізується активована адсорбція із включенням іонів металів в кристалічну решітку магнетиту, даний фільтр може працювати без регенерації тривалий час. В разі зниження його ефективності сорбційну здатність відновлюють при послідовній обробці його 5% H_2SO_4 , розчином $FeSO_4$ та лугом. Після такої обробки фільтр знову придатний для ефективного вилучення катіонів важких металів.

Дана технологія придатна для підприємств електронної промисловості, де концентрації металів в очищеній воді мають бути нижче 10^{-3} мг/дм³.

Запропоновані технології мають такі переваги: можливість вилучення важких металів з водних розчинів, що є цінним компонентом; можливість ефективного вилучення йонів важких металів навіть за їх низьких концентрацій, що дозволяє економити ресурси та покращити екологічний стан території.

Висновки до Розділу 5

1. Визначено ефективність вилучення з води іонів міді, свинцю, нікелю, кадмію, марганцю, цинку на сильно- та слабокислотних катіонітах. Показано, що сильнокислотні катіоніти забезпечують повне вилучення свинцю із води. Слабокислотні катіоніти також ефективні при концентруванні іонів свинцю. В ряду катіонів цинк, нікель, кадмій при їх сорбції на сильно- та слабокислотних катіонітах вищою селективністю характеризувався кадмій. Із сильнокислотного катіоніту катіони металів ефективно десорбувались як розчинами кислот, так і розчинами солей. Для слабокислотних катіонітів відмічено високу ефективність регенерації кислими розчинами, на відміну від розчинів солей.

2. Встановлено, що на сорбцію катіонів важких та кольорових металів суттєво впливають іони жорсткості. За їх присутності у розчинах, або при

використанні катіонітів в Ca^{2+} формі ємність іонітів по іонах важких та кольорових металів знижується на 20–60 %.

3. Встановлено, що при використанні нанофільтраційного очищення води при застосуванні комплексонів вдається повністю вилучити іони важких металів з води, при цьому важливим є вибір необхідного комплексону – НТМФК для вилучення йонів нікелю, ОЕДФК для вилучення йонів кадмію, НТМФК та ОЕДФК для вилучення йонів міді.

4. Вивчено процеси вилучення з води важких металів при їх висадженні фероціанідом калію. Доведено, що ефективність очищення зростає при підвищенні дози ціаноферату калію та при підвищенні рН середовища до 8,0 – 9,1. Досліджено ефективність зв'язування ціаноферату калію й іонів міді при взаємодії з полікатіонними флокулянтами. Використання флокулянтів дозволяє підвищити ефективність очищення води при відстоюванні та механічному фільтруванні. Показано, що для зв'язування йонів важких металів при сумісному застосуванні ціаноферату калію і катіонних флокулянтів та сульфонулу НП-3 для піноутворення вдалось досягнути високої ефективності вилучення металів із води. Підвищення дози ціаноферату та зниження концентрації металу у воді сприяє зростанню ступеня вилучення металів з води.

5. Встановлено, що сорбційна ємність сорбентів на основі магнетиту по йонах важких металів залежить від співвідношення концентрацій іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} (К) в реакційній суміші. При збільшенні К сорбенту від 1 /2 до 2 сорбційна ємність підвищується по йонах міді, нікелю, цинку й кадмію. Показано, що сорбційна ємність магнетиту підвищується при збільшенні рН від 6,0 до 8,6 по іонах міді, нікелю, цинку й кадмію. Визначено ефективність вилучення йонів важких металів на магнетиті, що модифікований тіосемікарбазидом, гуанідіном, і сульфідом натрію, показано, що ступінь вилучення важких металів на магнетиті є найвищий для магнетиту модифікованого сульфідом натрію. При застосуванні модифікованих сорбентів на основі магнетиту можна знизити концентрацію важких металів до 1,2 мкг/дм³.

6. Запропоновані технологічні схеми глибокого очищення води від йонів важких металів, що дозволяють отримувати очищену воду високої якості.

РОЗДІЛ 6 ВИЛУЧЕННЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ІЗ ВОДИ ДЛЯ ПІДЖИВЛЕННЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ

Однією із проблем експлуатації водоциркуляційних систем охолодження є запобігання обростанню в трубопроводах та на елементах споруд охолодження води. В першу чергу це стосується градирень, де температури сягають 25 – 40 °С. при наявності сполук азоту та фосфору при біологічному зараженні води на поверхні елементів градирні спостерігається інтенсивне біообростання. Найбільше біообростання спостерігається на поверхні зрошувачів, особливо значне – на поверхні плівкових зрошувачів, які виготовляють із щитів із значною площею поверхні, встановлені вертикально або під кутом 85 ° на відстані 30-40 мм один від другого в кілька ярусів. Вода, що стікає по щитам, утворює плівку товщиною 0,3-0,5 мм. Це сприяє хорошій аерації води, насиченню її діоксидом вуглецю та інтенсивному розвитку аеробних мікроорганізмів та автотрофів при наявності сполук азоту та фосфору.

Частіше за все для боротьби з біообростанням широко використовують традиційні методи обробки циркуляційної води активним хлором та мідним купоросом. Але при скиді води на продувку систем посилюється загроза отруєння природних водойм або ставків охолоджувачів хлором та іонами міді. Особливо гостро проблема стоїть при експлуатації систем охолодження атомних електростанцій.

Кращим способом запобігання біообростання є ефективне очищення води, що подається на підживлення систем охолодження, від сполук біогенних елементів та органічних речовин. В абсолютно чистій воді мікро- і макроорганізми не живуть. Тому в даному розділі вивчено процеси очищення води від амонію, нітратів та фосфатів.

6.1 Очищення води від амонію іонним обміном

Одними з досить поширених методів, які використовують для вилучення сполук азоту з води є переведення в аміак і видування повітрям, окислення киснем, активним хлором чи озоном з послідуєчим фільтруванням розчину через активоване вугілля.

Нині проводяться дослідження щодо можливості застосування методу іонного обміну для видалення іонів амонію із води в якості додаткового процесу очищення. Іонообмінні технології видалення амонію можуть бути альтернативою біологічним процесам, проте більша ефективність буде при паралельному використанні процесів, що дозволить отримати комплексну очистку. Було досліджено ефективність іонообмінного вилучення йонів амонію на катіонітах КУ-2-8 й DOWEX MAC-3.

При дослідженні ефективності застосування катіоніту DOWEX MAC-3 в H^+ формі для вилучення NH_4^+ було встановлено, що ефективно вилучення йонів відбувається в перших 300 см^3 розчину при вихідній концентрації $30,0\text{ мг-екв/дм}^3$. Також було досліджено можливість використання даного катіоніту для вилучення NH_4^+ в присутності йонів жорсткості. Щоб оцінити вплив йонів жорсткості на процес сорбції йонів амонію було проведено дослідження по вилученню амонію на катіоніті в H^+ формі в присутності йонів Ca^{2+} (рис. 6.1).

Процес сорбції йонів амонію з розчину з концентрацією 6 мг-екв/дм^3 на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі проходить досить повільно (рис. 6.2). При підвищенні вихідної концентрації йонів амонію до $30,0$, $75,0$ та $100,0\text{ мг-екв/дм}^3$ при сорбції на КУ-2-8 в H^+ й Na^+ формах було встановлено, що іоніт набував більш швидшого насичення при більш високих концентраціях (рис. 6.3, рис. 6.4).

Оскільки в природних водах реальний вміст кальцію значно вищий за вміст амонію, тому було вибрано співвідношення концентрацій $1 : 3$. При обраному співвідношенні концентрацій NH_4^+ до Ca^{2+} ефективність іонообмінного вилучення амонію на катіоніті була досить низькою. На катіонітах КУ-2-8 й DOWEX MAC-3 в присутності йонів кальцію у співвідношеннях $1 : 1$ та $1 : 3$ сорбція йонів амонію майже не відбувається, а потім вже навіть сорбовані йони амонію витісняються кальцієм. Низькі значення ПОДС по йонах амонію також це підтверджують (рис. 6.5 – 6.7).

Значення ПОДС катіоніту DOWEX MAC-3 в H^+ формі, при вихідній концентрації 30 мг-екв/дм^3 , становить $1282,0\text{ мг-екв/дм}^3$ в дистильованій воді, у воді, що містить йони кальцію ПОДС знижується до $46,7\text{ мг-екв/дм}^3$ по амонію та $831,5$ по кальцію (рис.6.5).

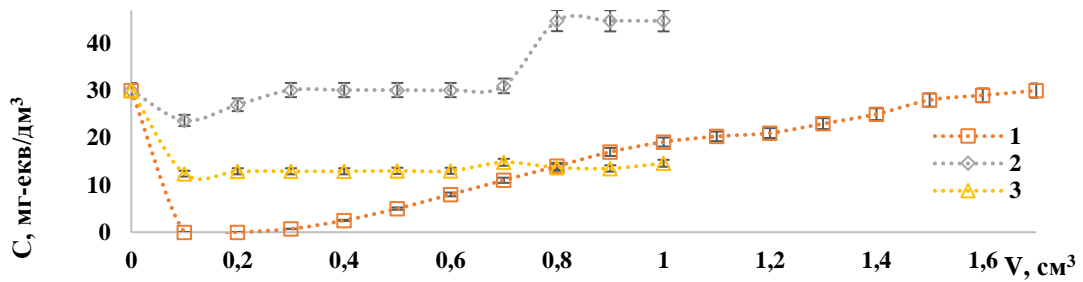


Рисунок 6.1 – Залежність концентрації йонів амонію (1; 2) та кальцію (3) від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl у дистильованій воді (1) та модельному розчині NH_4Cl та CaCl_2 у співвідношеннях 1:1 (2; 3) через катіоніт DOWEX MAC-3 в H^+ формі при вихідній концентрації амонію $30,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

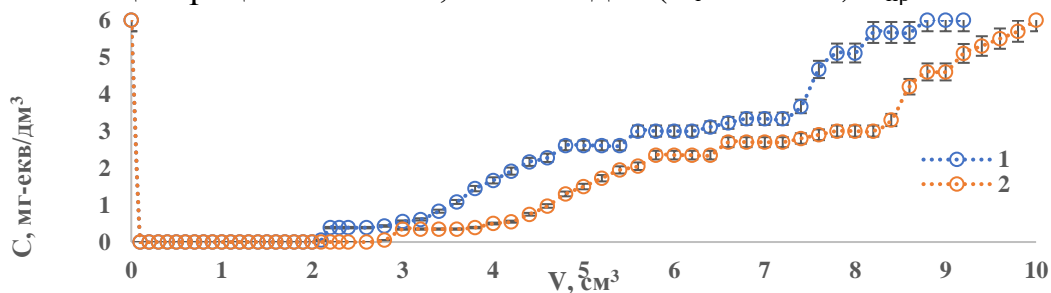


Рисунок 6.2 – Вихідна крива сорбції йонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ (1) та H^+ (2) формі з розчину в дистильованій воді ($[\text{NH}_4^+] = 6,0 \text{ мг-екв/дм}^3$), ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

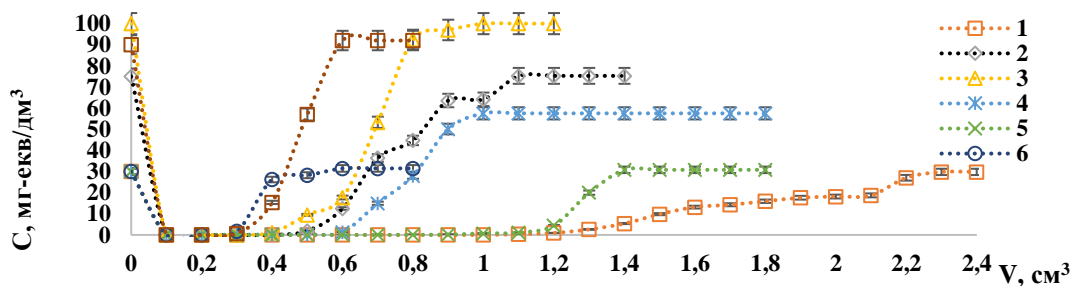


Рисунок 6.3 – Залежність концентрації йонів амонію (1; 2; 3; 4; 6) та кальцію (5; 7) від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl у дистильованій воді (1; 2; 3) та модельних розчинах NH_4Cl й CaCl_2 у співвідношеннях 1:1 (4; 5) та 1:3 (6; 7) через катіоніт КУ-2-8 в H^+ формі при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, мг-екв/дм^3 : 30,0 (1; 4; 6), 75,0 (2), 100,0 (3) ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

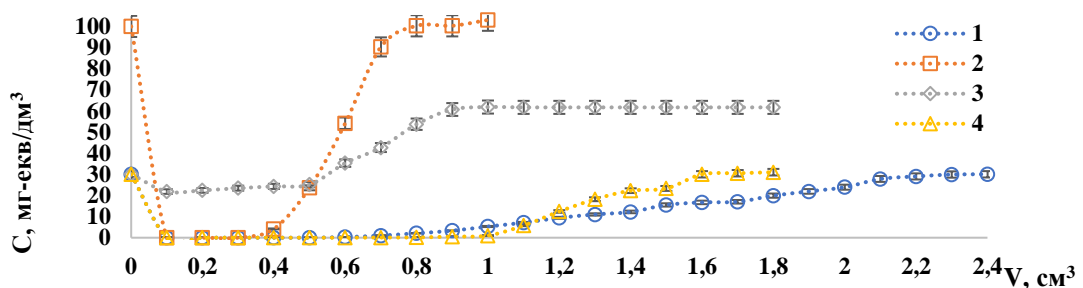


Рисунок 6.4 – Залежність концентрації йонів амонію (1; 2; 3) та кальцію (4) від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl в дистильованій воді (1; 2) та модельному розчині NH_4Cl й CaCl_2 у співвідношеннях 1:1 (3; 4) пропущеному через сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, мг-екв/дм^3 : 30,0 (1; 3), 100,0 (2) ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

Значення ПОДЄ катіоніту КУ-2-8 в H^+ формі становить 2581,1, 2627,8, 3144,5 мг-екв/дм³ при початкових концентраціях відповідно 30,0, 75,0 та 100,0 мг-екв/дм³. Для катіоніту у Na^+ формі ПОДЄ становить 2620,8 мг-екв/дм³ при початковій концентрації 30,0 мг-екв/дм³.

Для катіоніту КУ-2-8 в H^+ формі значення ОДЄ до проскоку збільшується із зростанням вихідної концентрації, та є досить низькою в Na^+ формі, що свідчить про низьку селективність катіоніту по йонах амонію в даній формі.

При наявності у розчинах йонів кальцію ПОДЄ становить 164,7 та 975,0 мг-екв/дм³ по йонам амонію та 1824,3 і 1797,3 по йонам кальцію при вихідній концентрації йонів амонію 30,0 мг-екв/дм³. Дані результати підтверджують досить низьку селективність по йонах амонію катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі.

Отже, враховуючи отримані дані можна стверджувати, що для видалення амонію в присутності йонів кальцію використання катіоніту DOWEX MAC-3 недоцільне.

Для регенерації сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 у H^+ формі й в Na^+ формах використовували 5 % розчини HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , а також 10 % розчини HCl і $NaCl$ (рис. 6.8, рис. 6.9). При використанні 5 % розчину HCl ефективність регенерації становила 84,0 % при витраті регенераційного $q_{п} = 3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ та підвищується до 99 % при $q_{п} = 7 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Підвищення концентрації соляної кислоти до 10 % вдається підвищити ефективність регенерації до 92,6 % при витраті $q_{п} = 3 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

При витраті 10 % $NaCl$ в якості регенераційного розчину $q_{п} = 3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації становить 71,6 % та підвищується до 86,3 та 91,9 % при витраті 4 та 5 $\text{см}^3/\text{см}^3$. Отже, при використанні розчинів соляної кислоти регенерація проходить швидше та краще в порівнянні з розчинами хлориду натрію.

Вибір в якості регенераційних розчинів азотної та фосфорної кислот дозволяє забезпечити послідовочу переробку відпрацьованих регенераційних розчинів з отриманням рідких добрив. Витрата регенераційного розчину ($q_{п} = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$), тобто 80 см^3 розчину на 20 см^3 іоніту дозволяють досягти ефективності регенерації азотною кислотою на рівні 89,4 %, та збільшити до 95,0 та 97,5 % при $q_{п} 5$ та 6 $\text{см}^3/\text{см}^3$ відповідно.

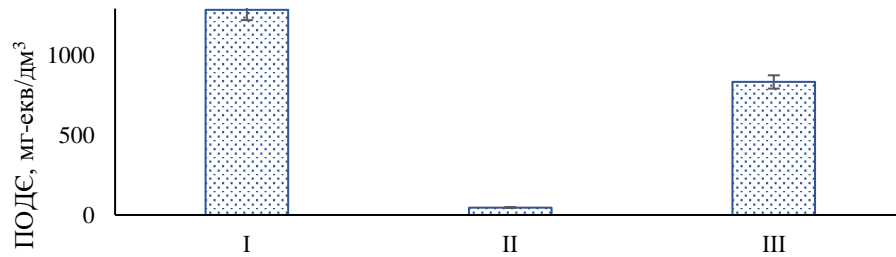


Рисунок 6.5 – Значення ПОДЄ катіоніту DOWEX MAC-3 в H^+ формі по іонах амонію (I, II) та кальцію (III) при сорбції іонів NH_4^+ з дистильованої води (I) та в присутності іонів Ca^{2+} (II, III) при вихідній концентрації амонію $30,0 \text{ мг-екв/дм}^3$

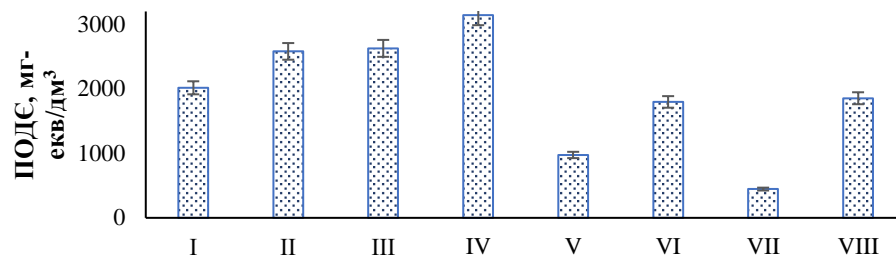


Рисунок 6.6 – Значення ПОДЄ катіоніту КУ-2-8 в H^+ формі при вихідних концентраціях $[NH_4^+]$, мг-екв/дм³: 6,0 (I), 30,0 (II; V; VI; VII; VIII), 75,0 (III), 100,0 (IV) по іонах амонію (I; II; III; IV; V; VII) та кальцію (VI; VIII) від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl у дистильованій воді (I; II; III; IV) та модельних розчинах NH_4Cl й $CaCl_2$ в співвідношеннях 1:1 (V; VI) та 1:3 (VII; VIII) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

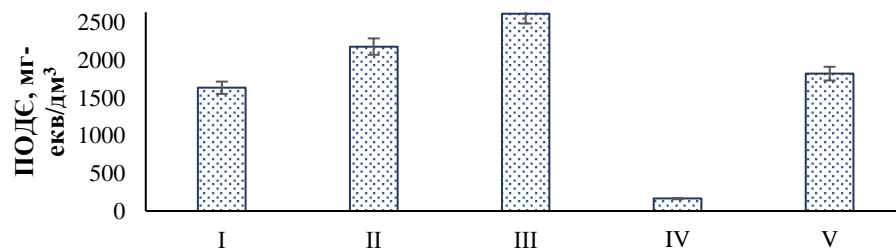


Рисунок 6.7 – Значення ПОДЄ катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі при вихідних концентраціях $[NH_4^+]$, мг-екв/дм³: 6,0 (I), 30,0 (II; IV; V), 100,0 (III) по іонах амонію (I; II; III; IV) та кальцію (V) від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl в дистильованій воді (I; II; III) та модельному розчині NH_4Cl та $CaCl_2$ у співвідношеннях 1:1 (IV; V)

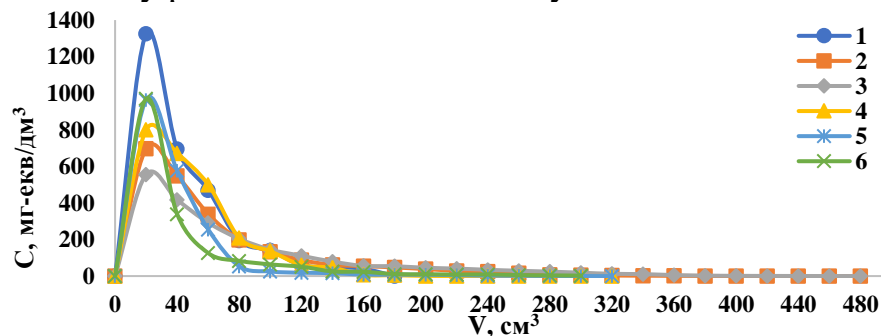


Рисунок 6.8 – Залежність вихідної концентрації амонію від об'єму пропущених регенераційних розчинів 5 %: HCl (1), H₂SO₄ (2), H₃PO₄ (3), HNO₃ (4) та 10 %: HCl (5), NaCl (6) через сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у NH_4^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

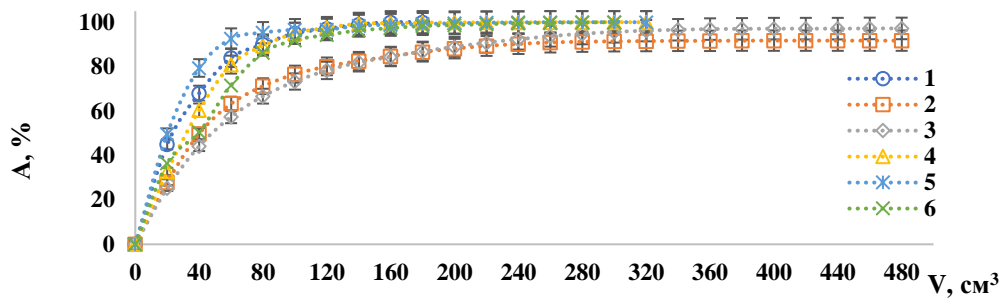


Рисунок 6.9 – Залежність ступеню десорбції амонію від об'єму пропущених регенераційних розчинів 5 %: HCl (1), H₂SO₄ (2), H₃PO₄ (3), HNO₃ (4) та 10 %: HCl (5), NaCl (6) через катіоніт КУ-2-8 в NH₄⁺ формі (V_i = 20 см³)

При використанні фосфорної і сірчаної кислот отримано дещо гірші результати. При витраті $q_{\text{п}} = 5$ та $6 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації сірчаною кислотою становить 76,5 та 80,1 %, а фосфорною кислотою – 73,3 та 78,3 %. Лише при підвищенні витрати регенераційних розчинів до $11 - 12 \text{ см}^3/\text{см}^3$ вдалося підвищити ступінь регенерації до значень вище 90 %.

Таким чином, можна стверджувати, що ефективність регенерації кислотами проходить досить ефективно та підвищується зі збільшенням концентрації розчину кислоти від 5 % до 10 %. Найбільш ефективно, та відповідно найменші витрати постерігаються при використанні азотної і соляної кислот.

Отже, враховуючи наведені результати, незважаючи на досить позитивні результати сорбції і десорбції йонів амонію на катіоніті КУ-2-8, іонообмінний метод не варто рекомендувати для очищення води, яка містить іони жорсткості.

6.2 Електрохімічне очищення води від амонію

Останнім часом було проведено багато досліджень щодо очищення води від йонів амонію, які включають біологічне очищення [382], хімічне осадження [383], іонний обмін [384], сорбцію на природних неорганічних сорбентах [385, 386] каталітичне окиснення [387] та мембранне знесолення [388]. Проте наведені методи мають свої недоліки і переваги.

Біологічні методи зазвичай поєднують декілька процесів, такі як часткову нітрифікацію, денітрифікацію та анаеробне окислення йонів амонію. Дані методи при очищенні стічних вод характеризуються високою ефективністю [389], до того ж ці

методи є одними з найбільш широко використовуваних. Проте у випадку очищення підземних, артезіанських та поверхневих, від йонів амонію їх застосування ускладнюється, оскільки природні води є досить чистими і не містять органічного вуглецю, фосфатів, а досить часто і нітритів й нітратів в достатніх концентраціях. Процеси біохімічного очищення в даному випадку активізувати досить складно, існує досить високий ризик високої залишкової концентрації амонію в очищеній воді. До того ж, дані методи дуже чутливі до змін температури, а також час обробки води є досить тривалим і іноді сягає кількох діб, що в сучасних технологіях водопідготовки є недоцільним і неприйнятним. До недоліків даних методів також слід віднести високу потребу в енергії та високу вартість процесу,

Реагентні методи мають помірну вартість процесу, є досить ефективними як при очищенні, так і доочищенні стічних вод, що містять амонію в значних концентраціях, проте вимагають певних значень рН та температури і супроводжуються значними витратами реагентів. В процесах очищення утворюються відходи, що потребують додаткових витрат на їх переробку. Доцільно як осаджувач використовувати досить доступні та відносно недорогі сполуки магнію, проте в даному випадку фосфати видаляються у відходи, а вони є досить цінними речовинами. Головними недоліками даних методів є недостатня ефективність при низьких концентраціях амонію, та додаткове забруднення води використаними реагентами.

Іонообмінні методи забезпечують ефективне вилучення амонію з води при відносно низькій вартості процесу, проте дані методи є ефективними тільки при повному знесоленні води. Оскільки якщо повне пом'якшення не потрібно, а в природних водах завжди наявні в значних концентраціях іони кальцію та магнію, то іонообмінне очищення води від йонів амонію буде неефективним і економічно недоцільним внаслідок необхідності переробки утворених регенераційних розчинів.

Тому більш ефективними є методи, що засновані на використанні природних сорбентів, проте процес сорбції амонію на цеоліті проходить дуже повільно. Варто відмітити, що різні адсорбенти мають різну ємність, проте при незначному часі контакту води із сорбентом ємність практично всіх сорбентів по амонію є малою та

різко знижується при зменшенні часу процесу. До того ж, при низьких концентраціях амонію у воді сорбційна ємність природних сорбентів є незначною.

Каталітичне окиснення дозволяє досить швидко та ефективно очистити воду, проте дані методи є досить вартісними, вимагають високої температури та тиску. Використання таких окисників, як перекис водню чи озоном є доцільним при помірних концентраціях амонію у воді, проте в даному випадку є досить значною перевитрата окислюючих агентів для зниження вмісту амонію до допустимих рівнів [390].

Основними проблемами при застосуванні методів зворотнього осмосу є досить складні проблеми утилізації концентратів.

Нині процеси електрохімічного окислення амонію є практично невивченими. Тому нами було використано електрохімічні методи очищення води від амонію.

6.2.1 Електроліз розчинів хлориду амонію при застосуванні анодного окислення амонію

На першому етапі досліджень для оцінки ефективності очищення води від амонію використовували розчин хлориду амонію, який поміщали в двокамерний електролізер.

Катодна камера була заповнена 0,1 Н розчином NaOH, анодна камера – розчинами NH_4Cl , що мають концентрацію по амонію 2,78; 27,78 та 55,56 мг-екв/дм³ при концентрації хлоридів в аноліті 2,82; 28,17 та 58,82 мг-екв/дм³. Для розділення катодної та анодної областей використали аніонну мембрану МА-41.

Напруга в розчині з концентрацією хлоридів в аноліті 2,82 мг-екв/дм³ становила 30 – 50 В, при підвищенні концентрації хлоридів до 28,17 мг-екв/дм³ напруга знижувалась до 23 – 41 В. Внаслідок підвищення електропровідності в більш концентрованих розчинах, підвищення в найбільш концентрованому розчині концентрації хлоридів до 58,82 мг-екв/дм³ призвело до зміни напруги в розчині до 14 – 45 В. в усіх дослідах щільність струму тримали на рівні 427 А/м² при силі струму 0,5 А (табл. 6.1).

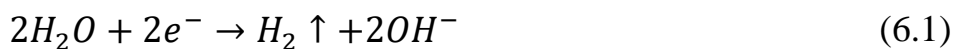
Таблиця 6.1 – Вплив часу електролізу у двокамерному електролізері на зміну концентрації в аноліті амонію й рН в модельному розчині NH_4Cl на водопровідній воді від часу (0,05 Н луг в католіті (50 мг-екв/дм³), щільність струму 427 А/м², мембрана МА-41)

№ п/п	t, хв.	Концентрація в аноліті, мг-екв/дм ³		рН	U, В	I, А	В, %
		Cl ⁻	NH ₄ ⁺				
1	0,0	2,82	2,78	5,61	–	–	–
2	30,0		0,44	2,03	40,00	0,50	5,56
3	60,0		0,00	2,03	30,00	0,50	3,31
4	80,0		0,00	3,01	50,00	0,50	0,00
5	0,0	28,17	27,78	5,51	–	–	–
6	30,0		15,83	2,03	23,00	0,50	94,69
7	60,0		2,39	2,03	24,00	0,50	63,37
8	90,0		0,00	2,03	41,00	0,50	44,14
9	0,0	58,82	55,56	5,41	–	–	–
10	30,0		32,78	2,03	14,00	0,50	54,30
11	60,0		9,72	2,03	15,00	0,50	54,63
12	90,0		0,48	2,03	26,00	0,50	43,76
13	120,0		0,0	2,03	45,00	0,50	33,11

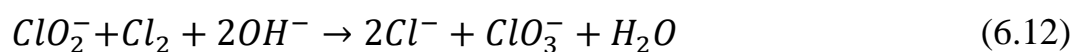
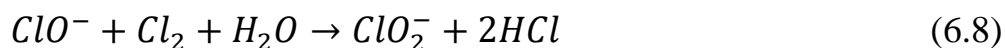
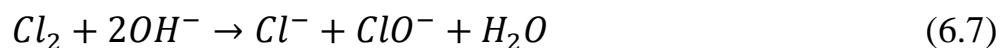
Повного очищення від амонію було досягнуто в менш концентрованому розчині за 80 хвилин, підвищення концентрації хлоридів та амонію призводить до збільшення тривалості процесу для очищення розчину відповідно до 90 та 120 хвилин.

Аналізуючи дані, представлені в табл. 6.1 можна зробити висновок, що імовірно процес вилучення амонію відбувається за рахунок окислення азоту в молекулах аміаку сполуками утвореними на аноді – киснем, сполуками окисленого хлору чи перекисними сполуками. В концентрованому розчині вихід за струмом по окисленому азоту майже на порядок вищий, порівняно з розведеним розчином. Очевидно це пов'язано із зменшенням в розведеному розчині виходу по окисленому азоту і витратою енергії на синтез окислюючих агентів на аноді, які знаходяться в значному надлишку.

Проходження наступних окисно-відновних реакцій можливе в даному електролізері. В основному на катоді спостерігається відновлення води з утворенням водню і гідроксид аніонів:



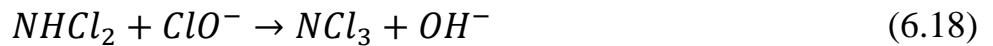
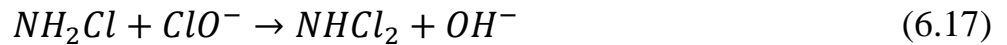
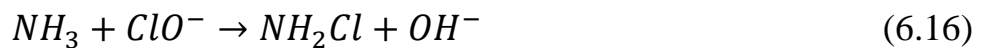
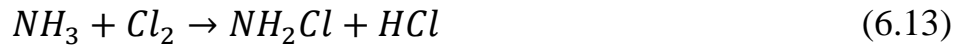
Утворення наступних сполук можливе на аноді:



В лужному чи нейтральному середовищі проходять в основному реакції (6.1) – (6.4), а у нейтральному, слабкокислому і кислому середовищі значно краще

проходять реакції (6.5) – (6.12). Проте у слаболужному середовищі краще проходить утворення ClO^- , ClO_2^- та ClO_3^- .

Враховуючи той факт, що в проведених дослідах рН середовища у аноліті коливався в діапазоні $5,7 \div 2,0$, то можна стверджувати, що в даному випадку основними окисниками були такі сполуки, як кисень, пероксидні сполуки, активний хлор і, можливо, гіпохлорит аніон. В даному випадку досить ймовірним було утворення хлорамінів за реакціями (6.13) – (6.18):



Однак в проведених дослідах не було зафіксовано значного підвищення вмісту сполук окисленого хлору, тобто концентрації активного хлору, що мало б відбутися у випадку отримання переважно хлорамінів. Для визначення вмісту активного хлору фіксували зниження концентрації сульфїту натрію в розчинах в процесі змішування з анолітом чи враховуючи виділення йоду внаслідок обробки розчинами йодистого калію аноліту. Імовірно, що у цьому випадку аміак окислювався сполуками кисню до азоту, а активний хлор внаслідок дегазації видалявся з розчину:



Як видно з даних приведених в табл. 6.1, складно визначити вплив хлоридів на процеси окислення аміаку, оскільки в процесі електролізу розчинів NH_4Cl на першому етапі вміст хлоридів не контролювали. Тому в наступних дослідженнях в

процесах електролізу розчинів хлориду амонію з концентрацією по амонію 0,55 – 5,55 мг-екв/дм³ контролювали в аноліті як залишковий вміст амонію (рис. 6.10), так і концентрацію хлоридів (рис. 6.11). При підвищенні вихідних концентрацій амонію від 0,56 до 1,11 та 2,78 мг-екв/дм³ при проведенні електролізу протягом 40 хвилин спостерігається значне зменшення його вмісту у водному розчині, при цьому вдається знизити його концентрацію відповідно до 0,06; 0,44 та 0,57 мг-екв/дм³ при густині струму 84,9 А/м² (рис. 6.10). Отже, при постійній густині струму та однаковому об'ємі розчину підвищення концентрації амонію призводить до зростання інтенсивності окислення NH₄⁺ відповідно від 0,59 до 0,67 та 2,21 мг-екв/дм³ за 40 хвилин процесу. Дана залежність спостерігається протягом всього часу проведення електролізу, через 20 хвилин дані показники збільшуються від 0,20 до 0,27 та 0,83 мг-екв/дм³, а через 30 хвилин – від 0,31 до 0,37 та 1,89 мг-екв/дм³.

Концентрації амонію знижувались значно більше, ніж концентрації хлоридів, оскільки при вихідній концентрації амонію спостерігається зниження його концентрації від 2,78 до 0,57, тобто на 2,21 мг-екв/дм³, за даних умов концентрація хлоридів знижується від 3,80 до 2,80, тобто на 1,00 мг-екв/дм³. Це можна пояснити тим, що певна частина окислених сполук хлору окислює аміак, а інша – вилучається з розчину у вигляді Cl₂ і ClO₂ внаслідок процесу дегазації.

При підвищенні вихідної концентрації амонію в розчині до 5,56 мг-екв/дм³ густину струму збільшили до 169,8 А/м². В даному випадку інтенсивність окислення амонію була досить високою. Повністю вилучити амоній з води вдалось за 50 хвилин для розчинів із вмістом амонію 5,55 мг-екв/дм³ та хлоридів відповідно, мг-екв/дм³: 0,45 і 2,37, підвищення концентрації хлоридів до 4,23 при тій же концентрації амонію потребує підвищення тривалості процесу до 70 хвилин для повного вилучення амонію з води.

Внаслідок того, що відбувається окислення амонію киснем і перекисними сполуками та при окисленні аміаку відбувається частковий перехід окислених сполук хлору в хлориди, тому у мольному відношенні концентрація хлоридів зменшується повільніше ніж концентрація аміаку.

Отже, при підвищенні концентрації амонію до 5,56 мг-екв/дм³ основна частина енергії витрачається безпосередньо на окислення аміаку, тоді як при більш низьких концентраціях – 0,56 – 2,78 мг-екв/дм³ енергія в основному витрачається на різноманітні побічні процеси, такі як електроліз води, окислення хлоридів, нагрівання розчинів і т.д. дане твердження підтверджується отриманими даними щодо виходу за струмом, що представлені на рис. 6.12 та значеннями витрати електроенергії в табл. 6.2.

При підвищенні концентрації амонію від 1,11 до 5,56 мг-екв/дм³, тобто в ~4 рази, при концентрації хлоридів 2,25-2,37 мг-екв/дм³, швидкість окислення амонію була вищою практично у 4 рази, так само як і вихід за струмом підвищувався приблизно в 4 рази.

Слід відмітити, що при зниженні концентрації амонію з 2,78 до 0,56 мг-екв/дм³, тобто в 5 разів, спостерігається підвищення енергозатрат практично в 5 разів, з 6,24 до 30,68 кВт·год/г-екв (табл. 6.2).

Слід зазначити, що суттєво знижується вихід за струмом по окисленому азоту в розчині, що містить незначні концентрації амонію (рис. 6.12), порівняно з концентрованим розчином NH₄Cl (табл. 6.1). При щільності струму 84,9 А/м² при концентрації амонію 2,78 мг-екв/дм³ вихід за струмом становив 14,90 – 20,86 % і є значно вищим в порівнянні з виходом за вихідної концентрації 1,11 мг-екв/дм³ і сягав 2,50 – 4,87 %.

При вихідній концентрації амонію 5,56 мг-екв/дм³ в процесі електролізу за 50 – 70 хвилин при густині струму 169,8 А/м² вдалося знизити концентрація амонію до 0 мг/дм³, вихід за струмом становив 14,19 – 31,78 %, тоді як при концентрації амонію 0,56 мг-екв/дм³ був на рівні 3,58 – 4,70 %, що суттєво більше, ніж при концентрації амонію 0,56 мг-екв/дм³ (рис. 6.12). Загалом швидкість окислення амонію та вихід за струмом підвищується приблизно в 10 разів, як і концентрація амонію. Отже, швидкість окислення і вихід за струмом змінюються відповідно до зміни концентрації амонію у розчині, тому при збільшенні концентрації від 0,56 до 5,56 мг-екв/дм³ підвищується в 10 раз і швидкість і вихід за струмом (рис. 6.13).

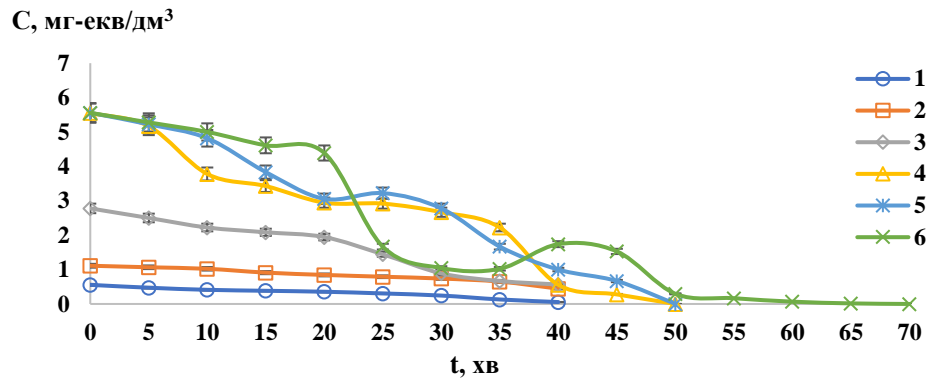


Рисунок 6.10 – Залежність концентрації в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) амонію від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 3) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (4; 5; 6) за початкових концентрацій амонію й хлоридів відповідно, мг-екв/дм³: 0,55; 1,69 (1), 1,11; 2,25 (2), 2,78; 3,80 (3), 5,55; 0,45 (4), 5,55; 2,37 (5), 5,55; 4,23 (6)

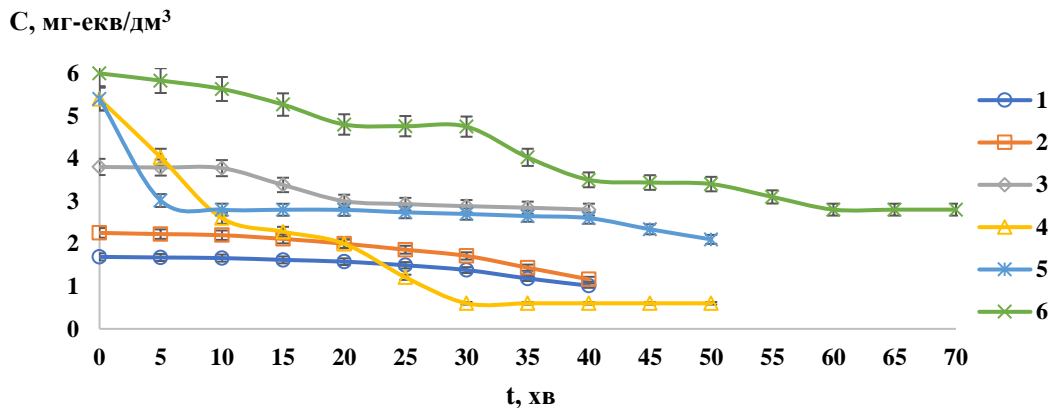


Рисунок 6.11 – Залежність концентрації в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) хлоридів від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 3) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (4; 5; 6) при вихідних концентраціях амонію й хлоридів відповідно, мг-екв/дм³: 0,55; 1,69 (1), 1,11; 2,25 (2), 2,78; 3,80 (3), 5,55; 0,45 (4), 5,55; 2,37 (5), 5,55; 4,23 (6)

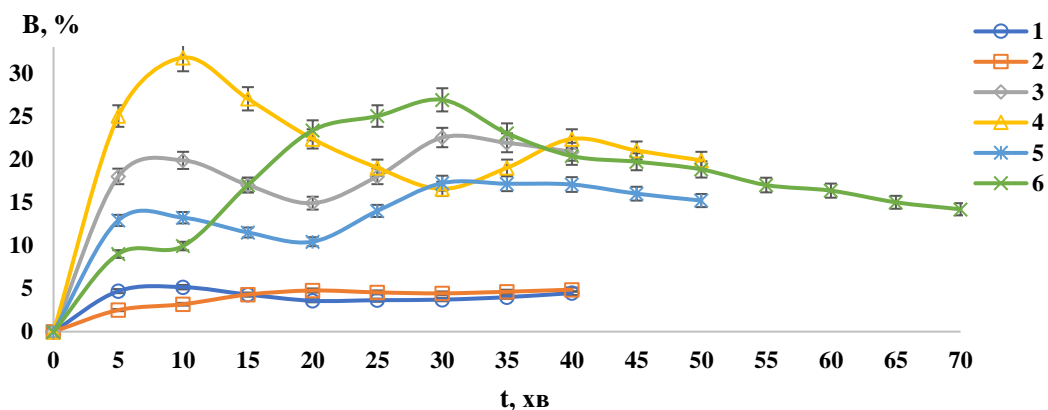


Рисунок 6.12 – Залежність виходу за струмом в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при окисленні амонію від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 3) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (4; 5; 6) за початкових концентрацій амонію й хлоридів відповідно, мг-екв/дм³: 0,55; 1,69 (1), 1,11; 2,25 (2), 2,78; 3,80 (3), 5,55; 0,45 (4), 5,55; 2,37 (5), 5,55; 4,23 (6)

Як видно з даних, приведених в таблиці 6.2 підвищення концентрації сульфатів в аноліті призводить до зростання електропровідності і підвищення витрати електроенергії та зниження як швидкості окислення амонію, так і виходу за струмом окисленого амонію.

При концентраціях амонію на рівні 0,28 – 0,56 мг-екв/дм³ вихід окислення за струмом є досить низьким (табл. 6.3). електроліз проводили в розчині водопровідної води, куди вносили певні концентрації хлоридів і сульфатів.

При проведенні електролізу при густині струму 169,8 А/м² та силі струму 0,2 А в розчинах з вмістом хлоридів 0,52 – 7,20 мг-екв/дм³ та сульфатів 2,08 – 6,25 мг-екв/дм³ за 10 – 20 хвилин повністю окислювались іони амонію.

При концентрації амонію 0,56 мг-екв/дм³ вихід за струмом через 10 хвилин електролізу сягав 8,45 %, а при концентрації амонію 0,28 мг-екв/дм³ за той же час – 4,99 %. Варто зазначити, що збільшення у розчині концентрації сульфатів не тільки не впливало на ефективність окислення амонію, а навіть сприяло значному підвищенню електропровідності системи. Очевидно це можна пояснити суттєвим підвищенням концентрації окислених сполук хлору, тобто активного хлору, в аноліті, а це в свою чергу мало призвести до втрати електропровідності мембрани.

В процесі електролізу із часом при всіх вихідних концентраціях хлоридів та сульфатів у водопровідній воді вміст активного хлору підвищувався, і у всіх дослідах в значній мірі перевищував еквівалентну кількість окислених хлоридів. Це можна пояснити тим, що наряду з утворенням з Cl₂ відбувається утворення інших окислених сполук хлору у вищому ступені окислення ClO⁻ (-1), ClO₂⁻ (+3), ClO₂, (+4), ClO₃⁻ (+5). Саме тому при окисленні амонію при низькому виході за струмом відбувається утворення аномально високого вмісту активного хлору в розчині.

Слід відмітити, що при електролізі розчинів, що містять лише хлориди чи хлориди та сульфати при анодному окисленні амонію відбувається зниження рН, тобто аноліт підкислюється. Проте в даному випадку підкислення аноліту є досить дивним, оскільки в процесі проходження електролізу відбувається постійна дифузія гідроксид аніонів, які знаходяться в катодній області, оскільки в даному випадку саме розчин лугу, що містить гідроксид іони є католітом.

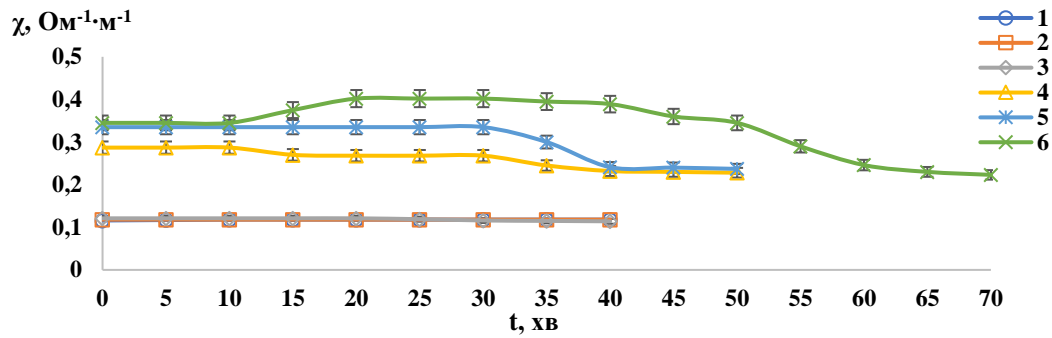


Рисунок 6.13 – Залежність в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) питомої електропровідності від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 3) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (4; 5; 6) за початкових концентрацій амонію й хлоридів відповідно, мг-екв/дм³: 0,55; 1,69 (1), 1,11; 2,25 (2), 2,78; 3,80 (3), 5,55; 0,45 (4), 5,55; 2,37 (5), 5,55; 4,23 (6)

Таблиця 6.2 – Вплив складу розчину і часу електролізу на показники окислення амонію у розчині NH_4Cl

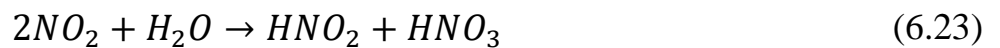
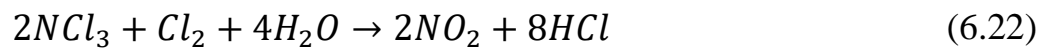
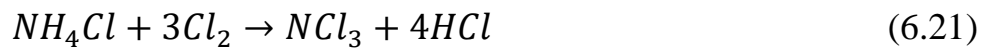
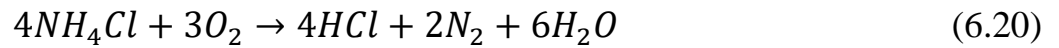
τ, хв.		10	20	30	40	50	60	70	
Склад розчину		Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв							
$\text{C}(\text{NH}_4^+) : \text{C}(\text{Cl}^-)$, мг-екв/дм ³	0,56 : 1,69	26,47	38,23	36,86	30,58				
	1,11 : 2,25	43,01	30,58	28,28	27,52				
	2,78 : 3,80	6,75	8,99	6,58	6,53				
$\text{C}(\text{NH}_4^+) : \text{C}(\text{Cl}^-) : \text{C}(\text{SO}_4^{2-})$, мг-екв/дм ³	5,56 : 5,89 : 0,33	3,54	5,40	7,29	6,24	7,15			
	5,56 : 5,89 : 1,75	7,30	9,25	5,60	7,86	8,99			
	5,56 : 5,89 : 3,13	9,44	3,44	2,99	4,08	4,99	8,03	10,20	
	Концентрація амонію, мг-екв/дм ³								
	5,56 : 5,89 : 0,33	3,78	3,06	2,78	0,56	0,00			
	5,56 : 5,89 : 1,75	4,82	4,39	2,67	1,74	1,31			
	5,56 : 5,89 : 3,13	5,00	2,94	1,04	1,00	0,29	0,07	0,00	
	Концентрація хлоридів, мг-екв/дм ³								
	5,56 : 5,89 : 0,33	2,60	2,00	0,60	0,60	0,60			
	5,56 : 5,89 : 1,75	2,81	2,79	2,70	2,60	2,10			
	5,56 : 5,89 : 3,13	5,63	4,80	4,75	3,50	3,38	2,80	2,79	
	Вихід за струмом, %								
	5,56 : 5,89 : 0,33	31,77	22,37	16,57	22,31	19,83			
	5,56 : 5,89 : 1,75	13,19	10,41	17,23	17,09	15,19			
	5,56 : 5,89 : 3,13	9,89	23,39	26,91	20,41	18,79	16,37	14,21	
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹									
5,56 : 5,89 : 0,33	0,289	0,289	0,271	0,270	0,233	0,229			
5,56 : 5,89 : 1,75	0,337	0,337	0,337	0,337	0,243	0,239			
5,56 : 5,89 : 3,13	0,347	0,403	0,404	0,391	0,347	0,241	0,219		

Таблиця 6.3 – Зміна концентрації амонію, активного хлору, хлоридів, рН від часу електролізу NH_4Cl в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) у модельному розчині на водопровідній воді при введенні в аноліт хлоридів (I) і сульфатів (II, III, IV) (концентрація луку в католіті становить 200 мг-екв/дм³)

№ п/п	t, хв.		Концентрація в аноліті					рН	U,В	I, А	В, %
			SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl_2		Cl^-				
			мг- екв/дм ³	мг- екв/дм ³	мг/дм ³	мг-екв/дм ³	мг- екв/дм ³				
1	0,0	I	0,00	0,56	0,00	0,00	4,79	7,60	–	–	–
2	10,0			0,08	96,00	2,70	4,79	6,00	52,0	0,2	8,45
3	20,0			0,00	177,5 0	5,00	3,60	6,00	53,0	0,2	4,99
4	35,0			0,00	255,60	7,20	3,00	5,00	51,0	0,2	0,00
5	50,0			0,00	301,80	8,50	2,20	5,00	51,0	0,1	0,00
6	65,0			0,00	284,00	8,00	1,50	5,00	53,0	0,1	0,00
7	0,0	II	2,08	0,28	0,00	0,00	1,66	8,00	–	–	–
8	15,0			0,00	95,9	2,70	0,48	7,00	55,0	0,2	3,33
9	30,0			0,00	177,5	5,00	0,40	7,00	51,0	0,1	0,00
10	45,0			0,00	255,6	7,20	0,25	7,00	55,0	0,1	0,00
11	0,0	III	4,17	0,28	0,00	0,00	0,54	8,10	–	–	–
12	15,0			0,00	18,50	0,52	0,40	7,00	52,5	0,2	3,33
13	30,0			0,00	23,40	0,66	0,34	7,00	43,0	0,2	0,00
14	45,0			0,00	35,50	1,00	0,14	7,00	52,5	0,2	0,00
15	0,0	IV	6,25	0,28	0,00	0,00	1,38	7,60	–	–	–
16	10,0			0,00	60,40	1,70	1,20	7,00	52,0	0,2	4,99
17	20,0			0,00	63,90	1,80	1,00	7,00	53,0	0,2	0,00
18	35,0			0,00	67,50	1,90	1,20	7,00	51,0	0,2	0,00
19	45,0			0,00	78,10	2,20	1,22	7,00	51,0	0,2	0,00
20	55,0			0,00	117,20	3,30	0,80	7,00	53,0	0,0	0,00

Відповідно до реакції (6.5) на одну молекулу активного хлору, утвореного на аноді відбувається утворення двох гідроксидних груп на катоді. Утворені гідроксидні групи проходять в анодну область через аніонну мембрану. Згідно реакції (6.2) відбувається утворення в еквівалентній кількості протонів гідроксид аніонам в католіті. В найменшій мірі підкислення розчину спостерігалось при застосуванні

хлориду амонію в розчині водопровідної води при концентрації амонію лише 0,28 мг-екв/дм³, а також при концентрації хлориду натрію 0,52 – 2,70 мг-екв/дм³ і сульфату натрію 2,08 – 6,25 мг-екв/дм³. Зниження рН з 5,41 – 5,61 до 2,03 – 3,01 (табл. 6.1) імовірно відбувається внаслідок окислення амонію з послідуєчим переходом залишку хлористого водню у воду, відповідно до наведених реакцій:



Внаслідок суттєвого зростання кислотності розчину рН середовища може знижуватись навіть нижче 2,03. Проте рН тримається на рівні 2 і не відбувається його зниження, це можна пояснити видаленням в процесі дегазації, як утворених за реакціями (6.5) та (6.10) Cl₂ та ClO₂ так і окислів азоту і хлористого водню.

Отже, згідно даних, що наведені на рисунках 6.10 – 6.13 і в таблицях 6.1 – 6.3, показано, що в процесі окислення амонію значний вклад мають хлориди. Тому незрозуміло, яким чином буде відбуватись окислення за умов низьких концентрацій хлоридів або ж взагалі їх відсутності. Тому подальші дослідження направлені на вивчення процесів окислення сульфату амонію.

6.2.2 Окислення амонію електролізом у присутності сульфатів

На першому етапі досліджень проводили вивчення окислення амонію при його початкових концентраціях сульфату амонію в аноліті від 0,56 до 2,22 мг-екв/дм³ у дистильованій та водопровідній воді. Як видно з рисунку 6.14 навіть без додавання хлоридів в аноліт відбувається достатньо інтенсивне окислення амонію.

При початковій концентрації амонію в розчині дистильованої води 0,56 мг-екв/дм³ при щільності струму 84,9 А/м² за 30 хвилин в пробі концентрація амонію зменшується на 0,39 мг-екв/дм³. Отже за 0,5 години окислюється ~ 69,6 % присутнього у воді амонію.

За той же час при тій же щільності струму при вихідній концентрації амонію 1,11 мг-екв/дм³ окислюється ~ 39,6 %, тобто його кількість зменшується на 0,44 мг-екв/дм³, що близьке до значень при вихідній концентрації 0,56 мг-екв/дм³. Оскільки в обох випадках витрата електрики була практично однакова на рівні 0,69 – 0,70 А·год/дм³, тому і кількість окисленого амонію є приблизно однаковою. В другому випадку дещо більше значення 0,44 мг-екв/дм³ можна пояснити як вищою початковою концентрацією амонію в розчині в 2 рази, так і вищим виходом за струмом окисленого амонію – 4,19 % та 3,19 % відповідно при зниженні вихідної концентрації від 1,11 до 0,56 мг-екв/дм³ (рис. 6.15).

За 30 хвилин при підвищенні вдвічі щільності струму від 84,9 А/м² до 169,8 А/м² відбувається підвищення витрати електрики до 1,40 А·год/дм³, що дозволяє окислити 0,62 та 0,67 мг-екв/дм³ амонію за його вихідних концентрацій 1,67 та 2,22 мг-екв/дм³ відповідно. Підвищення концентрації амонію дозволяє до певної міри збільшити вихід за струмом, проте підвищення щільності струму призводить до зниження даного показника.

В процесі електролізу за вихідних концентрацій амонію 0,56 – 2,22 при щільності струму 84,9 – 169,8 А/м² спостерігається зниження рН середовища в аноліті. Підкислення розчину можна пояснити розкладом амонію, що призводить до переходу в розчин сірчаної кислоти, крім того підкислення води можливе внаслідок утворення діоксиду азоту. Внаслідок низьких концентрацій луку в католіті та солі в аноліті в усіх випадках електропровідність розчину була невисокою.

При щільності струму 84,9 А/м² за вихідних концентрацій сульфату амонію 0,56 – 2,22 мг-екв/дм³ швидкість окислення амонію в порівнянні з окисленням хлориду амонію за таких же концентрацій в певній мірі більша.

Як видно з рис. 6.14 при використанні розчинів, приготованих на водопровідній воді за тих же концентрацій окислення амонію проходить швидше. В даному випадку

при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$. повне окислення амонію відбувається за 45 та 75 хвилин при вихідній концентрації $0,56$ та $1,11 \text{ мг-екв/дм}^3$, підвищення концентрації до $1,67 - 2,22 \text{ мг-екв/дм}^3$ потребує більш тривалого проведення процесу (90 хвилин). Вихід за струмом був вищим в порівнянні з розчинами дистильованої води, проте в усіх випадках досить невисоким – $4,41 - 10,04 \%$ (рис. 6.15).

Вихідні рН розчинів сульфату амонію приготовлених на водопровідній воді – $7,16 - 7,29$ значно вище в порівнянні з дистильованою – $5,43 - 5,97$, що пояснюється наявністю гідрокарбонатів, які забезпечують нейтральні значення рН в вихідних розчинах. Оскільки водопровідна вода м. Києва має наступний хімічний склад – концентрація іонів кальцію $\sim 2,9 - 3,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, магнію – $0,9 - 1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, сульфатів і хлоридів – $14,9 - 53,1 \text{ мг/дм}^3$, гідрокарбонатів $3,8 - 4,7 \text{ мг-екв/дм}^3$. Проте в процесі електролізу рН анолітів досить швидко знижувався до значень $\sim 2,0$ (рис. 6.16).

При щільності струму $84,9 - 169,8 \text{ A/m}^2$ у розчинах приготовлених на дистильованій воді концентрацію амонію вдалось знизити лише до значень $0,07 - 0,14 \text{ мг-екв/дм}^3$. При щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ вдалося повністю окислити амоній у водопровідній воді. Таким чином, на окисно-відновні процеси в аноліті швидше за все іони жорсткості не впливали. Імовірно внаслідок присутності хлоридів у водопровідній воді та можливого їх окислення у слабкокислому і кислому середовищі відбувається прискорення процесу. При підвищенні концентрації сульфату амонію до $2,78; 5,00$ та $6,67 \text{ мг-екв/дм}^3$ у дистильованій воді повне окислення амонію відбувається за $60, 120$ та 150 хвилин при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$ (рис. 6.18).

Процес повного окислення сульфату амонію з вихідною концентрацією амонію $5,00 \text{ мг-екв/дм}^3$ проходив за 105 хвилин, тобто на 15 хвилин процес відбувався швидше у водопровідній воді в порівнянні з дистильованою (рис. 6.18).

В даному випадку вихід за струмом окисленого амонію з концентраціями $0,56 - 2,22 \text{ мг-екв/дм}^3$ в дистильованій воді був в межах $1,24 - 7,68 \%$. При підвищенні концентрації до $2,78 - 6,67 \text{ мг-екв/дм}^3$ вихід за струмом сягав $7,37 - 31,2 \%$ (рис. 6.19).

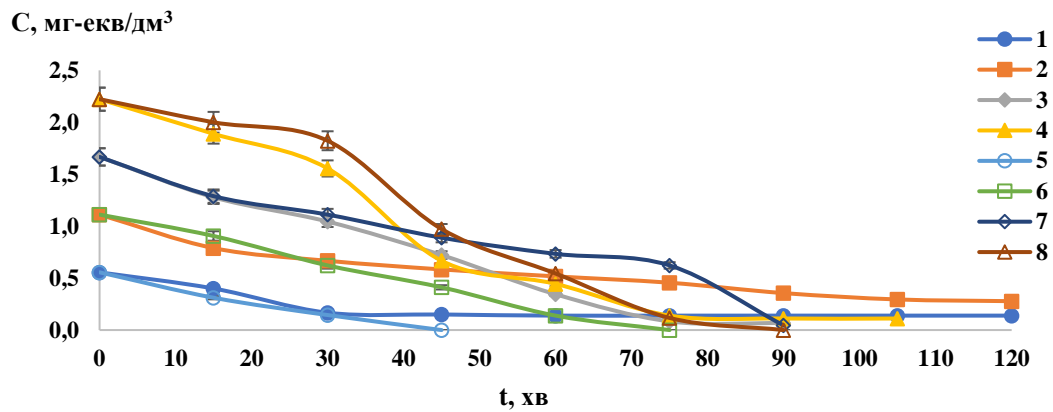


Рисунок 6.14 – Залежність концентрації амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3; 4) та водопровідної (5; 6; 7; 8) води при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6; 7; 8) і $169,8 \text{ A/m}^2$ (3; 4) при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 0,55 (1; 5), 1,11 (2; 6), 1,67 (3; 7), 2,22 (4; 8)

В, %

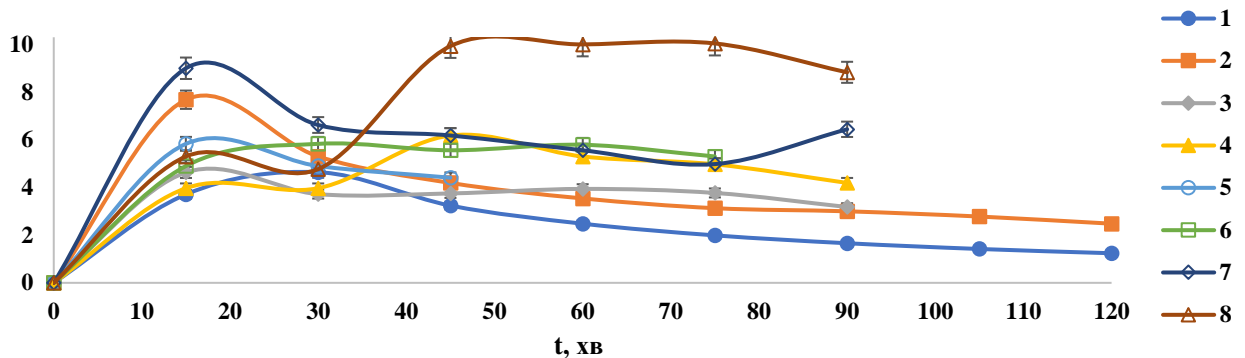


Рисунок 6.15 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3; 4) та водопровідної (5; 6; 7; 8) води при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6; 7; 8) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (3; 4) при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 0,55 (1; 5), 1,11 (2; 6), 1,67 (3; 7), 2,22 (4; 8)

pH

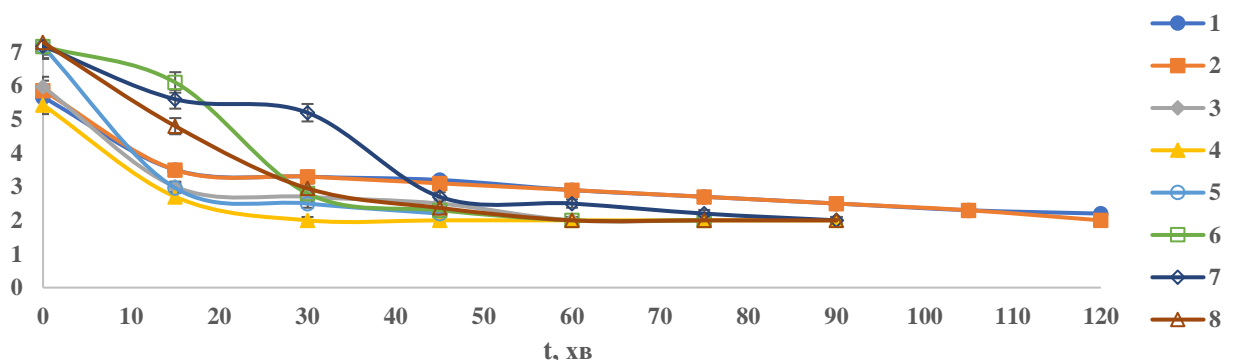


Рисунок 6.16 – Залежність рН у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3; 4) та водопровідної (5; 6; 7; 8) води при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6; 7; 8) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (3; 4) при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 0,55 (1; 5), 1,11 (2; 6), 1,67 (3; 7), 2,22 (4; 8)

Підвищення концентрації амонію призводить до зростання виходу за струмом та зниження витрати електроенергії (табл. 6.4). При проведенні електролізу як у водопровідній воді, так і в дистильованій воді практично не призводить до суттєвого підвищення електропровідності розчинів (рис. 6.17). В усіх випадках спостерігається зниження рН середовища з 5,43 – 7,04 у вихідних розчинах до значень ~ 2 через 60 – 150 хвилин проведенні електролізу (рис. 6.20).

При підвищенні концентрації сульфату амонію спостерігається підвищення інтенсивності окислення, це пов'язано як з концентраційним фактором так і підвищенням електропровідності розчинів. Внаслідок підвищення на початку процесу кількості заряджених часток в аноліті та їх зниженням наприкінці процесу, що пояснюється окисленням іонів амонію, а також імовірним видаленням з води оксидів азоту, тому на рисунку зміни напруги помітні явно виражені зони підвищення електропровідності і зниження напруги (рис. 6.21). Вищу електропровідність має розчин сульфату амонію у водопровідній воді в порівнянні з дистильованою.

При підвищенні концентрації амонію у розчині зменшувалась витрата електроенергії, що необхідна на процеси окислення амонію. Проте при використанні як дистильованої так і водопровідної води суттєвої різниці немає (табл. 6.4).

Оскільки процес окислення амонію прискорюється при невисокій концентрації хлоридів у аноліті, тому доцільно каталізувати даний при поступовому дозуванні в анодну камеру хлоридів. Для реалізації даної ідеї хлориди доцільно ввести в католіт, після чого вони будуть проходити через аніонну мембрану разом з гідроксид аніонами та потрапляти в анодну камеру.

Варто зазначити, що при утворенні окислених сполук хлору відбувається прискорення складних процесів окислення амонію, в той же час деструкція аміаку сповільнюється при підвищенні концентрації сульфатів. Очевидно даний факт можна пояснити проходженням побічної реакції, внаслідок якої відбувається утворення аніонів персульфату на аноді. Утворений персульфат аніони майже не окислює амоній, внаслідок чого відбувається певне сповільнення деструкції аміаку в процесі електролізу.

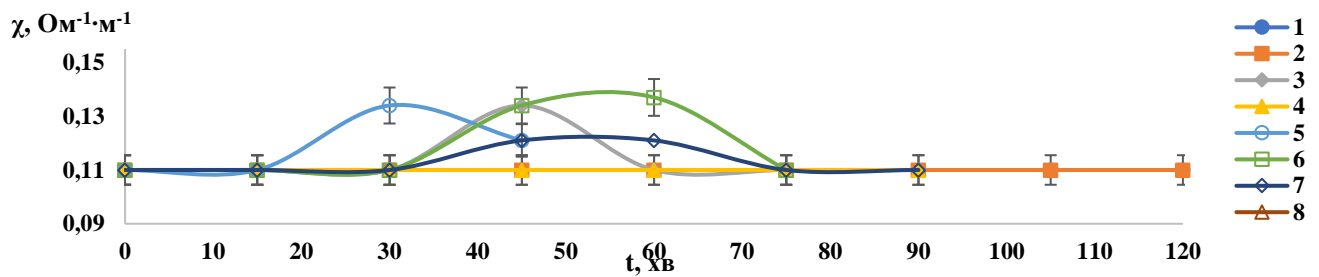


Рисунок 6.17 – Залежність питомої електропровідності води в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу у розчині дистильованій (1; 2; 3; 4) та водопровідній (5; 6; 7; 8) при щільності струму $84,9 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6; 7; 8) та $169,8 \text{ A/m}^2$ (3; 4) при початкових концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 0,55 (1; 5), 1,11 (2; 6), 1,67 (3; 7), 2,22 (4; 8)

Таблиця 6.4 – Залежність витрати електроенергії для окислення амонію в залежності від складу розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приготованого на дистильованій (I) та водопровідній (II) воді та часу електролізу

t, хв.	$C(\text{NH}_4^+)$, мг-екв/дм ³				
	0,56		2,78	5,00	
	I	II	I	I	II
	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв				
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15,0	39,77	25,31	7,75	25,31	4,33
30,0	31,81	24,63	12,15	24,63	5,65
45,0	45,45	30,37	13,35	30,37	5,21
60,0	59,39		16,21		5,99
75,0	74,23				8,55
90,0	89,07				11,15
105,0	103,91				14,49
120,0	118,75				20,03

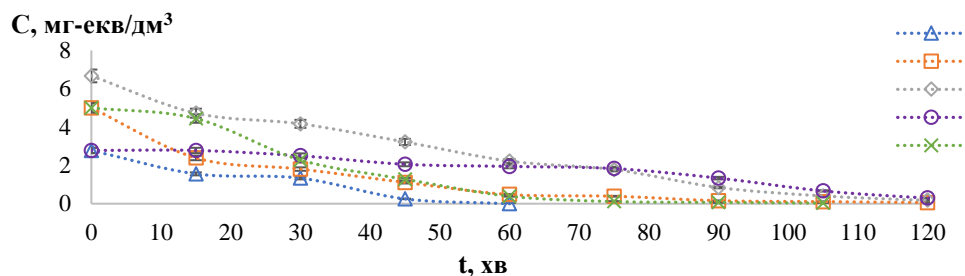


Рисунок 6.18 – Залежність концентрації амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованій (1; 2; 3) та водопровідній (4; 5) води при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$ при початкових концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 2,78 (1; 4), 5,00 (2; 5), 6,67 (3)

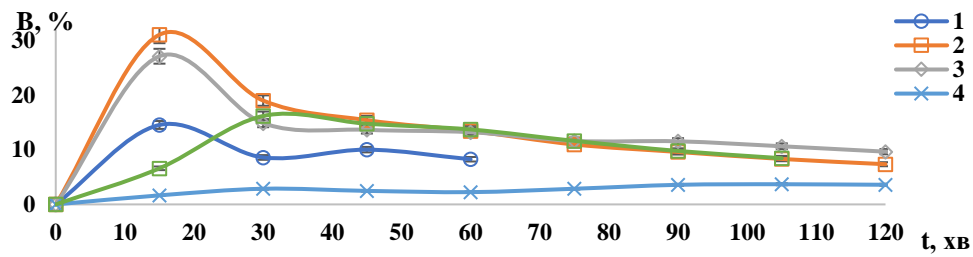


Рисунок 6.19 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3) й водопровідної (4; 5) води при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$ при початкових концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 2,78 (1; 4), 5,00 (2; 5), 6,67 (3)

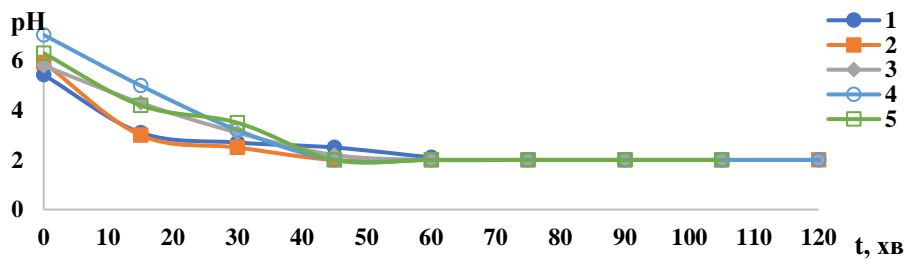


Рисунок 6.20 – Залежність рН в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3) та водопровідної (4; 5) води при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$ при початкових концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 2,78 (1; 4), 5,00 (2; 5), 6,67 (3)

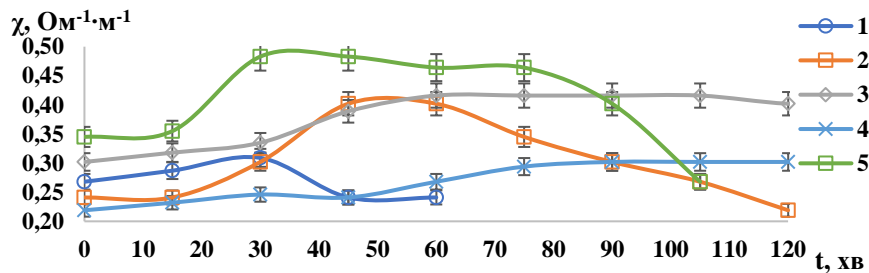


Рисунок 6.21 – Залежність питомої електропровідності води у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу у розчині дистильованої (1; 2; 3) й водопровідної (4; 5) води при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$ при початкових концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, мг-екв/дм³: 2,78 (1; 4), 5,00 (2; 5), 6,67 (3)

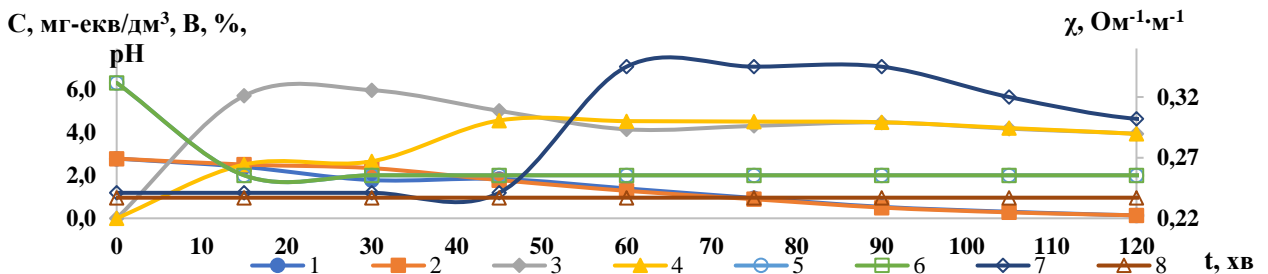


Рисунок 6.22 – Залежність концентрації амонію (1; 2), виходу за струмом при окисленні амонію (3; 4), рН (5; 6) та питомої електропровідності (7; 8) у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $169,8 \text{ A/m}^2$, при початковій концентрації амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ 2,78 мг-екв/дм³ у розчині дистильованої (1; 3; 5; 7) та водопровідної (2; 4; 6; 8) води, при концентрації $[\text{Cl}^-] = 0,84 \text{ мг-екв/дм}^3$ у катодній камері

Сульфат амонію готували у дистильованій і водопровідній воді, результати його електрохімічного окислення в аноліті приведені на рисунку 6.22. Отже, при введенні хлоридів в концентрації 0,84 мг-екв/дм³ в католіт не відбувається значного прискорення процесу окислення амонію. До того ж, швидкість окислення амонію приблизно однакова як в розчині дистильованої, так і водопровідної води. Також не спостерігається різниці як у виході за струмом окисленого амонію, так і в динаміці зміни рН розчинів (рис. 6.22).

Отже, головною перевагою процесу окислення амонію, приготованому у розчині водопровідної води є зниження енергозатрат на окислення амонію внаслідок вищої електропровідності системи.

6.2.3 Дослідження ефективності окислення в аноліті двокамерного електролізера розчинів аміаку

При окисленні розчинів хлориду та сульфату амонію в анодній камері двокамерного електролізера відбувається значне підкислення розчинів, тому з врахуванням суттєвого запасу лужності природних вод доцільно провести дослідження при використанні у водопровідній воді модельних розчинів аміаку.

При низьких концентраціях аміаку в розчинах водопровідної води 0,28; 0,56 та 0,83 мг-екв/дм³ незважаючи на досить високі значення рН на початковому етапі окислення при щільності струму 84,9 А/м² відбувалось досить швидко, за 30, 50 та 70 хвилин відповідно. При підвищенні концентрації амонію до 1,11 та 1,67 мг-екв/дм³ при тій же щільності струму процес проходив дещо довше, на повне окислення амонію необхідно було 1,5 та 2,0 години (рис. 6.23).

При вихідних концентраціях розчинів аміаку у водопровідній воді 0,28 – 1,67 мг-екв/дм³ початкові значення рН були на рівні 8,05 – 8,90. В усіх проведених дослідках знижувались кінцеві значення рН – від 8,05 та 8,10 до 5,70 та 4,70 при вихідних концентраціях амонію 0,28 та 0,56 мг-екв/дм³. При підвищенні концентрації амонію до 0,83 – 1,67 спостерігалось значно більше підкислення розчинів – від 8,30 – 8,90 до 2,10 – 2,50 (рис. 6.24).

Лише деструкцією іонів амонію в даному випадку неможливо пояснити підкислення розчинів. Імовірно, внаслідок утворення кислих продуктів при окисленні азоту відбувається значне підкислення розчинів.

На аноді при окисленні води відбувається утворення протонів чи при окисленні хлоридів – кислі продукти внаслідок трансформації активного хлору. Еквівалентно кількості утворених протонів на катоді утворюється така ж кількість гідроксид аніонів.

Оскільки катодна камера заповнена 0,05 Н розчином NaOH, тому відбувається ефективна дифузія в анодну область гідроксид аніонів. Тому підкислення аноліту пояснюється утворенням нітратів і діоксиду азоту. Дані представлені в таблиці 6.5 це підтверджують.

Через складність процесу окислення амонію вихід за струмом був невисоким – на рівні 2,20 – 12,85 % (рис. 6.25). Електропровідність розведених розчинів також була невисокою, як і у попередніх випадках (рис. 6.26).

Для заключного визначення впливу хлоридів на інтенсивність окислення амонію було досліджено електроліз розчину аміаку концентрацією 2,78 мг-екв/дм³ у водопровідній воді. Час повного окислення аміаку зменшується при підвищенні концентрації хлоридів, зокрема підвищення концентрації Cl⁻ з 0,28, тобто концентрації у водопровідній воді м. Києва, до 1,41 та 2,82 мг-екв/дм³ пришвидшує процес вдвічі, оскільки швидкість окислення зменшується з чотирьох до двох годин (рис. 6.27). Дане підвищення концентрацій призводить до зростання виходу за струмом – із 1,49 – 6,41 % до 6,63 – 14,33 та 11,07 – 15,35 % відповідно при концентраціях хлоридів 0,28, 1,41 та 2,82 мг-екв/дм³ (рис. 6.28). Як видно з таблиці 6.6 збільшення вмісту хлоридів у розчині призводить до зменшення витрати електроенергії (табл. 6.6).

Отже, час окислення суттєво не змінюється при підвищенні вмісту хлоридів в католіті від 0,28 до 2,82 мг-екв/дм³, а рН знижується від 8,5–9,1 до 2,2–3,1 (рис. 6.29), при невисокій електропровідності системи, зокрема, як і у всіх наведених вище випадках (рис. 6.30).

Таблиця 6.5 – Зміна концентрації нітратів, утворених в результаті окислення амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 при різній вихідній концентрації амонію (NH_4OH) у модельному розчині на водопровідній воді ($[\text{Cl}^-] = 0,48 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,31 \text{ мг-екв/дм}^3$) при зміні вмісту хлоридів, що знаходяться в католіті (концентрація лугу в католіті становить 50 мг-екв/дм^3)

№ п/п	t, хв	Концентрація в аноліті, мг- екв/дм ³			Концентрація в католіті, мг-екв/дм ³		$m_{\text{практ.}}$ (NO_3^-), мг	$m_{\text{теор.}}$ (NO_3^-), мг	I, А	В, %
		[NH_4^+]	[NH_4^+]	[NO_3^-]	[Cl^-]					
		початкова	кінцева							
1	120,0	1,67	0,06	1,06	0,00	4,62	6,99	0,10	66,1	
2	270,0	2,78	0,00	1,90	0,00	8,26	12,06	0,20	68,5	
3	210,0	2,78	0,44	2,34	0,00	10,13	10,13	0,20	100,0	
4	210,0	2,78	0,44	2,34	0,28	10,13	10,13	0,20	100,0	
5	210,0	2,78	0,33	2,44	0,56	10,58	10,61	0,20	99,8	
6	240,0	2,78	0,00	2,77	1,41	12,04	12,06	0,20	99,9	

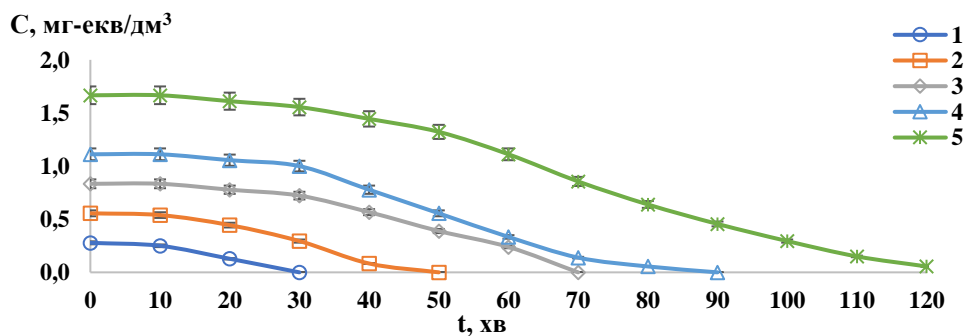


Рисунок 6.23 – Залежність концентрації амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ А/м}^2$ при початкових концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг-екв/дм³: 0,28 (1), 0,56 (2), 0,83 (3), 1,11 (4), 1,67 (5)

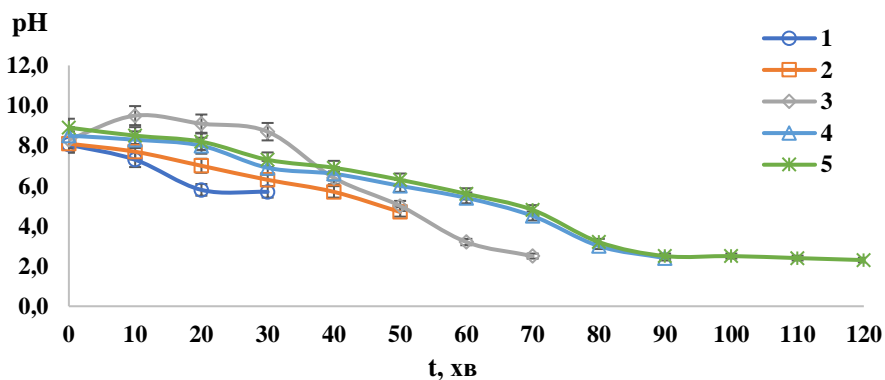


Рисунок 6.24 – Залежність значення рН у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ А/м}^2$ при початкових концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг-екв/дм³: 0,28 (1), 0,56 (2), 0,83 (3), 1,11 (4), 1,67 (5)

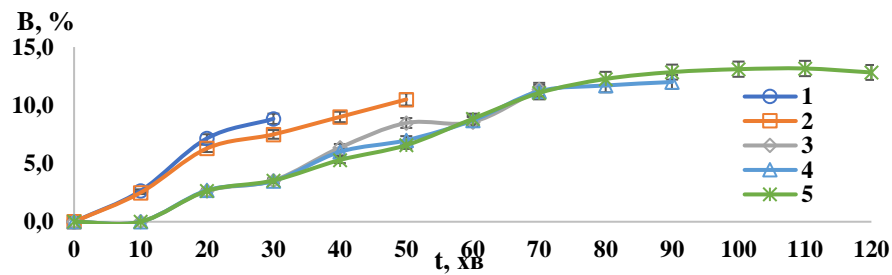


Рисунок 6.25 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ А/м}^2$ при початкових концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг-екв/дм³: 0,28 (1), 0,56 (2), 0,83 (3) , 1,11 (4), 1,67 (5)

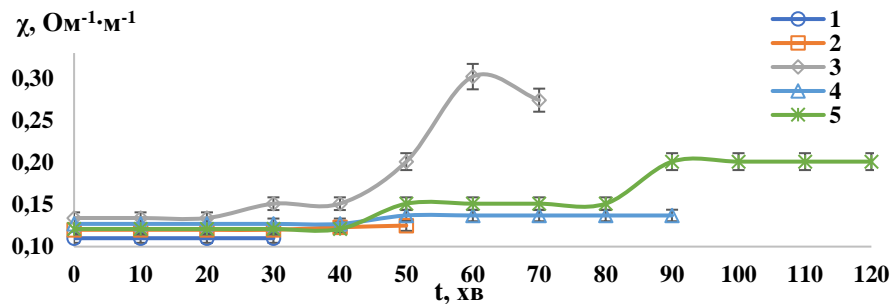


Рисунок 6.26 – Залежність питомої електропровідності в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $84,9 \text{ А/м}^2$ при початкових концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг-екв/дм³: 0,28 (1), 0,56 (2), 0,83 (3) , 1,11 (4), 1,67 (5)

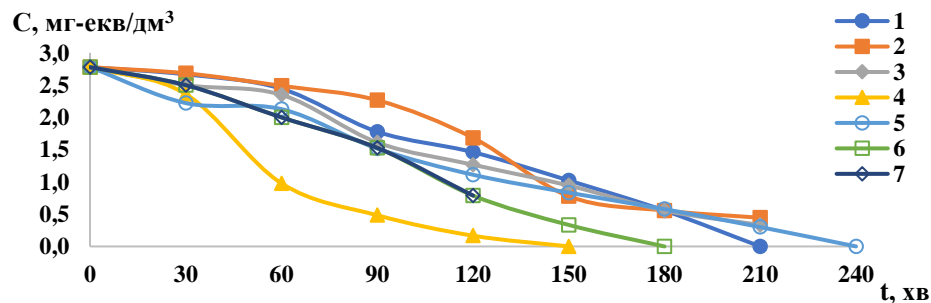


Рисунок 6.27 – Залежність концентрації амонію в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $169,8 \text{ А/м}^2$ при початковій концентрації амонію (NH_4OH) $2,78 \text{ мг-екв/дм}^3$ та концентрації хлоридів, мг-екв/дм³: 0,28 (1), 0,48 (2), 0,56 (3), 1,13 (4), 1,41 (5), 2,54 (6) 2,82 (7) у розчині водопровідної води

Таблиця 6.6 – Вплив складу розчину і часу електролізу на витрату електроенергії для окислення амонію у модельному розчині NH_4OH на водопровідній воді

t, хв.		0,0	30,0	60,0	90,0	120,0	150,0
Склад розчину		Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв					
$C(\text{NH}_4^+) / C(\text{Cl}^-)$, мг-екв/дм ³	2,78 / 0,35	0,00	98,23	58,39	44,57	27,75	18,99
	2,78 / 2,08	0,00	7,29	6,13	7,45	12,15	
$C(\text{NH}_4^+) / C(\text{SO}_4^{2-})$, мг-екв/дм ³	2,78 / 0,63	0,00	16,71	22,57	21,19	18,23	22,53
	2,78 / 2,08	0,00	22,79	18,23	24,85		

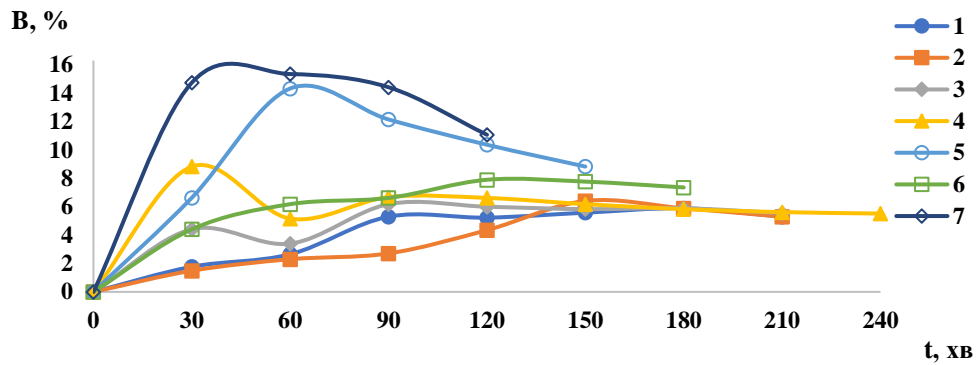


Рисунок 6.28 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $169,8 \text{ А/м}^2$ при початковій концентрації амонію (NH_4OH) $2,78 \text{ мг-екв/дм}^3$ та концентрації хлоридів, мг-екв/дм^3 : 0,28 (1), 0,48 (2), 0,56 (3), 1,13 (4), 1,41 (5), 2,54 (6) 2,82 (7) у розчині водопровідної води

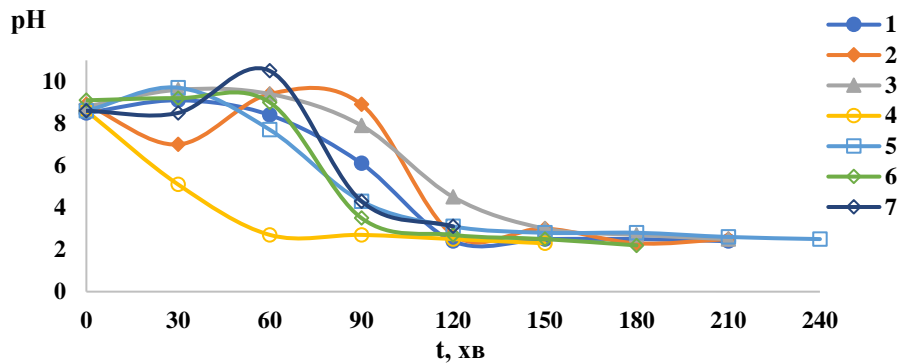


Рисунок 6.29 – Залежність значення рН в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $169,8 \text{ А/м}^2$ при початковій концентрації амонію (NH_4OH) $2,78 \text{ мг-екв/дм}^3$ та концентрації хлоридів, мг-екв/дм^3 : 0,28 (1), 0,48 (2), 0,56 (3), 1,13 (4), 1,41 (5), 2,54 (6) 2,82 (7) у розчині водопровідної води

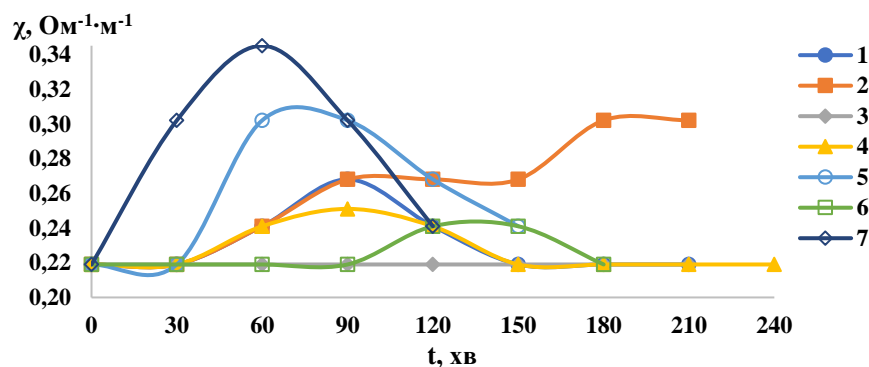


Рисунок 6.30 – Залежність питомої електропровідності в аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму $169,8 \text{ А/м}^2$ при початковій концентрації амонію (NH_4OH) $2,78 \text{ мг-екв/дм}^3$ та концентрації хлоридів, мг-екв/дм^3 : 0,28 (1), 0,48 (2), 0,56 (3), 1,13 (4), 1,41 (5), 2,54 (6) 2,82 (7) у розчині водопровідної води

При введенні 0,63 мг-екв/дм³ сульфатів окислення амонію відбувається за 270 хвилин, тобто 4,5 години (рис. 6.31 а). Загалом витрата електроенергії зростає при додаванні сульфатів в катодну і анодну області (табл. 6.6).

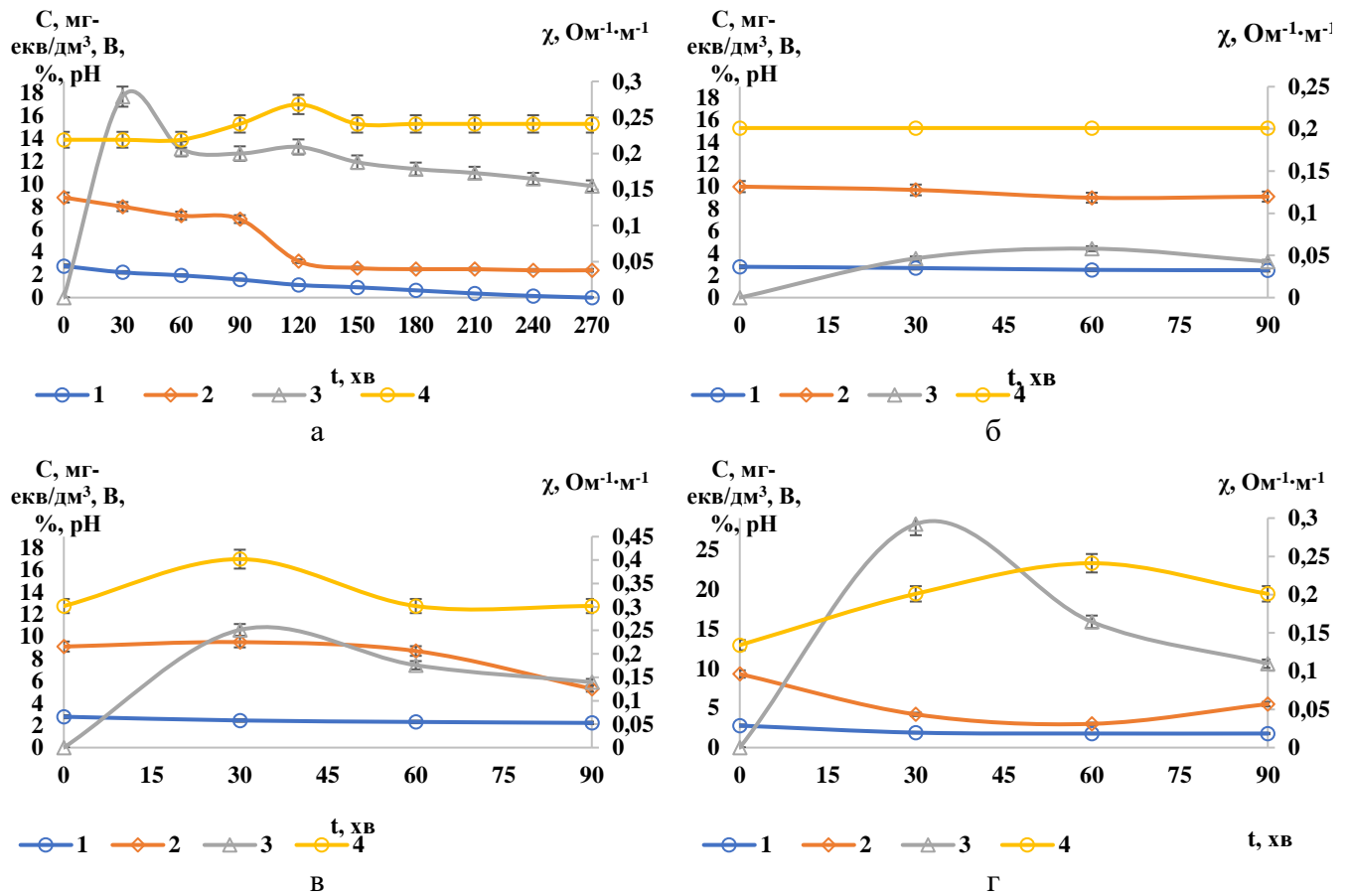


Рисунок 6.31 – Залежність концентрації амонію (1), виходу за струмом при окисленні амонію (2), значення рН (3) та питомої електропровідності (4) у аноліті двокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при щільності струму 169,8 А/м² (а) та 84,9 А/м² (б; в; г) та при вихідній концентрації амонію (NH₄OH) у розчині дистильованої (б) та водопровідної (а; в; г) води 2,78 мг-екв/дм³, при концентрації сульфатів у анодній області, мг-екв/дм³: 0,63 (а), 2,08 (б), 2,50 (в), та у катодній області 2,08 мг-екв/дм³ (г)

При щільності струму 84,9 А/м² та концентрації сульфатів 2,08 – 2,50 мг-екв/дм³ концентрація амонію знижувалась до 1,78 – 2,47 мг-екв/дм³ за 1,5 години (рис. 6.31).

6.2.4 Окислення іонів амонію в однокамерному електролізері

Вибір двокамерних електролізерів для окислення амонію обумовлений тим, що по перше, за рахунок наявності аніонної мембрани не буде відбуватись дифузії до катоду катіонів амонію при розміщенні в анодній камері робочих розчинів, а по друге, ефективність окислення в анодній області має бути вищою за рахунок окисників

(радикали кисню, гідроксил радикали, окислені сполуки хлору та перекису водню,) згенерованих на аноді.

Вірогідно, що при використанні однокамерного електролізера за рахунок дифузії катіонів амонію до катоду буде сповільнюватись процес окислення. Хоча з іншої сторони, при взаємодії амонію з утвореними на катоді гідроксид аніонів буде утворюватись аміак, що дозволить за рахунок дегазації видаляти його з води разом з воднем, даний процес можна описати рівнянням:



Також можлива взаємодія аміаку в електроліті із окисниками, утвореними на аноді.

Виключення необхідності використання іонообмінних мембран, простота конструкції електролізера, нижчі втрати електроенергії, нижчий опір системи при проведенні електролізу – основні переваги однокамерного електролізера.

В однокамерному електролізері дослідили можливість окислення іонів амонію у водопровідній та дистильованій воді при наявності хлориду та сульфату амонію. Значно ефективніше відбувається електроліз розчину хлориду амонію у водопровідній воді, ніж у дистильованій, оскільки за 3,0 години концентрація амонію знизилась із 5,55 мг-екв/дм³ до 0,78 у дистильованій воді, у водопровідній воді за цей час повністю був окислений амоній (рис. 6.32).

Як видно з даних, представлених на рисунку 6.33, за 3,0 години відбувається зниження рН в усіх випадках від 5,41 до 2,70-2,80 в розчині сульфату амонію та з 5,84 до 2,74 – 2,86 в розчині хлориду амонію.

Варто зазначити, що підкислення розчину при в однокамерному електролізері відбувається значно повільніше. При електролізі NH₄Cl у водопровідній воді в перші 30 хвилин електролізу рН зростає від 5,84 до 7,61, а через 45 та 60 хвилин починає поступово знижуватись до 7,00 та 6,63. Отже, даний процес досить ефективно проводити в природних водах, які в своєму складі містять на ряду з іонами жорсткості та гідрокарбонат іонами містять також хлорид аніони при невеликих концентраціях

амонію, що дозволяє ефективно знижувати концентрацію амонію шляхом окислення без суттєвого підкислення розчину.

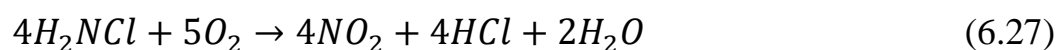
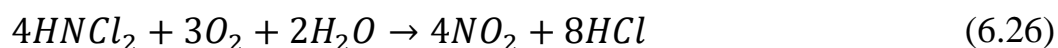
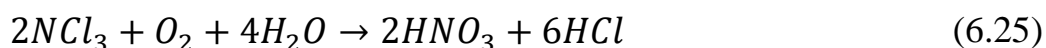
Вихід за струмом становив 8,68 – 25,0 та 10,98 – 23,0 % в розчинах хлориду натрію в дистильованій та водопровідній воді відповідно. В розчинах сульфату натрію вихід за струмом знижувався від 11,0 – 13,0 до 4,9 – 5,3 % (рис. 6.34).

Порівняно з двокамерним електролізером електропровідність системи виросла в однокамерному електролізері. Оскільки відстань між електродами менша та відсутня мембрана, то очікувалось, що електропровідність розчину буде суттєво більша (рис. 6.35).

Як видно з рисунку 6.36, витрата електроенергії при електролізі розчину сульфату амонію у дистильованій воді була в межах 5,5 – 14,0 кВт/г-екв, а у водопровідній – 7,0 – 17,5 кВт/г-екв. При електролізі розчину хлориду амонію витрата електроенергії була менша та не перевищувала 8,54 та 12,35 кВт/г-екв у водопровідній та дистильованій воді.

При використанні у дистильованій воді розчину хлориду амонію отримали несподівано гірші результати, оскільки по перше у розчині була достатня кількість хлоридів, що необхідна для утворення активного хлору, який може слугувати ініціатором окислення аміаку, а по друге, очікувався позитивний ефект на катодні процеси від відсутності катіонів кальцію та магнію, оскільки не було в розчині їх гідроксидів, що здатні блокувати поверхню катоду. Очевидно, що внаслідок відсутності гідрокарбонатів в розчині не відбувається стабілізації рН середовища, імовірно саме це перешкоджає утворенню у розчині хлорамінів.

Можливо протікання реакцій 6.25 – 6.28 призводить до утворення сполук, що визначають ефективність деструкції аміаку в процесі окислення:



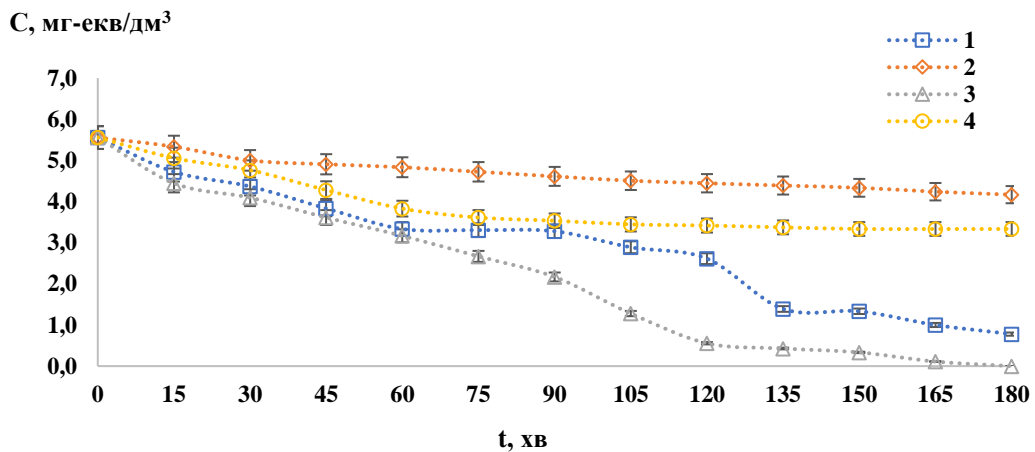


Рисунок 6.32 – Залежність концентрації амонію у електроліті однокамерного електролізера з мембраною МА-41 від часу електролізу при використанні NH_4Cl (1; 3) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 4) у дистильованій (щільність струму $111,0 \text{ A/m}^2$) (1; 2) та водопровідній воді (щільність струму $166,5 \text{ A/m}^2$) (3; 4) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 5,55 \text{ мг-екв/дм}^3$)

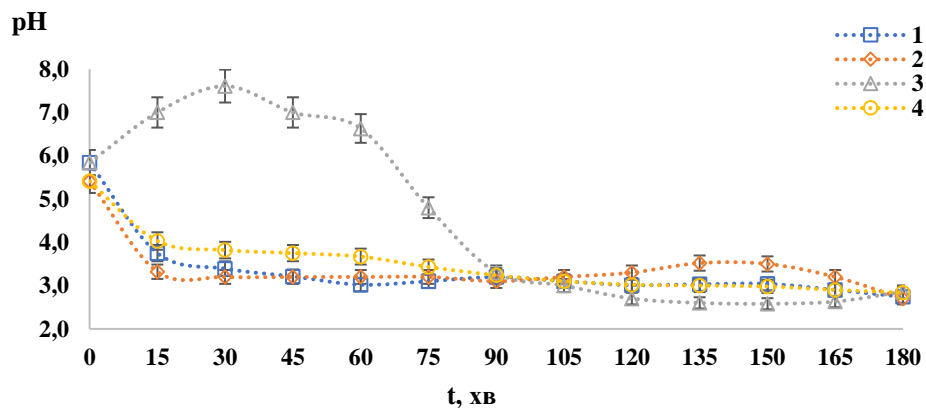


Рисунок 6.33 – Вплив часу електролізу в електроліті однокамерного електролізера (мембрана МА-41) на значення рН від при використанні NH_4Cl (1; 3) і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 4) у дистильованій (щільність струму $111,0 \text{ A/m}^2$) (1; 2) та водопровідній воді (щільність струму $166,5 \text{ A/m}^2$) (3; 4) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 5,55 \text{ мг-екв/дм}^3$)

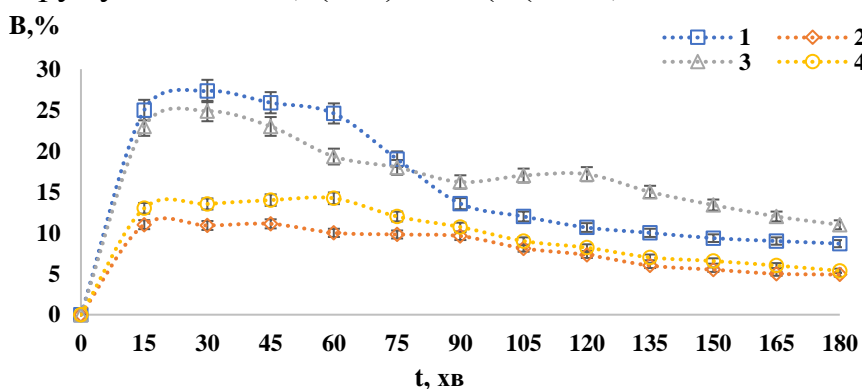


Рисунок 6.34 – Вплив часу електролізу в електроліті однокамерного електролізера (мембрана МА-41) на вихід за струмом при окисненні амонію при використанні NH_4Cl (1; 3) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 4) у дистильованій (щільність струму $111,0 \text{ A/m}^2$) (1; 2) і водопровідній воді (щільність струму $166,5 \text{ A/m}^2$) (3; 4) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 5,55 \text{ мг-екв/дм}^3$)

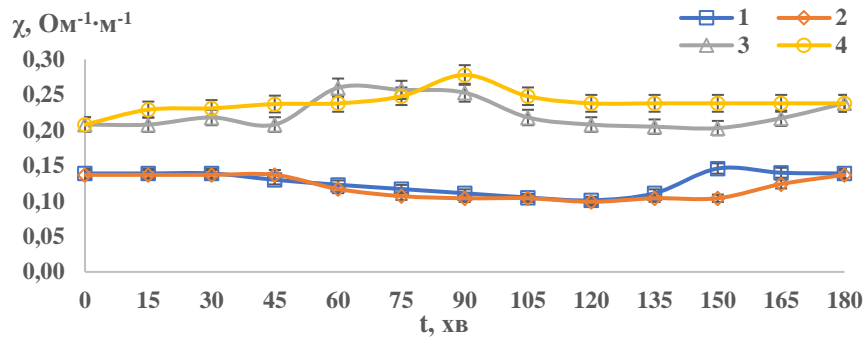


Рисунок 6.35 – Вплив часу електролізу в електроліті однокамерного електролізу (мембрана МА-41) на питому електропровідність при використанні NH_4Cl (1; 3) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 4) у дистильованій (щільність струму $111,0 \text{ A/m}^2$) (1; 2) і водопровідній воді (щільність струму $166,5 \text{ A/m}^2$) (3; 4) воді ($\text{C}(\text{NH}_4^+) = 5,55 \text{ мг-екв/дм}^3$)

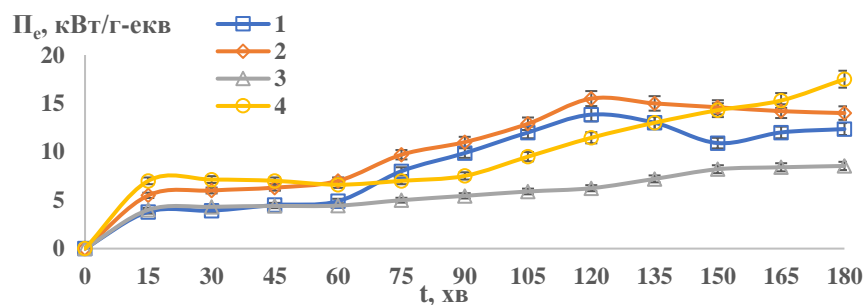


Рисунок 6.36 – Вплив часу електролізу в електроліті однокамерного електролізу (мембрана МА-41) на витрату електроенергії на окислення амонію при використанні NH_4Cl (1; 3) і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 4) у дистильованій (щільність струму $111,0 \text{ A/m}^2$) (1; 2) та водопровідній воді (щільність струму $166,5 \text{ A/m}^2$) (3; 4) воді ($\text{C}(\text{NH}_4^+) = 5,55 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Ступінь окислення аміаку згідно даних реакцій підвищується від -3 до $+3$, тому можливе доокислення азоту до $+4$ та до $+5$ за умови наявності в розчині перекисних сполук, кисню чи радикалів кисню.

Оскільки у водопровідній воді присутні гідрокарбонати, вони є буфером. Оскільки в нейтральному та слабкокислому середовищі є вищим вихід хлорамінів, тому у водопровідній воді більш ефективно окислюється амоній. Це підтверджують і отримані дані щодо вищого виходу окисленого амонію (рис. 6.34) і більш повільного зниження рН (рис. 6.33).

Більш повільне окислення сульфату амонію в порівнянні з хлоридом амонію пояснюється як наявністю сульфатів, оскільки вони за рахунок зв'язування активного кисню в персульфати інгібують процес, так і відсутністю хлоридів, які каталізують процес окислення амонію.

6.3 Сорбційне очищення води від нітратів

Забруднення водного басейну є досить важливою екологічною проблемою, що на даний момент набуває все більшого значення. Внаслідок антропогенного впливу велика кількість водойм виявляє підвищений рівень мінералізації, найбільшого негативного впливу зазнають маловодні річки. На сьогоднішній день спостерігається зниження якості води за вмістом важких металів, органічних, поверхнево-активних речовин, біогенних елементів. Внаслідок чого у промислових регіонах населення споживає воду з досить високою концентрацією солей.

Однією із серйозних проблем, що вимагають термінового вирішення є забруднення води нітратами, що відбувається внаслідок антропогенних та природних факторів. Зростання концентрації нітратів у водоймах спостерігається у всьому світі. Оскільки нітрати досить широко використовуються в якості мінеральних добрив у сільському господарстві, то одними з найбільших забруднювачів є підприємства, що виробляють азотні добрива.

Велика кількість нітратів потрапляє в водойми під час скиду очищених комунально-побутових стічних вод. Варто відмітити, що нітрати ускладнюють проблему забезпечення населення якісною водою через перевищення допустимого рівня. Також високі концентрації цих забруднювачів негативно впливають на поверхневі водойми, оскільки вони сприяють посиленню евтрофікації водойм, що порушує процеси розвитку існуючих біоценозів і змінює параметри екосистеми. Крім того, підвищений вміст нітратів негативно впливає на здоров'я людини. Варто зазначити, що підвищені концентрації нітратів мають безліч небезпек, крім метгемоглобінемії, колоректальний рак, дефекти нервової трубки та захворювання щитовидної залози.

Вибір конкретного методу вилучення нітратів із води обумовлюється вартістю, технічними засобами очистки, ступенем та кінцевим призначенням очищеної води.

Існуючі на сьогодні методи очищення води мають ряд недоліків. Процеси очищення води, що використовуються на комунальних водоочисних станціях, такі як коагуляція, фільтрація, хлорування, не ефективні для видалення нітратів.

Біологічні методи видалення нітратів з води основані на процесі денітрифікації. Денітрифікація є процесом мікробіологічного відновлення нітратів до нітритів і, в кінцевому результаті, до газоподібних оксидів і молекулярного азоту.

Важливо зауважити, що біологічний розклад нітратів відбувається досить повільно, і цей метод має обмеження в застосуванні для очищення питної води, оскільки може призвести до бактеріального забруднення води.

Електрохімічні мембранні методи є досить ефективними у практиці водоочищення. Постійно проводяться дослідження та випробування різноманітних електролітичних методів видалення нітратів з води. Але електрохімічне відновлення нітратів має свої недоліки, оскільки при цьому відбувається розклад нітратів з утворенням токсичних речовин, таких як нітрити та аміак. Крім того, цей метод вимагає значних енергетичних витрат.

Баромембранні методи теж мають свої обмеження. Вони потребують високого рівня попередньої підготовки води і мають невирішені питання стосовно ефективної переробки утворених концентратів.

Інший поширений метод для видалення нітратів – це сорбція на синтетичних і природних сорбентах. При виборі сорбенту важливо враховувати різні параметри, такі як ефективність, вартість, доступність та екологічна безпека утилізації використаних сорбентів.

Тому метод іонного обміну є досить перспективним для очищення води від нітратів, оскільки він є недорогим і простим, який не вимагає жорстких умов попередньої підготовки води. Використання іонного обміну дозволяє зменшити концентрацію нітратів до допустимих рівнів. Але невирішеними є питання ефективної регенерації іонітів та переробки елюатів. Отже, важливим є розробка комплексної технології очищення мінералізованих вод. Проведені дослідження були спрямовані на уточнення і порівняння даних селективності аніонітів стосовно різних аніонах, включаючи і нітрати, та на визначення найефективніших реагентів для регенерації аніонітів у процесі створення екологічно чистих технологій очищення води від нітратів.

6.3.1 Застосування іонітів для вилучення нітратів

Забруднення підземних та поверхневих водойм нітратами є глобальною екологічною проблемою сьогодення. Підвищені концентрації нітратів призводять до евтрофікації водойм, внаслідок чого виникають проблеми з водозабезпеченням. Очищення води від нітратів доцільно проводити іонообмінними методами, які є досить простими, недорогими, крім того до них не висуваються жорсткі умови попередньої підготовки води

В роботі були застосовані високоосновний аніоніт АВ-17-8, а також низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA для вилучення нітратів з води.

Гранично-допустимі концентрації нітратів відповідно до Directive 98/83/CE та Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10) становлять 50 мг/дм³. Концентрація нітратів у воді може бути на рівні 60–250 мг/дм³, що значно перевищує допустимі нормативи. Це зумовлює необхідність розробки екологічно-безпечних способів очищення води від нітратів.

Як видно з рисунку 6.37, високоосновний аніоніт має задовільну ефективність при використанні у Cl⁻ формі під час процесу вилучення нітратів із води. Варто відзначити, що сорбція нітратів на аніоніті АВ-17-8 в сульфатній формі була достатньо ефективною. При концентрації нітратів на рівні 3,2 мг-екв/дм³ високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl⁻ формі досягав ПОДЄ на рівні 1,027 г-екв/дм³, в той час як в SO₄²⁻ формі – 0,992 г-екв/дм³. Дану різницю в значеннях можна пояснити більшою селективністю іоніту по сульфатах порівняно з хлоридами. При використанні аніонітів для сорбції нітратів з розведених розчинів досягнуто значення робочої ємності аніонітів по нітратах на рівні 0,8÷0,9 г-екв/дм³, що може бути цілком задовільним результатом.

Проте, хоча видалення нітратів з води на аніоніті є відносно ефективним, воно не розв'язує повністю завдання виділення нітратів з води і отримання корисних продуктів.

Для регенерації аніоніту АВ-17-8 використовували розчини хлориду і сульфату натрію. Результати використання розчинів сульфату й хлориду натрію представлені

на рисунку 6.38. Використання 10 %-х розчинів хлориду та сульфату натрію дозволило отримати досить задовільні результати.

Проте, найкращі результати були отримані при використанні розчину хлориду натрію. При питомій витраті регенераційного розчину хлориду натрію 6 об'ємів на 1 об'єм іоніту досягнуто ступеню десорбції на рівні 87.1 %, а для сульфату натрію даний показник складає лише 57.9 %. При підвищенні q до $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ досягнуто ступеню десорбції 98.1 % у випадку хлориду натрію та 89.9 % для сульфату натрію. В даному випадку концентраційний фактор забезпечував вищу ефективність регенерації розчином NaCl. Обумовлено це тим, що 10 %-й розчин NaCl в 1 дм^3 містить 1,71 г-екв солі, 10 %-й розчин Na_2SO_4 – лише 1,41 г-екв/ дм^3 солі.

Найкращі результати отримано при використанні хлоридів, при цьому ефективність регенерації підвищується при збільшенні концентрації регенераційних розчинів. В подальших дослідженнях застосовували розчини хлориду калію різної концентрації для регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 (рис. 6.39).

Вибір даного реагенту пояснюється тим, що в процесі регенерації утворюються нітрат калію, який є мінеральними добривом і якому можна легко знайти застосування. Недостатньо ефективною була регенерація іоніту при використанні хлориду калію концентрацією до 6 %. При $q = 10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь десорбції становив 45,11 % для 6 % KCl та підвищувався до 58.61 % та 72.11 для 8% та 10% хлориду калію.

Регенераційні розчини нітрату калію доцільно використовувати при виробництві рідких мінеральних добрив.

В цілому дані результати є задовільними. Головним недоліком процесу є невисока ефективність використання аніоніту, тому в подальших дослідженнях необхідно перевірити ефективність вилучення нітратів на низькоосновних аніонітах.

Досить часто артезіанські води, які за всіма показниками відповідають вимогам до якості питної води, характеризуються значним перевищенням допустимих концентрацій по нітратах. При цьому концентрації нітратів сягають $1\text{--}3.5 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$, а інколи мають і вищі значення. Тому для організації водозабезпечення населення з

артезіанських джерел необхідно розробити ефективні методи очищення води від нітратів.

Проведені дослідження показали, що нітрати ефективно сорбуються на високоосновному аніоніті в хлоридній та в сульфатній формі. Оскільки гранично-допустимі концентрації сульфатів та хлоридів вище за допустиму концентрацію нітратів, то аніоніт можна використовувати в сульфатній чи хлоридній формі. Як правило в артезіанських прісних водах вміст сульфатів чи хлоридів не перевищує 70 мг/дм^3 , тому при переході сульфатів чи хлоридів у воду внаслідок витіснення з аніоніту нітратами їх концентрація буде на допустимому рівні.

Якщо стоїть питання не лише виділення нітратів, а і їх розділення з іншими аніонами (хлоридами і сульфатами), то важливим стає показник не ПОДЄ, а ОДЄ_{пр} по нітратах. Показник 50 мг/дм^3 по нітратам вибрали для визначення ОДЄ до та після проскоку, оскільки це є гранично допустиме значення концентрації нітратів для питної води. Установлено, що при іонообмінному очищенні артезіанської води на високоосновному аніоніті АВ-17-8 в хлоридній формі ОДЄ до проскоку $\text{NO}_3^- < 50 \text{ мг/дм}^3$ становила $0,74 \text{ г-екв/дм}^3$. ОДЄ після проскоку $\text{NO}_3^- > 50 \text{ мг/дм}^3$ становила $0,99 \text{ г-екв/дм}^3$. Регенерацію іоніту проводили 10 % хлориду калію. При питомій витраті регенераційного розчину $16 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь десорбції становив 89,97 %.

Принципова технологічна схема очищення артезіанської води від нітратів передбачає використання таких етапів. Після приймального резервуару вода надходить на ультрафільтраційну установку. Після чого вилучення нітратів з води відбувається за рахунок сорбції на високоосновному аніоніті АВ-17-8. Регенерацію аніоніту доцільно здійснювати розчином хлориду калію, який забезпечує досить ефективну десорбцію нітратів. Відпрацьовані регенераційні розчини доцільно використовувати при виробництві рідких добрив. Промивні води використовуються для приготування регенераційних розчинів. Вода після спущення іоніту поступає в приймальний резервуар та використовується повторно. Це дозволяє створити маловідходні технології очищення артезіанських вод від нітратів.

Концентрація нітратів в стічній воді може бути на рівні 1 мг-екв/дм³. Але при такій низькій концентрації нітратів у воді досить складно визначити обмінну ємність іоніту, оскільки тривалість дослідів суттєво збільшується при пропусканні таких великих об'ємів води. Тому в роботі були використані модельні розчини із вмістом нітратів 186, 205, 223 і 2201 мг/дм³. При застосуванні низькоосновного аніоніту Dowex Marathon WBA у Cl⁻ формі для сорбції нітратів з концентрацією 186, 205, 223 мг/дм³ було встановлено, що ПОДЄ становить 1,075, 1,103 та 1,195 г-екв/дм³ відповідно, що є цілком задовільним показником, оскільки ПОДЄ перевищує 1 г-екв/дм³ і дозволяє ефективно видаляти нітрати (рис. 6.40).

При використанні насичених розчинів з концентрацією NaNO₃ 35,5 мг-екв/дм³ повна обмінна динамічна ємність для низькоосновного аніоніту сягала 1,698 г-екв/дм³. Тобто значення ПОДЄ більші, ніж при використанні аніоніту для сорбції з розведених розчинів. В даних умовах високі обмінні ємності аніонітів при сорбції нітратів з концентрованих розчинів обумовлені надеквівалентною сорбцією. Дане явище не має важливого значення, оскільки реальною є перспектива застосування аніонітів для сорбції з розведених розчинів нітратів. В цьому контексті, досягнення робочої ємності аніонітів для нітратах на рівні 0,9÷1,0 г-екв/дм³ може розглядатись як задовільний результат.

При проведенні регенерацій аніоніту АВ-17-8 використовували розчини хлориду калію і амонію, карбонату калію та аміаку. Вибір даних реагентів пояснюється тим, що в процесі регенерації утворюються нітрат амонію чи калію, які є мінеральними добривами і яким можна легко знайти застосування. Гарні результати отримано при використанні хлоридів, при цьому ефективність регенерації збільшується при підвищенні концентрації регенераційних розчинів. Проте надлишок хлоридів в регенераційному розчині ускладнює можливість застосування цих розчинів, наприклад як мінеральних добрив.

Функціональні групи низькоосновного аніоніту Dowex Marathon WBA при рН >10 переходять в недисоційовану форму, тому аніони легко десорбуються. Цим можна пояснити досить високий ступінь регенерації в межах 87,9 – 97,3 % даного аніоніту при використанні розчинів карбонату калію, аміаку і хлориду амонію.

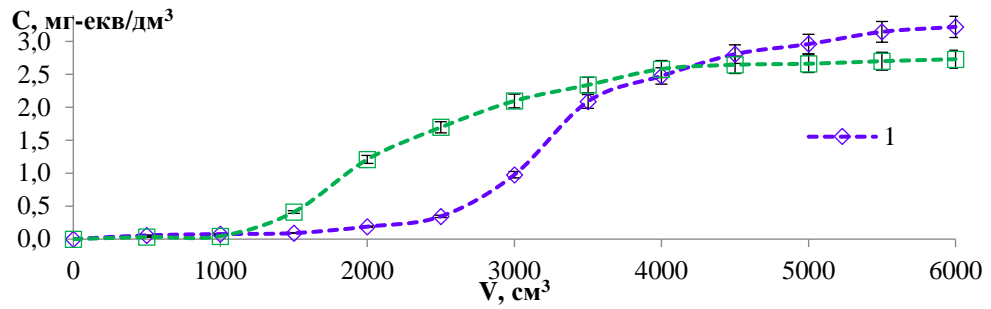


Рисунок 6.37 – Вихідні криві сорбції нітратів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^- (1) та SO_4^{2-} (2) формах при фільтруванні розчину NaNO_3 ($C(\text{NaNO}_3) = 3,2 \text{ мг-екв/дм}^3$)

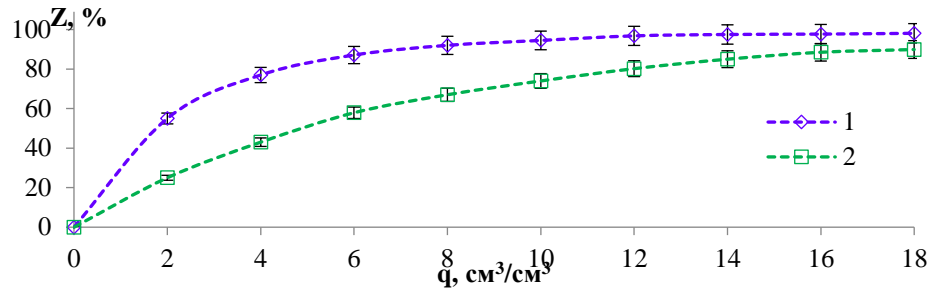


Рисунок 6.38 – Залежність ступеню регенерації аніоніту АВ-17-8 у NO_3^- формі від питомої витрати 10 % розчинів хлориду натрію (1) та сульфату натрію (2)

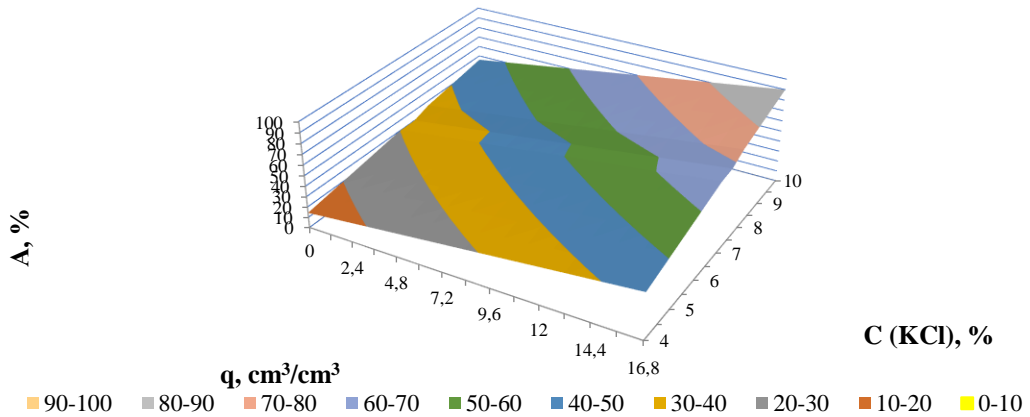


Рисунок 6.39 – Залежність ступеню регенерації аніоніту АВ-17-8 у NO_3^- формі від питомої витрати та концентрації хлориду калію

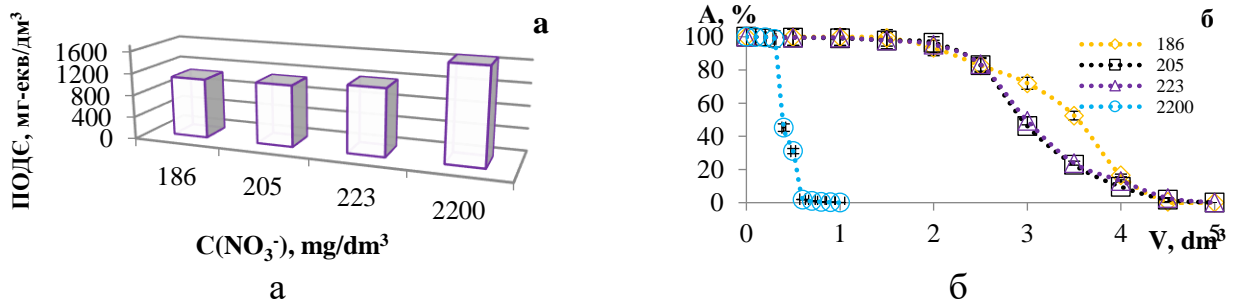


Рисунок 6.40 – Залежність загальної динамічної обмінної ємності (ПОДС) (а) та ефективності видалення нітратів (б) з аніоніту Dowex Marathon WBA від їх концентрації в розчині

Найбільш ефективним регенераційним розчином виявився аміак: при його концентрації $1,43 \text{ г-екв/дм}^3$ ступінь регенерації при $q_{\text{п}}=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ сягав $93,1 \%$, а при $q_{\text{п}}=10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ – $97,3 \%$. Одним із способів переробки даного регенераційного розчину є електрохімічна переробка, що дозволяє відділити надлишок аміаку або ж отримати розчини аміаку та азотної кислоти. Але даний процес має значний недолік, оскільки низькоосновний аніоніт не сорбує нітрати в основній формі внаслідок підлучення розчину. Тому для вирішення цієї проблеми і забезпечення ефективної сорбції нітратів з розчину аніоніт необхідно обробляти соляною кислотою для переведення його в Cl^- форму (рис. 6.41).

Проведено дослідження води із індивідуальної свердловини (Петропавлівська Борщагівка, Київська область, Україна), що має підвищений вміст нітратів ($C(\text{NO}_3^-) = 3,31 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{Cl}^-) = 0,86 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,84 \text{ мг-екв/дм}^3$), показав, що ПОДЄ становить $0,937 \text{ г-екв/дм}^3$. Зменшення ПОДЄ у воді, що містить лише нітрати, з $1,103$ до $0,937 \text{ г-екв/дм}^3$ пов'язано з конкуруючим впливом сульфатів і хлоридів. За результатами можна зробити висновок, що об'єм води для очищення залежить від вмісту нітратів та об'єму іоніту. Розраховано для сучасних умов, що 20 см^3 іоніту дозволяє очистити $2,5 \text{ дм}^3$ води до норм нижче ГДК, ця вода відповідає вимогам до питної води за вмістом нітратів. При необхідності отримання питної води для регулювання вмісту іонів жорсткості доцільно застосовувати катіонообмінне пом'якшення води.

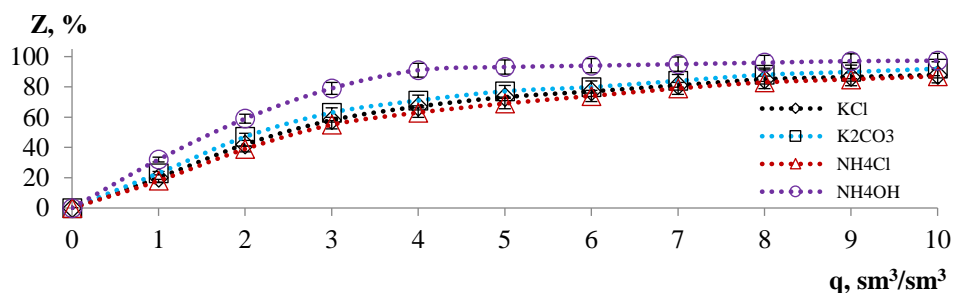


Рисунок 6.41 – Залежність ступеня десорбції нітратів із аніоніту Dowex Marathon WBA у NO_3^- формі від питомого об'єму регенераційних розчинів

Отже, в дослідженнях вивчено конкуруючий вплив аніонів на ефективність вилучення нітратів на низькоосновному аніоніті.

6.3.2 Застосування іонітів для вилучення нітратів в присутності інших аніонів

Було проведено дослідження щодо ефективності розділення сульфатів і нітратів на аніоніті АВ-17-8. Щоб уникнути потрапляння інших іонів, крім нітратів, у воду, аніоніт переводили в NO_3^- формі. Незважаючи на те, що сульфат-аніон є двохзарядний, за селективністю іонного обміну він є близьким до однозарядних нітрат-аніонів. В окремих випадках природні води можуть мати вміст нітратів до 100 мг/дм^3 , при цьому в концентратах баромембранного опріснення води їх вміст перевищує 1000 мг/дм^3 . Вміст сульфатів у шахтних водах досягає 800 мг/дм^3 , а інколи й більших значень. Тому ми використовували модельні розчини на основі водопровідної води м. Києва, яка містила нітрати в концентраціях від 0 до 1000 мг/дм^3 і сульфати від 800 до 1500 мг/дм^3 .

Зниження концентрації нітрат-іонів сприяє кращому проходженню сорбції сульфатів і підвищує ефективність їх видалення з водних розчинів. З іншого боку, зі збільшенням концентрації нітратів сорбція сульфат-іонів стає менш ефективною. Іншими словами, ємність іоніту по сульфатах знижується зі збільшенням концентрації нітратів у вихідному розчині. Затримання сульфатів на аніоніті на початковому етапі сорбції відбувається ефективно, тому в перших порціях фільтрату концентрація сульфат-іонів нижче ГДК.

При концентрації сульфатів 800 мг/дм^3 за відсутності нітратів, ємність аніоніту по сульфатах до проскоку сягала 920 мг-екв/дм^3 , повна обмінна ємність досягала 1750 мг-екв/дм^3 . При концентрації нітратів 100 мг/дм^3 , ємність аніоніту по сульфатах до проскоку сягала 500 мг-екв/дм^3 , повна обмінна ємність досягала 1290 мг-екв/дм^3 . Селективність аніоніту по сульфатах падала при підвищенні концентрації нітратів у воді (рис. 6.42). Ефективність розділення сульфатів і нітратів знижується при зростанні концентрації даних аніонів у воді. При концентрації сульфатів 1500 мг/дм^3 за відсутності нітратів, ємність аніоніту по сульфатах до проскоку сягала 310 мг-екв/дм^3 , ПОДС за даних концентрацій досягала 1600 мг-екв/дм^3 . Підвищення концентрації нітратів до 100 мг/дм^3 , призводить до зменшення ємності аніоніту по сульфатах. При цьому ємність аніоніту по сульфатах до проскоку зменшилась до 250

мг-екв/дм³, а повна обмінна ємність до 1160 мг-екв/дм³ (рис. 6.43). З наведених результатів можна зрозуміти, що при концентраціях сульфатів нижчих за 800 мг/дм³ та концентраціях нітратів до 100 мг/дм³ розділення цих іонів є досить ефективним. Це має велике значення для отримання окремих речовин або продуктів, які можуть бути використані для очищення води, що містять сульфати і нітрати.

У технології іонообмінного очищення води велике значення має регенерація аніоніту. Найбільшого поширення завдяки високій ефективності, простоті, універсальності та доступності набула хімічна регенерація. Регенерація аніоніту в SO₄²⁻ формі 10 %-м розчином нітрату натрію проходить достатньо ефективно. В даному випадку при витраті регенераційного розчину 5–10 см³/см³ ступінь десорбції сульфатів сягає 70 – 97 % (рис. 6.44).

Під час обробки об'єднаних перших п'яти проб регенераційного розчину з концентрацією сульфатів 244,0 мг-екв/дм³ за допомогою розчину нітрату кальцію був утворений осад сульфату кальцію. Ступінь вилучення сульфатів становив від 89 % до 95 % (рис. 6.45). Очищені розчини, після освітлення та фільтрування, від сульфатів використовувалися для повторної регенерації іоніту. Ступінь регенерації іоніту був вище 93 %, при цьому ємність іоніту по сульфат-аніонах сягала 1700 мг-екв/дм³.

При використанні аніоніту АВ-17-8 в формі NO₃⁻ для очищення води можна видаляти сульфати у вигляді гіпсу. Отриманий гіпс ущільнюється на фільтрі та направляється на виробництво будівельних матеріалів. Це дозволяє створити маловідходні технології знесолення води.

Отже, встановлено, що ефективність розділення нітратів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 залежить від величини й співвідношення концентрацій даних аніонів у розчині. Загалом, при збільшенні концентрації сульфатів спостерігаємо зниження ефективності розділення даних аніонів при збільшенні ємності іоніту по сульфатах. Розділення сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8 в NO₃⁻ формі доцільно застосовувати при концентраціях сульфатів до 800 та нітратів до 100 мг/дм³. Для ефективного десорбування сульфатів слід застосовувати розчин 10 % нітрату натрію. Після висадження сульфатів з відпрацьованого елюату у вигляді сульфату кальцію, даний розчин придатний для повторної регенерації.

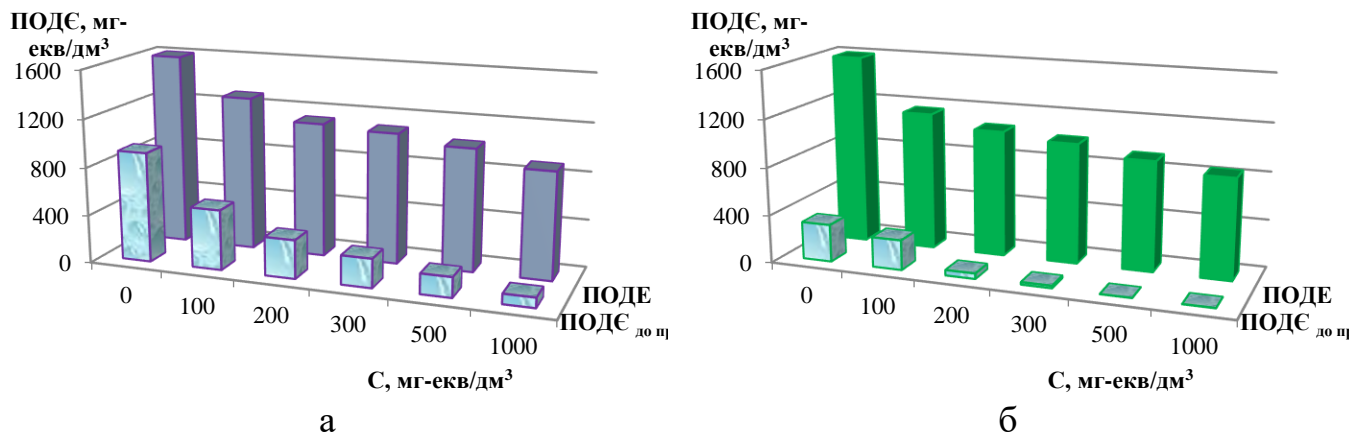


Рисунок 6.42 – Залежність $ОДЄ_{до пр.}$ і $ПОДЄ$ аніоніту АВ-17-8 по сульфатах від складу розчину при концентрації сульфатів 800 мг/дм^3 (а), 1500 мг/дм^3 (б)

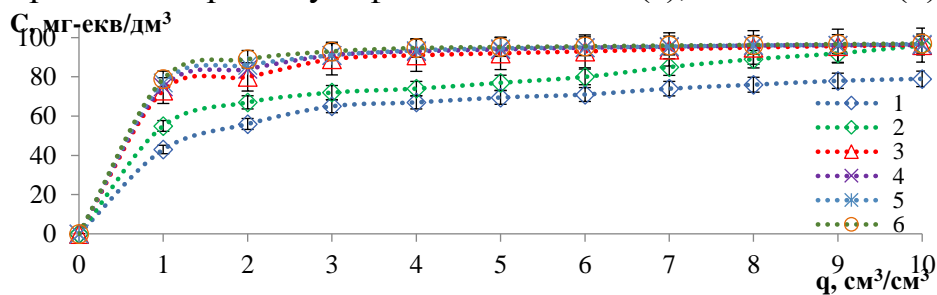


Рисунок 6.43 – Залежність ступеню десорбції сульфатів з високоосновного аніоніту АВ-17-8 у змішаній сульфатно-нітратній формі від питомої витрати (q) регенераційного розчину ($10\% \text{ NaNO}_3$) в залежності від концентрації нітратів: 1 – 0 мг/дм^3 ; 2 – 100 мг/дм^3 ; 3 – 200 мг/дм^3 ; 4 – 300 мг/дм^3 ; 5 – 500 мг/дм^3 ; 6 – 1000 мг/дм^3 ;

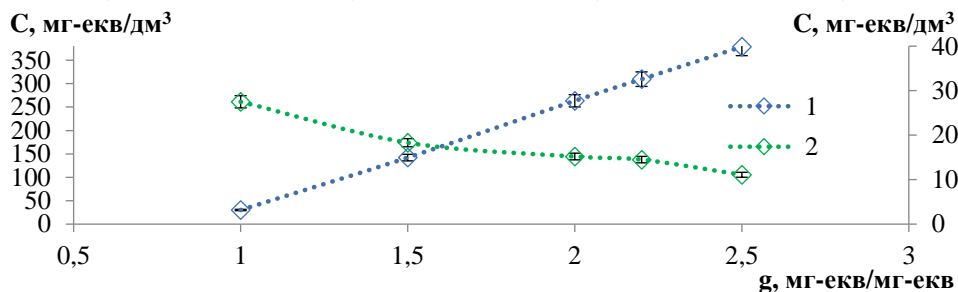


Рисунок 6.44 – Залежність залишкової концентрації іонів кальцію (1) і сульфатів (2) від витрати розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{мг-екв Ca}(\text{NO}_3)_2$ на мг-екв SO_4^{2-}) при реагентній обробці регенераційних розчинів

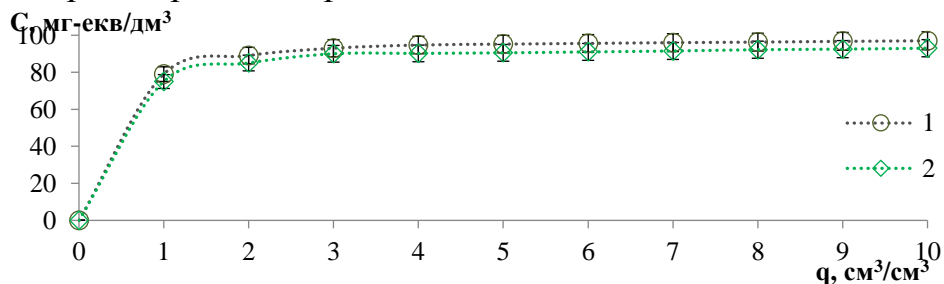


Рисунок 6.45 – Залежність ступеню десорбції сульфатів з високоосновного аніоніту АВ-17-8 у змішаній сульфатно-нітратній формі від питомої витрати (q) регенераційного розчину при регенерації свіжим (1) та реагентно відновленим (2) $10\% \text{ NaNO}_3$

Зазвичай природні води містять як нітрати, так і хлориди та сульфати, тому було досліджено можливість вилучення нітратів з води у присутності інших аніонів. Загалом сорбція нітратів відбувалась досить ефективно навіть при досить значних концентраціях сульфатів та хлоридів у розчині. При концентрації сульфатів 8,91 мг-екв/дм³ і концентрації нітратів 1,68 мг-екв/дм³ ПОДС аніоніту АВ-17-8 по нітратах становила 322,2 мг-екв/дм³ та по сульфатах – 668,5 мг-екв/дм³. Отже, для сорбованих іонів співвідношення їх концентрацій становить – $[SO_4^{2-}] : [NO_3^-] = 2,07$, при співвідношенні даних аніонів у розчині 5,30, що свідчить про те, що аніоніт АВ-17-8 має вищу селективність по нітратам, порівняно з сульфатами (рис.6.46).

При підвищенні концентрації сульфатів та нітратів у розчині до 14,25 та 2,07 відбувається підвищення ПОДС по сульфатам до 927,7 мг-екв/дм³, що пояснюється більшою концентрацією сульфатів у розчині.

При зменшенні вмісту нітратів та сульфатів відбувається еквівалентне підвищення концентрації хлоридів у розчині. У всіх дослідах вже з перших проб відбувається проскок по нітратах, проте ці концентрації не перевищують норм ГДК, що дозволяє ефективно вилучати з розчину нітрати в присутності інших аніонів.

В подальших дослідженнях використовували низькоосновний аніоніт для очищення води від нітратів. В даному випадку ПОДС по нітратам у дистильованій воді становила 962,5 мг-екв/дм³, та знижувалась до 704,2 мг-екв/дм³ при фільтруванні водопровідної води, що містить хлориди та сульфати (рис.6.47).

Для регенерації високоосновного аніоніту використовували 10 %-і розчини NaCl і NH₄OH. Використання сполук амонію, як регенераційних розчинів, дозволяє відпрацьовані елюати використовувати у виробництві рідких добрив. Використання хлориду натрію дозволяє практично повністю відновити ємність аніоніту. При використанні аміаку ступінь десорбції по нітратах становив лише 54,3 %, що пояснюється недостатньою основністю NH₄OH в умовах переходу аніоніту АВ-17-8 в основну форму.

Використання карбонату калію, хлориду амонію та аміаку дозволяє провести ефективну регенерацію низькоосновного аніоніту (рис. 6.48, 6.49).

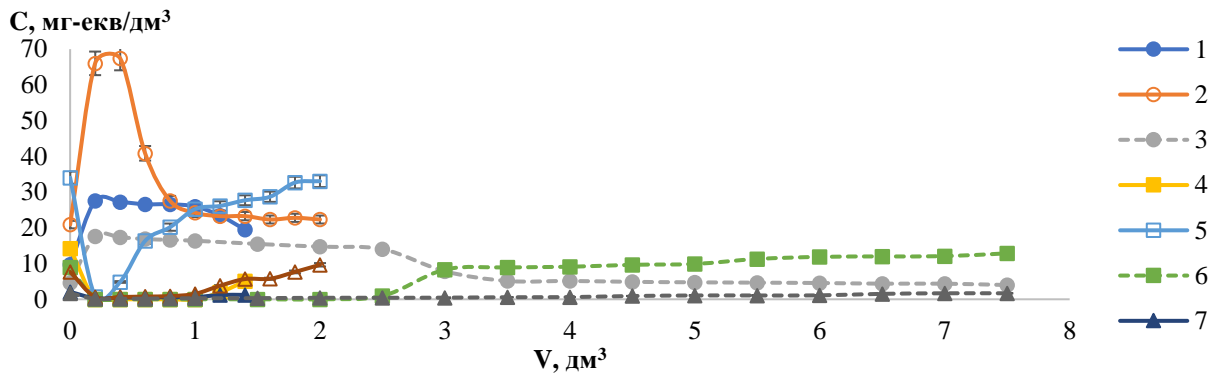


Рисунок 6.46 – Вплив витрати розчину на вихідні концентрації хлоридів (1; 2; 3), сульфатів (4; 5; 6) та нітратів (7; 8; 9) при пропусканні розчинів ($C(\text{Cl}^-) = 9,74$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 14,25$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 2,07$ мг-екв/дм³) (1; 4; 7), ($C(\text{Cl}^-) = 20,90$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 34,04$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 7,66$ мг-екв/дм³) (2; 5; 8), ($C(\text{Cl}^-) = 4,66$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 8,91$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 1,68$ мг-екв/дм³) (3; 6; 9), через іоніт АВ-17-8 в Cl⁻ формі ($V_i = 20$ см³)

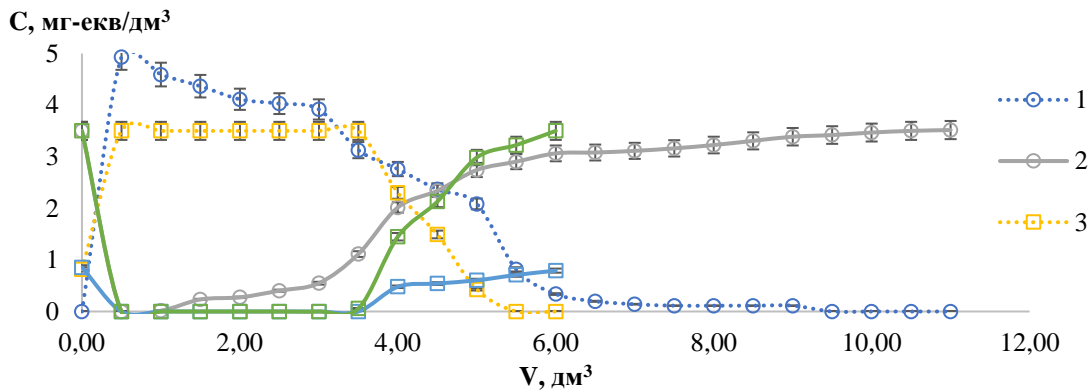


Рисунок 6.47 – Зміна концентрації хлоридів (1; 3), сульфатів (4) та нітратів (2; 5) в залежності від об'єму пропущеного розчину NaNO_3 у дистильованій воді (1; 2) ($C(\text{NO}_3^-) = 3,50$ мг-екв/дм³) та у водопровідній воді (3; 4; 5) ($C(\text{Cl}^-) = 0,82$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,85$ мг-екв/дм³; $C(\text{NO}_3^-) = 3,50$ мг-екв/дм³) через низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA ($V_i = 20$ см³) у Cl⁻ формі

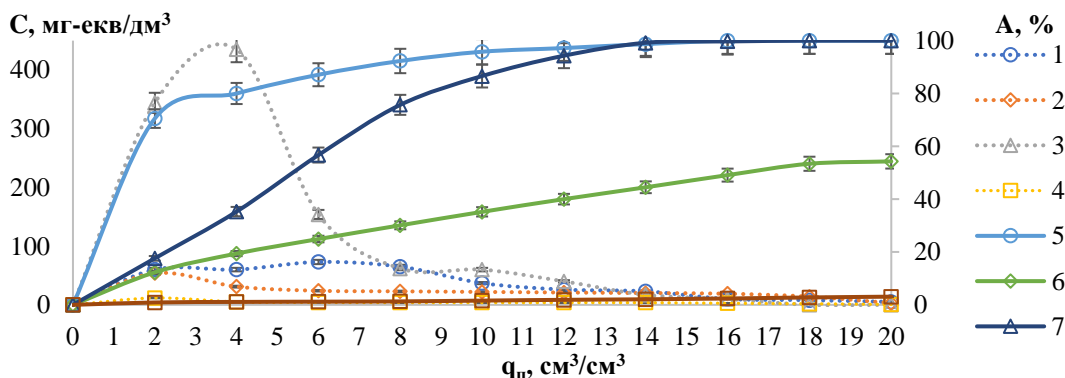


Рисунок 6.48 – Вплив питомої витрати регенераційного розчину на концентрації нітратів (1; 2), та сульфатів (3; 4) та ступінь десорбції нітратів (5; 6) і сульфатів (7; 8) при пропусканні 10 %-х розчину NaCl (1; 3; 5; 7) і 10 % NH_4OH (2; 4; 6; 8) через аніоніт АВ-17-8 в змішаній NO_3^- , SO_4^{2-} формі ($V_i = 20$ см³)

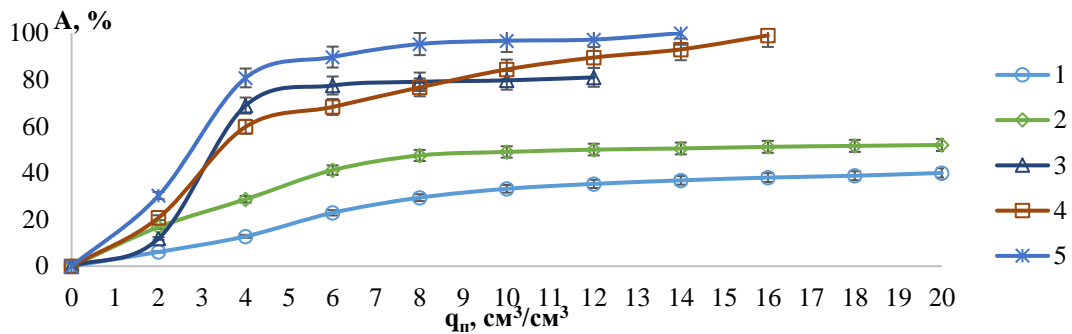


Рисунок 6.49 – Залежність ступеню регенерації аніоніту DOWEX MARATHON WBA у NO_3^- формі залежно від питомої витрати 7,2 % сульфату амонію (1), 5,3 % хлориду калію (2), 6,0% карбонату калію (3), хлориду амонію (4), та 10 % аміаку (5) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Високий ступінь десорбції при використанні аміаку пов'язаний з тим, що в лужному середовищі аніоніт DOWEX MARATHON WBA, який є низькоосновним, досить легко переходить в амінну форму, що покращує десорбцію аніонів.

6.4 Очищення води від фосфатів

Забезпечення населення України та промисловості відповідно якісною питною та технічною водою залишається одним із ключових питань сучасної екологічної, економічної та соціальної політики нашої держави.

Фосфор є одним із поширених основних елементів забруднення води на території України. Слід зазначити, що фосфор відноситься до біогенних елементів і необхідний для росту мікроорганізмів та інших організмів різного рівня, в тому числі і людини. Це також поживний ресурс, який визначає продуктивність автотрофних або інших екологічних систем і первинну продуктивність води. Незважаючи на те, що сполуки фосфору відіграють важливу роль в процесах фотосинтезу, а також життєдіяльності живих організмів, їх надлишок у водоймах при відповідно теплих температурах призводить до евтрофікації. Евтрофікація – складний процес у прісних і морських водоймах, де бурхливий розвиток певних видів мікроорганізмів порушує баланс водних екосистем.

Надходження біогенних елементів, до яких відповідно відноситься і фосфор, відбувається за рахунок промислових підприємств, стічних вод сільськогосподарських угідь, тваринницьких комплексів, комунально-побутових

стічних вод і природних фосфатів. Тому очищення стічних вод є важливим для запобігання надмірного забруднення води сполуками фосфору.

До найпоширеніших методів очищення води від фосфатів можна віднести біологічний метод. Але цей спосіб не завжди дозволяє досягти необхідного ступеня дефосфорилювання води, в деяких випадках недоцільно використовувати такий метод очищення води. З великої кількості відомих методів додаткового очищення води від фосфатів найчастіше використовують реагентні методи. Великою позитивною перевагою цього методу є вилучення фосфатів у важкорозчинні сполуки заліза, алюмінію й інших солей. Це дозволяє уникнути утворення великих об'ємів рідких відходів. Але тут є недолік, а саме те, що відділення цих відкладень, у свою чергу, ускладнює технологію очищення води та збільшує її вартість. Таким чином, використання реагентних методів характеризується економічною не вигідністю та високою енерговитратністю.

За останній час опубліковано низку робіт щодо видалення фосфатів за допомогою фільтрів зворотного осмосу, тобто методом зворотного осмосу. Фільтри зворотного осмосу низького тиску ефективні, але, на жаль, при початкових концентраціях до 350 мг дм³. Основним недоліком зворотного осмосу є утворення концентрованих розчинів, що досить важко утилізувати. Навіть при видаленні з них фосфатів залишаються розчини, що містять амоній, хлориди та інші іони, що ускладнює його очищення перед скиданням у каналізацію.

Тому очевидно, що іонний обмін у цьому випадку набагато перспективніший. Іонообмін дозволяє не тільки видалити з води необхідні іони, а й обробляти регенераційні розчини для отримання рідких добрив або інших корисних продуктів і повторно використовувати очищені елюати. Тобто іонообмінні методи є рівними маловідходним або безстічним технологіям очищення води в сучасному екологічному світі. При впровадженні маловідходних технологій іонообмінного знесолення відбувається очищення води без утворення відходів, які важко утилізувати. До того ж, отримані регенераційні розчини є джерелами для використання як відносно недорогих фосфорних добрив, що можуть бути ефективно та економічно використані у сільському господарстві національної економіки.

6.4.1 Очищення води від фосфатів на низькоосновних аніонітах

Підвищення вмісту фосфатів у воді відбувається за рахунок природних і антропогенних факторів. Незважаючи на те, що сполуки фосфору відіграють важливу роль у біологічних процесах, проте їх надлишок у водному середовищі при відповідних умовах сприяє процесу евтрофікації. Евтрофікація – це складний процес у прісних і морських водах, де швидкий розвиток певних видів мікроорганізмів порушує баланс водних екосистем. Основною причиною евтрофікації є надмірна концентрація у воді біогенних речовин, серед яких важливе місце займають фосфати. В результаті масової і незбалансованої евтрофікації велика частина флори і фауни водойми може бути знищена, а екосистема водойми може бути різко і катастрофічно змінена.

Також слід зазначити, що ОДЄ на даний момент є оптимальним при нейтральному рН, а саме 7,5. Тобто найбільше значення ПОДЄ для фосфатів 807 мг-екв/дм³ досягається при нейтральному рН середовища. Можна сказати, що при рН нижче 7,5 спостерігаються низькі значення ПОДЄ, а при значеннях рН вище 7,5 також спостерігається зниження ПОДЄ. Для раціонального здійснення процесу необхідно дотримуватись нейтрального рН середовища (рис. 6.50).

Якщо мова йде про вплив температури на процеси іонного обміну через низькоосновний аніоніт Dowex Marathon, то можна однозначно стверджувати, що температура (10 - 40 °С) на ПОДЄ не впливає (рис. 6.51). Тому подальші дослідження проводили при кімнатній температурі (20 °С).

Ефективність використання низькоосновного аніоніту Dawex Marathon WBA в очищенні води від фосфатів показано на рис. 6.52 а та рис. 6.52 б. Вже з перших проб відібраного розчину було відмічено проскок фосфатів. Під час аналізу, а саме при відборі проб, вперше після фільтрації через низькоосновний анітоніт спостерігаємо проскок фосфатів.

У матеріалах попередніх досліджень вказувалося на низьку ефективність використання низькоосновного аніоніту при очищенні фосфатів, а нами експериментально встановлено ПОДЄ для фосфатів і визначено високий ступінь регенерації.

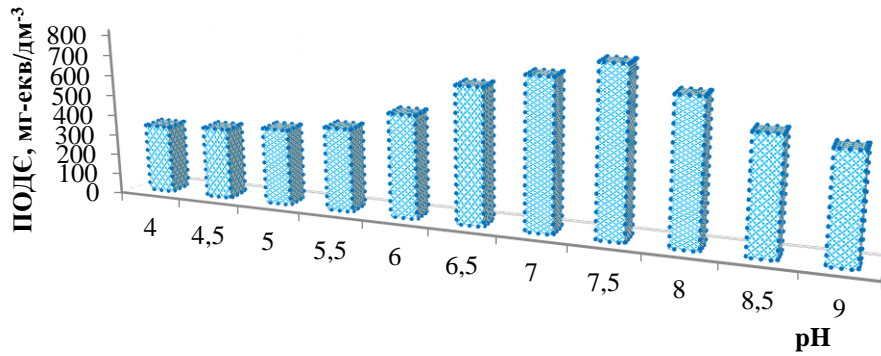


Рисунок 6.50 – Залежність ПОДС від рН від пропущеного об'єму розчину фосфату натрію концентрацією 100 мг-екв/дм³ через аніоніт DOWEX MARATHON WBA (низкоосновний) у хлоридній формі

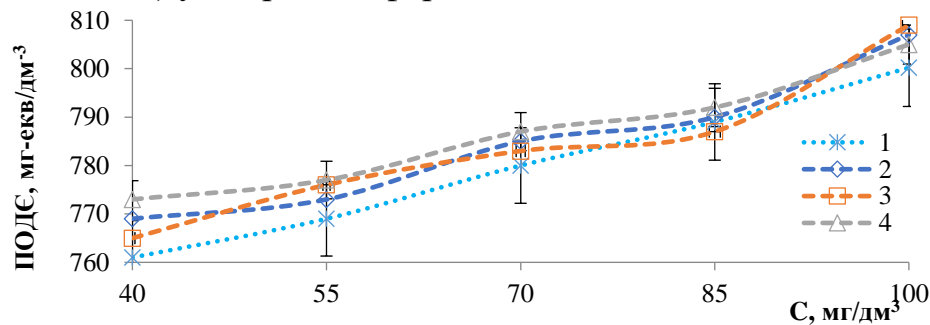
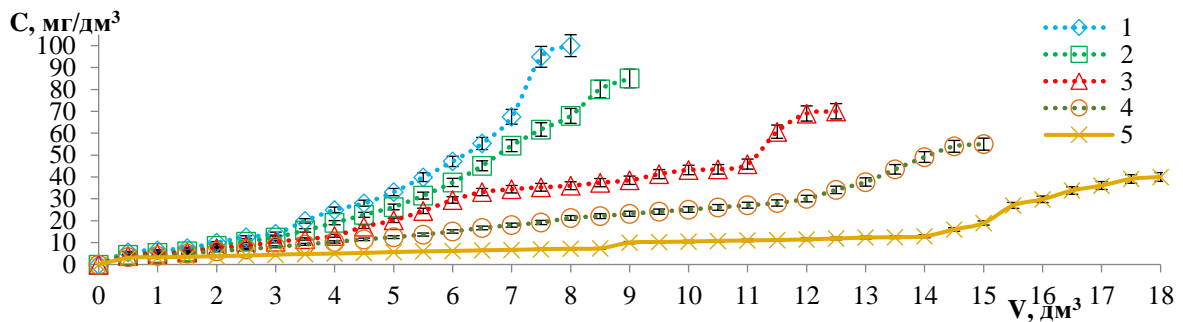
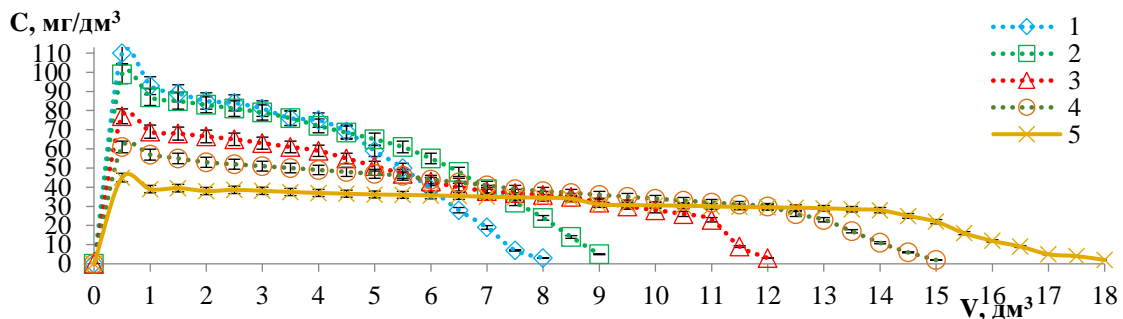


Рисунок 6.51 – Залежність ПОДС від температури від пропущеного об'єму розчину фосфату натрію концентрацією 100 мг-екв/дм³ крізь низкоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA у хлоридній формі: 1 – 10 °С; 2 - 20 °С; 3 - 30 °С; 4 - 40 °С.



а



б

Рисунок 6.52 – Залежність початкової концентрації фосфатів (а) і хлоридів (б) від пропущеного об'єму розчину фосфату натрію з концентрацією 100 (1), 85 (2), 70 (3), 55 (4), 40 (5) мг-екв/дм³ крізь низкоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA у формі хлориду

Для видалення фосфатів з води широко використовується метод іонного обміну. На відміну від нітратів, які добре сорбуються на високо- та низькоосновних аніонах у хлоридній формі, фосфати ефективно сорбуються переважно на високоосновних аніонах у сольовій формі. Попередні дослідження показують, що сорбція на низькоосновних аніонітах залежить від реакції середовища, і це так. При підвищеному рН низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA практично не сорбує фосфати, з кислих розчинів в основній формі сорбує як дигідроортофосфати натрію, так і ортофосфорну кислоту. Ми ж виявили, що з перших проб відібраного розчину проскок фосфатів.

Повна обмінна динамічна ємність аніоніту досягала лише 769 мг-екв/дм³ при початковій концентрації сульфату 40 мг/дм³. При підвищенні вихідної концентрації до 55, 70, 85 і 100 мг-екв/дм³ ПОДЄ практично не змінюється і становить 773, 785, 790 і 807 мг-екв/дм³ відповідно (рис. 6.53).

Низькі значення ПОДЄ пов'язані в першу чергу зі зниженням сорбційних властивостей іоніту в слаболужному середовищі і зі зниженням ступеня дисоціації фосфатів в нейтральному і слабокислому середовищі. При використанні цього іоніту в основній формі його фосфатна ємність була ще нижчою.

Процеси регенерації аніоніту Dowex Marathon WBA у фосфатній формі детально вивчені, але питання розробки маловідходних технологій очищення води від біогенних елементів є відкритим. Іоніти добре регенеруються хлоридом натрію, але отримані після регенерації елюати, що містять хлориди у високих концентраціях, досить важко переробляти. Також заборонено зливати такі розчини в каналізацію. Тому були досліджені процеси десорбції фосфатів при використанні розчину аміаку.

Низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA досить ефективно відновлюється при регенерації як NaCl, так і NH₄OH. Це забезпечує ефективну десорбцію і фосфатів, і нітратів (рис. 6.54). Використання NH₄OH є досить перспективним, оскільки є можливість подальшої переробки регенераційного розчину. Їх рН можна легко регулювати, додаючи азотну або фосфорну кислоту або аміак. Після корекції рН ці розчини можна використовувати для виробництва рідких добрив.

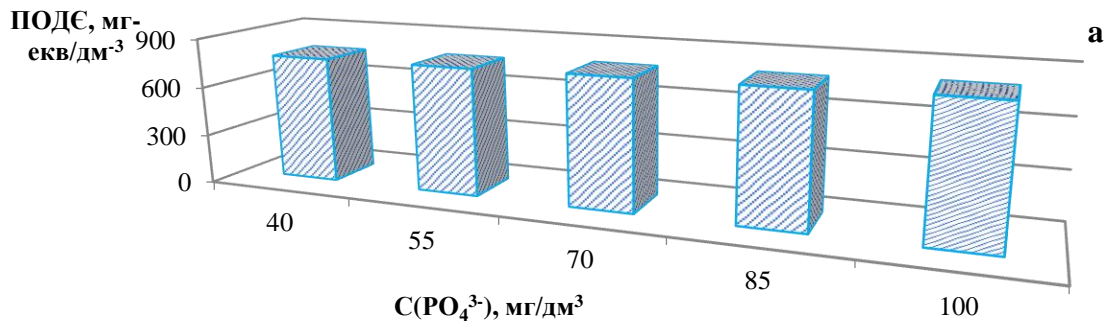


Рисунок 6.53 – Залежність загальної динамічної обмінної ємності (ПОДЕ) аніоніту Dowex Marathon WBA від концентрації аніонів у розчині

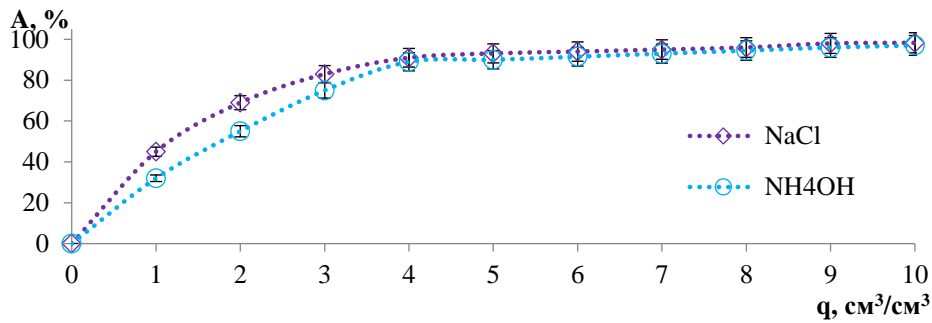


Рисунок 6.54 – Залежність ступеня десорбції нітратів з аніоніту Dowex Marathon WBA у формі PO_4^{3-} від пропущеного об'єму регенераційних розчинів

Як правило, хлориди і сульфати завжди присутні в природних і стічних водах. При порівняно низьких концентраціях аніонів – менше $45\text{-}50 \text{ mg/dm}^3$, що характерно для дніпровської і деснянської води, використання іонообмінного методу цілком прийнятне. З цього випливає, що природні води центральних і західних областей нашої країни однозначно можуть піддаватися іонообмінному очищенню, оскільки орієнтовний вміст хлоридів і сульфатів, в них коливається в цих межах. На відміну від східного промислового регіону.

Отже, аніоніт DOWEX MARATHON WBA у Cl^- формі має низькі значення ПОДЕ. Основною перевагою низькоосновного аніоніту є високий ступінь регенерації, особливо в лужних й слаболужних середовищах. Регенерація аніоніту у формі $\text{PO}_4^{3-}\text{Cl}^-$ досить ефективна при використанні розчинів аміаку й хлориду натрію, що забезпечують ступінь регенерації на рівні $\sim 97\%$.

6.4.2 Очищення води від фосфатів на високоосновних аніонітах

При використанні іоніту в основній формі відмічено певне зростання повної обмінної динамічної ємності аніоніту по фосфатах, в порівнянні з Cl^- формою. При фільтруванні через аніоніт в OH^- формі відбувається підлужнення середовища, що

призводить до підвищення рН. Це забезпечує більш повну дисоціацію фосфатів у воді. Підвищенню ємності аніоніту АВ-17-8 в OH^- формі по фосфатах сприяє той факт, що селективність даного аніоніту по гідроксид іонам нижче ніж по хлоридах. До того ж, при десорбції з аніоніту в Cl^- формі хлоридів, їх концентрація досягає $\sim 100 \text{ мг/дм}^3$, в зв'язку з чим вони можуть створювати певну конкуренцію фосфатам.

При фільтруванні розчинів з вихідною концентрацією фосфатів 95 мг/дм^3 приготовлених на дистильованій воді особливо значним є зростання ОДЄ аніоніту по фосфатах до проскоку – із 280 мг-екв/дм^3 для аніоніту в Cl^- формі до 1003 мг-екв/дм^3 для іоніту в OH^- формі. Ця залежність характерна для розчинів, що не містять конкуруючих іонів. Проте в природних та стічних водах зазвичай присутні хлориди та сульфати. При високих концентраціях даних аніонів вилучення з води фосфатів доцільне лише в контексті повної демінералізації води. Якщо концентрації сульфатів та хлоридів відносно невисокі до 50 мг/дм^3 , то застосування іонообмінного методу доцільне.

Тому в подальших дослідженнях було вивчено ефективність сорбції фосфатів у присутності сульфат-аніонів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^- й OH^- формі. Ємність високоосновного аніоніту у даному випадку суттєво знизилась по фосфатах, порівняно з дистильованою водою, що обумовлено наявністю сульфатів у розчині.

Оскільки сульфат-аніони є аніонами сильної кислоти, а фосфат-іони – аніонами кислоти середньої сили, тому їх заряд залежить від рН середовища. Фосфорна кислота є кислотою середньої сили, заряд залежить від рН середовища. При $\text{pH} > 7,2$ фосфатна група перебуває головним чином в дисоційованому стані та утворює аніони типу $\text{HO-P(O)(O}^-)_2$, ступінь дисоціації яких нижчий в порівнянні із сульфатами. Тому АВ-17-8 має вищу селективність по сульфат-аніонам, які повністю вилучаються в будь-якій формі іоніту незалежно від об'єму пропущеного води.

Для аніоніту в Cl^- формі ПОДЄ складала $1501, 1010, 715 \text{ мг-екв/дм}^3$, а ОДЄ досягла всього $702, 235, 97 \text{ мг-екв/дм}^3$ для розчинів з вихідною концентрацією фосфатів $95, 105$ та 115 мг/дм^3 відповідною.

Для аніоніту в OH^- формі ПОДЄ складала 917 мг-екв/дм^3 , а ОДЄ досягла всього 255 мг-екв/дм^3 для розчину з вихідною концентрацією фосфатів 95 мг/дм^3 .

Повна дисоціація фосфат-аніону з послідуєчим утворенням тризарядного аніону $(O)P(O^-)_3$ відбувається при $pH \geq 11,9$, в процесі іонного обміну, при використанні аніоніту в ОН-формі pH підвищується. лише до 9,5–10,0. Отже, зниження фосфатної ємності аніоніту АВ-17-8 в основній формі зумовлене більшою концентрацією сульфатів у воді, а не іонітною формою. Тому в цьому випадку фосфатна ємність АВ-17-8 в основному визначалася концентрацією конкуруючих сульфат-аніонів.

При опрісненні води, що містить сульфати і фосфати, ці аніони спочатку видаляються одночасно, але після витіснення основної маси хлоридів сорбовані фосфати витісняються сульфатами, оскільки іоніт має більш високу селективність до сульфатів. Тому концентрація фосфатів в останній пробі перевищує концентрацію, яка була у вихідному розчині.

Отже, створення маловідходної технології вилучення фосфатів із води є доцільним за низьких концентрацій сульфатів у воді. У даному випадку при використанні високоосновного аніоніту в Cl^- формі можна ефективно знижувати концентрацію фосфатів до 0,1–10,0 мг/дм³. Даний метод дозволяє вилучати з води велику кількість цінного компоненту. Так при концентрації фосфатів ~ 40 –90 мг/дм³ (60 г/м³), враховуючи ефективність їх вилучення на рівні 90 %, при скиді стічних вод на Бортницькій станції аерації при витраті ~ 1100000 м³/добу можна буде вилучати $\sim 4,4$ –9,9 т фосфатів щодоби, що є перспективним в умовах дефіциту і високої ціни фосфорних добрив (рис. 6.55).

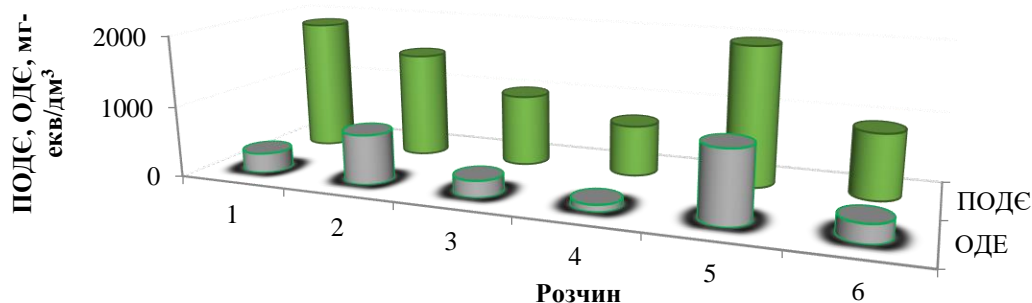


Рисунок 6.55 – Залежність обмінної динамічної ємності аніоніту АВ-17-8 до проскоку (ОДЄ) та повної обмінної динамічної ємності (ПОДЄ) по фосфатам у Cl^- (1–4), ОН⁻ (5; 6) формах від складу розчину пропущеного через іоніт

Для створення маловідходної технології іонообмінного очищення води необхідно розробити ефективні методи регенерації аніонітів та утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів. Для регенерації аніоніту АВ-17-8 використовували розчини Na_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KOH .

Якщо в розчині є нітрати, то осаджувати струв'ят недоцільно. Тому для регенерації іоніту досліджували лужні розчини, оскільки при нейтралізації відпрацьованих розчинів азотною або фосфорною кислотою їх можна повною мірою використовувати у виробництві рідких добрив – азотних і фосфорних (рис. 6.56).

Досить ефективно десорбуються фосфати при використанні 6 % розчину соди. При питомій витраті 6 % розчину соди 4 см^3 на 1 см^3 аніоніту АВ-17-8 ступінь десорбції досягає 93,9%. Майже повне видалення фосфатів відбувається при збільшенні питомих втрат до $7 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Іоніт у фосфатній формі ефективно регенерується розчином гідроксиду калію. За ефективністю регенерації ці розчини не поступаються хлористому амонію.

Використання розчину сульфату амонію забезпечує високу ефективність десорбції фосфатів. Регенераційний розчин, що містить фосфати, сульфати, амоній, нітрати, підходить для виробництва рідких добрив.

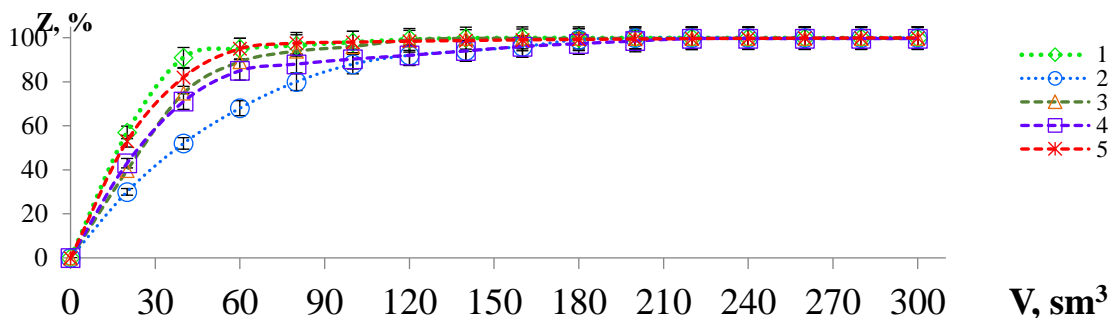
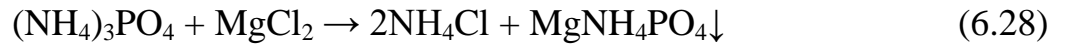


Рисунок 6.56 – Залежність ступеню десорбції фосфатів з аніоніту АВ-17-8 від питомої витрати регенераційних розчинів: 1 – 10% NH_4Cl ; 2 – 15% NaCl ; 3 – 6% Na_2CO_3 ; 4 – 7% KOH ; 5 – 6% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

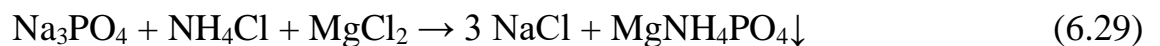
Якщо у воді присутні високі концентрації сульфатів, то очищення води від фосфатів доцільно проводити тільки в умовах повної демінералізації води. За наявності у воді сульфатів у відносно низьких концентраціях до 50 мг/дм^3 застосування іонообмінного методу цілком прийнятне. Для регенерації аніоніту доцільно використовувати 10% розчин хлориду натрію. NaCl забезпечує досить

ефективну десорбцію фосфатів. Ступінь десорбції фосфату 95,0%. При питомій витраті регенераційного розчину 3 см³ на 1 см³ аніоніту вона зростає до 99,8-99,9 при витраті 6-7 см³/см³. Для повторного використання розчину хлориду натрію, що містить фосфати, його обробляли хлоридом амонію і хлоридом магнію, доводячи лугом рН до 9, що дозволяє осадити з нього струвіт і отримати розчин NaCl.

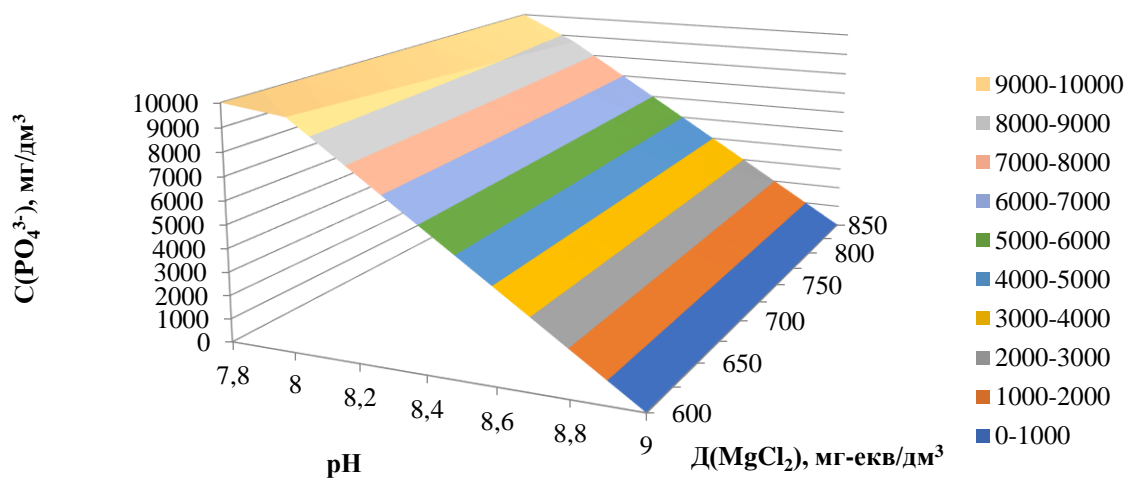


Однак цей метод дозволяє отримати розчин, який буде містити фосфати, а також сульфати, оскільки останні досить добре десорбуються з аніоніту АВ-17-8. Тому для відновлення регенераційного розчину, що містить сульфати, краще використовувати обробку хлоридом кальцію, що дозволить висадити з розчину гіпс, придатний для переробки на будматеріали. При обробці розчину содою кальцій, що залишився, випаде в осад у вигляді карбонату кальцію. Регенераційний розчин після освітлення відстоюванням і фільтруванням придатний для повторного використання при регенерації аніоніту АВ-17-8 у сульфатно-фосфатній формі.

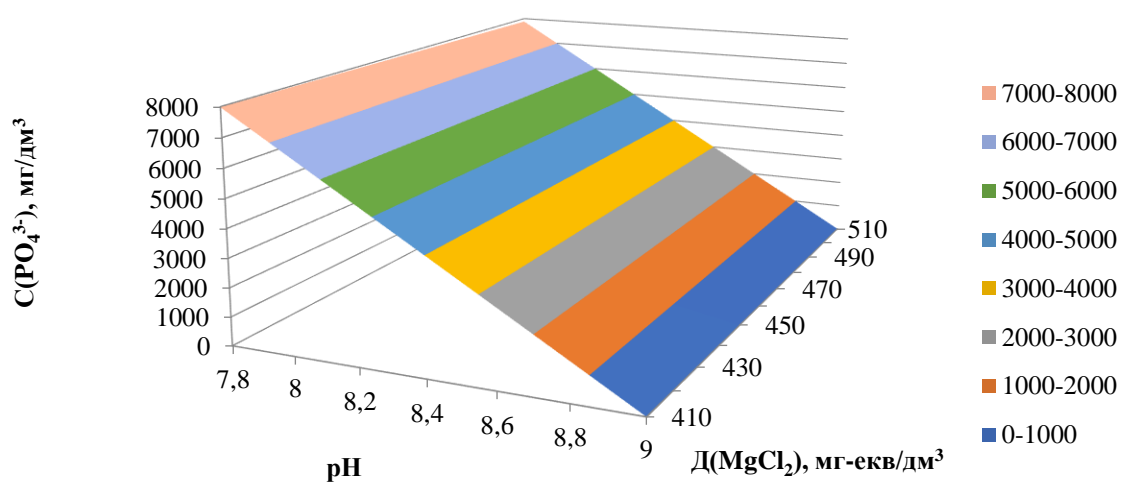
Аніоніт у фосфатній формі ефективно регенерується розчином хлориду амонію. У процесі регенерації аніоніту 10% NH₄Cl утворюється фосфат амонію, який є цінним мінеральним добривом, тому важливо досягти його повної десорбції. При питомій витраті регенераційного розчину 8 см³ на 1 см³ аніоніту фосфати повністю десорбуються. Перевагою цього методу є можливість вилучення водонерозчинного фосфату магнію амонію (струвіту (MgNH₄PO₄)) з регенераційного розчину, а також повторне використання розчину для десорбції фосфатів з аніоніту:



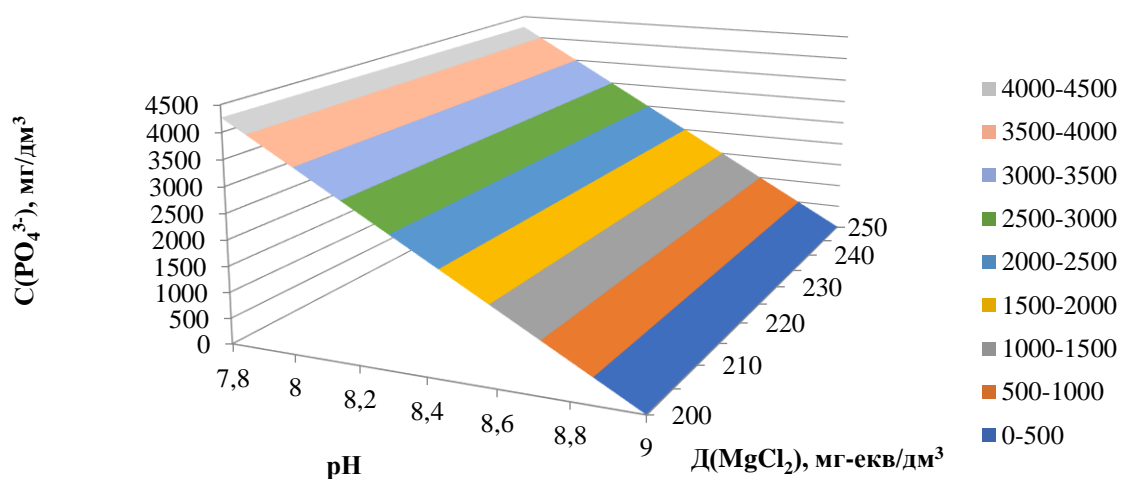
Ефективність видалення фосфатів з розчину хлориду амонію значною мірою залежить від рН і зростає при підвищенні рН до 9,0. Коли рН розчину доводили до 9,0 за допомогою аміаку, було досягнуто майже повне видалення фосфату з розчину. Найбільш ефективно випадання струвіту у вигляді осаду відбувалося при додаванні хлориду магнію в стехіометричній кількості (рис. 6.57, рис. 6.58).



а

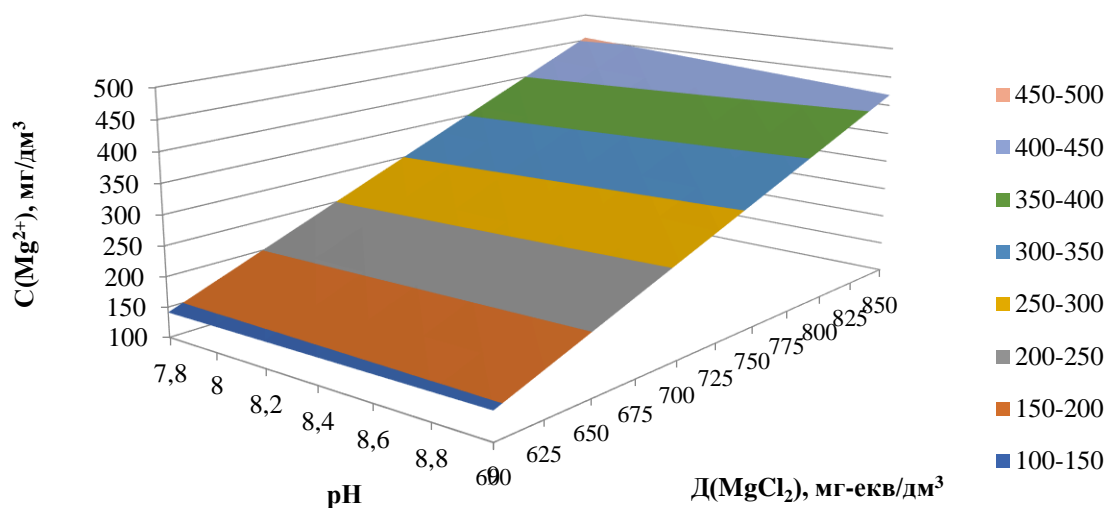


б

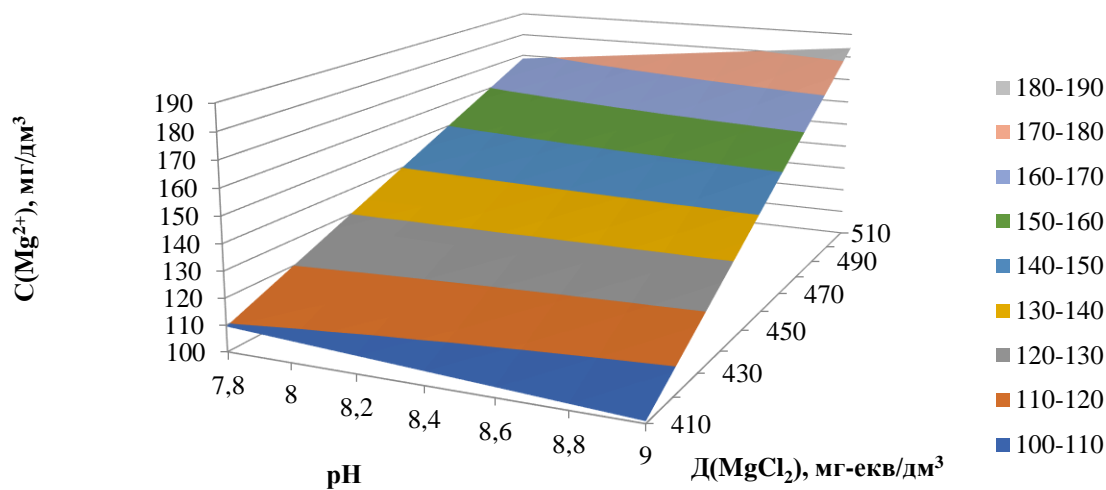


в

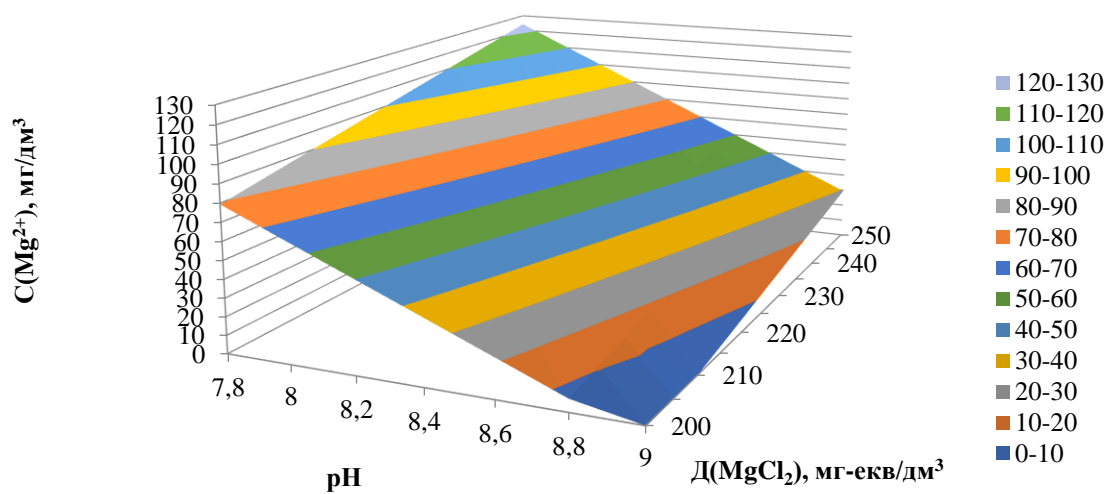
Рисунок 6.57 – Залежність залишкової концентрації фосфатів від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію з вмістом 50 (а), 60 (б) та 80 (в) г/дм³ хлориду амонію



а



б



в

Рисунок 6.58 – Залежність залишкової концентрації магнію від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію з вмістом 50 (а), 60 (б) та 80 (в) г/дм³ хлориду амонію

При молярному співвідношенні $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і MgCl_2 1:1 відбувається майже повне осадження струвіту. При цьому в розчині майже не залишається магнію, тому цей розчин слід використовувати для повторної регенерації аніоніту у фосфатну форму.

Ефективність видалення фосфатів із розчину залежить від рН середовища. Фосфати висаджувалися неефективно при рН 8. Збільшення рН до 9 дозволяє знизити залишкові концентрації фосфатів до < 1 мг/дм³. При обробці розчинів хлоридом магнію при рН=9 зі збільшенням концентрації фосфату амонію в регенераційних розчинах спостерігається збільшення залишкових концентрацій іонів магнію до досить високих значень, що унеможлиблює їх повторне використання, оскільки це призведе до утворення відкладень в порах аніоніту. Підвищення рН до 9÷10 дозволяє одночасно ефективно видалити з розчину як фосфати, так і іони магнію.

При проведенні оцінки ефективності іонообмінного вилучення фосфатів на високоосновному аніоніті було встановлено, що АВ-17-8 ефективно сорбує фосфати при застосуванні як у Cl^- , так і в OH^- формі.

З метою створення маловідходних процесів запропоновано метод вилучення фосфатів з води на високоосновному аніоніті АВ-17-8 та його подальшу регенерацію. Даний метод дає можливість вилучати фосфати у вигляді мінеральних добрив і використовувати регенераційні розчини багаторазово.

6.4.3 Вилучення фосфатів висадженням сполуками заліза та алюмінію

Для очищення водних розчинів від фосфатів можна використовувати реагентний метод, оскільки він досить простий у використанні. Реагентні методи передбачають обробку розчинів солями алюмінію та заліза, що дозволяє висаджувати фосфати у вигляді осаду. Однак при цьому способі внаслідок внесення у розчини солей заліза і алюмінію відбувається вторинне забруднення води сульфатами чи хлоридами. Крім того, високі концентрації фосфатів потребують використання солей металів в значних концентраціях, внаслідок чого відбувається суттєве підкислення води в результаті їх гідролізу. При використанні сульфату алюмінію для висадження фосфатів вдалось досягти ступеня очищення до 80,95 % при максимальній витраті реагенту. При

використанні хлориду заліза ступінь вилучення фосфатів при їх вихідній концентрації 100 мг/дм³ не перевищує 48,1 % За таких умов вода значно забруднюється іонами металів – заліза та алюмінію. При використанні сульфату алюмінію залишкова концентрація алюмінію сягає 0,19 – 1,87 мг-екв/дм³, а при використанні хлориду заліза, залишкова концентрація заліза перевищує 1,545 мг-екв/дм³. Підвищуючи рН середовища до 7,5 – 8,5 можна досягти кращих результатів, проте це потребує додаткового введення лужних реагентів (табл. 6.8 та 6.9).

Таблиця 6.8 – Залежність ефективності реагентного висадження фосфатів із розчинів з різною вихідною концентрацією при рН = 9,623 від витрати сульфату алюмінію

С _{вих.} (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	[PO ₄ ³⁻]:[Al ³⁺], моль/ моль	Доза Al ₂ (SO ₄) ₃ , мг- екв/дм ³	[PO ₄ ³⁻]		[Al ³⁺]		рН
			С _{зал.} , мг/дм ³	Е, %	С, мг- екв/дм ³	Е, %	
50,0	1,0:1,0	1,579	15,100	69,800	0,190	87,967	4,914
50,0	1,0:1,2	1,895	13,200	73,600	0,550	70,972	4,614
50,0	1,0:1,4	2,211	12,700	74,600	0,590	73,310	4,531
50,0	1,0:1,6	2,526	12,000	76,000	0,770	69,521	4,429
50,0	1,0:1,8	2,842	10,900	78,200	0,860	69,741	4,359
50,0	1,0:2,0	3,158	10,700	78,600	1,030	67,383	4,241
75,0	1,0:1,0	2,368	22,000	70,667	0,250	89,444	4,663
75,0	1,0:1,2	2,842	21,500	71,333	0,720	74,667	4,383
75,0	1,0:1,4	3,316	21,000	72,000	0,810	75,571	4,294
75,0	1,0:1,6	3,789	20,250	73,000	1,070	71,764	4,199
75,0	1,0:1,8	4,263	17,200	77,067	1,190	72,086	4,136
75,0	1,0:2,0	4,737	17,000	77,333	1,430	69,811	4,026
100,0	1,0:1,0	3,158	28,500	71,500	0,314	90,057	4,201
100,0	1,0:1,2	3,789	25,700	74,300	0,925	75,590	3,946
100,0	1,0:1,4	4,421	24,100	75,900	1,055	76,137	3,873
100,0	1,0:1,6	5,053	22,900	77,100	1,390	72,490	3,783
100,0	1,0:1,8	5,684	19,300	80,700	1,550	72,731	3,726
100,0	1,0:2,0	6,316	19,050	80,950	1,870	70,392	3,626

Таблиця 6.9 – Залежність ефективності реагентного висадження фосфатів із розчинів з різною вихідною концентрацією при рН = 9,623 від витрати хлориду заліза (ІІІ)

C _{вих.} (PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	[PO ₄ ³⁻]:[Fe ³⁺], моль/ моль	Доза FeCl ₃ , мг-екв/дм ³	[PO ₄ ³⁻]		[Fe ³⁺]		рН
			C _{зал.} , мг/дм ³	Е, %	С, мг-екв/дм ³	Е, %	
50,0	1,0:1,0	1,579	42,100	15,800	1,545	2,150	3,639
50,0	1,0:1,2	1,895	34,300	31,400	1,650	12,917	3,501
50,0	1,0:1,4	2,211	27,200	45,600	1,900	14,048	3,437
50,0	1,0:1,6	2,526	26,900	46,200	2,130	15,688	3,406
50,0	1,0:1,8	2,842	25,900	48,200	2,310	18,722	3,327
50,0	1,0:2,0	3,158	25,700	48,600	2,700	14,500	3,249
75,0	1,0:1,0	2,368	59,900	20,133	2,150	9,222	3,371
75,0	1,0:1,2	2,842	47,000	37,333	2,430	14,500	3,227
75,0	1,0:1,4	3,316	43,000	42,667	2,870	13,444	3,171
75,0	1,0:1,6	3,789	42,000	44,000	3,190	15,819	3,152
75,0	1,0:1,8	4,263	40,000	46,667	3,870	9,222	3,071
75,0	1,0:2,0	4,737	39,500	47,333	4,310	9,011	3,003
100,0	1,0:1,0	3,158	78,750	21,250	2,810	11,017	2,701
100,0	1,0:1,2	3,789	54,900	45,100	3,170	16,347	2,590
100,0	1,0:1,4	4,421	57,800	42,200	3,750	15,179	2,541
100,0	1,0:1,6	5,053	54,900	45,100	4,220	16,479	2,523
100,0	1,0:1,8	5,684	51,450	48,550	5,100	10,278	2,461
100,0	1,0:2,0	6,316	51,900	48,100	5,790	8,325	2,403

Використання методів електрокоагуляції дозволяє забезпечити значно кращі результати. Використання однокамерного електролізері із сталевим катодом (сталевий 20) та алюмінієвим анодом (АД-0) показало високу ефективність при обробці о-фосфату натрію, оскільки дозволило досягнути ефективного висадження фосфатів.

При вихідній концентрації фосфатів 100 мг/дм³ при щільності струму 1,3 А/дм² за 2,5 години електролізу концентрація фосфатів знизилась до 0,46, 0,36 та 0,86 мг/дм³ при вилученні з о-фосфату натрію, о-фосфорної кислоти та дигідрофосфату натрію (рис. 6.59). При цьому ступінь вилучення фосфатів становить 99,49 – 99,85 % (рис. 6.60). При застосуванні катоду з нержавіючої сталі і аноду із сталі 20 ступінь вилучення фосфатів становив 99,00-99,70 % (рис. 6.61).

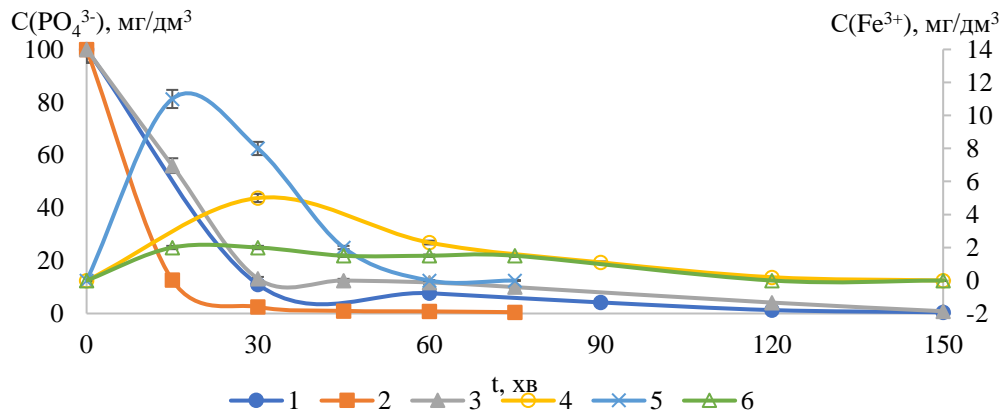


Рисунок 6.59 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3), іонів заліза (4; 5; 6) від часу електролізу розчину о-фосфату натрію (1; 4), о-фосфорної кислоти (2; 5), дигідрофосфату натрію (3; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) в однокамерному електролізері при щільності струму $1,3 \text{ А/дм}^2$ при застосуванні катоду з нержавіючої сталі і аноду із сталі 20

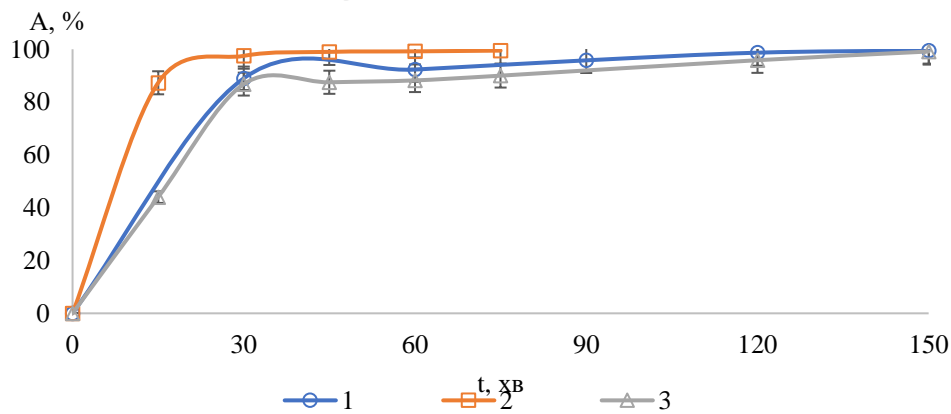


Рисунок 6.60 – Залежність ефективності вилучення фосфатів з розчинів о-фосфату натрію (1), о-фосфорної кислоти (2), дигідрофосфату натрію (3) з дистильованої води від часу процесу в однокамерному електролізері (початкова концентрація фосфатів 100 мг/дм^3 , щільність струму $1,3 \text{ А/дм}^2$, катод із нержавіючої сталі і анод із сталі 20)

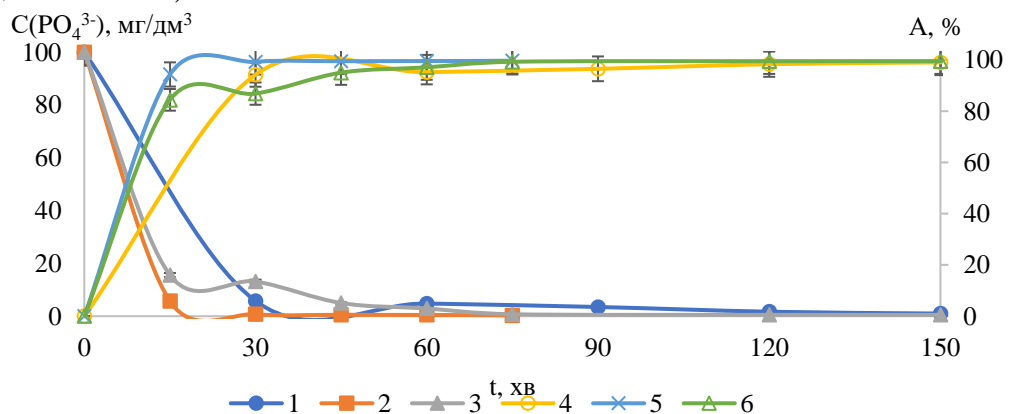


Рисунок 6.61 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3) та ефективності їх вилучення (4; 5; 6) з розчинів о-фосфату натрію (1; 4), о-фосфорної кислоти (2; 5), дигідрофосфату натрію (3; 6) з дистильованої води від часу процесу в однокамерному електролізері (початкова концентрація фосфатів 100 мг/дм^3 , щільність струму $1,3 \text{ А/дм}^2$, катод із нержавіючої сталі і аноду з алюмінію АД-0)

Однак це призводить до підвищення рН розчинів до 11,14–11,48, що є небажаним. Суттєве підлучення середовища можна пояснити високими значеннями рН вихідних розчинів (початкові значення рН становило 10,58), оскільки при гідролізі фосфат натрію призводить до підвищення рН середовища. До того ж, при електролізі на катоді під час виділення водню відбувається утворення гідроксид аніонів.

Витрата електроенергії в процесі електрокоагуляції фосфатів з дистильованої води при використанні аноду із сталі 20 (Ст. 20) та алюмінію АД-0 представлена на рисунках показана на рисунках 6.62 та 6.63. При проведенні електролізу з часом спостерігається підвищення витрати електроенергії. В даному ряду Na_3PO_4 , H_3PO_4 , NaH_2PO_4 витрата електроенергії зменшується. При використанні аноду Ст. 20 витрата енергії через 2,5 години становить 82,85 кВт·год/г-екв при електролізі о-фосфату натрію. За даних умов через 75 хвилин процесу витрата енергії для о-фосфорної кислоти сягала 17,99 кВт·год/г-екв, а для дигідрофосфату натрію – 11,57 та 24,73 кВт·год/г-екв через 75 та 150 хвилин проведення процесу. При використанні аноду АД-0 також найбільша витрата була при електролізі о-фосфату натрію – 67,39 кВт·год/г-екв через 150 хвилин. Витрата електроенергії для H_3PO_4 була в межах 2,18–12,52 кВт·год/г-екв через 15-75 хвилин процесу, а для NaH_2PO_4 – в межах 2,4 –7,25 кВт·год/г-екв. за той же час та підвищилась до 23,83 за 2,5 години процесу. Отже, застосування алюмінієвого аноду має нижчі витрати електроенергії в усіх досліджених умовах процесу електролізу.

Варто зазначити, що процес електрокоагулювання відбувається щонайменше в 2 стадії – перша полягає в розчиненні аноду з послідуєчим утворенням катіонів алюмінію і заліза, друга – з утворенням малорозчинних фосфатів алюмінію і заліза. При використанні сталюого аноду кількість стадій може підвищитись до 3, що пояснюється додатковою стадією, яка пов'язана з утворенням катіонів Fe^{2+} і наступним їх окисненням до Fe^{3+} у слаболужному середовищі. Цим можна пояснити вищу швидкість висадження фосфатів при застосуванні алюмінієвих анодів.

При використанні як сталюого, так і алюмінієвого анодів процес висадження фосфатів з дистильованої води сповільнюється при початковому рН розчину 7,34.

Очевидно, що при напрузі 30 – 50 В відбувається пасивування анодів, що загалом і сповільнює розчинення анодів.

Внаслідок амфотерності алюмінію підвищення рН до 10–11 призводить до зростання розчинності алюмінію, що призводить до зростання ефективності висадження фосфатів. Також прискорюється реакція окислення заліза (II) до заліза (III) при підвищенні рН, а це також сприяє не лише висадженню фосфатів, але і покращує видалення заліза із води. При цьому концентрація заліза зменшується від 5,0 до 2,3 мг/дм³, при часі електролізу 15-30 хвилин, а через 1,5 години залізо повністю видаляється з води. При підкисленні початкових розчинів до рН 3,23 вдалось в очищеній воді отримати допустимі рівні рН – 7,85-9,00. При початковому рівні рН 7,34 застосування залізних та алюмінієвих анодів призводить до підвищення рН в очищеній воді до 9,50-11,15, дані значення перевищують допустимий рівень, що становить 8,50.

Оскільки анодні процеси проходять в основному з окисленням металів, то це призводить до переходу у розчин катіонів Al³⁺ та Fe²⁺. В подальшому утворений на аноді йон Fe²⁺ окислюється киснем до Fe³⁺. Варто зазначити, що при вибраній густині струму 1,3 А/дм² відбувається розчинення металів у надеквівалентній кількості, що викликає забруднення води металами. Для вирішення цієї проблеми в подальших дослідженнях щільність струму зменшили до 0,45 А/дм², процес електрокоагуляційного висадження фосфатів провидили при початковому значенні рН розчину 6,93 (рис. 6.64, 6.65).

При очищенні розчину від фосфатів у водопровідній воді з концентрацією 100 мг/дм³ методом електрокоагуляції вдалось ефективно очистити воду при використанні алюмінієвого та залізного анодів (рис. 6.68). За перші 15 хвилин концентрація фосфатів зменшилась зі 100,0 до 1,7 мг/дм³ при використанні алюмінієвого аноду. При цьому при використанні залізного аноду фосфати практично повністю було видалено за 45 хвилин, при цьому концентрація фосфатів знизилась зі 100,0 до 0,5 мг/дм³, концентрація заліза у розчині була на рівні 0,5 мг/дм³. У подальшому спостерігається зниження концентрації заліза і через 60 хвилин залізо висадилося повністю. Оскільки у водопровідній воді завжди присутні хлориди, які

імовірно будуть перешкоджати пасивації анодів і сприяти підвищенню швидкості їх розчинення, тому основна маса фосфатів виділилась лише за 15 хвилин при застосуванні залізного аноду, а при застосуванні алюмінієвого аноду – за 45 хвилин.

При використанні сталевих анодів через 45 хвилин рН води був на рівні 9,95, та алюмінієвих – 8,29–8,79, що практично знаходиться в допустимих межах. Проведення даного процесу призводить до підвищення рН розчинів до 9,96 через 90 хвилин процесу для алюмінієвого аноду, та 9,67 через 2 години процесу для залізного аноду.

Використання залізних анодів дозволяє досягти ступеня очищення від фосфатів за 15 хвилин на рівні 98,3 %, при подальшому проведенні процесу підвищується до 98,9 % через 90 хвилин електролізу. При використанні алюмінієвих анодів ступінь вилучення фосфатів становить 88,5 % через 15 хвилин, а за 90 хвилин – 99,7 %. При електрокоагуляційному вилученні фосфатів із розчинів у дистильованій воді в усіх попередніх випадках (рис. 6.69) ступені вилучення фосфатів були досить високими також, проте лише при електролізі слабокислих розчинів дані показники були близькими до результатів, що отримані при вилученні фосфатів з водопровідної води.

Дані результати пояснюються тим, що електроди не пасивуються як у слабкислому середовищі так і в присутності хлоридів, що містяться у водопровідній воді, тому більш швидко відбувається розчинення анодів. За рахунок часткової пасивації анодів в усіх інших випадках процес електрокоагуляції сповільнюється.

При вилученні фосфатів з початковою концентрацією 50 мг/дм^3 з розчинів Na_3PO_4 , H_3PO_4 , NaH_2PO_4 приготуваних на дистильованій воді при щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ ефективність очищення води від фосфатів з розчинів через 70 хвилин електролізу становила 98,75, 98,50, 97,95 % при використанні сталевих анодів. При використанні аноду АД-0 ефективність вилучення фосфатів для всіх розчинів перевищувала 98,5% (рис.6.66). При вилученні фосфатів з початковою концентрацією 75 мг/дм^3 з розчинів Na_3PO_4 , H_3PO_4 , NaH_2PO_4 приготуваних на дистильованій воді при щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ ефективність очищення води від фосфатів з розчинів через 80 хвилин електролізу становила 99,20, 99,35, 98,90 % при використанні сталевих анодів. При використанні аноду з алюмінію АД-0 ефективність вилучення фосфатів становила відповідно 99,43, 99,17 та 99,00% (рис.6.67).

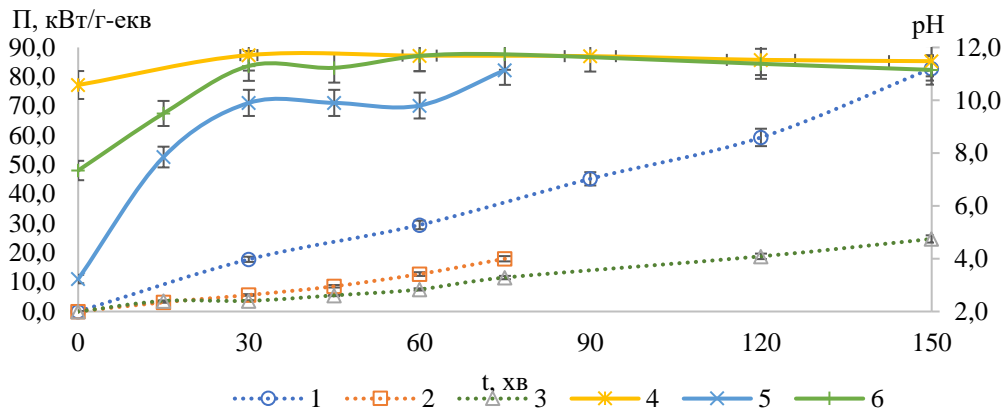


Рисунок 6.62 – Залежність витрати електроенергії, необхідної для осадження фосфатів (1; 2; 3) та рН (4; 5; 6) від часу електролізу розчину Na_3PO_4 (1; 4), H_3PO_4 (2; 5), NaH_2PO_4 (3; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у однокамерному електролізері (щільність струму $1,3 \text{ А/дм}^2$, катод із нержавіючої сталі, анод із сталі 20)

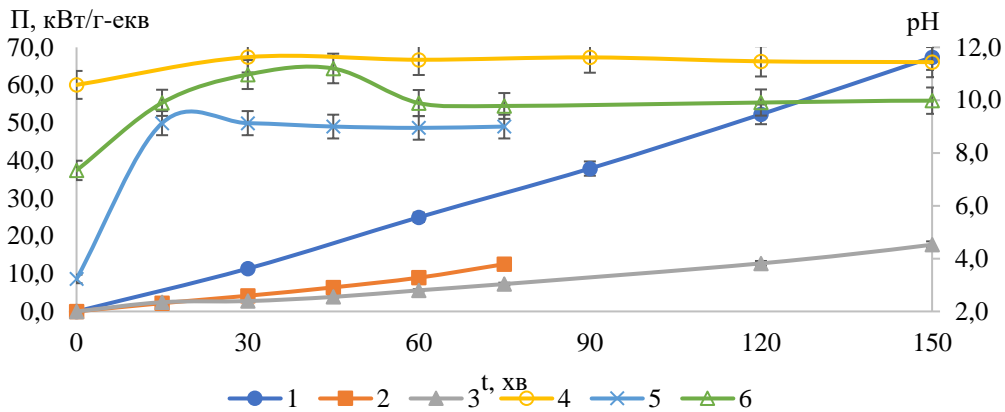


Рисунок 6.63 – Залежність витрати електроенергії, необхідної для осадження фосфатів (1; 2; 3) та рН (4; 5; 6) від часу електролізу розчину Na_3PO_4 (1; 4), H_3PO_4 (2; 5), NaH_2PO_4 (3; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у однокамерному електролізері (щільність струму $1,3 \text{ А/дм}^2$, катод із нержавіючої сталі, анод із алюмінію АД-0)

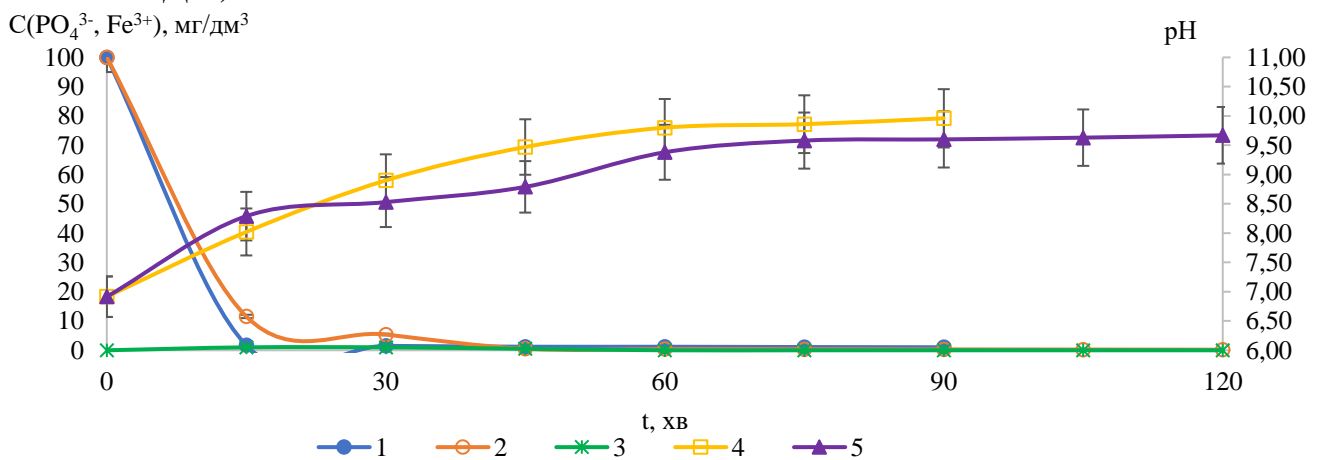


Рисунок 6.64 – Залежність залишкових концентрацій фосфатів (1; 2), заліза (3), рН (4; 5) від часу електролізу розчину дигідрофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у розчині на водопровідній воді у однокамерному електролізері при застосуванні аноду із сталі 20 (1; 3; 4) та алюмінію АД-0 (2; 5) (щільність струму $0,45 \text{ А/дм}^2$)

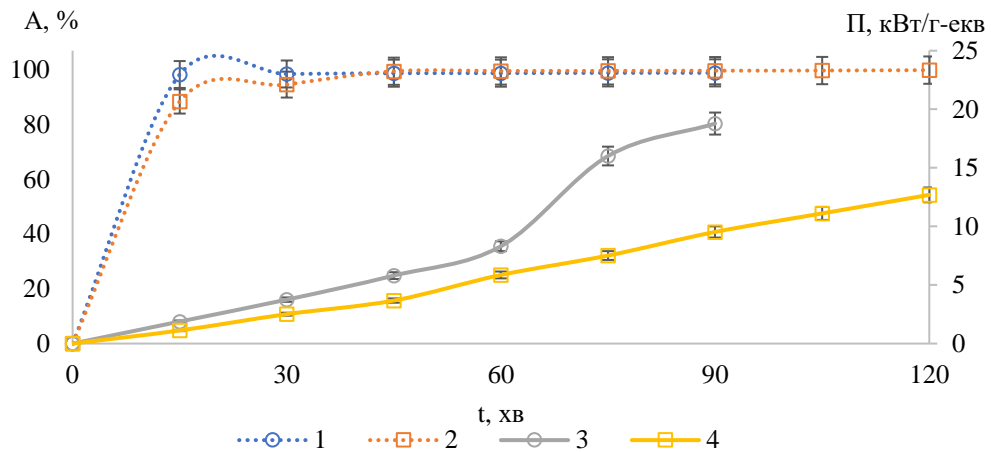


Рисунок 6.65 – Залежність ступеню очистки від фосфатів (1; 2), та витрати електроенергії на їх висадження (3; 4) від часу електролізу розчину дигідрофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у модельному розчині на водопровідній воді у однокамерному електролізері при застосуванні аноду з сталі 20 (1; 3; 4) й алюмінію АД-0 (2; 5) (щільність струму $0,45 \text{ А/дм}^2$)

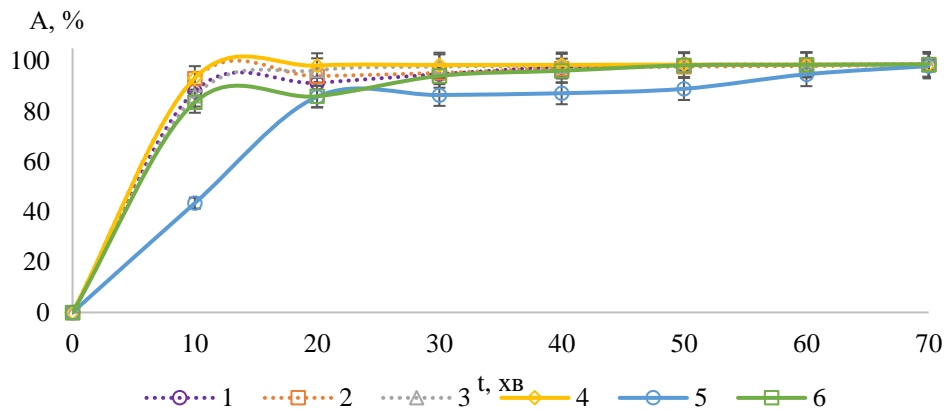


Рисунок 6.66 – Залежність ступеню очищення розчинів Na_3PO_4 (1; 2) та H_3PO_4 (3; 4) і NaH_2PO_4 (5; 6) в однокамерних електролізерах при застосуванні анодів зі сталі (ст. 20) (1; 3; 5) й алюмінію АД-0 (2; 4; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$) від часу електролізу за щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ (3; 4; 5; 6) та $1,3 \text{ А/м}^2$ (1; 2)

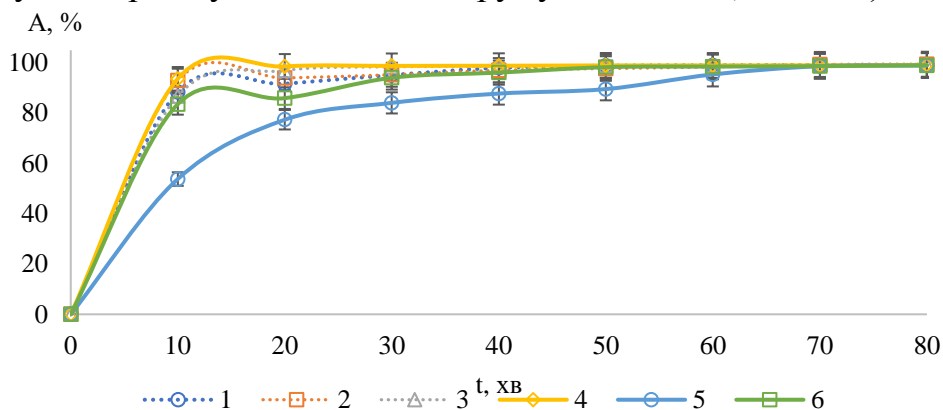


Рисунок 6.67 – Залежність ступеню очищення розчинів Na_3PO_4 (1; 2) та H_3PO_4 (3; 4) і NaH_2PO_4 (5; 6) в однокамерних електролізерах при застосуванні анодів зі сталі (ст. 20) (1; 3; 5) й алюмінію АД-0 (2; 4; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 75 \text{ мг/дм}^3$) від часу електролізу за щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ (3; 4; 5; 6) та $1,3 \text{ А/м}^2$ (1; 2)

Загалом, із часом електролізу спостерігається збільшення витрати електроенергії на висадження фосфатів, що пояснюється зниженням концентрації фосфатів у розчинах, що викликає необхідність у збільшенні надлишку іонів металів.

6.5 Маловідходні технології очищення води від сполук біогенних елементів

6.5.1 Принципова технологічна схема очищення води від біогенних елементів

Отримані результати показують, що ефективно окислити амоній можна при проходженні води через анодну камеру двокамерного електролізера, причому даний спосіб працює в широкому діапазоні початкових концентрацій. При цьому катод від негативного впливу йонів жорсткості, що утворюються при гідролізі, на поверхні електрода захищений аніонною мембраною.

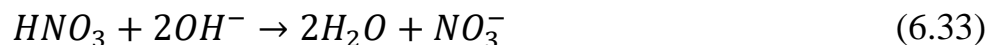
Титанові аноди, покриті оксидом рутенію, можуть ефективно окислювати як амоній, так і інші органічні сполуки.

Це допомагає знизити БСК і ХСК води, ефективно дезінфікуючи її та очищаючи від хлоридів. Недоліком цього процесу є значне підкислення очищеної води через утворення нітратів. Слід зазначити, що якщо у воді немає хлоридів, їх можна точно ввести в католіт, який складається в основному з розчину гідроксиду натрію. Якщо концентрації амонію у воді не перевищують 5 мг/дм^3 , то навіть при повному очищенні від них, концентрація нітратів у воді буде нижчою $18,2 \text{ мг/дм}^3$ та кислотність підвищиться не більше ніж на $0,29 \text{ мг-екв/дм}^3$. У випадку нормальної лужності прісної води, тобто в межах $\sim 3,5 - 5,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, це не вплине на рН середовища. Однак, якщо концентрація амонію перевищує 10 мг/дм^3 , концентрація нітратів, що утворюються при очищенні, перевищить їх граничну норму для питної води, яка становить 40 мг/дм^3 . Високі концентрації амонію у воді не тільки перевищують концентрацію нітратів після окислення в електролізері, але й значно підкислюють воду. У той же час, видалення шляхом іонного обміну є неефективним за наявності йонів жорсткості, навіть якщо концентрація амонію перевищує 100 мг/дм^3 . Використання цеолітів або біологічних методів очищення також є неефективним. Тому електродіаліз є найбільш ефективним у цьому випадку. Проблему підкислення

води можна легко вирішити, використовуючи аніонообмінний фільтр, наповнений низькоосновними аніонами (наприклад, DOWEX MARATHON WBA) в їх основній формі.

При окисленні в електролізері розчинів з більшими концентраціями амонію буде спостерігатись перевищення вмісту нітратів при суттєвому підкисленні води. Проте вилучення амонію з концентрацією вище 100 мг/дм³ у присутності йонів жорсткості методами іонного обміну чи сорбції є неефективним. Тому більш доцільним в даному випадку є застосування електродіалізу. При використанні низькоосновних аніонітів в основній формі можна без проблем вирішити питання підкислення води.

Принципова технологічна схема вилучення амонію з природних і стічних вод представлена на рис. 6.68. Вода, що містить іони амонію поступає в приймальну камеру, а потім проходить через анодні камери електролізера, в якому катодні та анодні камери розділені аніонними мембранами. Катодні камери заповнені розчином лугу. Окислення аміаку в анодній камері відбувається киснем, що утворюється на аноді при взаємодії гідроксидів з анодом. Гідроксид аніони утворюються на катоді при електролізі води та попадають в анодну камеру через аніонообмінні мембрани. В результаті в анодній камері утворюються нітрати.



Як правило, концентрації амонію у природній воді не перевищують 5 мг/дм³, тоді концентрація нітратів не буде перевищувати 18 мг/дм³.

При необхідності вилучення нітратів оброблену воду пропускають через низькоосновний аніоніт в Cl⁻ формі, який крім вилучення нітратів забезпечує нейтралізацію розчину. Регенерацію катіоніту доцільно проводити розчином хлориду натрію, або суміші хлориду натрію і соди.

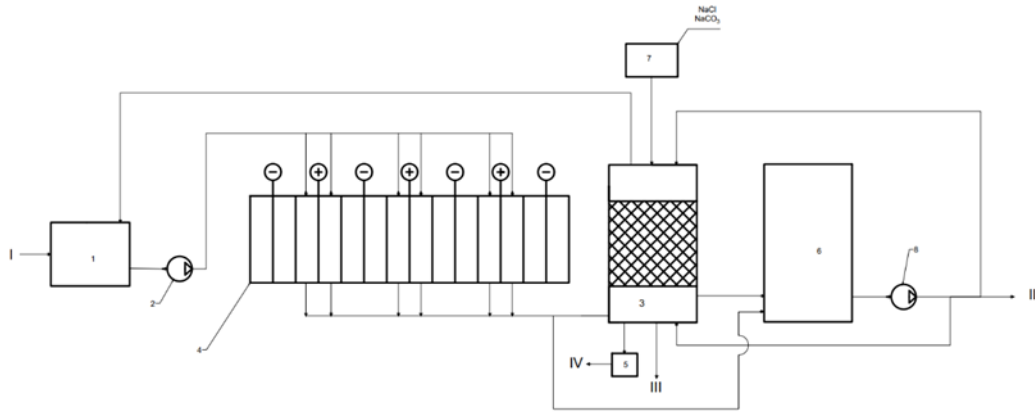


Рисунок 6.68 – Принципова технологічна схема очищення вод різного складу від амонію: 1 – приймальна камера; 2, 8 – насоси; 4 – електролізер; 3 – низькоосновний аніоніт в $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$ формі; 5 – резервуар регенераційних розчинів; 6 – резервуар очищеної води; 7 – витратний бак регенераційних розчинів; I – подача води на очищення від амонію; II – подача очищеної води до споживача; III, IV – відведення слаболужних розчинів на нейтралізацію

Отже, розроблена технологія очищення природних та стічних вод від амонію є забезпечує надійне очищення, є високоефективною і практично безвідходною.

6.5.2 Іонообмінні технології вилучення нітратів і фосфатів

Питання очищення артезіанських і джерельних вод від нітратів досить легко вирішуються на основі отриманих результатів. Принципова технологічна схема очищення води від нітратів представлена на рисунку 6.69. У цьому випадку нітрати вилучаються з води шляхом сорбції на аніоніті. Аніоніт доцільно регенерувати розчинами хлориду амонію чи сульфату амонію, оскільки дані розчини забезпечують ефективну десорбцію нітратів. Відпрацьовані регенераційні розчини, що містять сульфати і нітрати слід використовувати для виробництва рідких добрив або ж безпосередньо як добрива. Для приготування регенераційних розчинів слід використовувати промивні води. Воду, що використовується для спущення іоніту слід зливати в приймальний резервуар, що дозволить її повторно використовувати. Вода дезінфікується озонуванням і направляється в резервуаром чистої води.

Проблема очищення води від нітратів і фосфатів та їх доочищення після станції біохімічного очищення є більш складною. У цьому випадку проблема ускладнюється наявністю сульфатів, оскільки останні значно знижують ємність аніоніту за фосфатами.

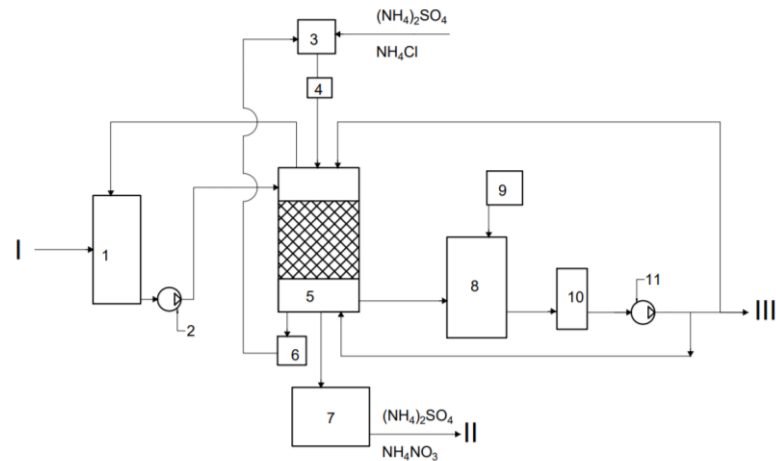


Рисунок 6.69 – Принципова технологічна схема вилучення нітратів з артезіанських вод: 1 – приймальна камера; 2, 11 – насоси; 3 – розчинний бак розчину сульфату амонію чи хлориду амонію; 4 – витратний бак розчину сульфату амонію чи хлориду амонію; 5 – аніонообмінний фільтр, заповнений високоосновним аніонітом АВ-17-8; 6 – приймальний резервуар промивних вод; 7 – резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 8 – камера озонування; 9 – озонаторна установка; 10 – резервуар чистої води; I – подача вихідної води із свердловини; II – подача розчину на виготовлення рідких добрив; III – подача води до споживача

Вміст фосфатів у воді часто буває біля $10 - 15 \text{ мг/дм}^3$, що є надмірним для скиду, але досить низькими для ефективного видалення фосфатів в присутності сульфатів. У той же час, вилучення сульфатів реагентними методами є малоефективним, а нітратів взагалі неможливим. Тому розроблена маловідходна технологічна схема доочищення стічних вод від нітратів та нітратів і фосфатів (рис. 6.70). Згідно даної схеми вода поступає в приймальну камеру для погашення надлишкового тиску, після чого вода подається на ультрафільтраційну мембрану для затримання механічного забруднення. Далі вода проходить стадію аніонування, де відбувається затримання нітратів, фосфатів та амонію. Очищена вода збирається в резервуарі чистої води. Очищена вода в подальшому використовується для промивання ультрафільтраційних фільтрів, спущення аніонообмінних смол та приготування регенераційних розчинів. У водойму скидається решта води.

Аніонообмінний фільтр дозволяє повністю вилучити з води сульфати, оскільки вони за селективністю переважають нітрати і фосфати. Для регенерації аніонообмінної смоли використовують розчин хлориду амонію. Відпрацьований регенераційний розчин, що містить нітрат амонію і фосфат амонію подається в

резервуар для збору регенераційних розчинів і може використовуватись для виробництва рідких добрив.

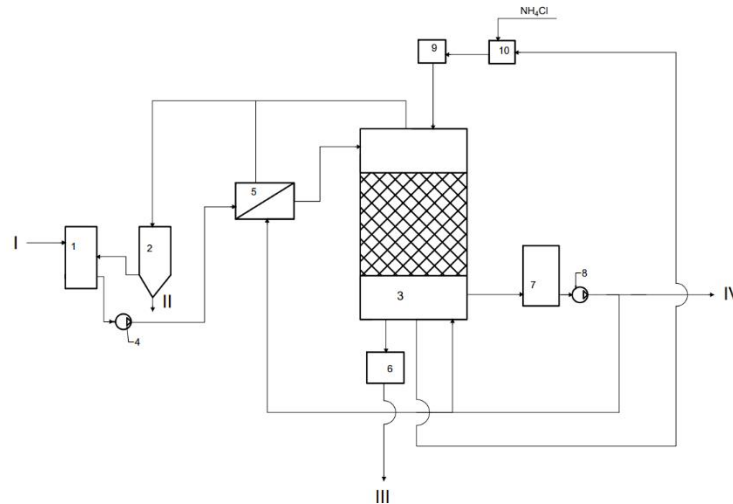


Рисунок 6.70 – Принципова технологічна схема очищення та доочищення стічних вод від нітратів та нітратів і фосфатів: 1 – приймальна камера; 2 – резервуар відстійник; 3 – аніонообмінний фільтр; 4 – насоси; 5 – ультрафільтраційна установка; 6 – резервуар регенераційних розчинів; 7 – резервуар очищеної води; 8 – насос для скиду води у водойму; 9 – витратний бак розчину NH_4Cl ; 10 – розчинний бак розчину NH_4Cl ; 10 – насос для скиду води у водойму; I – подача води на очищення з очисних споруд; II – осад на захоронення чи переробку; III – подача розчину на виготовлення рідких добрив; IV – скид води у водойму

Промивні води іонообмінної та мембранної установки повертають у резервуар відстійник, після чого вони поступають в приймальну камеру. Частина промивних вод з фільтру подається в розчинний бак для приготування регенераційних розчинів.

Таким чином запропонована технологічна схема не лише забезпечує ефективне доочищення стічних вод від нітратів та фосфатів, але і дозволяє вилучати цінні компоненти, що придатні для повторного використання.

Висновки до Розділу 6

1. Вивчено ефективність очищення води від йонів амонію на катіонітах DOWEX MAC-3 і КУ-2-8 у Na^+ та H^+ формах. Досліджена залежність селективності катіоніту КУ-2-8 в залежності від його форми та показано, що даний показник є меншим в Na^+ формі в порівнянні з H^+ формою. Установлено доцільність використання сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 й слабокислотного катіоніту DOWEX MAC-3 для вилучення йонів амонію, показано, що в присутності йонів

кальцію їх використання недоцільне, що потребує проведення процесів попереднього пом'якшення води. Ефективність регенерації катіоніту КУ-2-8 кислотами є досить ефективною при використанні кислот, швидкість процесу підвищується зі збільшенням концентрації розчинів кислоти.

2. Досліджено ефективність процесів окислення амонію у однокамерному й двокамерному електролізерах при різному складі вихідного розчину. Встановлено, що наявність сульфатів у розчині сповільнює процес окислення амонію, а хлориди навпаки пришвидшують даний процес, що дозволяє зменшити витрати електроенергії.

3. Показано, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 має вищу ефективність сорбції в хлоридній формі, ніж в сульфатній формі, а низькоосновний аніоніт Dowex Maraton WBA краще сорбує нітрати в хлоридній формі, а в основній формі сорбція нітратів не відбувається. Встановлено, що ефективність регенерації високоосновного аніоніту АВ-17-8 краще відбувається при використанні розчинів хлоридів та покращується із підвищенням концентрації регенераційних розчинів, а ефективність регенерації низькоосновного аніоніту Dowex Maraton WBA досить ефективно проходить при використанні основних розчинів – аміаку і карбонату калію.

4. Визначено, що ефективність розділення на високоосновному аніоніті аніоніті АВ-17-8 нітратів і сульфатів залежить як від величини, так і співвідношення концентрацій даних аніонів у воді. Загалом, зі збільшенням концентрації сульфатів спостерігається зниження ефективності розділення аніонів при збільшенні ємності іоніту щодо сульфатів. Розділення сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8 в NO_3^- формі є ефективним при концентрації сульфатів до 800 та нітратів до 100 мг/дм³. Встановлено умови регенерації аніоніту, для ефективного десорбування сульфатів слід застосовувати розчин 10 % нітрату натрію. Після висадження сульфатів у вигляді сульфату кальцію із відпрацьованого елюату, даний розчин придатний для повторного використання в процесах регенерації.

5. Досліджено ефективність використання низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA в очищенні води від фосфатів, а також основні принципи регенерації цього аніоніту. Також виявлено перспективні шляхи переробки

регенераційних розчинів для виробництва рідких добрив з метою впровадження маловідходних технологій. Досліджено, що аніоніт DOWEX MARATHON WBA у хлоридній формі має низькі значення загальної обмінної динамічної ємності. Основною перевагою низькоосновного аніоніту є його висока ефективність при регенерації в лужних й слаболужних середовищах. Встановлено, що регенерація аніоніту DOWEX MARATHON WBA у формі $\text{PO}_4^{3-}\text{Cl}^-$ досить ефективна при застосуванні аміаку і хлориду натрію ступінь регенерації становить $\sim 97\%$.

6. Показано, що вилучення фосфатів із води відбувається ефективно на високоосновному аніоніті в хлоридній та основній формі. Встановлено, що ємність АВ-17-8 майже не залежить від форми іоніту, при цьому наявність конкуруючих іонів, зокрема сульфатів, має значний вплив, даний метод придатний лише при концентраціях сульфатів $< 50 \text{ мг/дм}^3$. Визначено, що повну десорбцію фосфатів із аніоніту забезпечують наступні регенераційні розчини: Na_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і KOH . Відпрацьовані регенераційні розчини є доцільно застосовувати для виробництва рідких добрив. Обробка розчину хлориду амонію стехіометричною кількістю хлориду магнію дозволяє відновити і повторно використовувати регенераційний розчин і отримати струвіт. Підвищення рН розчину від 8 до $9\div 10$ дає змогу підвищити ефективність осадження фосфату з розчину у вигляді струвіту. Збільшення витрати магнію практично не впливає на процес, тому ефективність осадження фосфату покращується, але незначно.

7. Визначено доцільність застосування методів електрокоагуляції для вилучення фосфатів із розчинів у вигляді осаду, що забезпечує високу ефективність процесу в межах $\sim 99\%$. Показано, що процес висадження фосфатів більш ефективний при застосуванні алюмінієвих, порівняно із стальними анодами. Досліджено, що наявність хлоридів у розчині чи слабокисле середовище не призводить до пасивації електродів, що сприяє прискоренню процесів електрокоагуляції.

8. Розроблені принципові маловідходні технологічні схеми очищення води від амонію, нітратів та фосфатів.

РОЗДІЛ 7 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ РЕАГЕНТІВ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Технології очищення води, включаючи процеси її демінералізації, суттєво залежать від характеристик вихідної води та вимог до очищеної. Практично всі аспекти очищення води будь-якої якості важливі для доведення води до рівня питної води забезпечуються процесами, представленими на рис.7.1.

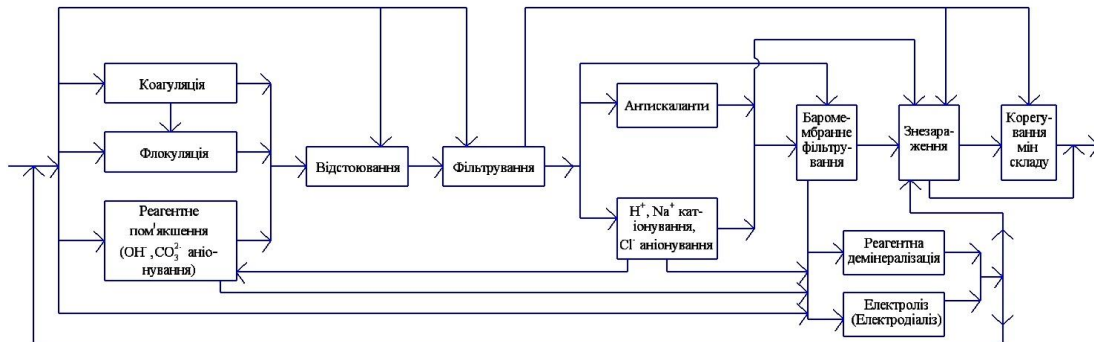


Рисунок 7.1 – Принципова блок-схема очищення (підготовки) води з різним рівнем мінералізації із різних джерел

Вибір конкретних кроків обробки води залежить від рівня концентрації і дисперсності забруднень у воді. Процеси, такі як коагуляція, флокуляція, відстоювання і фільтрація, забезпечують видалення завислих частинок і колоїдних домішок з води. Для подальшого покращення якості води використовують реагенти разом із відстоюванням і фільтрацією, що сприяє пом'якшенню води, а також знебарвлення і освітлення води. Іонний обмін застосовується як для знесолення, так і стабілізаційної обробки води. Баромембранні процеси використовуються для ефективного знесолення води, яка вже попередньо очищена від завислих і колоїдних забруднень та піддана стабілізаційній обробці. Дезінфекція необхідна як для питної води, так і для деяких видів технічної води. Корекція мінерального складу включає як повну деіонізацію води (наприклад, для енергетичних потреб), так і додавання необхідних мінеральних солей. Слід відзначити, що найскладнішими є процеси попереднього оброблення води перед баромембранними процесами, а також обробка високомінералізованих рідких відходів.

Проте дана схема враховує лише процеси очищення води. Іще більш складною є проблема утилізації відходів, які утворюються при коагулюванні, флокуляції і далі відстоюванні та флотації досить легко утилізувати традиційними методами, то високомініералізовані концентрати, що утворюються в нанофільтруванні, зворотньому осмосі іонному обміні та електродіалізі переробляти значно складніше. Насамперед такі відходи заборонено скидати в природні водойми, а вилучати розчинні мінеральні домішки у вигляді сухих осадів не лише досить дорого, але і не завжди доцільно. Їх захоронювати на звичайних звалищах заборонено, а створення спеціальних могильників є надто дорогим.

Тому дані дослідження передбачали не лише вивчення процесів очищення води, але і створення процесів переробки відходів з отриманням корисних продуктів.

7.1 Електрохімічна переробка сольових відходів з отриманням лугу, кислот, окислених сполук хлору

Незважаючи на значні досягнення в наукових дослідженнях у галузі очищення води та розробки високоефективного обладнання для підготовки води і очищення стічних вод, рівень забруднення природних водойм постійно зростає. Ця проблема характерна як для України, так і більшості країн світу. Особливо актуальною стала проблема збільшення концентрації мінералізації води.

На сьогоднішній день були розроблені високоефективні установки для опріснення води за допомогою методів, таких як баромембранні, електродіалізні, іонообмінні та термічні процеси. Проте економічно доцільних методів обробки концентрованих сольових розчинів досі не було знайдено. Також випарювання розчинів солей до сухого стану не вирішує дану проблему. Важливо відзначити, що витрати енергії при цьому процесі величезні, а витрати при захороненні мінеральних солей у спеціально обладнаних сховищах ще більші. Захоронення сухих залишків мінеральних солей на звичайних сміттєзвалищах заборонене згідно чинного екологічного законодавства.

В сучасному водопостачанні і демінералізації води, зокрема для шахтних вод, широко використовуються методи електродіалізу. Зазвичай процеси електродіалізу

проводять в розчинах, які вже були очищені від іонів жорсткості або мають низьку концентрацію іонів в таких розчинах. У випадку наявності у воді іонів жорсткості у великих концентраціях, для електродіалізу використовуються електролізери з двома аніонними мембранами.

7.1.1 Переробка розчинів з високим вмістом хлоридів

Підхід, що передбачає іонообмінну обробку води для видалення сульфатів перед застосуванням процесу баромембранного знесолення, спрямований на спрощення обробки концентратів, які в основному містять хлориди та попередньо очищені від сульфатів. Отримання розчинів гіпохлориту натрію чи інших окислених сполук хлору для використання у процесах знезараження та дезінфекції води є одним із можливих підходів до обробки цих концентратів. У цьому випадку сульфати і нітрати знаходяться в розчині у низьких концентраціях, тому ніяк не будуть впливати. У розчині переважають хлорид-аніони, які переважно переходять в окислені сполуки хлору, і вміст цих окислених сполук значно перевищує вміст домішок сульфатів чи нітратів у розчині. З урахуванням того, що доза активного хлору під час знезараження води рідко перевищує 3,0–5,0 мг/дм³, вміст сульфатів чи нітратів у воді буде в концентраціях, які значно менше 1 мг/дм³, що набагато нижче ніж ГДК даних [сполук](#) для води.

Ще одним важливим аспектом є наявність іонів жорсткості у концентратах у різних концентраціях. Використання однокамерних електролізерів в таких умовах ускладнюється внаслідок утворення відкладень гідроксидів магнію та кальцію на катоді, що сповільнює катодні процеси. Застосування двокамерних електролізерів з катіонними мембранами може призвести до забруднення катіонних мембран іонами жорсткості. Для уникнення вищенаведених проблем в дослідженнях використовували двокамерні електролізери з аніонною мембраною МА-41. У цьому випадку катод захищений від утворення відкладень гідроксидів кальцію та магнію, що дозволяє проводити електроліз розчинів, що містять хлориди, незалежно від концентрації катіонів жорсткості.

Як відомо, під час електролізу збільшення концентрації хлоридів у розчині призводить до збільшення виходу окислених сполук хлору. Тому ми провели

дослідження процесів окислення хлоридів у двокамерному електролізері при різних концентраціях хлоридів, які коливалися від 17,09 до 1709,40 мг-екв/дм³. Електроліз було виконано у двокамерному електролізері при анодній щільності струму 3,244 А/дм² (рис. 7.1-7.4).

В процесі проведення електролізу підвищення концентрації хлоридів у аноліті сприяло отриманню більш високої концентрації активного хлору у розчині (рис. 7.1). За 6 годин відбувається поступове зростання концентрації активного хлору в аноліті до 305 мг-екв/дм³ за щільності струму 3,244 А/дм² при початковій концентрації 854,7 мг-екв/дм³.

Утворення сполук хлору, що мають ступінь окислення +3 й +5 відбувається переважно на початку процесу, а далі основною реакцією є утворення Cl₂ та ClO⁻. Дані висновки можна зробити з отриманих даних з початковою концентрацією хлоридів на рівні 170,94 мг-екв/дм³ при щільності струму 3,244 А/дм², в даному випадку на першій годині електролізу співвідношення кількості активного хлору до кількості окислених хлоридів становило 8,85:1, але з часом воно зменшувалося до 4,04:1 і навіть до 1,83:1 протягом наступних 2-3 годин.

Значне зростання виходу за струмом по окисленим сполукам хлору відбувається при збільшенні концентрації хлоридів у розчині від 17,09 до 170,9 мг-екв/дм³. Показник, який був розрахований на основі середнього значення зменшення концентрації хлоридів, враховуючи як реальні результати, так і теоретичні розрахунки за законом Фарадея, показав значне збільшення з 31,2% до 99,7% через 45 хвилин процесу при зростанні концентрації хлоридів у вихідних розчинах від 17,09 до 170,9 мг-екв/дм³ (рис. 7.3). Важливо зазначити, що значна частина хлоридів окислюється не тільки до Cl₂, але також до гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів, що свідчить про те, що реальний вихід активного хлору за струмом є значно вищим. Зменшення виходу активного хлору за струмом спричинене втратами активного хлору та діоксиду хлору через їх випаровування, а не зменшенням концентрації хлоридів у аноліті.

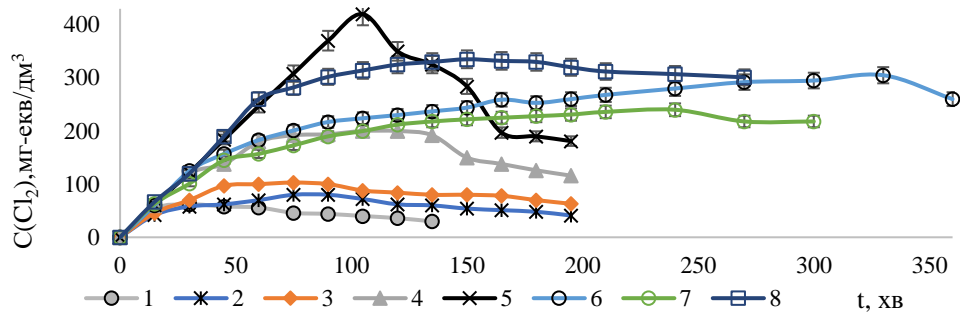


Рисунок 7.1 – Залежність концентрації активного хлору у анодній камері двокамерного електролізера від процесу при концентрації хлоридів в аноліті, мг-екв/дм³: $C(\text{Cl}^-) = 17,09$ (1); $34,19$ (2); $51,28$ (3); $68,38$ (4); $170,94$ (5); $854,7$ (6); $1367,52$ (7); $1709,4$ (8) (аніонна мембрана МА-41)

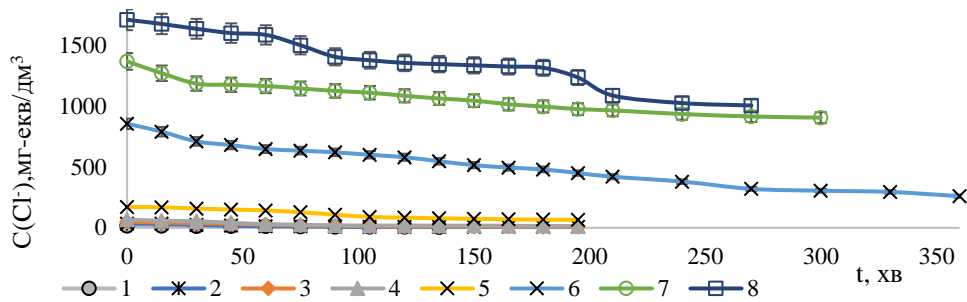


Рисунок 7.2 – Залежність концентрації хлоридів у анодній камері двокамерного електролізера від процесу при концентрації хлоридів в аноліті, мг-екв/дм³: $C(\text{Cl}^-) = 17,09$ (1); $34,19$ (2); $51,28$ (3); $68,38$ (4); $170,94$ (5); $854,7$ (6); $1367,52$ (7); $1709,4$ (8) (аніонна мембрана МА-41)

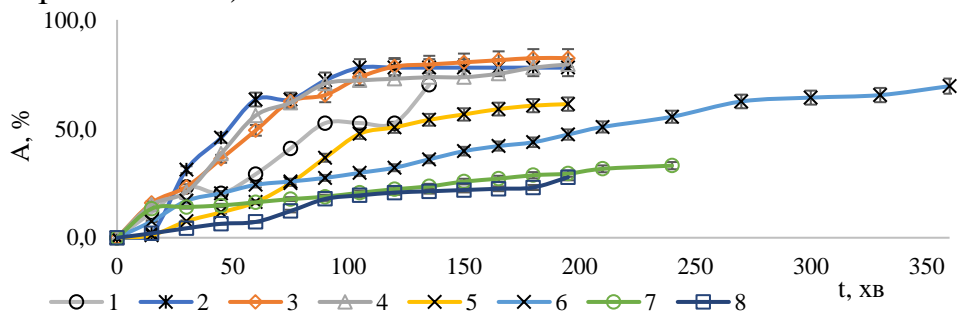


Рисунок 7.3 – Залежність виходу за струмом активного хлору у анодній камері двокамерного електролізера від процесу при концентрації хлоридів в аноліті, мг-екв/дм³: $C(\text{Cl}^-) = 17,09$ (1); $34,19$ (2); $51,28$ (3); $68,38$ (4); $170,94$ (5); $854,7$ (6); $1367,52$ (7); $1709,4$ (8) (аніонна мембрана МА-41)

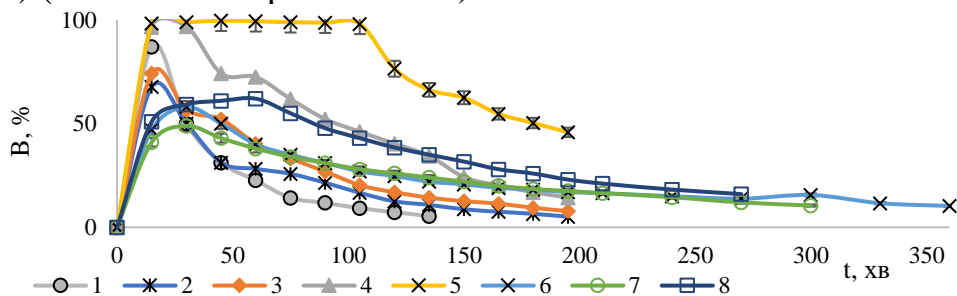


Рисунок 7.4 – Залежність ефективності очищення води від хлоридів в двокамерному електролізері від часу процесу при концентрації хлоридів в аноліті, мг-екв/дм³: $C(\text{Cl}^-) = 17,09$ (1); $34,19$ (2); $51,28$ (3); $68,38$ (4); $170,94$ (5); $854,7$ (6); $1367,52$ (7); $1709,4$ (8) (аніонна мембрана МА-41)

Важливо відзначити, що вихід за струмом активного хлору і окислення хлоридів збільшуються разом із підвищенням концентрації хлоридів, але при фіксованій силі струму ступінь видалення хлоридів зменшується. Це пояснюється тим, що при низькій щільності струму навіть при 100 % виході за струмом окислених хлоридів кількість цих окислених хлоридів буде більшою при менших початкових концентраціях хлоридів. Тобто, при фіксованій щільності струму і, отже, фіксованій силі струму, кількість окислених хлоридів, які виділяються протягом певного часу відповідно до закону Фарадея, буде однаковою і меншою, ніж їх кількість у вихідному розчині. Оскільки ступінь очищення розраховується за формулою 2.8, то зі збільшенням значення C_0 (початкової концентрації) значення E (ступінь очищення) буде зменшуватися. Тому спостерігається зменшення ступеня вилучення хлоридів при низьких значеннях щільності і сили струму із збільшенням вихідної концентрації хлоридів, що є закономірним явищем. Результати дослідження електролізу розчинів з концентрацією хлоридів близько 60 мг-екв/дм³ щодо впливу анодної густини струму на ефективність процесу наведені на рисунках 7.5-7.8. Слід зауважити, що незважаючи на незначне підвищення рН середовища (з 7 до 8), втрати активного хлору через дегазацію залишаються невеликими. Проте варто враховувати, що із зростанням рН на аноді збільшується швидкість конкуруючої з окисленням хлору реакції окислення кисню, тому про втрати хлору у формі Cl_2 та ClO_2 , важко судити по зміні рН.

Підкислення середовища відбувається при окисненні кисню за реакцією:



Значне зниження виходу активного хлору за струмом можливо спостерігається саме через реакцію 7.1. В цьому електролізері при щільності струму 3,244 А/дм² концентрація активного хлору в аноліті була на рівні 73,0 мг-екв/дм³ при залишковій концентрації хлоридів 18,2 мг-екв/дм³. У цьому випадку співвідношення кількості активного хлору до кількості окислених хлоридів дорівнює 2,21:1. Це явно свідчить про те, що у даному випадку окислення хлору відбуваються з утворенням Cl_2 та ClO^- та незначним вмістом ClO_2^- . Частина Cl_2 також втрачається через дегазацію.

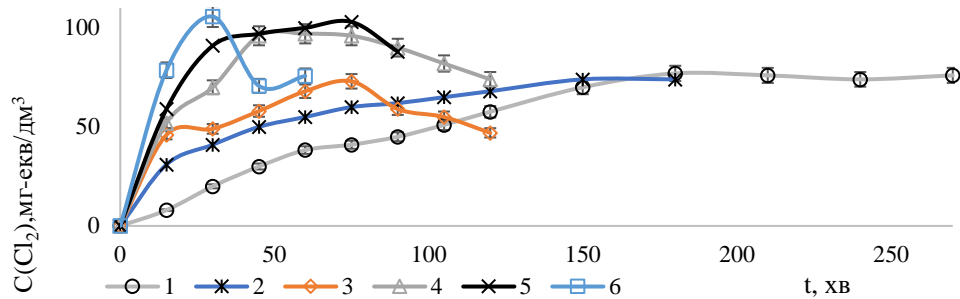


Рисунок 7.5 – Залежність концентрації активного хлору у анодній камері двокамерного електролізера від часу процесу при концентрації хлоридів в аноліті 51,28 мг-екв/дм³: при анодній густині струму (j), А/дм²: 0,811 (1); 1,622 (2); 3,244 (3); 4,866 (4); 6,488 (5); 8,110 (6) (аніонна мембрана МА-41)

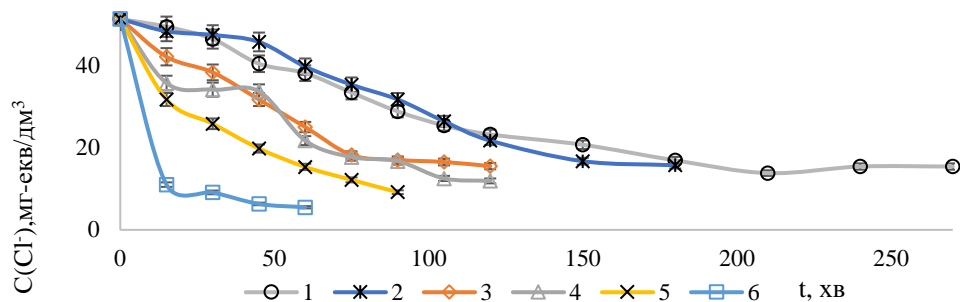


Рисунок 7.6 – Залежність концентрації хлоридів у анодній камері двокамерного електролізера від часу процесу при концентрації хлоридів в аноліті 51,28 мг-екв/дм³: при анодній густині струму (j), А/дм²: 0,811 (1); 1,622 (2); 3,244 (3); 4,866 (4); 6,488 (5); 8,110 (6) (аніонна мембрана МА-41)

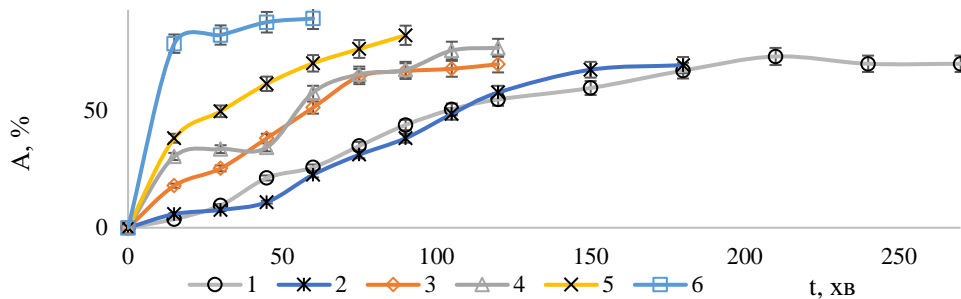


Рисунок 7.7 – Залежність виходу за струмом активного хлору у анодній камері двокамерного електролізера від часу процесу при концентрації хлоридів в аноліті 51,28 мг-екв/дм³: при анодній густині струму (j), А/дм²: 0,811 (1); 1,622 (2); 3,244 (3); 4,866 (4); 6,488 (5); 8,110 (6) (аніонна мембрана МА-41)

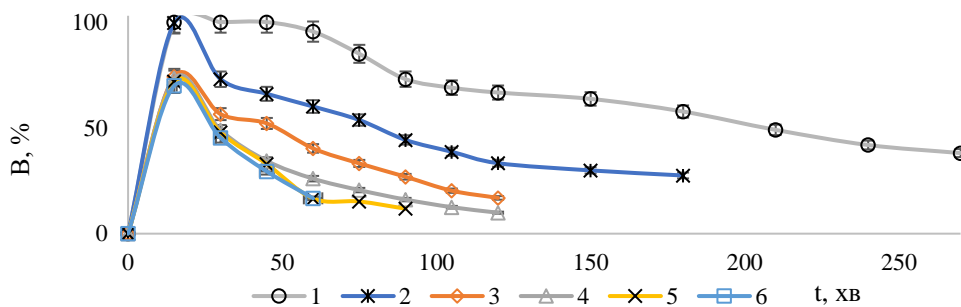
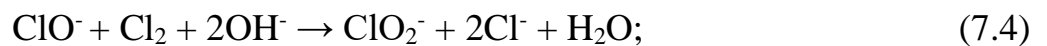
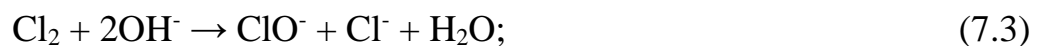


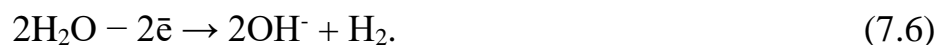
Рисунок 7.8 – Залежність ефективності очищення води від хлоридів у анодній камері двокамерного електролізера від часу електролізу при концентрації хлоридів в аноліті 51,28 мг-екв/дм³: при анодній густині струму (j), А/дм²: 0,811 (1); 1,622 (2); 3,244 (3); 4,866 (4); 6,488 (5); 8,110 (6) (аніонна мембрана МА-41)

Інтенсивність окислення хлоридів зростає із збільшенням анодної щільності струму (рис. 7.5). Наприклад, при підвищенні анодної щільності струму від 0,811 А/дм² до 8,110 А/дм² термін підвищення концентрації активного хлору на рівні приблизно 77 мг-екв/дм³ скорочується з 3 годин (180 хвилин) до 15 хвилин. В середньому концентрація активного хлору в анодній камері складає від 70 до 76 мг-екв/дм³ при анодній щільності струму 0,811–1,622 А/дм². Проте при густині струму 3,244, 4,866 і 6,488 А/дм² в аноліті максимальна концентрація активного хлору знижується до 47, 74 та 88 мг-екв/дм³ відповідно, а при анодній щільності струму $j = 8,110$ А/дм² вміст активного хлору зростає до 105,7 мг-екв/дм³, що більше ніж удвічі вихідної концентрації хлоридів.

Залишкова концентрація хлоридів у цьому випадку знижується з 51,30 до 5,49 мг-екв/дм³. Отже, в окислений стан перейшло лише 45,81 мг-екв/дм³ хлоридів. Це свідчить про те, що процес окислення хлоридів в даному випадку не зупиняється на стадії утворення Cl₂, і, можливо, відбувається утворення гіпохлориту та інших окислених сполук хлору за наступними реакціями:



Важливо відзначити, що одночасно відбувається реакція окислення хлориду до активного хлору та дифузія гідроксид-аніонів, утворених при відновленні води з утворенням водню по реакція 7.6, з катодної області в еквівалентній кількості до окислених хлоридів через аніонну мембрану.



На катоді відбувається відновлення води з утворенням водню й гідроксид-аніонів, в кількості еквівалентній щодо окислених хлоридів. Тому в даних умовах при дифузії гідроксид-аніонів через аніонну мембрану забезпечується підтримання стабільного рівня рН в анодній камері. В іншому випадку при взаємодії активного хлору з водою за реакцією 7.7 відбувалося б підкислення розчину:

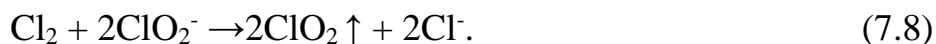


Враховуючи, що в процесі електролізу в двокамерному електролізері концентрація хлоридів знизилась на 45,81 мг-екв/дм³ в 1 дм³ при щільності струму 8,11 А/дм², при цьому концентрація окислених сполук хлору за активним хлором досягла 105,7 мг-екв, тому можна визначити вміст різних окислених сполук хлору, враховуючи, що 1 ммоль ClO⁻ = 2 мг-екв Cl₂, 1 ммоль ClO₂⁻ = 4 мг-екв Cl₂, 1 ммоль ClO₃⁻ = 6 мг-екв Cl₂.

Якщо вміст Cl₂ становить 6 ммоль на 1 дм³, а вміст ClO⁻ складе 16 ммоль/дм³, то при загальному вмісті активного хлору 106 мг-екв/дм³ вміст ClO₂⁻ становитиме 17 ммоль/дм³. Для утворення цих кількостей окисленого хлору потрібно 46 мг-екв хлоридів (Cl⁻).

З урахуванням того, що постійно відбуваються процеси перетворення окислених сполук хлору в аноліті, визначити реальний склад розчину стає вельми складно. Проте, в цьому немає особливої потреби, оскільки подібні розчини часто використовують для знезараження води та окислення сполук Fe²⁺ та Mn²⁺ у воді.

Основною проблемою даного процесу є втрати активного хлору. Після досягнення концентрації 105,7 мг-екв/дм³ в аноліті спостерігається зниження його концентрації до 75,7 мг-екв/дм³ при загальному зменшенні вмісту неокислених хлоридів до 5,49 мг-екв/дм³. Дане явище можна пояснити лише втратою хлору через дегазацію у вигляді Cl₂ й ClO₂. За реакцією 7.1 відбувається утворення Cl₂, а утворення ClO₂ можливе за реакцією 7.8:



При підвищенні густини струму до 8,110 А/дм² максимальна концентрація окислених сполук хлору сягала лише 105,7 мг-екв/дм³. Досягнуто цієї концентрації було за 30 хвилин за активним хлором, а при щільності струму 1,622 А/дм² було досягнуто за активним хлором максимальної концентрації лише через 2,5 години. Варто зазначити, що при підвищенні щільності струму швидкість окислення хлоридів зростає, що є цілком закономірним і логічним. При цьому ступінь виділення хлоридів при j = 1,622 А/дм² через дві години електролізу сягає 33,3 %, а при j = 4,866

А/дм² сягає 9,9 % при зниженні вмісту хлоридів з 51,3 мг-екв/дм³ до 21,7 та 11,9 мг-екв/дм³.

При підвищенні анодної щільності струму відбувається зменшення в аноліті максимальної концентрації окислених сполук хлору. Це можна пояснити збільшенням швидкості дегазації розчину внаслідок, утворених за реакціями 7.2 та 7.8 активного хлору (Cl₂) і діоксиду хлору (ClO₂). Саме втратами хлору при виділенні газів Cl₂ та ClO₂ пояснюється різке зменшення виходу окислених сполук хлору в процесі електролізу. Якщо при щільності струму 1,622 А/дм² через 15 хвилин та протягом 1-ї години знижувалось співвідношення кількості активного хлору до вмісту окислених хлоридів від 10,69:1 до 4,74:1, то за наступних 0,5 години воно знижувалось до 3,16:1 і далі падало через дві години до 2,30:1 і через 2,5 та 3,0 години 2,13:1 і 2,08:1. Отже, в розчині утворювалась значна кількість хлоратів, хлоритів і гіпохлоритів, що характеризуються високим ступенем окислення хлору, на початковому етапі електролізу. Надалі через виділення газоподібних Cl₂ та ClO₂ відносна кількість окислених сполук хлору в розчині знижувалась. Тенденція посилювалась через інтенсифікацію процесів окислення хлору із підвищенням щільності струму. Тому при щільності струму 4,866 А/дм² співвідношення вмісту активного хлору до окислених хлоридів знижувалось з 3,33:1 до 1,87:1, при $j = 6,488$ А/дм² з 3,01:1 до 2,09:1 та при $j = 8,110$ А/дм² з 1,95:1 до 1,65:1.

По зміні рН середовища в аноліті можна судити про втрати хлору внаслідок дегазації Cl₂ і ClO₂. Згідно з реакціями 7.3–7.5 внаслідок зв'язування гідроксид-аніонів при взаємодії з активним хлором відбувається утворення ClO⁻, ClO₂⁻ і ClO₃⁻. В даному випадку кількість гідроксидів, які переносяться через аніонну мембрану при дифузії є еквівалентною до кількості утвореного активного хлору. Накопичення гідроксид-аніонів в аноліті викликає підвищення рН середовища, дана ситуація характерна у випадку, коли активний хлор зв'язується по реакції 7.7 з утворенням діоксиду хлору чи виділяється внаслідок дегазації. При невисоких значеннях щільності струму 0,811-4,866 А/дм² рН середовища зростає з 7,0 до 8,34 – 9,05. При щільності струму 6,488 А/дм² і при об'ємі аноліту 70,0 см³ при суттєвих втратах хлору

при дегазації рН підвищується за 90 хвилин до 10,55, при 8,110 А/дм² за 60 хвилин – 11,47.

Було здійснено оцінку впливу реакції середовища на ефективність окислення хлоридів при їх концентрації ~ 410,26 мг-екв/дм³ при проведенні електролізу розчинів NaCl в двокамерному електролізері при розміщенні розчину хлориду натрію в анодній області при рН 6,0; 7,0 і рН 10,0 (рис. 7.9).

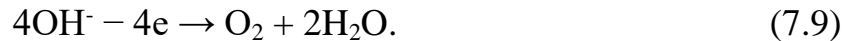
Концентрації активного хлору в аноліті на рівні 211,3 мг-екв/дм³ було досягнуто при рН 7,0, при цьому за 7 годин ступінь вилучення хлоридів становив 72,39 %, а значення середнього виходу за струмом знижувалися від 98,0 до 13,0 %., 8,97.

Максимальна концентрація по активному хлору не перевищувала 108 мг-екв/дм³ у випадку початкового рН = 6,00, при цьому за 5 годин ступінь вилучення хлоридів становив 45,82 %, вихід за струмом був на рівні 11,1-78,19 %, рН підвищилось до 7,75.

Максимальна концентрація в аноліті активного хлору не перевищувала 133,0 мг-екв/дм³ при вихідному значенні рН = 10,00, при цьому за 6 годин ступінь вилучення хлоридів сягав 48,74 %, вихід за струмом становив 11,1-69,0 %.

Очевидно, що найефективніше окислення хлоридів з отриманням активного хлору відбувається при початковому рН = 7,00. Це стає зрозумілим через той факт, що в результаті взаємодії активного хлору з водою відбувається утворення кислот за реакцією 7.7. Таким чином, при підкисленні води рівновага реакції 7.7 спрямована на утворення активного хлору із соляної і хлорнуватистої кислот, що сприяє видаленню хлору у вигляді газу. Варто відмітити, що реакція 7.7 краще проходить в кислому середовищі, при цьому відбувається утворення ClO₂. Таким чином при вихідному рН = 6,00 концентрація в розчині активного хлору була найнижчою. При цьому ступінь видалення хлоридів був вищим як при рН = 10,00, проте нижчим ніж при рН = 7,00. Імовірно, при переході від рН = 6,00 до рН = 7,00 ефективність видалення хлоридів практично не залежала від рН середовища, тому це можна пояснити збільшеною концентрацією хлоридів при вищому значенні рН.

Проте при рН = 10,00, коли концентрація хлоридів була меншою, ніж при рН = 6,00 і рН = 7,00, зменшення виходу за струмом при окисленні хлоридів пояснюється підвищеним вмістом гідроксид-аніонів. Це сприяло прискоренню конкуруючої реакції, яка відбувається на аноді з окисленням кисню, завдяки реакції 7.9 рН середовища в розчині знижується з 10,00 до 7,93:



Також важливо відзначити, що вихід за струмом окислених хлоридів має відносно невеликі значення, і не всі конкуруючі анодні процеси призводять до втрати енергії і зниження виходу продуктів процесу (рис. 7.10). Імовірно реакція 7.9 не призводить до утворення окислених сполук хлору та викликає втрати енергії, однак при проходженні послідовно реакцій 7.2–7.3, або 7.2 – 7.4 чи 7.2–7.5 кількість хлоридів в розчині не знижується, а концентрація окислених сполук хлору збільшується, що свідчить про ефективність процесу отримання дезинфікуючих речовин.

У результаті проведених досліджень щодо окислення хлору в двокамерному електролізері з аніонною мембраною МА-41 та розміщенням пом'якшеного концентрату в катодній області було отримано наступні результати (рис. 7.11). Окислення відбувалося в анодній камері, спочатку заповненій 0,01 Н розчином хлориду натрію. У катодній камері спостерігається зменшення концентрації хлоридів внаслідок їх дифузії в анодну область та утворення розчину лугу. Протягом експерименту концентрація хлоридів у робочому розчині (католіті) знизилася до 11,1 мг-екв/дм³. В анодній області відбувалось накопичення окислених сполук хлору, які контролювали за допомогою витіснення йоду з розчину йодистого калію. Максимальна концентрація окисленого хлору досягла 123,5 мг-екв/дм³. Однак через 120 хвилин електролізу його концентрація знизилася до 95,3 мг-екв/дм³, а в подальшому до 50,7 мг-екв/дм³. Це може бути пояснено утворенням газоподібних сполук хлору та їх виділенням із анодної камери у вигляді газу.

Загалом, ці результати не вражають високою ефективністю отримання окислювального розчину для дезинфекції води. Вихід за струмом при дифузії хлоридів та утворенні активного хлору був низьким.

Результати, отримані під час використання реального концентрату зворотньоосмотичного очищення води при розташуванні робочого розчину (пом'якшеного концентрату) в анодній камері, і при заповненні робочої камери 1 Н розчином луку, представлені на рисунках 7.12 та 7.13. Оскільки робочий розчин розташований в анодній області, іони жорсткості не впливають на стан катоду та процес електролізу. В даному випадку при анодній густині струму $1,622 \text{ А/дм}^2$ було досягнуто максимальних концентрацій активного хлору (до 250 г-екв/дм^3). Протягом 90 хвилин електролізу вихід за струмом був більшим $86,4 \%$, проте з часом зменшувався $55,0 \%$. При анодній густині струму $4,866 \text{ А/дм}^2$ вихід за струмом уже за перших 15 хвилин знизився з $97,0 \%$ до $80,1 \%$, і далі до $17,3 \%$. Це підтверджує той факт, що реакція (7.13) краще реалізується при меншій анодній густині струму, що призводить до постійного зростання концентрації сполук окисненого хлору в розчині.

Концентрація активного хлору була на рівні $81,8\text{-}165,8 \text{ мг-екв/дм}^3$ при анодній густині струму $4,866 \text{ А/дм}^2$. Отже, хлор не тільки окислюється до активного хлору, проте і до ClO^- , ClO_2^- й навіть ClO_3^- , оскільки вміст активного хлору перевищує початкову концентрацію хлоридів в розчині, тому даний розчин є досить перспективним при знезараженні води. В даному процесі за рахунок підключення води і виділення карбонату кальцію й гідроксиду магнію, жорсткість концентрату знижується з $75,27$ до $21,78$; $16,05$; $14,70$ та $8,30 \text{ мг-екв/дм}^3$ при густині струму відповідно $0,811$; $1,622$; $3,244$ та $4,866 \text{ А/дм}^2$. Отже, в даному випадку з розчину вилучаються не лише хлориди, але і іони жорсткості.

При розміщенні в анодній зоні непом'якшеного концентрату були отримані подібні результати до використання попередньо реагентно знесолених вод. Як видно з рис. 7.14, спостерігається суттєве зниження вмісту хлоридів у концентраті, при цьому концентрація окислених сполук хлору сягає $\sim 209 \text{ мг-екв/дм}^3$. Вихід за струмом має високі значення $\sim 87,0\%$ та $96,7 \%$ і з часом падає до $11,4 \%$ та $12,0 \%$ при густині струму $1,622$ та $3,244 \text{ А/дм}^2$ відповідно, що пояснюється зменшенням концентрації хлоридів у розчині і втратами хлору при дегазації у вигляді активного хлору й діоксиду хлору.

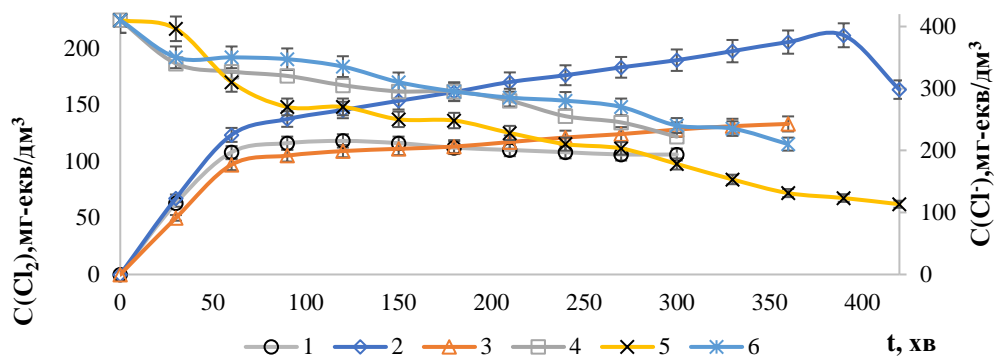


Рисунок 7.9 – Залежність концентрації активного хлору (1; 2; 3) й хлоридів (4; 5; 6) у анодній камері двокамерного електролізера від часу процесу при концентрації хлоридів в аноліті 410,26 мг-екв/дм³ при анодній густині струму 3,244 А/дм²: при рН = 6,0 (1; 4), рН = 7,0 (2; 5), рН = 10,0 (3; 6) (мембраною МА-41)

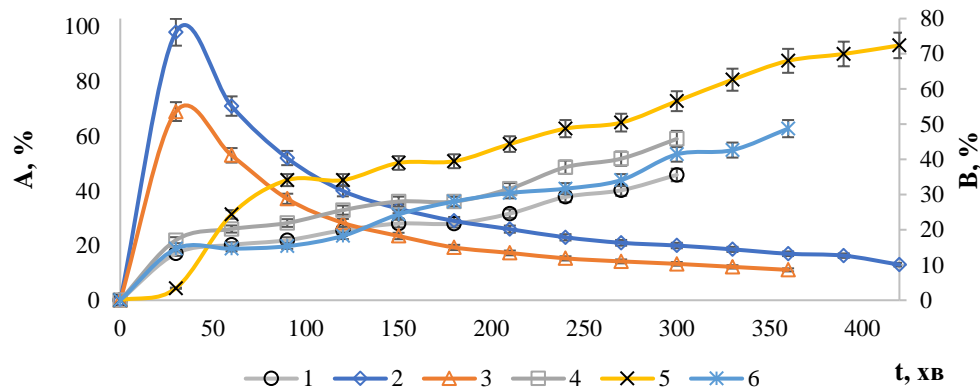


Рисунок 7.10 – Залежність виходу за струмом активного хлору (1; 2; 3) та ефективності очищення води від хлоридів (4; 5; 6) у анодній камері двокамерного електролізера із аніонною мембраною МА-41 від часу процесу з концентрацією хлоридів у анодній камері 410,26 мг-екв/дм³ при анодній густині струму 3,244 А/дм²: при рН = 6,0 (1; 4), рН = 7,0 (2; 5), рН = 10,0 (3; 6)

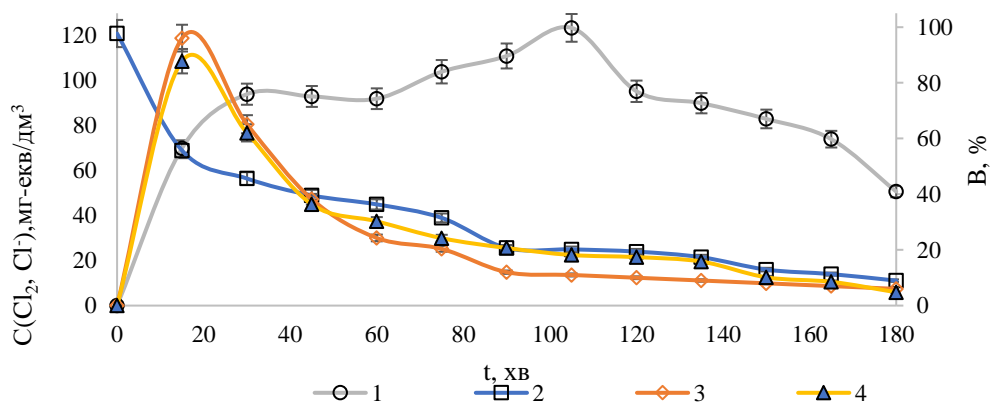


Рисунок 7.11 – Залежність концентрації хлоридів в катодній зоні (1), окислених сполук хлору в анодній області (2), виходу за струмом при перенесенні хлоридів з катодної зони (3), виходу за струмом активного хлору (4) від часу процесу пом'якшеного концентрату ($J = 0,93$ мг-екв/дм³, $L = 8,63$ мг-екв/дм³, $[Cl^-] = 121,09$ мг-екв/дм³, рН = 11,69) у катодній області та 0,01 Н NaCl у анодній області двокамерного електролізера з мембраною МА-41 ($I = 0,5$ А)

Отже, наявність іонів жорсткості не лише не впливає негативно на результати електрохімічного окислення хлоридів, але також може сприяти підвищенню їхньої ефективності. Це можливо пов'язано з вищою стійкістю гіпохлоритів, хлоритів і хлоратів кальцію порівняно з аналогічними солями натрію.

Щодо стійкості отриманих розчинів окислених сполук хлору до розкладу при зберіганні, можна зробити висновок на основі даних, представлених на рис. 7.15. При рН розчину 7,05 (крива 1) після 45 діб розкладається приблизно половина окислених сполук хлору (за активним хлором). За рН = 11,07 (крива 5) процес розкладу відбувається трохи повільніше, і ступінь розкладу за цей час складає близько 31%.

Отже, результати проведених експериментів вказують на можливість обробки хлормістких концентратів зворотньоосмотичного очищення води, з використанням двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41, для отримання розчинів гіпохлориту натрію й інших сполук окисленого хлору. Цей підхід дозволяє уникнути необхідності попереднього пом'якшення як вихідної води, так і концентрату.

За раніше представленими результатами можна визначити, що втрати активного хлору через дегазацію обмежують підвищення його концентрації в анодній камері двокамерного електролізера до менше ніж 3%. В той же час, у анодній камері, крім Cl_2 , утворюються гіпохлорит та хлорит натрію. Тому використовували аніоніт АВ-17-8 в Cl^- формі для уловлювання окислених сполук хлору в аноліті. При дифузії через аніонну мембрану гідроксид аніонів з катодної камери вдається підтримувати рН аноліту, тому зниження рН в аноліті не відбувалось, що і є особливістю роботи даного двокамерного електролізера з анінообмінною мембраною.

Концентрація хлоридів в аноліті за 15 годин електролізу при щільності струму $3,244 \text{ A/m}^2$ знизилась з $88,47 \text{ мг-екв/дм}^3$ до $14,11$, з $854,70$ до $96,70$ та з $1709,4$ до $865,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ при досить не високій концентрації активного хлору в аноліті (рис. 7.16). Концентрація активного хлору через 1,0 годину електролізу в розчині з початковою концентрацією хлоридів $854,70 \text{ мг-екв/дм}^3$ досягла $35,6 \text{ мг-екв/дм}^3$ і поступово підвищувалась до $244,8 \text{ мг-екв/дм}^3$.

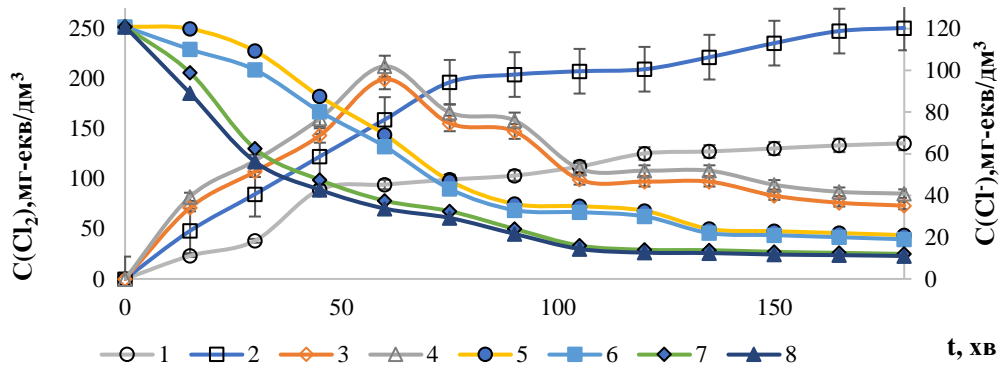


Рисунок 7.12 – Залежність концентрації активного хлору (1; 2; 3; 4) й хлоридів (5; 6; 7; 8) концентрату ($[Cl^-] = 121,09$ мг-екв/дм³, рН = 8,71, Ж = 75,27 мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}] = 35,63$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 39,10$ мг-екв/дм³,) від часу електролізу розчину в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при густині струму А/дм²: 0,811 (1; 5); 1,622 (2; 6); 3,244 (3; 7); 4,866 (4; 8)

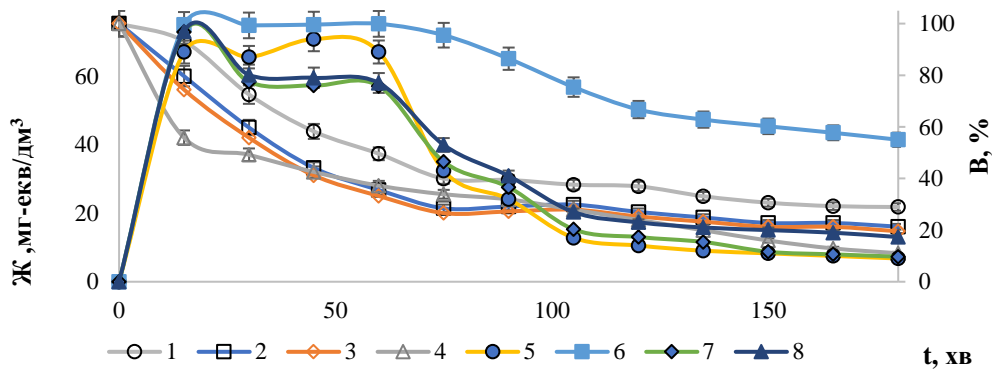
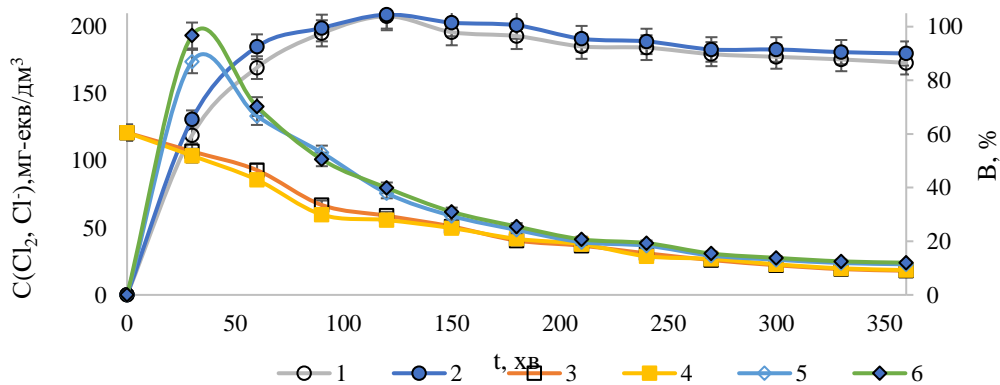


Рисунок 7.13 – Залежність жорсткості (1; 2; 3; 4) та виходу за струмом активного хлору (5; 6; 7; 8) концентрату ($[Cl^-] = 121,09$ мг-екв/дм³, рН = 8,71, Ж = 75,27 мг-екв/дм³, $[Mg^{2+}] = 35,63$ мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 39,10$ мг-екв/дм³,) від часу електролізу розчину в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при густині струму А/дм²: 0,811 (1; 5); 1,622 (2; 6); 3,244 (3; 7); 4,866 (4; 8)



Характеристики розчину: C_{Cl_2} (1), C_{Cl^-} (2), В (3)

Рисунок 7.14 – Вплив часу електролізу пом'якшеного концентрату зворотньоосмотичного очищення води (Ж = 0,93 мг-екв/дм³, $[Cl^-] = 121,09$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) на концентрацію активного хлору (1; 2), хлоридів (3; 4) та вихід за струмом активного хлору (5; 6) при анодній густині струму 1,622 (1; 3; 5) та 3,244 (2; 4; 6) А/дм²

Ємність аніоніту, що сорбувався в ClO^- або ClO_2^- формі, по активному хлору зростала з часом, при цьому за 15 годин електролізу в розчинах з початковою концентрацією хлоридів 85,47; 854,70 та 1709,4 мг-екв/дм³ було сорбовано 25,49; 244,8 та 3420,0 мг-екв активного хлору (рис. 7.17). протягом перших 8 годин вихід окислених сполук хлору за струмом був на відносно високому рівні $\approx 65,19 - 99,39 \%$ та поступово знижувався з часом до 27,11-54,01 % при подальшому зниженні концентрації хлоридів у розчині.

Під час заміни аніоніту в хлоритній формі на аніоніт в хлоридній формі було помічено, що спочатку вихід за струмом гіпохлорит-аніонів, які сорбуються на аніоніті, був високим на рівні 99–100 % і з часом зменшувався до 45-63 % протягом 15 годин електролізу, при цьому розчин у катодній камері залишався сталим.

Аналогічно попередньому досліді, концентрація активного хлору в розчині не перевищувала 80,0 мг-екв/дм³. При цьому ємність аніоніту за активним хлором була вище 3000 мг-екв/дм³, основним чином через сорбцію активного хлору у формі гіпохлорит-аніонів, де 1 ммоль містить 2 мг-екв активного хлору.

Протягом 20 годин проведення електролізу, концентрацію хлоридів було знижено до 18,5 мг-екв/дм³, при цьому ємність аніоніту за активним хлором не збільшилася значно. Це пояснюється тим, що зі збільшенням тривалості електролізу ємність аніоніту у формі гіпохлорит-аніонів було вичерпано, і процес очищення розчину пройшов аналогічно до процесу без використання аніоніту, для якого характерні значні втрати газоподібного хлору. Після заміни використаного аніоніту на свіжий у Cl^- формі, його ємність за активним хлором збільшувалася, навіть при високій концентрації хлоридів у розчині (88,5 мг-екв/дм³).

Десорбовані хлориди з аніоніту при сорбції гіпохлорит-аніонів були головним джерелом хлоридів. Загалом, концентрація хлоридів знизилася з 88,0 мг-екв/дм³ до 20,0 мг-екв/дм³. Концентрація активного хлору становила від 20,0 до 50,0 мг-екв/дм³, і ємність аніоніту за активним хлором була понад 2500,0 мг-екв/дм³. Слід зауважити, що сповільнення зростання ємності аніоніту за активним хлором із зменшенням його виходу за струмом з 95,1–98,3 % до 35,3–64,7 % спостерігалось при зниженні концентрації хлоридів протягом останніх 3-х годин.

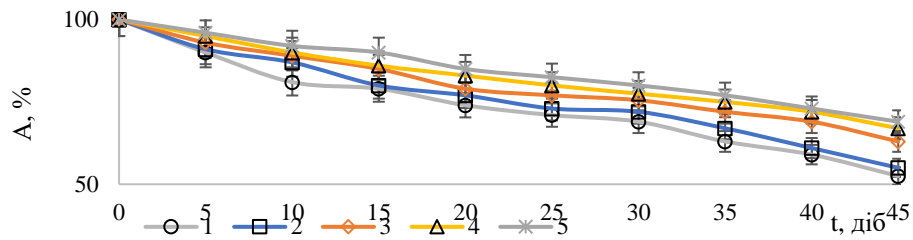


Рисунок 7.15 – Залежність вмісту активного хлору в аноліті від часу зберігання розчину при різних рівнях рН: 7,05 (1), 8,01 (2), 9,09 (3), 10,07 (4) та 11,03 (5) з концентрацією активного хлору $C_{Cl_2} = 70,9$ мг-екв/дм³, отриманого при електролізі концентрату з концентрацією хлоридів 120,99 мг-екв/дм³ при $j = 3,244$ А/дм² та силі струму $I = 0,5$ А ($f_a = f_k = 11,7$ см²)

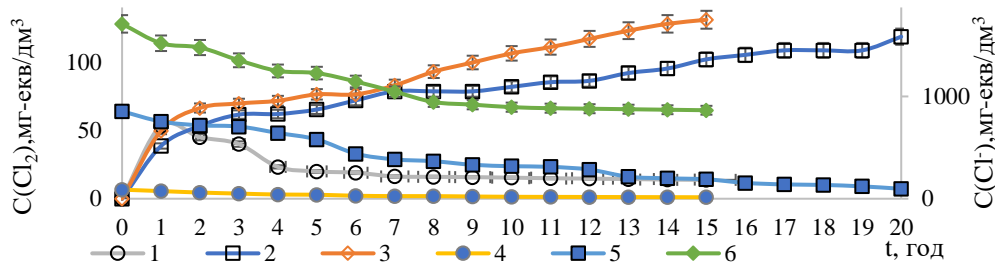


Рисунок 7.16 – Вплив часу електролізу на залежність концентрації активного хлору (1; 2; 3) і хлоридів (4; 5; 6) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонообмінною мембраною МА-41 при вихідній концентрації хлоридів мг-екв/дм³: 85,47 (1; 4), 854,7 (2; 5) та 1709,4 (3; 6) та об'ємі іоніту 50 см³ в анодній камері ($j = 3,244$ А/дм²)

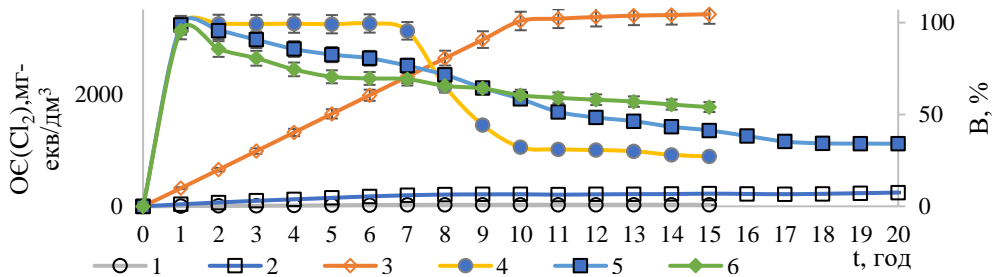


Рисунок 7.17 – Вплив часу електролізу на залежність обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (1; 2; 3) і виходу за струмом активного хлору (4; 5; 6) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонообмінною мембраною МА-41 при вихідній концентрації хлоридів мг-екв/дм³: 85,47 (1; 4), 854,7 (2; 5) та 1709,4 (3; 6) та об'ємі іоніту 50 см³ в анодній камері ($j = 3,244$ А/дм²)

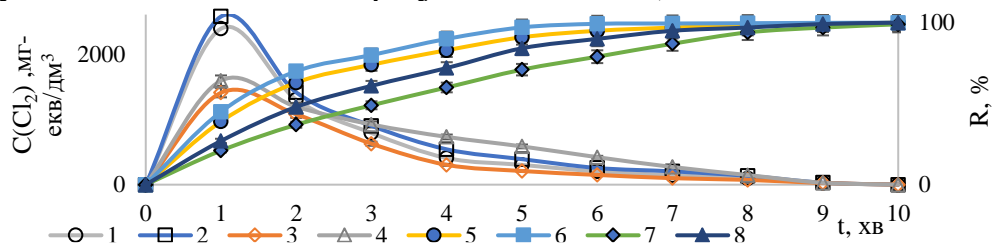


Рисунок 7.18 – Залежність концентрації активного хлору (1; 2; 3; 4) і ступеню десорбції гіпохлоритів та хлоритів (R) (5; 6; 7; 8) в залежності від пропущених об'ємів 4 %-го розчину лугу (1; 5), 5 %-го розчину лугу (2; 6), 10 %-го розчину соди (3; 7) та 15 %-го розчину соди (4; 8) через аніоніт АВ-17-8 в хлоритно-гіпохлоритній формі

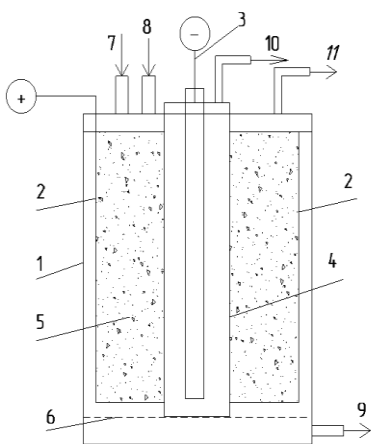
Даний процес обробки хлормістких концентратів є задовільним. Однак, після очищення від хлоридів, розчин містить залишки активного хлору. Також, часто в розчинах спостерігається підвищення рівня рН, що вимагає подальшої обробки.

Переведення аніоніту з сольової хлоридної форми в хлоритну є значною перевагою цього методу. Звичайно, цей аніоніт можна використовувати для знезараження води, оскільки через нього десорбуються окислені сполуки хлору під час фільтрування води через нього. Це стосується навіть звичайних поверхневих вод з жорсткістю і лужністю до 3,7-6,1 мг-екв/дм³ та вмістом хлоридів і сульфатів до 3-7 мг-екв/дм³. Проте головною перешкодою в даному процесі є ускладнення технології використання аніоніту у хлоритній чи гіпохлоритній формі через потребу транспортування аніоніту до місця його використання в даних формах та повернення його після вичерпання ємності в сульфатній або хлоридній формі. Це необхідно з урахуванням високої вартості аніоніту і можливості його багаторазового використання. Таким чином, ми провели дослідження процесів десорбції окислених сполук хлору з аніоніту, використовуючи розчини лугу та соди. Аніони ClO^- і ClO_2^- ефективно десорбуються з аніоніту розчином лугу, так і розчином соди. При питомій витраті регенераційних розчинів 5 см³/см³ при використанні розчину 4-5% лугу ступінь регенерації іоніту сягає 91,0-97,1%, а при використанні 10-15% розчину соди – сягає 71,0-84,2%.

При використанні лугу загальна концентрація по активному хлору сягала ~ 4,1 %, тоді як при використанні соди – ~ 3,4 %. У випадку коли аніоніт регенерували із використанням надлишку розчину по відношенню до іоніту 2,5, в розчині лугу концентрація активного хлору становить 6,3 %, в розчині соди – 4,4 %. Дані розчини можна ефективно використовувати для знезараження води. Тому рекомендується проводити дробну регенерацію, використовуючи першу частину регенераційного розчину в якості реагенту для знезараження води, а другу – для наступної регенерації аніоніту. Нові розчини лугу та соди варто використовувати для повної регенерації іоніту. Іоніт після регенерації можна застосовувати для вилучення хлоридів з води чи відпрацьованих елюатів. Після переведення АВ-17-8 в Cl^- форму необхідно проводити обробку в анодній камері для переведення в гіпохлоритну чи хлоритну

форму замість лужної регенерації. Після чого можна регенерувати лугом чи розчином соди. Це дозволить отримати розчини, які можна використовувати для знезараження води або для деманганації чи знезалізнення, замість відходів.

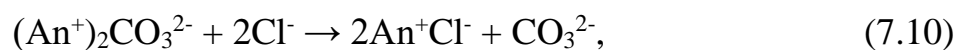
Цей процес можна реалізувати за допомогою електролізера, що наведений на рис. 7.19. Цей електролізер може бути у формі циліндра, в центрі якого знаходиться катод у формі циліндра. Катод розміщується в герметичному циліндрі, що зроблений з аніонообмінної мембрани МА-41. Анод також має циліндричну форму і виготовлений із титану, що покритий оксидом рутенію. Аніоніт АВ-17-8 заповнює анодну область.



1 – корпус; 2 – анод (титан, що покритий оксидом рутенію); 3 – катод (легована сталь); 4 – розчин лугов в герметичному циліндрі з мембрани МА-41; 5 – високоосновний аніоніт АВ-17-8; 6 – сітка; 7 – вхідна води; 8 – луг чи промивна вода; 9 – очищена вода, регенераційний розчин і промивна вода; 10 – вилучення водню із катодної зони; 11 – вилучення газів із анодної зони.

Рисунок 7.19 – Електролізер для переробки хлормістких розчинів

Процес починається з фільтрування води через аніоніт в основній чи карбонатній формі в залежності від складу води. У разі наявності іонів кальцію у воді, аніоніт в карбонатній формі виявляється більш ефективним, під час сорбції хлоридів карбонати десорбуються, і разом із кальцієм виділяються у вигляді нерозчинних сполук.



де An^+ - полімерний залишок аніоніту.

Це дозволяє доочищати оброблену воду на аніоніті без додаткових реагентів.

Аніоніт доцільно використовувати в основній формі, коли у воді є надлишок іонів магнію, тоді протікають реакції 7.12 та 7.13 в обробленій воді, що забезпечують вилучення з води іонів магнію:



При фільтруванні натрій-катіонованої води або концентрату, утвореного при опріснення даної води, у розчинах в основному присутній хлорид натрію, через аніоніт в OH^- формі головним чином утворюється луг, а у CO_3^{2-} формі – сода:



Потім отримані розчини лугу та соди доочищаються шляхом електролізу для отримання очищеної води і концентрованих розчинів лугу чи соди.

Після того, як аніоніт втрачає здатність сорбції хлоридів, фільтр вимикається для проведення регенерації. Для цієї операції подається постійний струм до катоду і аноду, при цьому анодний струм має щільність приблизно 4-6 А/дм². Після того, як сорбовані хлориди на аніоніті окислюються до гіпохлорит-аніонів, подачу електричного струму припиняють. Далі через аніоніт пропускають розчин соди або лугу, щоб десорбувати гіпохлорит-аніони та перевести аніоніт в основну чи карбонатну форму. Аніоніт промивають і знову використовують в процесах очищення води від хлоридів. Розчини гіпохлориту натрію, отримані при регенерації, аніоніту використовують для знезараження води.

Регенерацію аніоніту лужними реагентами проводять методом дробної регенерації для отримання більш концентрованих розчинів гіпохлориту натрію. Першу 1/3 частину розчину використовують для поточного застосування, а інші 2/3 залишають для майбутнього використання, додаючи в кожному циклі 1/3 об'єму свіжих розчинів лугу чи соди, які готують на воді, що вже містить залишки реагентів.

Переробку розчинів хлориду натрію в двокамерних електролізерах доцільно проводити при наявності в розчинах іонів жорсткості, оскільки запропонована конструкція електролізера дозволяє запобігти отруєнню катоду продуктами гідролізу йонів жорсткості.

7.1.2 Електрохімічне окислення хлоридів в присутності іонів жорсткості

Вилучення сульфатів зі стічних вод і концентратів баромембранного очищення води за допомогою реагентів передбачає використання вапна та дорогих високоосновних коагулянтів. Проте цей метод не є ефективним у випадках, коли в розчинах висока концентрація хлоридів та іонів натрію, а також інших одновалентних металів. Більш перспективним підходом є використання електрохімічного методу для очищення концентрованих розчинів. За допомогою електродіалізних мембран можливо провести їх обробку з отриманням розчинів кислоти та лугу. Проте процеси електролізу та електродіалізу стають складнішими, якщо в розчинах містяться іони жорсткості.

Для електрохімічного очищення шахтних вод з високою жорсткістю було обрано трикамерний електролізер з двома аніонними мембранами, що дозволяє запобігти міграції катіонів жорсткості до катоду. В деяких дослідах додавали магнезит в робочі розчини в кількості, що є пропорційною до різниці між вмістом йонів кальцію і лужністю вихідного розчину. В даному випадку більш ефективно пом'якшення розчинів, що обробляються, пояснюється пом'якшенням води, що відбувається внаслідок підлучення за рахунок дифузії гідроксидів з катодної камери, внаслідок чого йони кальцію переходять в нерозчинний стан.

В анодній області накопичуються сульфати й хлориди, що проходять через аніонну мембрану із робочого розчину. Переважно утворюється суміш сірчаної та соляної кислот. Проте вміст соляної кислоти є незначним, оскільки більша частина хлоридів виділяється у вигляді активного хлору.

Результати демінералізації модельного розчину ($[\text{SO}_4^{2-}] = 6,98$ мг-екв/дм³, Ж = 3,90 мг-екв/дм³, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,50$ мг-екв/дм³, Л = 3,80 мг-екв/дм³, рН = 7,93) приведені на рис. 7.20. Доза магнезиту, в даному випадку, становила 1,3 мг-екв/дм³. Вже через 70 хвилин з розчину було повністю вилучено іони жорсткості, а через півтори години з води було практично повністю вилучено сульфати ($\text{SO}_4^{2-} = 0,43$ мг-екв/дм³). Дещо повільніше виділенням сульфатів, в порівнянні з пом'якшенням води обумовлено більш швидким протіканням реакцій 7.2-7.6 при електролізі води. Слід відмітити, що в анодній області збільшення кислотності і вмісту сульфатів було пропорційним до

кількості сульфатів, що вилучені з робочого розчину. Отже, як видно з рис. 7.20, при обробці концентрату із вмістом хлоридів $20,08 \text{ мг/дм}^3$, жорсткістю $3,90 \text{ мг-екв/дм}^3$ та лужністю $3,80 \text{ мг-екв/дм}^3$ спостерігається ефективно вилучення хлоридів і сульфатів та майже повне пом'якшення розчину протягом 60 хвилин.

В подальших дослідженнях вивчали процеси демінералізації концентрату, що утворюється при зворотньоосмотичному опрісненні водопровідної води ($\text{Ж} = 23,75 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 17,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Mg}^{2+}] = 6,75 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 7,19 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 2,60 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 14,5 \text{ мг-екв/дм}^3$) (рис. 7.21).

При електролізі розчину з вмістом хлоридів $2,60 \text{ мг-екв/дм}^3$, сульфатів $7,19 \text{ мг-екв/дм}^3$ і жорсткістю $23,75 \text{ мг-екв/дм}^3$ отримано аналогічні результати до електролізу розчину, що наведений на рис.7.20. При цьому за 90 хвилин електролізу вміст хлоридів знижувався до $15,3 \text{ мг/дм}^3$, сульфатів до $31,0 \text{ мг/дм}^3$, жорсткість до $6,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, лужність до $6,3 \text{ мг-екв/дм}^3$.

В анодній області відбувалось накопичення сульфатів у вигляді сірчаної кислоти та виділення хлоридів у вигляді активного хлору. Слід відмітити, що зміна концентрації лугу в катодній області та додавання у воду магнезиту практично не впливали на ефективність знесолення води та вилучення з неї хлоридів і сульфатів. Застосування магнезиту дозволяє знизити жорсткість та лужність лише на $1,5\text{-}3,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, що дозволяє рекомендувати в даному процесі не використовувати магнезит, що значно спрощує технологічний процес.

Для знесолення концентрату ($[\text{SO}_4^{2-}] = 2025,0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 644,9 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Ж} = 37,9 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 6,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 11,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 8,79$), що утворюється при зворотньоосмотичному опрісненні води із Ісаківського водосховища застосовували даний електролізер. Збільшення терміну електролізу пояснюється вищою концентрацією хлоридів та сульфатів концентраті.

Вихід за струмом при вилученні сульфатів та хлоридів з розчину, що містить низьку концентрацію іонів не перевищує $33,3 \%$, тоді як при переробці концентрату опріснення води з Ісаківського водосховища (м. Алчевськ) вихід за струмом по хлоридам і сульфатам досягав $97,3 \%$ (рис. 7.22). Концентрація лугу в католіті майже не впливає на процеси очищення води.

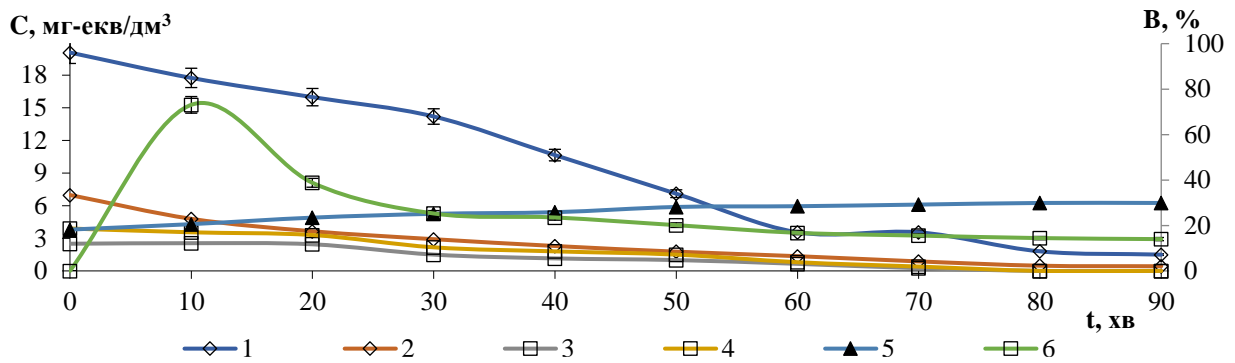


Рисунок 7.20 – Залежність характеристик робочого розчину – концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), жорсткості (3), кальцію (4), лужності (5) та виходу за струмом (6) від часу електролізу опріснення концентрату у трикамерному електролізері з мембранами МА-41 (лужність католіту 0,9 г-екв/дм³, кислотність аноліту – 0,043 г-екв/дм³, доза магnezиту 1,3 мг-екв/дм³) ($I = 0,11$ А, $U = 45$ В, $j = 0,47$ А/дм²)

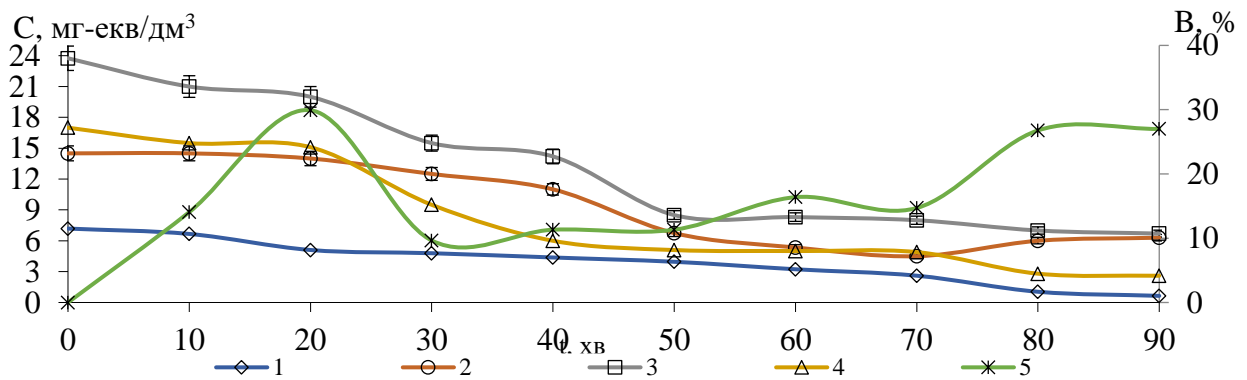


Рисунок 7.21 – Вплив часу електролізу концентрату після опріснення водопровідної води у трикамерному електролізері з мембраною МА-41 на залишковий вміст сульфатів (1), лужність (2), жорсткість (3), кальцій (4), в робочому розчині та вихід їх видалення за струмом (5) при дозі магnezиту 1,3 мг-екв/дм³ та концентрації луку в катодній області 250 мг-екв/дм³

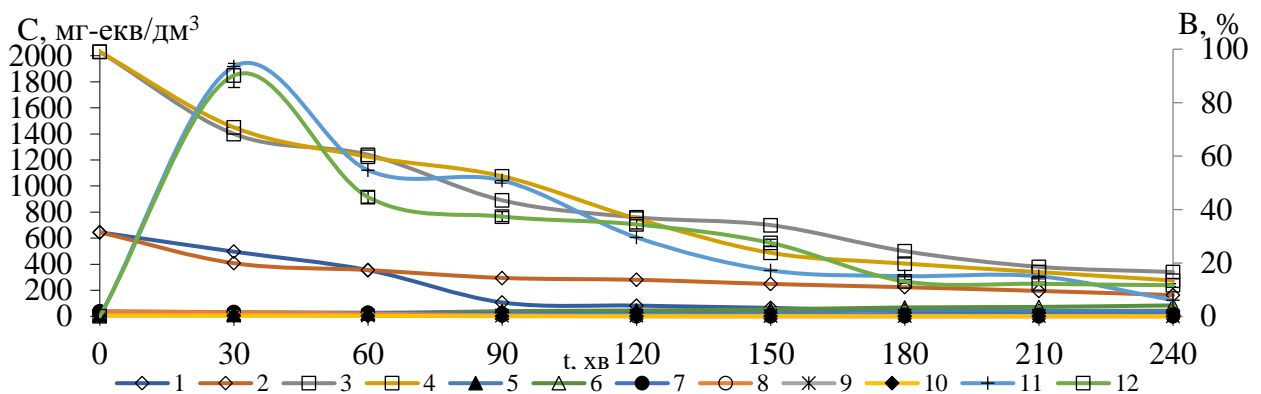


Рисунок 7.22 – Вплив часу електролізу концентрату зворотньоосмотичного опріснення води Ісаківського водосховища у трикамерному електролізері з мембраною МА-41 на концентрації сульфатів (1; 2), хлоридів (3; 4), жорсткості (5; 6), кальцію (7; 8), лужності (9; 10) та вихід за струмом (11; 12) ($I = 0,16$ А, $U = 12,0$ В, $j = 0,8$ А/дм²) при дозі магnezиту, мг-екв/дм³: 0,0 (1; 3; 5; 7; 9; 11), 6,7 (2; 4; 6; 8; 10; 12) при лужності католіту, мг-екв/дм³: 250,0 (1; 3; 5; 7; 9; 11), 1000,0 (2; 4; 6; 8; 10; 12)

При використанні магнезиту відбувається підвищення ефективності пом'якшення води, проте спостерігається значне зростання лужності внаслідок присутності іонів натрію, що не виводяться з розчину і накопичуються у вигляді гідроксиду натрію. Очевидно, що доочищувати такі розчину доцільно в електролізерах з катіонною мембраною, що дозволить виділяти в катодній області розчин лугу. В усіх випадках очищення води без застосування магнезиту результати по пом'якшенню були цілком задовільні. В подальших дослідженнях було вивчено вплив умов електролізу на ефективність пом'якшення та знесолення води шахти «Кремінна» ($[Cl^-] = 18,4$ мг-екв/дм³, $[SO_4^{2-}] = 20,83$ мг-екв/дм³, Ж = 36,5 мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 20,5$ мг-екв/дм³, Л = 7,2 мг-екв/дм³, рН = 8,89) (рис. 7.23). За час електролізу концентрація сульфатів в стічній воді шахти «Кремінна» знижується до 350-380 мг/дм³, хлоридів до 125-135 мг/дм³. При цьому ефективність очищення води від хлоридів та сульфатів практично не залежить від концентрації лугу в анодній області. В даному випадку концентрації лугу в катодній області змінювали від 250 до 1000 мг-екв/дм³. Підвищення лужності католіту з 10 до 100 мг-екв/дм³ суттєво сприяє підвищенню ефективності демінералізації води в подібному електролізері, але подальше підвищення лужності католіту на ефективність пом'якшення та знесолення води не впливає. Досить ефективно проходило пом'якшення води. Як видно із рисунку за 3 години жорсткість води знижується до 0,0-2,5 мг-екв/дм³. Практично повністю з води видаляються іони кальцію. Доза магнезиту в даному випадку рівна 13,3 мг-екв/дм³, що відповідає різниці між концентрацією кальцію у воді та лужністю розчину, саме така кількість гідроксиду кальцію повинна утворитись в процесі електролізу. Було встановлено, що при використанні магнезиту в кількості 13,3-16,0 мг-екв/дм³ (100-120 % від розрахованої кількості) результати по очищенню води від хлоридів та сульфатів, а також ефективність пом'якшення води практично не змінюються. Лише при дозі магнезиту 20,5 мг-екв/дм³, що відповідає загальному вмісту кальцію у воді, суттєво зростає ефективність очищення води від сульфатів та хлоридів (залишкові концентрації яких відповідно складають 70-78 та 70-80 мг/дм³ (табл.7.1). Зростає ефективність пом'якшення води.

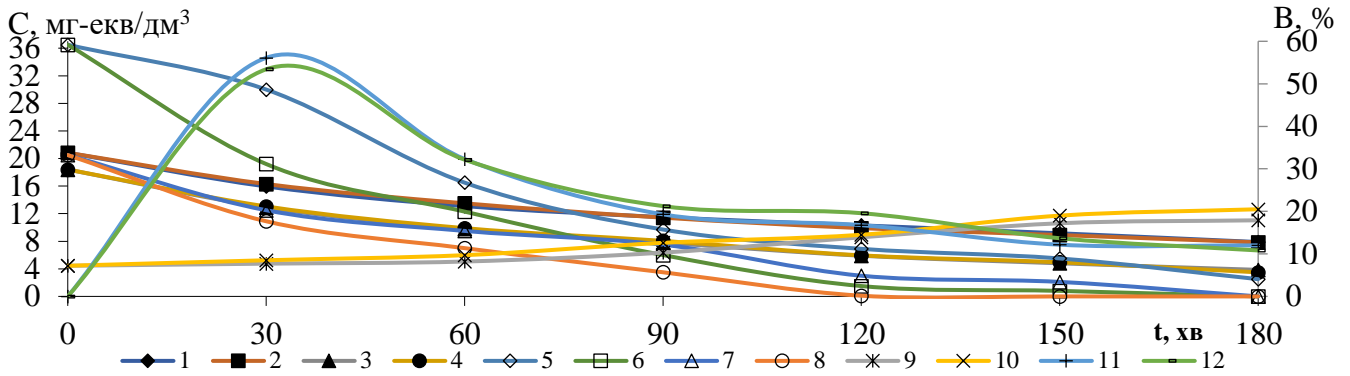


Рисунок 7.23 – Залежність концентрації сульфатів (1; 2), хлоридів (3; 4), жорсткості (5; 6), кальцію (7; 8), лужності (9; 10) та виходу за струмом (11; 12) при електродіалізованому опрісненні стічної води шахти «Кремінна» у трикамерному електролізері з мембраною МА-41 від часу процесу при лужності католіту 0,25 Н (1; 3; 5; 7; 9; 11) та 0,50 Н (2; 4; 6; 8; 10; 12) при дозі магnezиту 13,3 мг-екв/дм³ (дві аніонні мембрани МА-41, I = 0,2 А, U = 20 В, j = 1,0 А/дм²)

Таблиця 7.1 – Вплив дози магnezиту на ефективність електродіалізованого опріснення стічної води шахти «Кремінна» в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу

Час, год	Доза магnezиту, мг-екв/дм ³							
	13,6	14,4	16,0	20,5	13,6	14,4	16,0	20,5
	Показник							
	Концентрація сульфатів, мг-екв/дм ³				Концентрація хлоридів, мг-екв/дм ³			
0,5	20,83	20,83	20,83	20,83	18,40	18,40	18,40	18,40
1,0	16,90	15,60	16,70	13,50	16,00	17,00	13,10	11,40
1,5	13,80	13,10	13,60	10,40	9,50	13,00	9,50	8,90
2,0	12,10	11,50	11,80	8,00	7,80	8,90	7,90	6,30
2,5	10,70	10,20	10,10	6,40	6,00	7,60	6,10	4,60
3,0	9,60	9,10	9,00	3,30	4,30	4,00	4,80	3,20
	Концентрація іонів жорсткості, мг-екв/дм ³				Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм ³			
0,5	36,50	36,50	36,50	36,50	20,50	20,50	20,50	20,50
1,0	29,00	24,00	24,80	18,00	13,50	8,00	11,90	8,00
1,5	15,50	16,00	11,30	10,00	9,30	7,50	7,30	4,80
2,0	8,70	9,00	3,00	0,50	8,50	5,50	2,90	1,50
2,5	7,00	4,50	0,00	0,00	6,90	3,00	0,00	0,00
3,0	5,10	3,40	0,00	0,00	5,00	2,10	0,00	0,00
	Лужність, мг-екв/дм ³				Вихід за струмом, %			
0,5	7,20	7,20	7,20	7,20	0,00	0,00	0,00	0,00
1,0	8,10	8,50	8,10	7,90	51,89	51,84	50,97	77,46
1,5	9,00	9,70	9,00	9,80	34,22	35,14	36,22	30,27
2,0	9,70	12,40	9,70	11,50	18,38	30,81	18,92	27,03
2,5	11,00	14,70	11,00	13,50	17,30	25,41	18,38	24,32
3,0	12,90	16,20	12,50	15,10	15,14	14,05	15,68	17,84

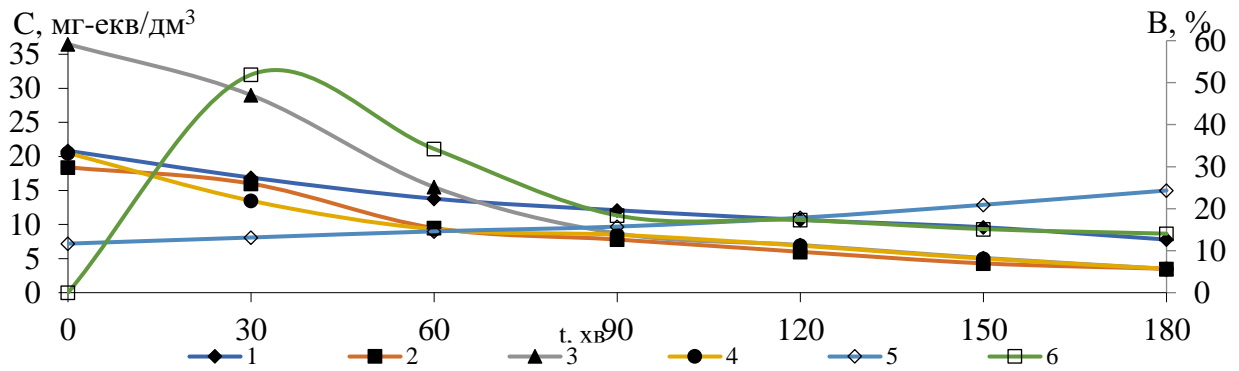


Рисунок 7.24 – Залежність концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), жорсткості (3), кальцію (4), лужності (5) та виходу за струмом (6) при електродіалізному опрісненні стічної води шахти «Кремінна» в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при лужності католіту 1,0 Н та дозі магнезиту 13,3 мг-екв/дм³ (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 20$ В, $j = 1,0$ А/дм²)

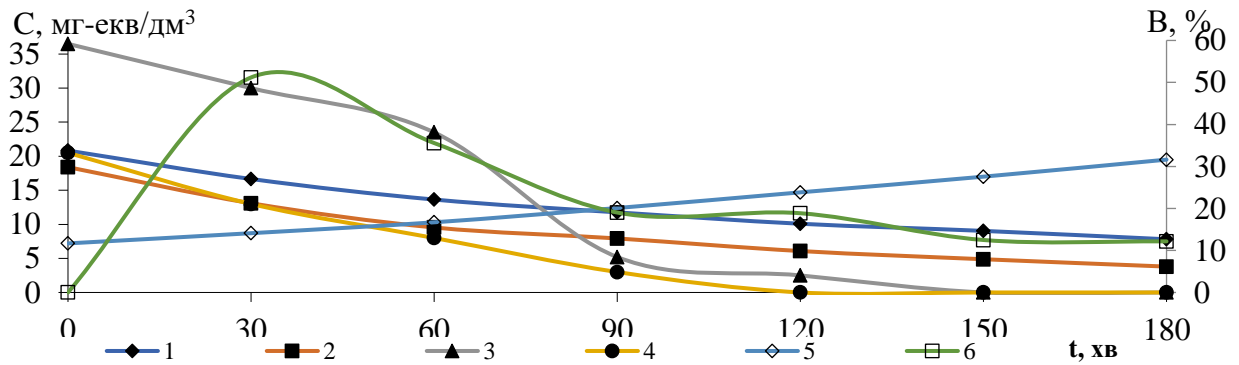


Рисунок 7.25 – Залежність концентрації сульфатів (1), хлоридів (2), жорсткості (3), кальцію (4), лужності (5) та виходу за струмом (6) при електродіалізному опрісненні стічної води шахти «Кремінна» у трикамерному електролізері з мембраною МА-41 від часу процесу при лужності католіту 1,0 Н та дозі магнезиту 16,0 мг-екв/дм³

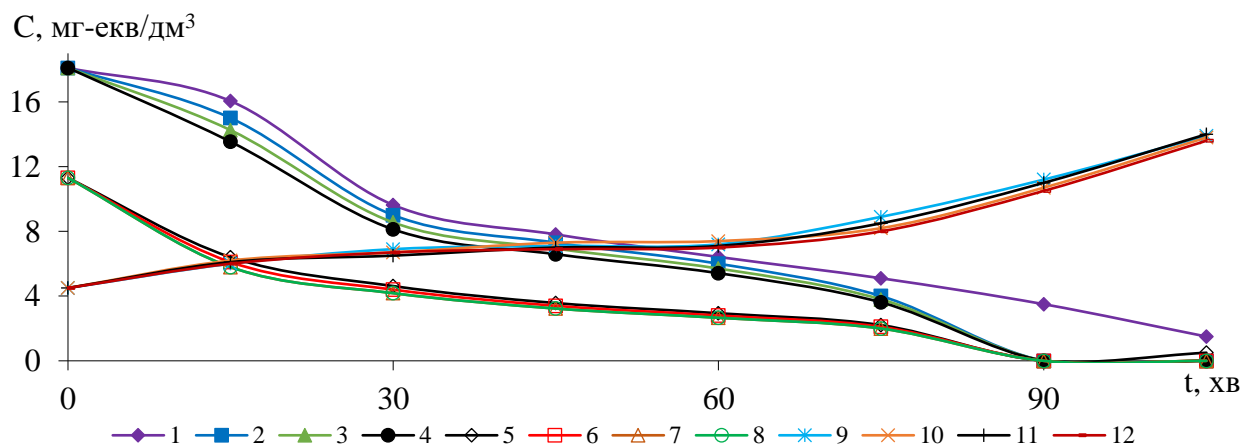


Рисунок 7.26 – Вплив часу електролізу стічної води шахти «Інгульська» в трикамерному електролізері (дві мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 30$ В, $j = 1,0$ А/дм²) на жорсткість (1; 2; 3; 4), концентрацію іонів кальцію (5; 6; 7; 8) та лужність (9; 10; 11; 12) при лужності католіту 1,0 Н та дозі магнезиту мг-екв/дм³: 6,1 (1; 5; 9); 6,8 (2; 6; 10); 8,2 (3; 7; 11); 10,2 (4; 8; 12)

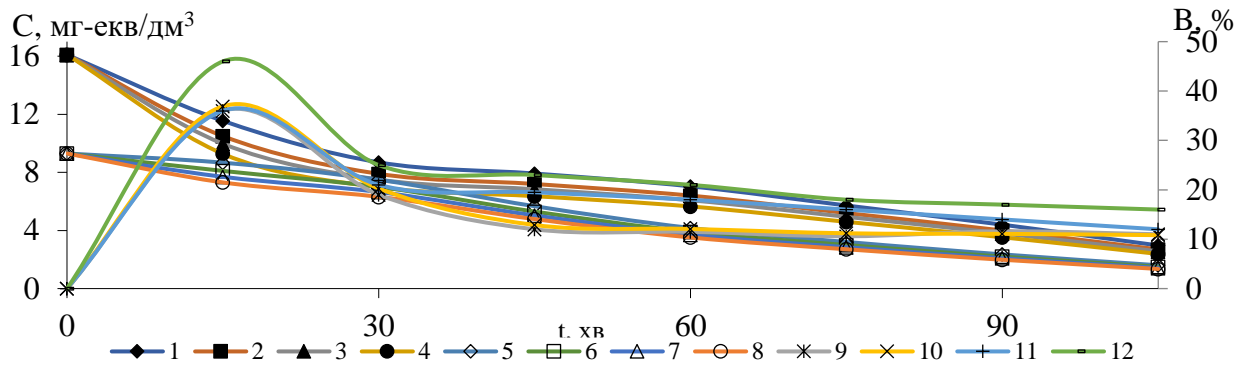


Рисунок 7.27 – Вплив часу електролізу стічної води шахти «Інгільська» в трикамерному електролізері (дві мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 30$ В, $j = 1,0$ А/дм²) на концентрацію сульфатів (1; 2; 3; 4), хлоридів (5; 6; 7; 8) та вихід за струмом (9; 10; 11; 12) при лужності католіту 1,0 Н та дозі магnezиту мг-екв/дм³: 6,1 (1; 5; 9); 6,8 (2; 6; 10); 8,2 (3; 7; 11); 10,2 (4; 8; 12)

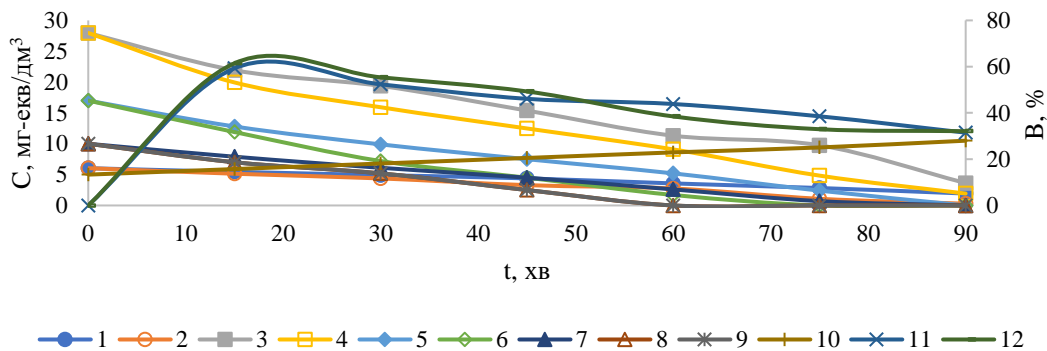


Рисунок 7.28 – Залежність концентрації сульфатів (1; 2), хлоридів (3; 4), жорсткості (5; 6), кальцію (7; 8), лужності (9; 10) та виходу за струмом (11; 12) при електродіалізованому опрісненні стічної води шахти «Тарновська» у трикамерному електролізері з мембраною МА-41 від часу процесу за лужності католіту 0,25 Н (1; 3; 5; 7; 9; 11) та 1,00 Н (2; 4; 6; 8; 10; 12) при дозі магnezиту 5,0 мг-екв/дм³ (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 20$ В, $j = 1,0$ А/дм²)

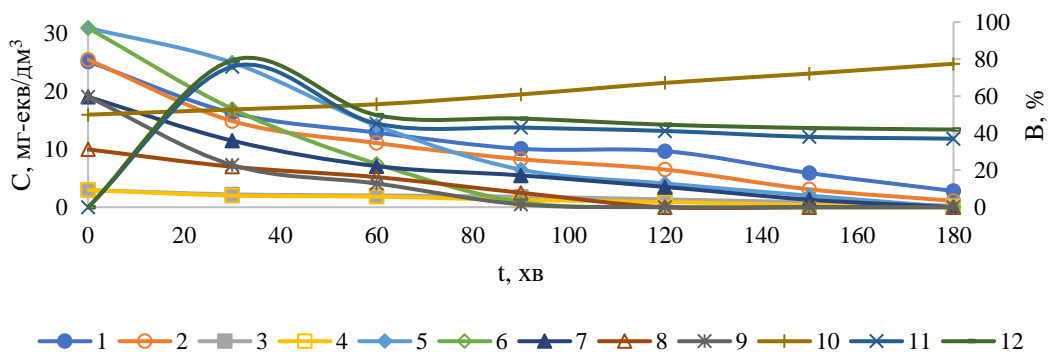


Рисунок 7.29 – Залежність концентрації сульфатів (1; 2), хлоридів (3; 4), жорсткості (5; 6), кальцію (7; 8), лужності (9; 10) та виходу за струмом (11; 12) при електродіалізованому опрісненні стічної води шахти «Західно-Донбаська» в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при лужності католіту 0,25 Н (1; 3; 5; 7; 9; 11) та 1,00 Н (2; 4; 6; 8; 10; 12) при дозі магnezиту 3,1 мг-екв/дм³ (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 20$ В, $j = 1,0$ А/дм²)

В першу чергу це пов'язано з тим, що магнезит зв'язує гідроксид аніони, тому дані іони не створюють конкуренцію хлоридам та сульфатам при дифузії через аніонну мембрану в анодну область. Це також сприяє підвищенню виходу за струмом при знесоленні води.

Проте наявність магнезиту в робочому розчині не дозволяє повністю уникнути зростанню лужності у ньому. Так, при мінімальній дозі магнезиту лужність у воді зростає з 7 до 15-21 мг-екв/дм³. Приріст лужності тим більший, чим вища лужність католіту. При підвищенні дози магнезиту при лужності католіту 1000 мг-екв/дм³ залишкова лужність опрісненої стічної води знижується з 17,8 до 14,5 відповідно при дозах магнезиту 14,4 та 20,5 мг-екв/дм³.

Слід відмітити, що на зміну концентрації сульфатів та хлоридів в анодній області (рис. 7.24, 7.25) не впливає ані лужність католіту, ані доза магнезиту. Зміна концентрації сульфатів в аноліті визначається лише дифузією сульфатів через аніонну мембрану. Приріст концентрації хлоридів залежить від їх дифузії через аніонну мембрану з робочого розчину в аноліт та від процесу окислення хлоридів до активного хлору. В усіх випадках залишковий вміст хлоридів в аноліті коливається від 250 до 350 мг/дм³.

Ефективним було застосування даного електролізера і для знесолення стічної води шахти Інгульська (рис.7.26, 7.27). дозу магнезиту змінювали в межах 6,1-10,2 мг-екв/дм³. Ефективність очищення при еквівалентній дозі магнезиту та при 20 і 50 % надлишку, як і при зниження на 10 % на ефективність очищення суттєво не впливає.

В даному випадку за півтори години електролізу було досягнуто повного пом'якшення води, залишковий вміст хлоридів складав 53 мг/дм³, сульфатів 127 мг/дм³ при лужності 13,6 мг-екв/дм³. Вміст хлоридів в анодній області сягав 170 мг/дм³.

Також було вивчено процеси електрохімічного знесолення води з шахти Тарновська (рис.7.28) та Західно-Донбаська (рис. 7.29).

В даному випадку за півтори години електролізу було досягнуто повного пом'якшення води з шахти Тарновська, та за три години – з шати Західно-Донбаська.

7.1.3 Одержання і концентрування лугу і кислот методом електролізу

Методи обробки концентратів та елюатів за допомогою реагентів вимагають використання дорогих речовин, таких як високоосновні алюмінієві коагулянти, і їх використання має свої обмеження. Більш універсальними є методи електролізу та електродіалізу. Одним з варіантів є процес отримання сірчаної кислоти і лугу в трьохкамерному електролізері з катіонообмінною й аніонообмінною мембранами. Проте даний процес електрохімічного отримання кислоти та лугу має свої обмеження щодо концентрацій реагентів. Задовільні результати щодо виходу за струмом було досягнуто при концентраціях кислоти та лугу на рівні 5-10%. Подальше підвищення концентрації реагентів призводить до різкого зменшення виходу за струмом як кислоти, так і лугу. При таких низьких концентраціях кислоти та лугу їх можна використовувати безпосередньо на місцях виробництва, але транспортувати ці розведені розчини видається неефективним.

Тому важливим було вивчити процеси повторного електролізу розчинів сірчаної кислоти для її концентрування до 40-45%, що значно розширює можливості використання сірчаної кислоти, отриманої шляхом електролізу. На початковому етапі дослідження в катодну і анодну камери вводили розчин сірчаної кислоти з концентрацією 1 Н. При цьому в катодній зоні підтримували кислотність у межах від 0,63 до 1,00 г-екв/дм³. Електроліз тривав 30 годин, протягом електролізу кислотність аноліту збільшилася до ~ 45 % (рис. 5.49). Незважаючи на відсутність гідроксид йонів у католіті, вихід за струмом на початку процесу становив близько 50 %, а на завершальній стадії знизився до 7–21 %, що пов'язано із підвищенням загального опору системи зі зростанням кислотності аноліту, а це в свою чергу призводить до значних енергетичних втрат на нагрівання розчинів.

Процеси концентрування сірчаної кислоти в аноліті супроводжуються зниженням її концентрації в катодній області. У випадку використання електролізерів безперервної дії, розчини пропускають протитоком або ж паралельними потоками в катодній та анодній області. В даному випадку можливі варіанти контакту між концентрованим (розведеним) католітом і відповідно розведеним (концентрованим) анолітом у випадку паралельних потоків. Коли розчини рухаються в протилежних

напрямах, концентрований католіт ($1-2 \text{ г-екв/дм}^3$) контактує з концентрованим анолітом ($5-8 \text{ г-екв/дм}^3$) через мембрану, а розведений католіт ($\sim 0,01-0,1 \text{ г-екв/дм}^3$) контактує з низькоконцентрованим анолітом ($1-2 \text{ г-екв/дм}^3$). Враховуючи вищенаведену інформацію, доцільно дослідити процеси електролізу при застосуванні розведеного і концентрованого католіту при різних кислотностях аноліту. Зокрема, при використанні в катодній зоні $0,1 \text{ Н}$ сірчаної кислоти та в анодній зоні $1,00; 2,00; 6,00 \text{ Н}$ кислоти, було зафіксовано підвищення концентрації кислотності в анодній зоні на рівні $0,05-0,10 \text{ г-екв/дм}^3$ протягом 150 хвилин при початкових концентраціях в межах $1-6 \text{ г-екв/дм}^3$ (рис. 7.31- 7.34).

Виявлено, що на початку експерименту вихід за струмом досягав значень від 45% до 80% . Проте зі зменшенням концентрації кислоти в катодній області спостерігається різке зменшення виходу за струмом. Загалом, з отриманих результатів можна визначити, що при кислотності католіту вище $0,02 \text{ г-екв/дм}^3$ процес концентрування сірчаної кислоти в анодній зоні протікає досить повільно.

Найкращі результати отримані при використанні 1 Н сірчаної кислоти в катодній області і 2 Н кислоти в анодній області. У цьому випадку спостерігається підвищення ефективності процесу при збільшенні анодної густини струму. Очевидно, при анодній густині струму $9,09 \text{ А/дм}^2$ при обраних концентраціях кислоти спостерігається швидка дифузія сульфатів, і це сприяє зменшенню втрат енергії на підігрів розчинів. Однак при підвищенні кислотності в анодній області до рівнів $5,8$ та $6,0 \text{ г-екв/дм}^3$ відзначається значне зниження виходу кислоти по струму при будь-яких густинах струму у діапазоні від $9,09$ до $27,27 \text{ А/дм}^2$.

Отже, збільшення концентрації кислоти в анодній області викликає зростання, електричного опору системи, що призводить до збільшення втрат енергії на підігрів системи. При кислотності в анодній зоні від $6,0$ до $6,9 \text{ г-екв/дм}^3$ вихід кислоти по струму складав $34-48\%$ (рис. 5.33). При підвищенні кислотності в анодній області від $8,130 \text{ г-екв/дм}^3$ до $9,274 \text{ г-екв/дм}^3$, вихід кислоти по струму становив $30-31\%$.

Важливо підкреслити, що при кислотності в катодній області в до $2,0 \text{ г-екв/дм}^3$ та при високих концентраціях кислоти в аноліті вихід кислоти по струму практично не змінюється зі збільшенням часу електролізу. Очевидно, в цьому випадку

електропровідність розчинів є досить великою, і процес обмежується, головним чином, зростанням опору системи через значну різницю в концентраціях кислоти в анодній та катодній областях.

Під час електролізу вдалося значно підвищити концентрацію сірчаної кислоти до рівня 9 г-екв/дм³ (приблизно 44%) за задовільних значень виходу за струмом.

Процес концентрування лугу відбувався в катодній камері, де катіони натрію перетікали через катіонну мембрану з анодної камери в катодну. Заряд катіонів компенсувався шляхом утворення гідроксид-аніонів на катоді внаслідок електрохімічного відновлення води, що призводило до виділення водню за реакцією:



В анодній камері надлишок гідроксид-аніонів розкладався на аноді з виділенням кисню за реакцією:



Електропровідність у цьому процесі обумовлена дифузією катіонів натрію через мембрану, оскільки у лужному середовищі концентрація протонів є низькою.

Під час проведення електролізу розчинів у двокамерному електролізері, де лужність у анодній зоні становила 1 г-екв/дм³, а в катодній зоні варіювалася від 1 до 12 г-екв/дм³, в усіх сценаріях при анодній густині струму 10 А/дм² протягом 90-150 хвилин, лужність розчину в катодній зоні зросла на величину від 0,650 до 0,927 г-екв/дм³, при цьому лужність аноліту зменшилася з 1 г-екв/дм³ до 0,044-0,102 г-екв/дм³. У випадках, коли концентрація лугу в анодній камері перевищувала 0,1 г-екв/дм³, швидкість концентрування лугу в катодній зоні практично не залежала від лужності аноліту. Внаслідок подальшого зниження лужності аноліту спостерігалася зменшення швидкості процесу, ймовірно, через зниження концентрації іонів натрію у анодній камері та сповільнення їх дифузії з анодної до катодної зони. Проте навіть при підвищенні лужності в катодній зоні, загальний опір системи не суттєво впливає на сповільнення процесу електрохімічного концентрування лугу.

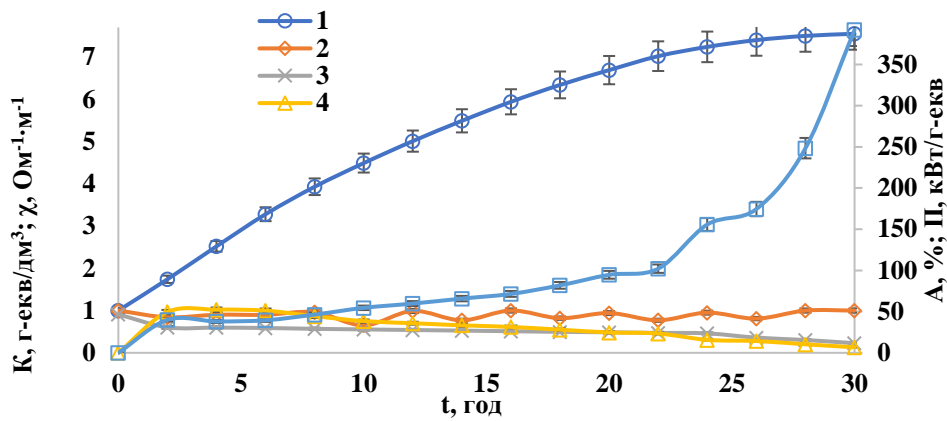


Рисунок 7.30 – Вплив часу електролізу на вміст сірчаної кислоти у анодній області (1), катодній зоні (2), питому електропровідність (3), вихід кислоти по струму (4) та витрату електроенергії (5) в двокамерному електролізері (концентрація сірчаної кислоти у катодній області $0,77 \text{ г-екв/дм}^3$, анодна густина струму $9,09 \text{ А/дм}^2$, мембрана МА-41)

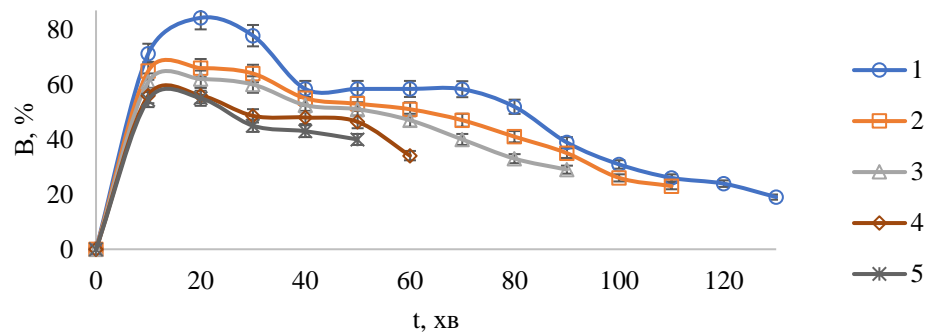


Рисунок 7.31 – Зміна виходу за струмом сірчаної кислоти із часом електролізу в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при анодній густині струму, А/дм^2 : 1,818 (1); 2,727 (2); 3,636 (3), 4,545 (4); 9,090 (5) (початкова кислотність у катодній області 1 г-екв/дм^3 й в анодній області $1,0 \text{ мг-екв/дм}^3$)

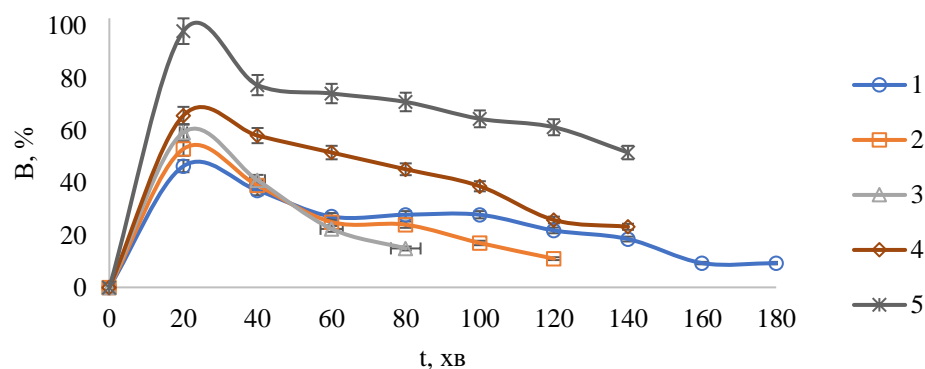


Рисунок 7.32 – Зміна виходу за струмом сірчаної кислоти із часом електролізу у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при анодній густині струму, А/дм^2 : 1,818 (1); 2,727 (2); 4,545 (3; 4); 9,090 (5) при початковій кислотності в анодній області $2,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ та в катодній області $1,0 \text{ г-екв/дм}^3$ (1; 2; 3) та $2,0 \text{ г-екв/дм}^3$ (4; 5)

При лужності католіту на рівні 1-8 г-екв/дм³ підвищення лужності на ~ 0,7 г-екв/дм³ відбувалось за 90-100 хвилин. При вихідній лужності католіту на рівні 10 г-екв/дм³ підвищення лужності на 0,720 г-екв/дм³ відбулося за 140 хвилин, а при 12 г-екв/дм³ – за 150 хвилин (рис. 7.35).

Подивившись на дані, представлені на рисунках 7.36-7.38, можна зробити висновок, що зниження продуктивності цього процесу головним чином пояснюється електроосмотичним перенесенням води. Ця явище призвело до збільшення об'єму розчину у катодній зоні на 3-5 см³ завдяки переміщенню води з анодної камери. Це пояснює різницю в зміні концентрації лугу в катодній і анодній областях. Проте при врахуванні початкових об'ємів розчинів у катодній та анодній камерах, а також об'єму перенесеної води через електроосмос, встановлено, що зменшення кількості лугу у анодній камері є еквівалентним до збільшення кількості лугу у катодній області. У подальших обчисленнях враховувалося розведення розчинів у катодній камері електролізера за рахунок електроосмотичного перенесення води. Виходячи з даних, на початковому етапі електролізу, вихід лугу за струмом складає ~ 77 % при початковій лужності розчину в катодній камері на рівні 1-8 г-екв/дм³. При зниженні лужності в анодній камері, вихід лугу за струмом падає, спочатку до ~ 55 % і потім до ~ 23 %. Вихід лугу за струмом на початку електролізу складає близько ~ 50 % і з часом зменшується до ~ 19 % при початковій лужності 10 і 12 г-екв/дм³. Отже, при зростанні концентрації лугу в катодній камері та зниження її в анодній камері, опір системи підвищується, що призводить до збільшення втрат електроенергії на нагрівання розчину. Аналогічні висновки були отримані при проведенні електролізу з використанням анодної густини струму на рівні 10 А/дм² і при майже сталій лужності розчину в анодній камері, яка знаходилася в межах 0,81-1,00 г-екв/дм³. В цей час, лужність у катодній камері збільшилася від 1,000 г-екв/дм³ до 10,580 г-екв/дм³, і вихід лугу за струмом поступово зменшувався від 75,0 до 20,0 %. Ці результати підтверджують, що при лужності аноліту більше 0,1 г-екв/дм³, концентрація лугу в анодній області мало впливає на ефективність процесу електролізу (рис. 7.36).

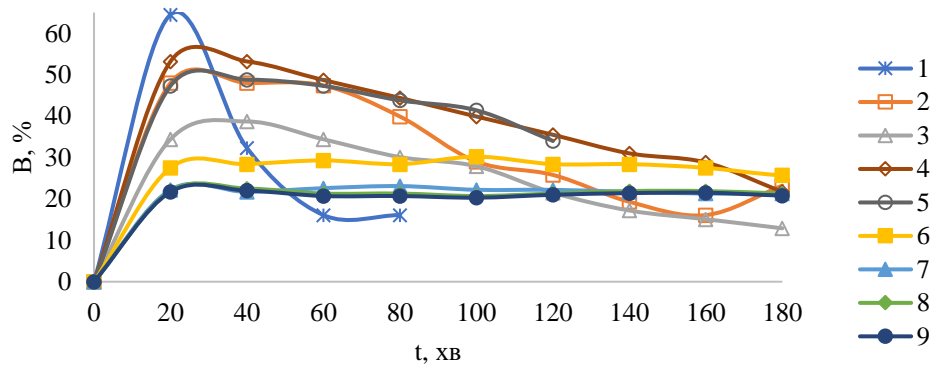


Рисунок 7.33 – Зміна виходу за струмом сірчаної кислоти із часом електролізу у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при анодній густині струму, $A/дм^2$: 4,545 (1); 9,090 (2; 6); 13,635 (3; 6); 18,180 (4; 8); 27,270 (5; 9) при початковій кислотності в анодній області $6,0$ мг-екв/ $дм^3$ та в катодній області $1,0$ г-екв/ $дм^3$ (1; 2; 3% 4; 5) та $2,0$ г-екв/ $дм^3$ (6; 7; 8; 9)

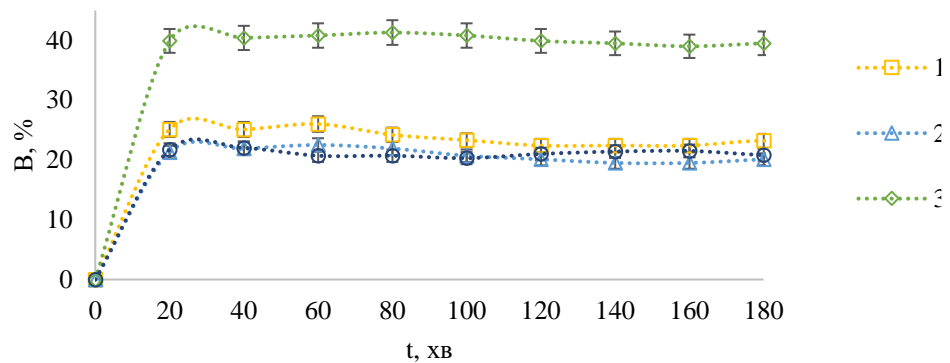


Рисунок 7.34 – Зміна виходу за струмом сірчаної кислоти із часом електролізу у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при анодній густині струму, $A/дм^2$: 9,090 (1); 13,635 (2); 18,180 (3); 27,270 (4) при початковій кислотності в анодній області $8,0$ мг-екв/ $дм^3$ та в катодній області $2,0$ г-екв/ $дм^3$

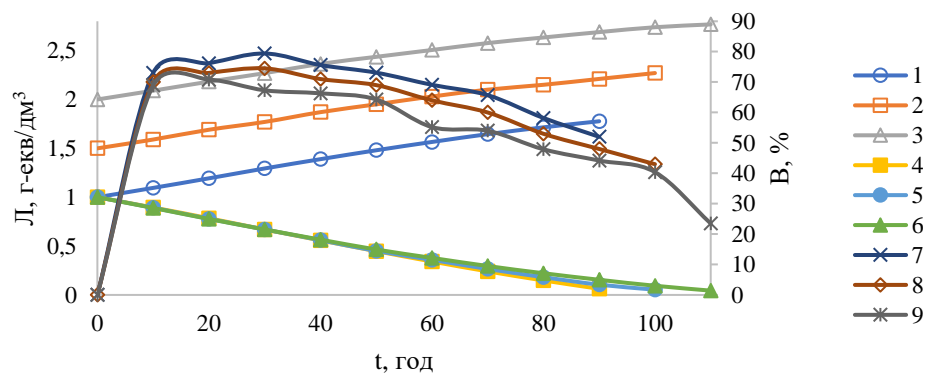


Рисунок 7.35 – Залежність лужності в катодній області (1; 2; 3), в анодній області (4; 5; 6) та виходу за струмом (7; 8; 9) від часу електролізу в двокамерному електролізері (мембрана МК-40) при густині струму (j) 10 $A/дм^2$ при лужності в катодній області, г-екв/ $дм^3$: $1,0$ (1; 4; 7), $1,5$ (2; 5; 8), $2,0$ (3; 6; 9) та лужності в анодній області $1,0$ г-екв/ $дм^3$

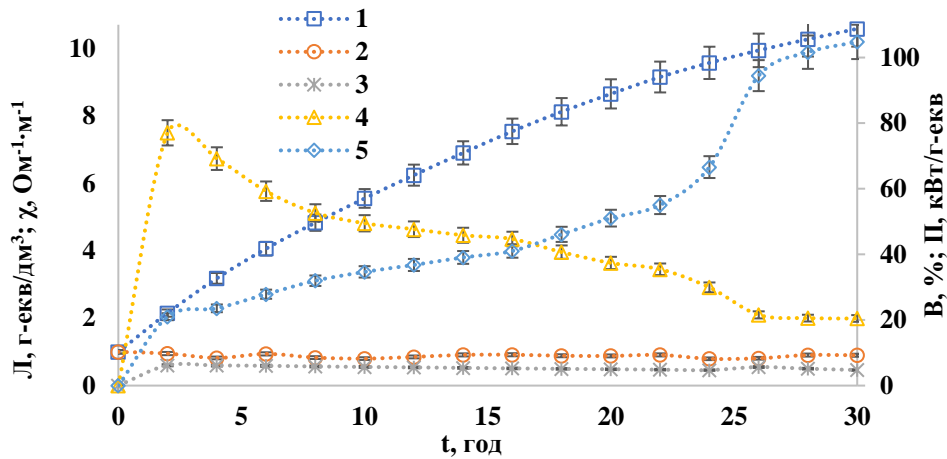


Рисунок 7.36 – Зміна лужності в катодній області (1), в анодній області (2), питомої електропровідності (3), виходу луку за струмом (4) та витрати електроенергії (5) в залежності від часу електролізу в двокамерному електролізері (щільність струму 10 А/дм^2 , мембрана МК-40, початкова лужність католіту $1,0 \text{ г-екв/дм}^3$, аноліту – $\sim 0,77 \text{ г-екв/дм}^3$)

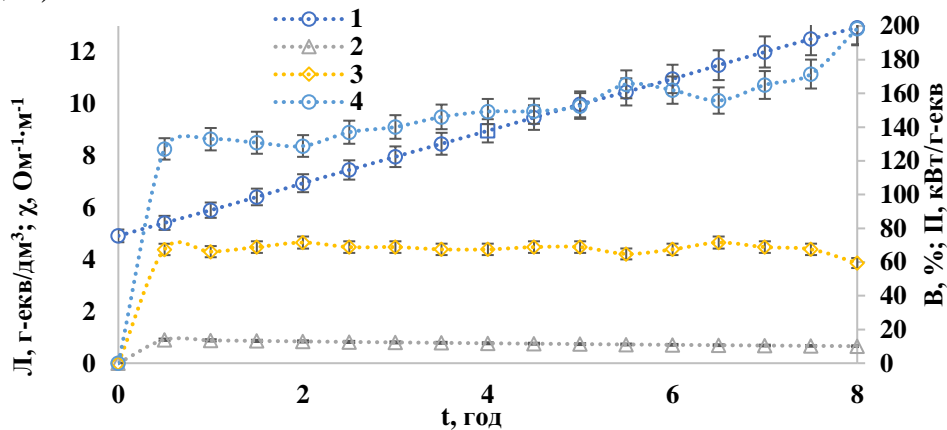


Рисунок 7.37 – Зміна лужності розчину (1), питомої електропровідності (2), виходу луку за струмом (3) та витрати електроенергії (4) із часом електролізу при щільності струму 20 А/дм^2 (двокамерний електролізер, мембрана МК-40, початкова лужність католіту $4,9 \text{ г-екв/дм}^3$, аноліту – $\sim 0,77 \text{ г-екв/дм}^3$)

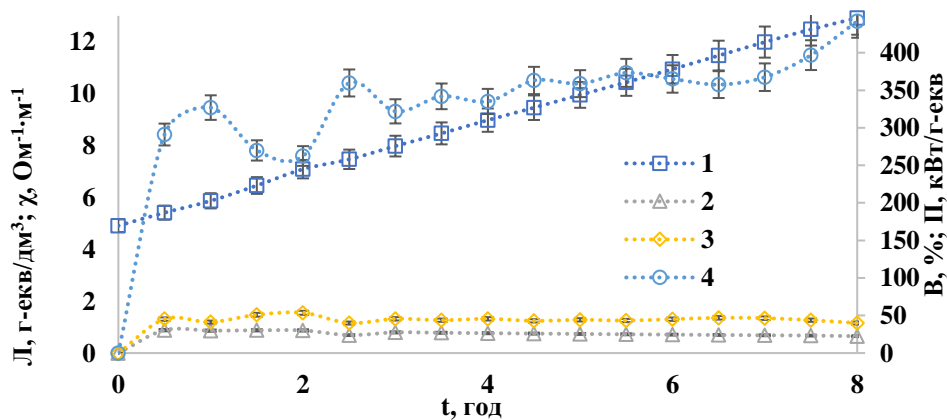


Рисунок 7.38 – Зміна лужності розчину (1), питомої електропровідності (2), виходу луку за струмом (3) та витрати електроенергії (4) із часом електролізу при щільності струму 30 А/дм^2 (двокамерний електролізер, мембрана МК-40, початкова лужність католіту $4,9 \text{ г-екв/дм}^3$, аноліту – $\sim 0,77 \text{ г-екв/дм}^3$)

Цікаво відзначити, що при підвищенні анодної густини струму до 20 А/дм² спостерігалось зростання як швидкості процесу концентрування луку в катодній області (рис. 7.37), так і виходу луку за струмом. У даному випадку за 8 годин лужність католіту зростає з 4,9 г-екв/дм³ до 12,9 г-екв/дм³. При цьому практично на всіх етапах електролізу вихід луку за струмом становив ~ 69%, при будь-якій лужності розчину в катодній камері. В анодній камері лужність підтримувалася на рівні 0,8-1,0 г-екв/дм³. Зауважимо, що при лужності католіту 5-6 г-екв/дм³ та 10-12 г-екв/дм³ вихід луку за струмом був однаковим. Концентрація луку досягла 51,8% при лужності розчину 12,94 г-екв/дм³.

Аналогічна концентрація луку була досягнута і при густині струму 30 А/дм² (рис. 7.38). У цьому випадку не відзначалось підвищення швидкості процесу, але відбувалось нагрівання розчину. Вихід за струмом знизився на 22-30% (до 32-52%) в порівнянні з попереднім випадком. Це, очевидно, пов'язано з концентраційною поляризацією на поверхні мембрани при великих значеннях анодної густини струму, що викликає підвищення електричного опору системи і нагрівання розчинів.

Узагальнюючи наведені дані, можна зробити висновок, що при використанні двокамерного електролізера досягнуте підвищення концентрації луку від 5-10% до 50%.

7.2 Висадження з води сульфатів та іонів жорсткості. Використання осадів у виробництві в'язучих матеріалів

Відомо, що в процесі видобутку вугілля шахтні води часто мають значну кількість сульфатів. Більше того, вміст хлоридів у цих водах може знаходитися на рівні менше 150-200 мг/дм³. Використовуючи мембранні технології, такі води можуть опріснені з отриманням питної води. В результаті цього процесу утворюються концентрати, які в основному містять сульфати та іони жорсткості. Їх можна успішно очистити методом вапнування з використанням алюмінієвих коагулянтів (Розділ 3). Проте отримані осади містять сполуки алюмінію та кальцію, які є досить дорогими, щоб викидати на звалище. Тому було проведено дослідження щодо можливості використання цих осадів у виробництві в'язучих матеріалів.

7.2.1 Оцінка впливу сульфатмістких осадів на властивості цементу

Оскільки осад містить сульфоалюмінат кальцію, то доцільно його вводити до складу портландцементу. Важливо розглянути, як збільшення загального вмісту сульфоалюмінату кальцію впливає на терміни тужавлення та міцність цементу. Теоретично збільшення вмісту сульфату кальцію має збільшувати нормальну густину, проте насправді спостерігається зменшення нормальної густини при збільшенні вмісту осаду.

Теоретично, передозування сульфату кальцію призводить до скорочення термінів тужавлення. Збільшення вмісту осаду понад 2,5 мас. % призводить до значного скорочення початку тужавлення. На відміну від цього, завершення процесу тужавлення уповільнюється, порівняно з контрольним цементом.

Міцність зразків цементу з осадом після першої доби тверднення менше, ніж міцність контрольного цементу. Проте подальші дослідження показали, що міцність цементу з осадом практично не відрізняється від міцності контрольного цементу. Отримані результати можна пояснити з точки зору природи компонентів цементу.

Сам цемент є гідралічним в'язучим, який твердне і набирає міцність у вологому чи водному середовищі. Цей процес характеризується повільним тужавленням (протягом годин) і твердненням (протягом діб). Різні модифікації гіпсу – повітряні в'язучі, що тверднуть і набирають міцність у повітряному середовищі з відносною вологістю не більше 60 %. Дані матеріали характеризуються швидким тужавленням (протягом хвилин) і твердненням (протягом годин).

З цієї причини збільшення вмісту осаду, тобто повітряного в'язучого, прискорює тужавлення. Зменшення міцності може бути результатом зберігання цементів у вологих умовах протягом 1-ї доби тверднення.

Враховуючи отримані дані була здійснена спроба вводити у склад цементу осад замість природного гіпсу. Без гіпсу клінкер тужавіє миттєво, тому для сповільнення тужавлення і тверднення, та забезпечення можливості порівняння результатів, всі зразки клінкерів досліджувалися при водо-в'язучому відношенні 0,4. Теоретично введення модифікацій гіпсу до складу клінкеру має сповільнювати терміни

тужавлення. Однак результати досліджень вказують на протилежний ефект, де збільшення вмісту осаду призводить до скорочення термінів тужавлення.

Після 2-х діб тверднення клінкери з вмістом осаду 4 – 6 мас. % показують у 2 рази більшу міцність, ніж у контрольного зразка. Після 7-ми діб міцність зрівнюється, а в подальшому міцність усіх клінкерів з осадом більша за контрольну на 18 – 22 %. Таким чином, раціональним вмістом осаду у складі клінкеру можна вважати 4 – 6 мас. %. Однак, в межах всіх досліджених концентрацій осад не має негативного впливу на набір міцності цементами.

Згідно літературних даних збільшення вмісту сульфату кальцію понад нормоване може спричиняти деформації розширення портландцементу. Величина розширення цементу з гіпсом залежить від утворення етtringіту внаслідок реакції C_3A клінкеру та гіпсу у лужному середовищі та збільшення об'єму гіпсу внаслідок його гідратації. Густина сульфату кальцію коливається в межах 2,60 – 2,75 г/см³ та обумовлюється його фазовим складом. Густина чистого β -напівгідрату рівна 2,67 – 2,68 г/см³, α -напівгідрату – 2,72 – 2,73 г/см³, розчинного ангідриту – 2,93, нерозчинного ангідриту – 2,90 – 3,10 г/см³. При гідратації сульфату кальцію його густина зменшується, об'єм збільшується, що може спричиняти розширення цементу.

Дослідження кінетики розширення проводилося при нагріванні до 80 °С. Аналогічні дослідження за кімнатної температури результатів не дали. Величина кінцевого розширення цементу становить 0,2 %, цементу з 2,5 мас. % осаду – 1,3 %, з 5,0 мас. % осаду – 2,9 мас. %, з 7,5 мас. % – 1,9 %. **Раціональним** вмістом осаду з точки зору величини деформації розширення є 2,5 мас. %.

Дані результати досліджень вказують на те, що осад активує процес тужавлення і тверднення цементів. З цієї причини доцільно дослідити його вплив на фізико-механічні властивості цементів з активними мінеральними добавками. Такі цемента характеризуються сповільненим набором міцності в ранні терміни тверднення. Тому добавка осаду може прискорити їх тверднення.

Також було досліджено вплив осаду на фізико-механічні властивості цементів із активними мінеральними добавками, причому з метою перевірки прискорюючого впливу осаду досліджувалася переважно рання міцність цементів.

Нормальна густина збільшується при збільшенні вмісту осаду. Терміни тужавлення сповільнюються. Загалом, враховуючи всі контрольні терміни, міцність на стиск цементу з 2,5 мас. % осаду більша за міцність контрольного цементу; з 5,0 мас. % осаду – приблизно рівна міцності контрольного; з 7,5 мас. % – менша за міцність контрольного. Після 1-ї доби тверднення ця тенденція спостерігається для всіх цементів. Після 3-ї доби міцність цементу з 2,5 мас. % осаду на 15 % більша, а після 28-ї доби – на 28 % більша. Таким чином, **раціональним** можна вважати вміст осаду, який не перевищує 2,5 мас. %. Причому можна вважати, що осад має активуючий вплив на шлак у складі дослідженого шлакопортландцементу. Це підтверджується збільшенням міцності після 3-х діб тверднення.

Нормальна густина пуцоланового цементу збільшується при збільшенні вмісту осаду. Терміни тужавлення сповільнюються. Суттєве прискорення тверднення спостерігається в 1-у добу тверднення, про що свідчать показники міцності. Міцність на стиск цементів з осадом на 4 – 42 % більша за міцність контрольного цементу. В подальшому швидкість тверднення вирівнюється і міцність всіх зразків зрівнюється. Причому найменші показники міцності має цемент з 7,5 мас. % осаду. **Раціональним** вмістом осаду можна вважати межі до 2,5 мас. %.

Варто зазначити, що у випадку пуцоланового цементу активуючий вплив осаду проявляється в значно більшому ступені, що підтверджують показники міцності цементів після 1-ї доби тверднення.

Нормальна густина цементного тіста збільшується по мірі збільшення вмісту осаду. На початок тужавлення осад суттєвого впливу не має, а кінець прискорює.

Щодо показників міцності, то спостерігається тенденція, подібна до попереднього випадку. Міцність цементів з 7,5 мас. % осаду в усі терміни менша за міцність контрольного цементу. Суттєве прискорення тверднення відбувається на 1-у добу. Міцність цементів з 2,5 – 5,0 мас. % осаду більша на 19 – 53 %. В подальшому швидкість тверднення зрівнюється. Після 28 діб тверднення цементи з 2,5 – 5,0 мас. % осаду мають на 12 % більшу міцність.

Можна вважати, що **раціональним** вмістом осаду є межі до 5,0 мас. %.

Додавання осаду до портландцементу має суперечливий вплив на його властивості. Використання осаду сприяє суттєвому прискоренню тужавлення, що не завжди є позитивним явищем при використанні цементу у виробі. При цьому рання міцність цементів зменшується, а помітного впливу в подальшому не спостерігається. Позитивним аспектом застосування осаду є його здатність розширювати портландцемент при високих температурах, що не супроводжується зменшенням міцності. Дані властивості портландцементу з осадом дозволяють рекомендувати його до застосування при торкретуванні або тампонуванні. У випадку торкретування основною вимогою до цементів є швидке тужавлення. При тампонуванні, особливо глибоких свердловин, де наявні високі температури та тиски, розширення цементу і, як наслідок його ущільнення, призведе до збільшення його довговічності.

Отже, осад виконує роль прискорювача тужавлення цементу та розширливої добавки. Додатково осад може замінити гіпсовий камінь у складі цементу.

Для цементів з активними мінеральними добавками осад виконує функцію активатора тверднення. Особливо помітний активуючий вплив на прикладі золи-винесення та мікрокремнезему. Тому осад може бути рекомендований до застосування у складі шлако- та пуцоланових портландцементів для активації їх тверднення та збільшення ранньої міцності.

Неоднозначним є вплив осаду на тужавлення клінкеру, а також незначний активуючий вплив на тверднення доменного шлаку. Докладніше це питання та фізико-хімічні процеси тверднення цементів з осадом будуть розглянуті в наступному розділі.

Фізико-хімічні основи застосування осаду, який утворюється при реагентному очищенні шахтних вод, були виявлені, спираючись на результати дослідження кількості зв'язаної цементами води, ІЧ-спектроскопічний аналіз, ДТА та рентгеноструктурний аналіз.

Результати дослідження гідратації цементів ШПЦ Ш/А за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу наведені у таблиці 7.2 та на рис. 7.39-7.41.

Таблиця 7.2 – ІЧ-спектроскопічний аналіз гідратованого цементу ШПЦ ІІІ/А з добавкою осаду у віці 2 діб тверднення

Вид зв'язку	Хвильове число, cm^{-1}			Інтенсивність, %		
	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
Al – O	520	520	513	57	44	50
Si – O – Si	913	913	900	80	74	79
S – O	1100	1100	1107	35	40	49
Ca – O	1427	1427	1420	40	24	24
O – H	1640	1640	1660	10	15	14
O – H	--	3613	3633	--	12	16
H ₂ O	3427	3427	3413	49	54	66

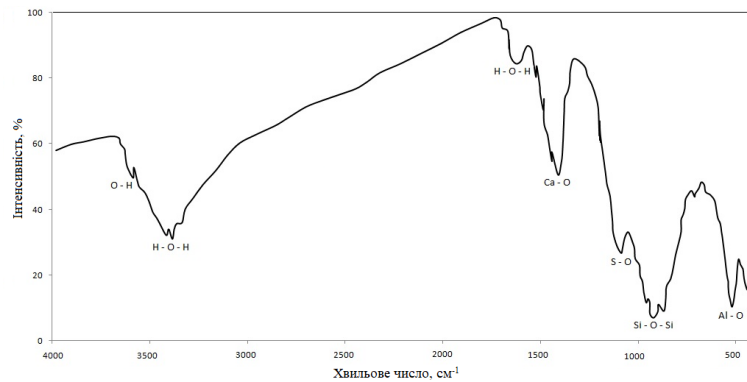


Рисунок 7.39 – ІЧ-спектри гідратованого цементу ШПЦ ІІІ/А з добавкою 2,5 мас. % осаду у віці 2 діб

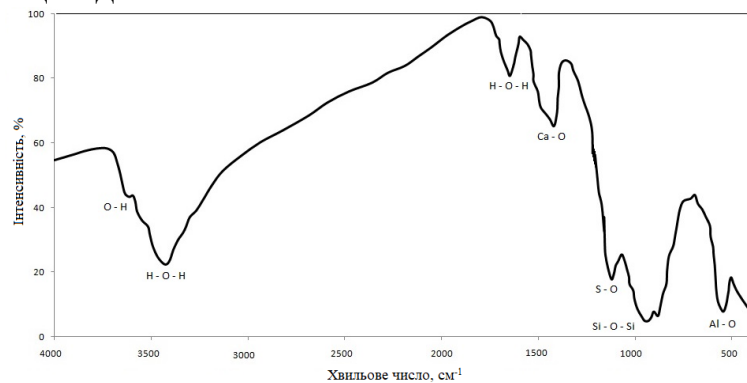


Рисунок 7.40 – ІЧ-спектри гідратованого цементу ШПЦ ІІІ/А з добавкою 5,0 мас. % осаду у віці 2 діб

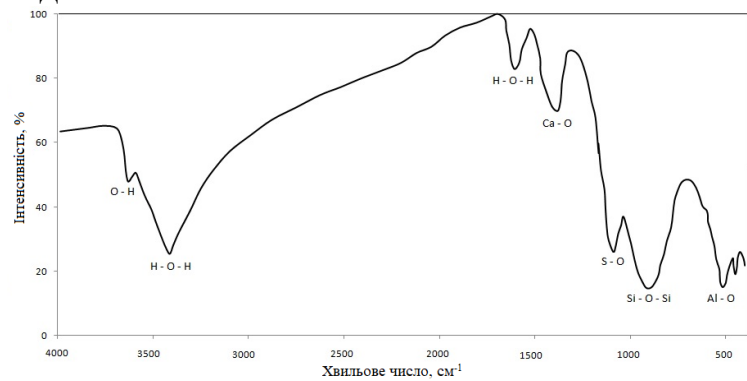


Рисунок 7.41 – ІЧ-спектри гідратованого цементу ШПЦ ІІІ/А з добавкою 7,5 мас. % осаду у віці 2 діб

У складі гідратованого цементу можна ідентифікувати наступні види зв'язку: 1) Al – O у координаційній групі $[AlO_6]$ у складі гідроалюмінатів та гідроалюмоферритів кальцію; 2) Si – O – Si у складі гідросилікатів кальцію; 3) S – O у складі гіпсу та гідросульфоалюмінатів кальцію; 4) Ca – O, який вказує на наявність гідроксиду кальцію та карбонату кальцію; 5) O – H у складі гідроксильних груп та 6) молекули води. Проведене дослідження вказує на те, що добавка осаду активує тверднення доменного шлаку, але сповільнює гідратацію цементу в ранні терміни тверднення.

Інтенсивності смуг поглинання гідроксильних груп та молекул води збільшуються при збільшенні вмісту добавки. Одночасно з цим зменшується інтенсивність смуг поглинання зв'язку Al – O та збільшується S – O. Дане явище вказує на те, що відбувається часткова гідратація сульфату кальцію у цементі з утворенням двуводного сульфату кальцію, а також зв'язування трьохкальцієвого алюмінату цементу та алюмінатів шлаку у гідросульфоалюмінат кальцію. На сповільнення гідратації цементу вказують зменшення інтенсивностей смуг поглинання зв'язків Si – O – Si та Ca – O.

Описані явища корелюються з даними міцності цементів ШПЦ Ш/А. На 1-у добу тверднення міцність цементів з осадом зменшується, на 3-у добу вирівнюється. Незважаючи на активацію тверднення доменного шлаку міцність зменшується, оскільки в результаті вказаного процесу утворюються дрібнокристалічні або частково закристиалізовані гідросилікати та гідроалюмінати кальцію, які мають понижену міцність. Результати дослідження гідратації клінкерів з добавкою осаду за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу наведені в табл. 7.3 та на рис. 7.42, 7.43.

Таблиця 7.3 – ІЧ-спектроскопічний аналіз гідратованого клінкеру з добавкою осаду у віці 1 діб тверднення

Вид зв'язку	Хвильове число, cm^{-1}		Інтенсивність, %	
	0	8	0	8
Al – O	507	510	52	52
Si – O – Si	870, 1000	867, 980	67	67
S – O	--	1100	--	20
Ca – O	1480	1480	58	67
O – H	1620	1647	8	6
O – H	3600	3613	10	12
H ₂ O	3500	3440	36	58

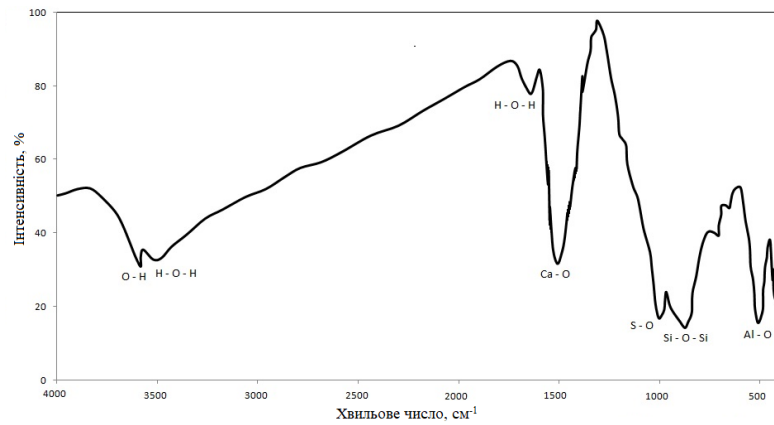


Рисунок 7.42 – ІЧ-спектри гідратованого клінкеру у віці 1 діб

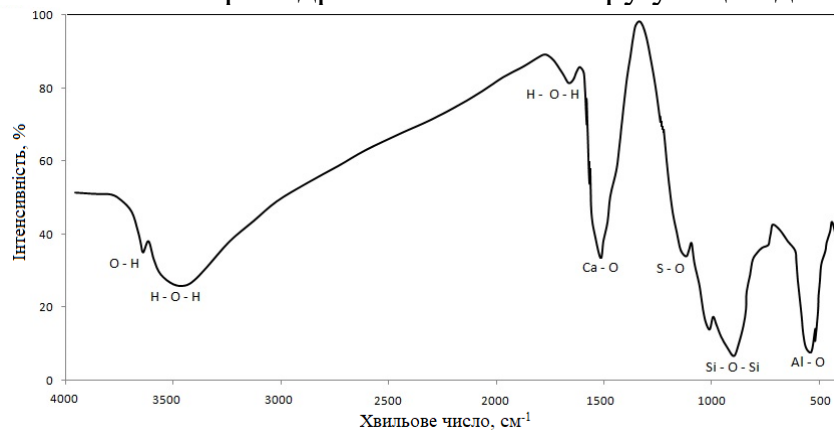


Рисунок 7.43 – ІЧ-спектри гідратованого клінкеру з 8 мас. % добавки осаду у віці 1 доби

З табл. 7.3 видно, що інтенсивності смуг поглинання зв'язків Ca – O та H₂O суттєво збільшуються при введенні до клінкеру добавки осаду. Дане явище вказує на те, що процеси гідратації та тверднення у клінкеру з осадом відбуваються швидше, ніж у клінкеру без осаду.

7.2.3 Теплові процеси, які відбуваються при твердненні

Прокалювання зразків гідратованого цементу дозволяє визначити кількість води, яка зв'язується у гідратні новоутворення. Згідно регламентованої методики гідратований цемент перед дослідженням витримують в абсолютному ізопропіловому спирті та висушують за температури 105 °С, що забезпечує повне видалення фізично адсорбованої води. Таким чином, результати втрати маси при прокалюванні показують вміст хімічно зв'язаної води у складі аморфних, частково закристилізованих та кристалічних новоутворень.

Термічна обробка цементного каменю супроводжується протіканням низки процесів. При цьому інтервал прокалювання 20 – 1000 °С можна поділити на декілька етапів. До 400 °С видаляється вода з C-S-H-гелю, гідроалюмінатів, гідроалюмоферритів та гідросульфоалюмінатів. В інтервалі 450-550 °С розкладається гідроксид кальцію. При температурах 600-800 °С відбувається декарбонізація вторинного вапняку. В межах температур 700-900 °С відбувається видалення води з кристалічних гідросилікатів CSH(I) і CSH(II).

Результати дослідження кінетики зв'язування води наведені в табл. 7.4.

Результати дослідження кількості зв'язаної води добре корелюються з результатами дослідження міцності.

Розглядаючи цемент з добавкою осаду без врахування контрольних цементів, можна побачити, що при збільшенні вмісту осаду збільшується кількість зв'язаної води, яка видаляється при температурі до 300 °С. Вказане явище може бути пов'язане з видаленням води з двуводного сульфату кальцію, який утворюється при гідратації сульфатної складової осаду. Певно при збільшенні концентрації осаду він не повністю витрачається на реакції взаємодії зі складовими цементу, а частково гідратується. Даний факт додатково підтверджує прискорення термінів тужавлення клінкеру та цементу ПЦ І-500.

Для клінкеру найбільшою кількістю зв'язаної води характеризуються зразки з 4,0 та 6,0 мас. % осаду. Загалом, введення добавки осаду сприяє збільшенню частки зв'язаної води. Для решти цементів спостерігається тенденція зменшення втрат при прокалюванні по мірі збільшення вмісту осаду. Таким чином, можна припустити, що в ранні терміни тверднення у складі цементів з активними мінеральними добавками осад в більшій мірі активує тверднення мінеральних добавок, ніж клінкерної складової. У складі цементу та клінкеру осад, навпаки, витрачається на взаємодію з клінкерними мінералами.

Після 28 діб тверднення можна побачити, що втрати маси в інтервалі до 300 °С зрівнюються і не настільки суттєво залежать від вмісту добавки осаду. Втрати при прокалюванні збільшилися порівняно з даними 2-3 діб, і є більшими для зразків цементу з більшою міцністю і меншими – для цементів з меншою міцністю.

Таблиця 7.4 – Кінетика зв'язування води цементом

Вид цементу	Вміст осаду, мас. %	Вік тверднення, діб		Вік тверднення, діб	
		2		28	
		Втрати при термічній обробці до 300 °С, мас. %	Втрати при прокалюванні, мас. %	Втрати при термічній обробці до 300 °С, мас. %	Втрати при прокалюванні, мас. %
Клінкер	0,0	2,74	6,0	5,39	10,87
	2,0	3,19	6,7	4,73	14,31
	4,0	3,30	8,5	4,93	15,24
	6,0	3,53	8,6	5,51	14,47
	8,0	3,68	6,6	5,79	14,46
ПЦ I-500	0,0	5,16	12,98	8,63	15,29
	2,5	6,75	12,54	8,53	15,43
	5,0	7,16	11,53	8,79	16,65
	7,5	8,17	11,98	8,77	16,80
ШПЦ Ш/А	0,0	3,62	6,36	6,75	13,86
	2,5	3,89	6,37	7,77	16,82
	5,0	4,50	5,74	5,30	13,46
	7,5	4,73	5,89	4,80	12,35
ППЦ IV/Б	0,0	3,15	6,12	6,29	12,37
	2,5	3,30	6,31	7,88	13,04
	5,0	3,40	6,16	7,60	12,86
	7,5	3,59	6,09	6,59	11,62
ПЦ II/А- II	0,0	4,33	10,17	8,69	15,84
	2,5	3,99	8,64	8,38	17,74
	5,0	5,03	8,89	8,61	16,45
	7,5	7,10	7,11	7,96	15,37

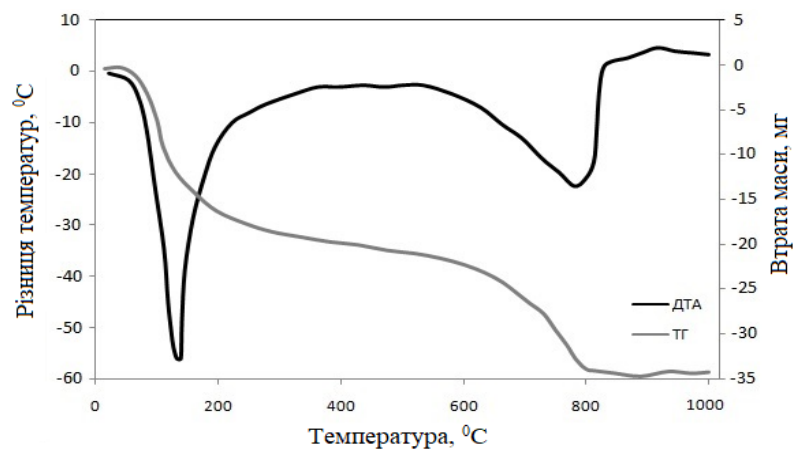


Рисунок 7.44 – ДТА та ТГ гідратованого ШПЦ Ш/А з 2,5 мас. % добавки осаду у віці 2 діб

При термічній обробці гідратованого цементу відбувається низка ендотермічних процесів, пов'язаних з видаленням води з гідратних новоутворень. До екзотермічних процесів належать перетворення CSH (I) у волластоніт (800-860 °C), та CSH (II) – у беліт (600-700 °C). Результати дослідження теплових ефектів наведені в табл. 7.5 і 7.6 та на рис. 7.44-7.49.

На кривих ДТА чітко видно два теплових ефекти з температурними піками 140 та 750 °C. Втрати при прокалюванні збільшуються при збільшенні вмісту добавки осаду.

З даних таблиці 7.5 видно, що по мірі збільшення вмісту добавки осаду збільшуються втрати маси при прокалюванні та втрати маси при 130-140 °C, і зменшуються втрати маси при 715-750 °C. Тобто прискорюється утворення дрібнокристалічних або частково закристалізованих гідросилікатів, гідроалюмінітів та гідроалюмоферритів кальцію в результаті активації тверднення доменного шлаку, і сповільнюються процеси утворення кристалічних гідросилікатів кальцію.

Результати дослідження, особливо втрати маси в результаті конкретних теплових процесів, підтверджують дані ІЧ-спектроскопічного аналізу. Добавка осаду активує тверднення доменного гранульованого шлаку, на що вказують збільшення втрати маси в результаті першого теплового ефекту, та сповільнює гідратацію цементу, на що вказують зменшення втрати маси в результаті другого теплового ефекту.

Отримані результати добре корелюються з результатами дослідження кінетики зв'язування води (табл. 7.4), де видно, що втрати маси при термічній обробці до 300 °C збільшуються по мірі збільшення вмісту добавки осаду, а втрати при прокалюванні, навпаки, зменшуються.

Аналогічна ситуація спостерігається і для цементів з іншими активними мінеральними (ППЦ IV/Б та ПЦ II/A-II). Тобто можна зробити висновок, що добавка осаду у складі цементів з активними мінеральними добавками в ранні терміни тверднення виконує роль активатора тверднення мінеральних добавок.

Варто особливо відмітити, що на кривих ДТА не спостерігається тепловий ефект розкладу гідроксиду кальцію, що є нетиповим для цементів.

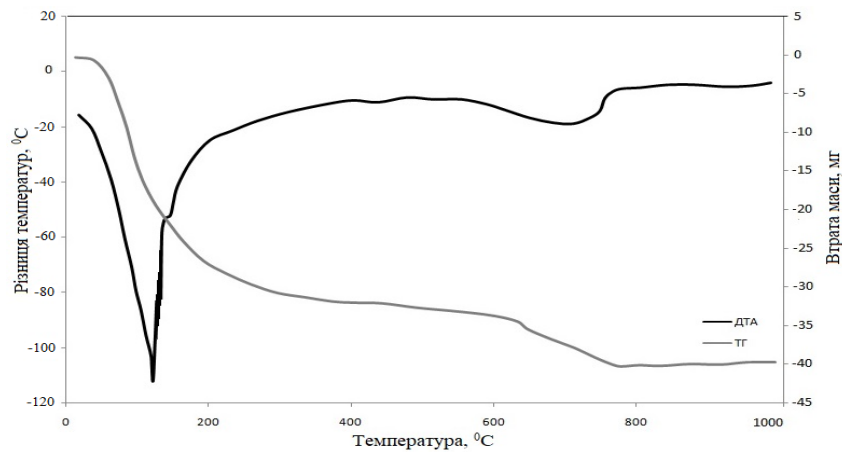


Рисунок 7.45 – ДТА та ТГ гідратованого ШПЦ III/A з 5,0 мас. % добавки осаду у віці 2 діб

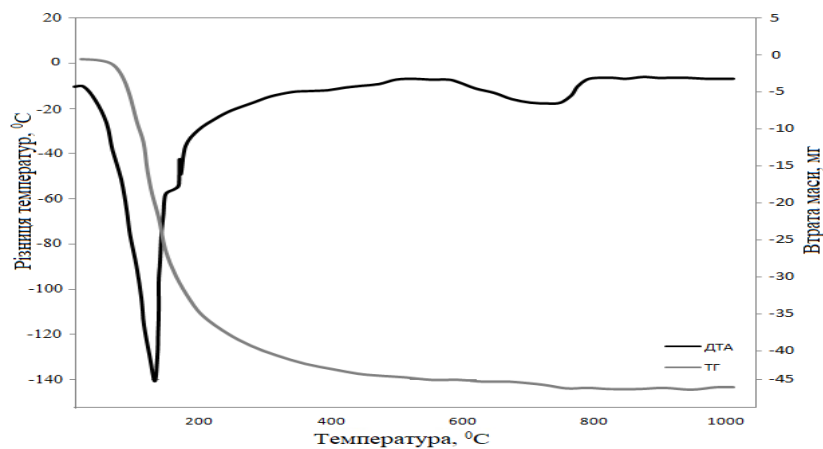


Рисунок 7.46 – ДТА та ТГ гідратованого ШПЦ III/A з 7,5 мас. % добавки осаду у віці 2 діб

Таблиця 7.5 – Характеристика теплових ефектів для гідратованого цементу ШПЦ III/A з добавкою осаду у віці 2 діб

Температурний пік, град Цельсію	Тепловий ефект	Втрати маси, мас. % для цементів з добавкою осаду, мас. %		
		2,5	5,0	7,5
130-140	Видалення води з С-S-H-гелю, гідроалюмінатів та гідроалюмоферритів та гідросульфоалюмінатів Розклад двуводного гіпсу	2,4	4,0	4,9
715-750	Видалення води з кристалічних CSH(I) і CSH(II) Декарбонізація вторинного вапняку Перетворення CSH (I) у волластоніт Перетворення CSH (II) в беліт	1,7	1,1	0,5
Втрати при прокалюванні	Видалення води з гідратних новоутворень	4,4	5,1	5,5

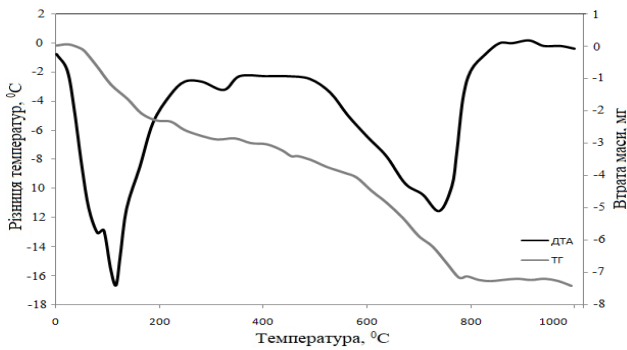


Рисунок 7.47 – ДТА та ТГ гідратованого клінкеру у віці 1 діб

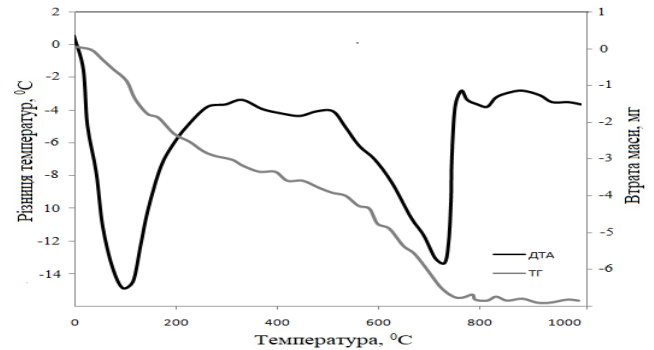


Рисунок 7.48 – ДТА та ТГ гідратованого клінкеру з 2 мас. % добавки осаду у віці 1 діб

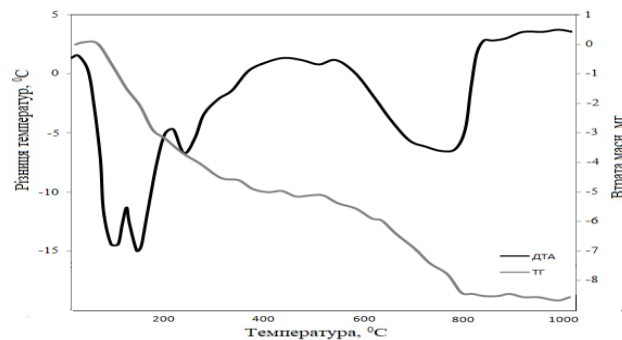


Рисунок 7.49 – ДТА та ТГ гідратованого клінкеру з 8 мас. % добавки осаду у віці 1 діб

Таблиця 7.6 – Характеристика теплових ефектів для гідратованого клінкеру з добавкою осаду у віці 1 діб

Температурний пік, град Цельсію	Тепловий ефект	Втрати маси, мас. % для цементів з добавкою осаду, мас. %		
		0,0	2,0	8,0
130-140	Видалення води з C-S-H-гелю, гідроалюмінатів та гідроалюмоферритів та гідросульфоалюмінатів Розклад двуводного гіпсу	0,5	0,6	1,0
715-750	Видалення води з кристалічних CSH(I) і CSH(II) Декарбонізація вторинного вапняку Перетворення CSH (I) у волластоніт Перетворення CSH (II) в беліт	0,7	0,6	0,7
Втрати при прокалюванні	Видалення води з гідратних новоутворень	1,6	1,4	1,8

Вказане явище може бути пов'язане зі зменшенням концентрації іонів кальцію в поровому розчині внаслідок суттєвого прискорення тверднення доменного шлаку. Внаслідок цього іони кальцію можуть активно зв'язуватися у складі гідросилікатів та гідроалюмінатів, і вміст гідроксиду кальцію зменшується.

Зменшення концентрації іонів кальцію у поровому розчині сприяє прискоренню гідратації та гідролізу клінкерних мінералів. І зменшення концентрації іонів кальцію внаслідок їх зв'язування складовими шлаку також повинно прискорювати розклад клінкерних мінералів. Однак, втрати маси свідчать про те, що кількість кристалічних гідросилікатів кальцію, навпаки, зменшується. Можливо відбувається пришвидшення гідратації, але утворюються не кристалічні, а аморфні та частково закристалізовані гідросилікати кальцію. Дане припущення в подальшому буде перевірено за допомогою рентгеноструктурного дослідження.

Отже, збільшення вмісту добавки осаду сприяє збільшенню кількості зв'язаної води. Причому збільшення відбувається в інтервалі до 300 °С, в межах другого теплового ефекту помітної різниці немає. Також, не спостерігається теплового ефекту розкладу гідроксиду кальцію. Таким чином, можна зробити висновок, що добавка осаду не сповільнює тверднення клінкеру та цементу і прискорює утворення аморфних та частково закристалізованих гідратних новоутворень.

7.2.4 Рентгеноструктурний аналіз цементного каменю

У складі цементного каменю присутні наступні сполуки: гідроксид кальцію, високо- і низькоосновні гідросилікати кальцію, гідроалюмінати й гідроалюмоферрити кальцію, гідросульфоалюмінат кальцію. Розшифровка дифрактограм наведена в таблиці 7.7, а самі дифрактограми – на рис. 7.50-7.53.

Якісний склад цементних каменів представлений непрогрегованими клінкерними мінералами (ідентифіковані аліт і беліт), гідросилікатний гель, гідроалюмінати кальцію, гідрокарбоалюмінати, гідросульфоалюмінат (еттрингіт), гідрогранати та сполука невизначеного складу C-S-A-F-H.

Непозначений пік відповідає мінералу мервініту, який міститься у складі доменного гранульованого шлаку.

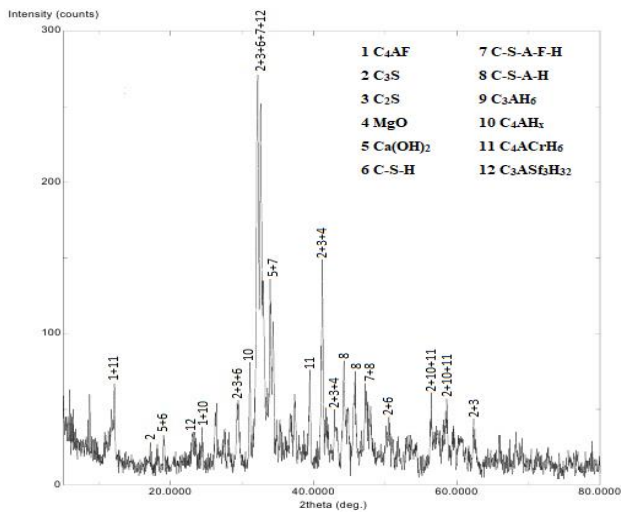


Рисунок 7.50 – Дифрактограма клінкеру з добавкою осаду

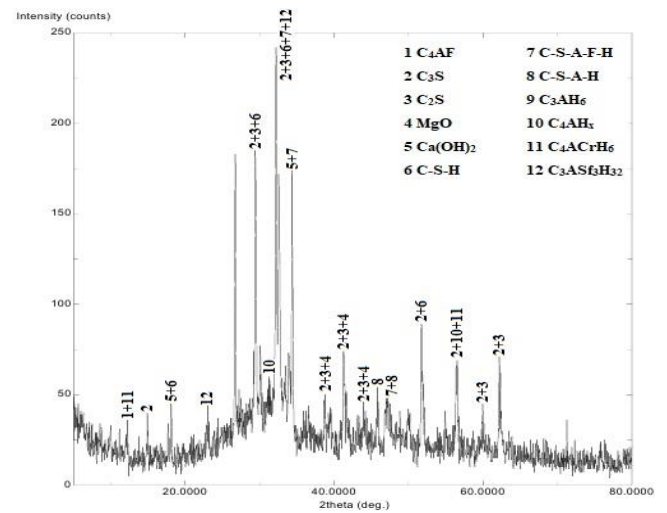


Рисунок 7.51 – Дифрактограма цементу ШПЦ III/A з добавкою осаду

Таблиця 7.7 – Рентгенофазовий аналіз цементних каменів

Кут 2theta, град	Міжплощинна відстань d, А	Інтенсивність, %				Мінерал
		Клінкер	ШПЦ III/A	ППЦ IV/Б	ПЦ II/A-II	
12,1	7,3	13	13	--	9	C ₄ AF, C ₄ ACrH ₆
14,9	5,9	--	13	--	7	C ₃ S
17,0	5,2	8	--	--	--	C ₃ AH ₆
18,3	4,8	8	18	--	--	Ca(OH) ₂ , C-S-H
19,0	4,7	12	--	--	--	Ca(OH) ₂
22,9	3,9	6	16	25	8	C ₃ ASf ₃ H ₃₂
24,4	3,6	15	--	--	5	C ₄ AF, C ₄ AH _x
29,3	3,0	17	100	98	73	C-S-H, C ₃ S, C ₂ S
31,1	2,9	30	27	--	22	C ₄ AH _x
32,1	2,8	100	100	100	97	C-S-H
32,6	2,7	86	57	18	100	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ ASf ₃ H ₃₂ , C-S-A-F-H
34,0	2,6	60	60	24	11	C-S-A-F-H
34,3	2,6	47	--	69	74	Ca(OH) ₂ , C-S-A-F-H
39,4	2,3	28	17	23	17	C ₄ ACrH ₆
41,3	2,2	49	14	9	6	C ₃ S, C ₂ S, MgO
41,7	2,2	10	21	55	44	C ₃ S, C ₂ S, MgO
42,9	2,1	18	14	--	--	C ₃ S, C ₂ S
44,1	2,1	18	--	--	--	C ₃ S, C ₂ S, MgO
45,7	2,0	18	21	12	9	C-Si-Al-H
47,2	1,9	13	15	21	12	C-Si-Al-H, C-S-A-F-H
50,6	1,8	16	13	14	8	C ₃ S, C-S-H
51,7	1,8	--	31	65	48	C ₃ S, C-S-H
56,5	1,6	16	48	31	21	C ₃ S, C ₄ AH _x , C ₄ ACrH ₆
60,4	1,5	6	17	18	10	C ₃ S, C ₂ S
62,3	1,5	12	41	20	29	C ₃ S, C ₂ S

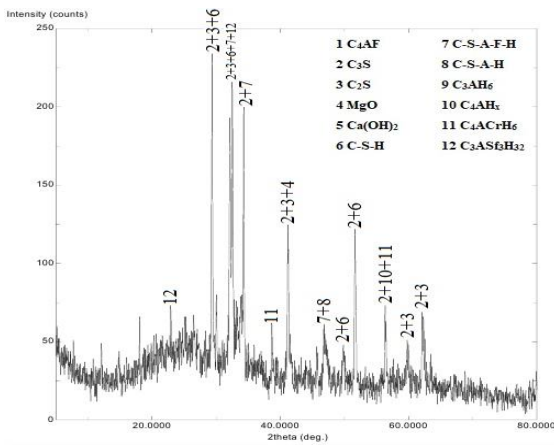


Рисунок 7.52 – Дифрактограма цементу ППЦ IV/Б з добавкою осаду

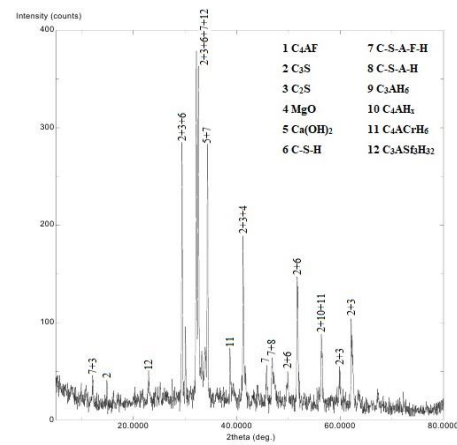


Рисунок 7.53 – Дифрактограма цементу ПЦ II/А-П з добавкою осаду

Слід зауважити, що у складі цементних каменів ППЦ IV/Б та ПЦ II/А-П відсутні рефлекси портландиту, а у складі клінкеру з осадом та ШПЦ III/А смуги мають невелику інтенсивність. Те ж саме спостерігається на кривих ДТА (в інтервалі 450-550 °С не спостерігається ендотермічний ефект розкладу гідроксиду кальцію).

При цьому на рентгенограммах не ідентифікується і карбонат кальцію, який утворюється внаслідок карбонізації портландиту внаслідок його контакту з вуглекислою під час тверднення або підготовки зразків до аналізу. Оцінити кількість гідросилікатів, виходячи з даних рентгенофазового аналізу, не має можливості, оскільки їх дифракційні піки перекриваються піками аліту та беліту.

Дифракційні піки етtringіту також перекриваються. За єдиним піком 3,9 Å, який не перекривається, видно, що в цементах ШПЦ III/А та ППЦ IV/Б його утворюється набагато більше. Враховуючи інтенсивності дифракційних піків гідроалюмінатів, можна вважати, що їх кількість зменшується в ряду клінкер - ШПЦ III/А - ППЦ IV/Б - ПЦ II/А-П. в цьому ж ряду збільшується кількість твердих розчинів С-S-A-F-H невизначеного складу.

З врахуванням цих результатів, можна припустити, що механізм впливу осаду, що утворюється при реагентному очищенні шахтних вод, на процеси тверднення цементу є таким. Осад у складі цементу виконує роль замітника природного гіпсового каменю. Він взаємодіє з трьохкальцієвим алюмінатом клінкеру та утворює етtringіт. Це сприяє сповільненню термінів тужавлення цементу за рахунок того, що трьохкальцієвий алюмінат вступає в реакцію з іонами кальцію та сульфат-іонами

осаду і утворює короткі призматичні кристали етtringіту, тривалість вказаної реакції визначає тривалість тужавлення цементного тіста, і збільшенню міцності за рахунок створення етtringітом первинного кристалічного каркасу, який в подальшому зміцнюється волокнистими гідросилікатами та ущільнюється зернистими гідросилікатами, гексагональними та кубічними гідроалюмінатами і гідроалюмоферритами.

У складі цементів з активними мінеральними добавками осад виконує роль активатора гідратації складових мінеральних добавок. Основна складова доменного гранульованого шлаку та золи-виносу представлена алюмосилікатним склом. Мікрокремнезем на 99 % складається з аморфного кремнезему. Під впливом сульфат-іонів осаду у лужному середовищі цементу відбувається руйнування аморфних і скловидних фаз та їх взаємодія з сульфат-іонами та іонами кальцію. Внаслідок чого відбувається утворення гідросульфоалюмінатів та гідросилікатів, а також аморфні гідратні новоутворення складного складу. Узагальнені дані щодо досліджених властивостей різних будівельних матеріалів наведені в таблиці 7.8.

Таблиця 7.8 – Дослідження властивостей цементів з добавкою осаду, що утворюється при знесолення та очищенні мінералізованих вод від сульфатів

Властивість	Портландцемент		Цементи з активними мінеральними добавками		
	ПЦ I-500	Клінкер	ШПЦ III/A	ППЦ IV/Б	ПЦ II/A-II
Фізико-механічні показники:					
нормальна густина;	+	+	+	+	+
терміни тужавлення;	+	+	+	+	+
міцність на стиск.	+	+	+	+	+
Фізико-хімічні процеси:					
ІЧ-спектроскопічний аналіз;	-	+	+	-	-
кінетика тверднення;	+	+	+	+	+
теплові ефекти (ДТА та ТГ);	-	+	+	✓	✓
рентгеноструктурний аналіз.	-	+	+	+	+

✓ – показник аналогічний визначенням; + – досліджений показник; - – показник не визначався

Основні властивості цементів були визначені, що дозволяє рекомендувати їх застосування у складі будівельних матеріалів з метою їх ефективною утилізації.

7.2.5 Зв'язування іонів важких металів у складі будівельних матеріалів

У підземних водах, які служать джерелами водопостачання, часто спостерігається висока концентрація заліза, яка може коливатися від 0,5 до 10 мг/дм³. Для очищення цих вод від заліза застосовують методи аерації та фільтрування на зернистих завантаженнях. Процес включає в себе також видалення утвореного осаду гідроксиду заліза, що утворюється в результаті регулярної зворотної промивки водою, та потребує послідууючу його утилізацію.

У промислових умовах спершу виконується аерація води в градирні, в її піддон вводиться вапняне молоко. Потім проводиться процес коагуляції, під час якого відбувається видалення більшої частини сполук заліза в осад. Цей осад видаляється за допомогою тонкошарових модулів у відстійнику. Наступним кроком є видалення дрібних суспензій шляхом проходження води через фільтруючі матеріали. Попереднє аерація застосовується для насичення води киснем та видалення частини вільної вуглекислоти, що може дозволити знизити необхідні дози реагентів, які використовуються у процесі очищення. Тому важливим є вивчення можливості утилізації даного осаду. На рис. 7.54 представлено результати випробувань дослідних зразків, що були виготовлені з цементу з добавкою осаду. Визначено вплив витрат добавки на початок тужавлення, коефіцієнт водовідведення, нормальну густину та міцність на стиск у віці 2 та 28 діб при введенні у цемент добавки у кількості 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 та 2,5 мас.%. Початок часу тужавлення становить 43, 40, 39, 38, 38 та 37 хв відповідно для 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 та 2,5 мас.% введеної добавки. Кінець тужавлення збільшується від 140 хв без добавки до 150-157 хв при введенні добавки в розмірі 0,5-2,5 мас.%. При введенні добавки до складу цементу у кількості від 0,5 до 2,5 мас.% водовідділення та нормальна густина цементу не змінюються. Міцність цементу збільшується від 100 до 105 та від 100 до 100,7 у віці 2 та 28 діб відповідно, що дозволяє рекомендувати добавку для введення у склад цементу до 2,5 мас.%.

Оскільки фізико-хімічні характеристики цементу не погіршуються, тому його можна рекомендувати як добавку до введення у складі цементу до 2.5 %, що сприятиме створенню маловідходних технологій знезалізнення води.

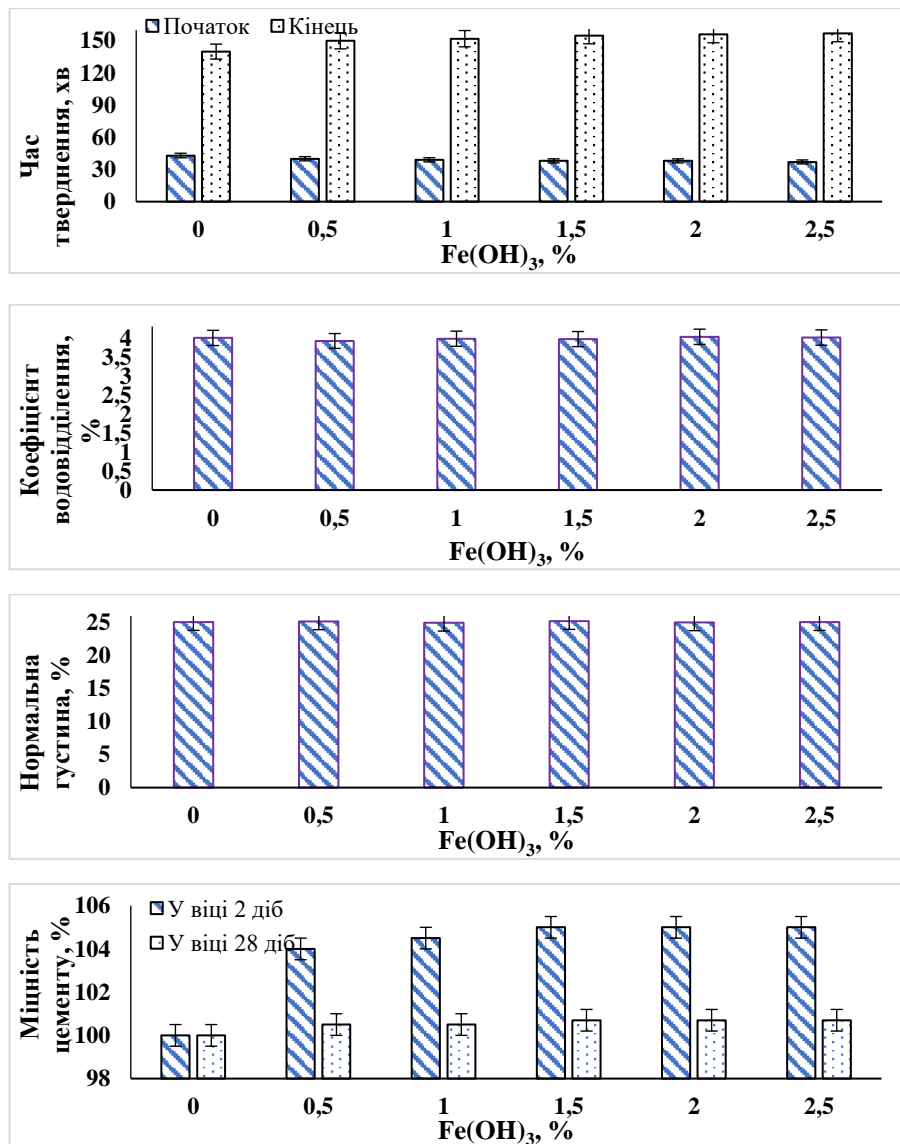


Рисунок 7.54 – Фізико-хімічні властивості цементу з осадом водоочищення, що містить $\text{Fe}(\text{OH})_3$

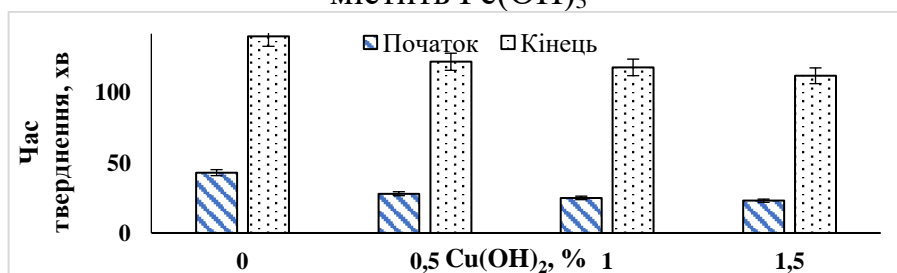


Рисунок 7.55 – Час твердіння цементу з $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що утворюється під час водопідготовки

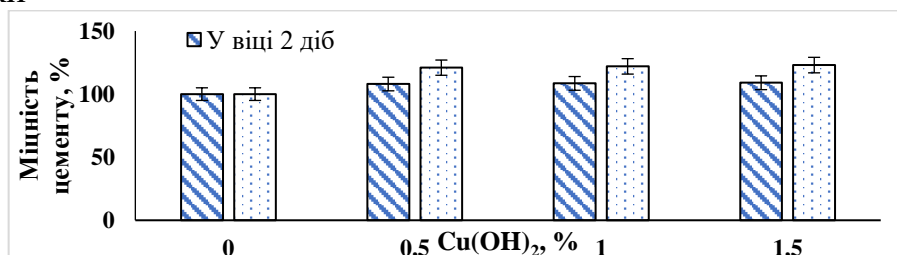


Рисунок 7.56 – Характеристики міцності на стиск цементу з $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що утворюється під час водопідготовки

З екологічної точки зору важливо вирішити проблему утилізації чи практичного застосування різних твердих відходів та підвищити переробку і повторне використання неліквідних відходів. Тому в подальших дослідженнях було розроблено метод ефективної утилізації утвореного осаду гідроксиду міді в складі цементів.

На рисунках 7.55 і 7.56 показано вплив гідроксиду міді, яка утворюється під час очищення води, на фізико-хімічні властивості цементу. В цемент осад додавали у різних кількостях: 0,5, 1,0 й 1,5 мас.%. Гідроксид міді значно прискорює твердіння. Згідно з результатами, гідроксид міді підвищує міцність зразків цементу після 2 діб твердіння на 8 % і після 28 діб твердіння на 27 %. Нормальна щільність цементу і цементу з осадженим гідроксидом міді становила 30%. Не спостерігалось впливу на видалення води з цементного розчину. Тому осад, що утворюється при очищенні води, який складається з гідроксидів, можна рекомендувати використовувати в складі цементу в якості хімічних добавок, що регулюють твердіння і прискорюють твердіння цементу.

Осади на основі гідроксидів підвищують міцність цементу і не впливають на водовідведення, тому придатні для використання в цементах як хімічні добавки. Дані розробки дозволяють запропонувати економічно доцільну технологію комплексного очищення водних розчинів від іонів міді чи інших важких металів реагентними методами з утилізацією утворених осадів у складі будівельних матеріалів

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки, що утворений осад при реагентному знесоленні води та вилученні з неї сульфатів чи важких металів можна використовувати у виробництві будівельних матеріалів як: добавка-розширювач для розширливих та тампонажних цементів; активатор тверднення цементів з активними мінеральними добавками; замінник природного гіпсового каменю; добавка-прискорювач тужавлення у складі бетонів та розчинів, призначених для торкретних робіт.

Висновки до Розділу 7

1. Показано перспективність застосування двокамерного електролізера з аніонною мембраною для переробки концентратів мембранного знесолення та мінералізованих вод, що передбачає знесолення води та утворенням окислених сполук хлору. Даний метод дає можливість вирішити проблеми утилізації і концентратів баромембранного опріснення води і шахтних вод. При цьому важливо провести їх попереднє очищення від сульфатів та нітратів. Показано, що інтенсивність окислення хлоридів підвищується при збільшенні початкової концентрації хлоридів в розчині та зростанні анодної густини струму. Обґрунтовано можливість застосування аніоніту АВ-17-8 при електрохімічному окисленні хлоридів для зниження втрат активного хлору внаслідок дегазації за рахунок фіксації на високоосновному аніоніті окислених сполук хлору.

2. Запропоновано застосування трикамерних електролізерів із двома аніонними мембранами для знесолення розчинів з високим вмістом хлоридів, сульфатів та жорсткості. Експериментальними випробуваннями доведено, що в катодній області раціональною концентрації лугу є $0,1 \text{ г-екв/дм}^3$ та показано недоцільність введення магнезиту з дозою вище різниці концентрації йонів кальцію й лужності води.

3. Встановлено, що в процесі електролізу підвищити концентрацію сірчаної кислоти та лугу до $\sim 45 \%$ при використанні двокамерного електролізера з аніонообмінною чи катіонообмінною мембраною відповідно.

4. Показано, що осад, який утворюється при очищенні реагентним методом мінералізованих, шахтних вод та вод, що містять йони важких металів може успішно застосовуватися у промисловості будівельних матеріалів як добавка-розширювач в розширливих і тампонажних цементах; замітник природного гіпсового каменю; активатор тверднення цементів із активними мінеральними добавками; добавка-прискорювач тужавлення в складі бетонів і розчинів, що призначені для торкретних робіт. ІЧ-спектроскопічними та рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що осад, що утворюється при знесоленні високомінералізованих вод реагентними

методами, складається з сульфогідроксоалюмінату кальцію, сульфату кальцію, напівводного сульфату кальцію та гідроксиду магнію.

5. Встановлено, що раціональний вміст осаду як добавки-активатора тверднення активних мінеральних добавок залежить від вмісту та виду мінеральної добавки у складі цементу. Узагальнено до 5 мас. % осаду позитивно впливають на властивості цементів. Механізм впливу добавки осаду полягає в тому, що сульфат кальцію осаду виконує роль сульфатного активатора. Сульфат-іони реагують з іонами алюмінію у складі мінеральної добавки і утворений топохімічно гідросульфоалюмінат кальцію може послабляти зв'язки між структурними мотивами в ґратці мінералів добавки. Внаслідок руйнування ґраток мінералів відбувається утворення гідроалюмінатів та гідросилікатів кальцію, які сприяють зміцненню та ущільненню цементного каменю. Активізуючий вплив добавки осаду не залежить від природи активної мінеральної добавки, що підтверджено на прикладі цементів з доменим гранульованим шлаком, золою-винесення та мікрокремнеземом.

6. Визначено, що оптимальний вміст добавки осаду в якості замітника природного гіпсового каменю у складі цементу залежить від мінералогічного складу цементу (а саме вмісту C_3A). Тому вміст осаду у складі клінкеру необхідно підбирати дослідним шляхом. Сульфат кальцію осаду взаємодії з C_3A клінкеру з утворенням гідросульфоалюмінату кальцію (еттрингіту). Еттрингіт виконує роль первинного кристалічного каркасу, який в подальшому посилюється волокнистими гідросилікатами кальцію, та обростає гідратними новоутвореннями.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі набуло подальшого розвитку вирішення актуальної науково-практичної проблеми знесолення води та очищення від різноманітних поллютантів шляхом розроблення і застосування ефективних методів її демінералізації.

1. Розроблено систему критеріїв оцінки якості води у водоциркуляційних системах охолодження. Модернізовано технологію реагентного пом'якшення води за рахунок використання наряду з вапном гідроксоалюмінату натрію, що забезпечило зниження жорсткості до 0,1 – 0,5 мг-екв/дм³. При застосуванні спільно з вапном гідроксохлоридів алюмінію, гідроксиду алюмінію та інших його похідних визначено умови не лише ефективного пом'якшення води, але і її очищення від водорозчинних сульфатів та розроблено технологію переробки відходів водоочищення – сульфоалюмінатів кальцію у будівельні матеріали.

2. Визначено ефективність гіпану і гідролізованого поліакриламід у як стабілізатора осадковідкладень у воді при її нагріванні та у процесах знесолення. Показано, що ефективність антискалантів на основі гіпану та гідролізованого ПАА зростає при їх модифікуванні озонуванням та обробкою ультразвуком, що спричиняє часткову деструкцію макромолекул флокулянтів. Стабілізаційний ефект при цьому зростає до 60 – 95 %, а протинакипний ефект – до 70 – 97 %. Високу ефективність стабілізації осадковідкладень забезпечує новий інгібітор на основі метилдисульфонату натрію у артезіанській воді, значення СЕ та ПЕ якого сягають 85 – 93 %.

3. Модифіковано іонообмінні технології пом'якшення води з повною декарбонізацією при використанні слабокислотних катіонітів у кислій формі, визначено умови глибокого пом'якшення води з одночасним знесоленням при застосуванні високоосновних катіонітів в карбонатній або основній формі. Встановлено умови розділення хлоридів і сульфатів в процесах їх сорбції на катіоніті в основній формі.

4. Показано, що процеси знекиснення води на редокситах на основі аніонітів в сульфатній формі не відбуваються без застосування каталізаторів на основі сполук

заліза або кобальту. Визначено, що при відсутності каталізаторів ступінь знекиснення води в присутності сульфідів не перевищує 60 % за годину. В присутності солей заліза (II) та кобальту (II) швидкість відновлення кисню зростає в десятки разів і ступінь знекиснення води на 90 – 100 % можна досягти за 40 – 80 секунд при концентраціях сульфідів $> 100 \text{ мг/дм}^3$. За даних умов згідно інтегральних кінетичних кривих процесів відновлення кисню у воді в основному реалізуються процеси першого порядку, коли лімітуючою стадією процесу є зв'язування кисню, що залежить лише від концентрації кисню. При зниженні концентрації сульфідів та заліза процеси відновлення кисню реалізуються за механізмами 2-го або 3-го порядків. На основі отриманих результатів розроблено технологію ефективного знекиснення в динамічних умовах при використанні сульфідів та каталізаторів на основі кобальту (II) чи заліза (II).

5. Визначено граничну ефективність вилучення важких та кольорових металів на сильно- та слабокислотних катіонітах залежно від вихідних концентрацій металів, форми та типу іоніту. Встановлено мінімальні концентрації металів у воді при вилученні їх на фільтрах змішаної дії. Встановлено, що на сорбцію важких та кольорових металів суттєво впливають іони жорсткості, які можуть знижувати ємність катіонітів по даних іонах на 20 – 40 %. Показано, що двозарядні та тризарядні катіони металів десорбуються із слабокислотних катіонітів лише розчинами кислот, сольова їх десорбція не перевищує 2 – 10 % при будь-якій витраті розчинів солей.

6. Нанофільтрація та зворотній осмос не забезпечують глибокого очищення води від важких та кольорових металів. Досягнути повного вилучення катіонів з води можливо при використанні комплексонів на основі НТМФК чи ОЕДФК. При використанні фероціаніду калію досягнуто ефективного вилучення кольорових та важких металів при підвищенні дози ціаноферату калію та рН до 8,0 – 9,1 та при застосуванні полікатіонітів.

7. Розроблено ефективні сорбенти іонів ВМ на основі магнетиту. Показано, що їх сорбційна ємність по іонах металів, ступінь вилучення даних ВМ із води залежить від співвідношення концентрацій Fe^{2+} і Fe^{3+} (К) в реакційній суміші при синтезі сорбенту. Встановлено, що ємність магнетиту по іонах ВМ зростає з підвищенням рН від 6,0 до 8,6, а найвищий ступінь вилучення іонів металів з води

досягнуто на магнетиті модифікованому сульфідом натрію. Даним способом концентрацію ВМ знижували до 1,2 мкг/дм³. Розроблені технології очищення води від іонів ВМ.

8. Показано, що іонообмінні методи низькоєфективні при очищенні води від іонів амонію. Важкокерованими є процеси біологічного їх окислення. Найбільш надійним способом очищення води від токсичних сполук амонію є їх окислення електрохімічними методами. Процеси окислення аміаку прискорюються в присутності хлоридів, які є джерелом генерації активного хлору. Застосування електрокоагуляторів з алюмінієвими та залізними електродами суттєво прискорює процеси очищення води від фосфатів.

9. Вивчено процеси іонообмінного розділення хлоридів, сульфатів, нітратів та фосфатів на високо- та низькоосновних аніонітах. Розділення аніонів у стічних водах суттєво спрощує процеси їх переробки. Результати досліджень покладені в основу технологій ефективного очищення питної води від нітратів та технологій доочищення комунально-побутових стічних вод від нітратів і фосфатів.

10. В роботі детально вивчено процеси отримання електролізом із сольових відходів зворотньоосмотичного очищення води розчинів сірчаної кислоти та лугу. Визначено умови отримання сірчаної кислоти та лугу з концентраціями до 45 %. Вивчено процеси переробки мінералізованих вод чи концентратів зворотньоосмотичного опріснення води в двокамерних електролізерах з аніонною мембраною з утворенням окислених сполук хлору, які є ефективними реагентами для знезараження води. Це вирішує проблему переробки сольових відходів. Використання високоосновного аніоніту АВ-17-8 в процесах електрохімічного окислення хлоридів дозволяє підвищити вихід продуктів окисленого хлору за рахунок уловлювання летких сполук Cl₂ та ClO₂.

11. Розроблено конструкцію електролізера, що забезпечує знесолення високомінералізованих розчинів зі значною жорсткістю води при висадженні солей жорсткості в камері знесолення за рахунок ефективного її підлужнення. При цьому в катодній області концентрується розчин лугу, а в анодній області – при вилученні

сульфатів концентрується сірчана кислота, а при видаленні хлоридів утворюються окислені сполуки хлору, придатні для дезінфекції води.

12. Показано, що осад, який утворюється при очищенні реагентним методом мінералізованих шахтних вод та вод, що містять йони важких металів, може успішно застосовуватися у промисловості будівельних матеріалів з декількома цілями: в якості добавки-розширювача для розширливих та тампонажних цементів; в якості активатора тверднення цементів з активними мінеральними добавками; в якості замітника природного гіпсового каменю; добавки-прискорювача тужавлення у складі бетонів та розчинів, призначених для торкретних робіт. ІЧ-спектроскопічними та рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що осад, який утворюється при реагентному очищенні високомінералізованих шахтних вод, складається з сульфогідроксоалюмінату кальцію, сульфату кальцію, напівводного сульфату кальцію та гідроксиду магнію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Водна стратегія України на період до 2050 року розпорядження КМУ від 09.12.2022 № 1134-р [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#n8>
2. Закони України «Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення» від 31.03.2023, № 2849-IX [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2918-14#Text>
3. Закони України «Про охорону навколишнього природного середовища» від 09.07.2023, № 2320- IX [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1264-12#Text>
4. Закони України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року» від 22.08.2019, № 2697-VIII [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>
5. Закони України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» від 20.11.2022, № 2697-IX [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/4004-12#Text>
6. Водний кодекс України від 19.08.2022, № 2468-IX [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/213/95-%D0%B2%D1%80#Text>
7. Кодекс України про надра від 28.03.2023, № 2805-IX [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/132/94-%D0%B2%D1%80#Text>
8. Указ Президента України «Про Цілі сталого розвитку України на період до 2030 року» від 30.09.2019, № 722/2019 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/722/2019#Text>
9. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2017 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2022/10/Natsionalna-dopovid-pro-stand-navkolyshnogo-prirodnogo-seredovyshha-v-Ukrayini-u-2017-rotsi.pdf>
10. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2018 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2022/10/Natsionalna-dopovid-pro-stand-navkolyshnogo-prirodnogo-seredovyshha-v-Ukrayini-u-2018-rotsi .pdf>
11. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2019 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2022/10/Nats.-dop.-pro-stand-navk.-prirodnogo-seredovyshha-v-Ukrayini-u-2019-rotsi.pdf>
12. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2020 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2022/10/Natsionalna-Dopovid-2020-2.pdf>
13. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2021 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf>
14. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2020 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

<https://mtu.gov.ua/content/nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoi-vodi-ta-stan-pitnogo-vodopostachannya-v-ukraini.html>

15. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2021 році [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mtu.gov.ua/content/nacionalna-dopovid-pro-yakist-pitnoi-vodi-ta-stan-pitnogo-vodopostachannya-v-ukraini.html>

16. Державний облік водокористування. Держводагенство України. Офіційний сайт 01.08.2023 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://davr.gov.ua/derzhavnij-oblik-vodokoristuvannya>

17. Питуляк М. Сучасний стан та особливості використання водних ресурсів Хмельницької області / М. Питуляк, М. Питуляк // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія: Географія. - 2019. - № 2. - С. 156-163. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NZTNPUg_2019_2_21.

18. Чугай А. В. Оцінка техногенного навантаження на поверхневі води Чернігівської області / А. В. Чугай, А. В. Глод // Подолання екологічних ризиків та загроз для довкілля в умовах надзвичайних ситуацій – 2022: колективна монографія. – 2022. – С. 534 - 548.

19. Чугай А. В. Методи оцінки техногенного впливу на довкілля: навч. посіб. / А. В. Чугай, Т. А. Сафранов. – Одеса: Букаєв Вадим Вікторович, 2021. – 118 с.

20. Глод А. В. Стан водних ресурсів Чернігівської області за показниками сталого розвитку // Актуальні проблеми, пріоритетні напрямки та стратегії розвитку України: Тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної онлайн-конференції. Київ: ІТТА, 2022. С. 57–59.

21. ¹ Chugai A. State and quality of water in the Desna river basin (within the Chernigiv region) / A. Chugai, A. Hlod, V. Pylypiuk // Environmental problems. – 2021. – № 6 (4). – P. 226-232.

22. Чугай А. В., Глод А. В. Оцінка техногенного впливу на довкілля Чернігівської області // Проблеми екології та енергозбереження: Матеріали XIV Міжнародної науково-технічної конференції. Миколаїв: НУК ім. адм. Макарова, 2021. С. 56–57.

23. Глод А. В. Оцінка антропогенного навантаження на води р. Десна (Чернігівська область). Матеріали XX наукової конференції молодих вчених ОДЕКУ. Одеса: ОДЕКУ, 2021. С. 105–106.

24. Савенко Д. О. Оцінювання забезпеченості та динаміки використання водних ресурсів Чернігівської області / Д. О. Савенко, Ю. А. Сиксин, Р. А. Корж // Scientific Notes of Sumy State Pedagogical University. Geographical Sci. – 2021. – №2 (2). – P. 53 - 59.

25. Чижевська Л. Т. Оцінка сучасного стану водних ресурсів Волині / Л. Т. Чижевська, О. М. Лавренчук, Р. Є. Качаровський, З. К. Карпюк, О. В. Антипюк // Суспільно-географічні чинники розвитку регіонів: матеріали III Міжнар. наук.-практ. Інтернет-конференції (м. Луцьк, 11–12 квітня 2019 р.) / за ред. Ю. М. Барського, С. О. Пугача. – Луцьк, 2019. – С. 98-101.

26. Царик Л. П. Водні об'єкти міста Тернопіль: гідрографія, екологічний стан та водопостачання / Л. П. Царик, І. Р. Кузик, Л. В. Янковська // *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. – 2022. – № 37. – С. 22-36.
27. Grubinko V.V. Ecotoxicological status and prognosis of the state of an urbanized hydroecosystem (on the example of the reservoir «Ternopil pond») / V.V. Grubinko, H.B. Humeniuk, V.O. Khomenchuk, N.M. Garmatiy, V.B. Voytiuk, M.M. Barna // *Journal of Geology, Geography and Geocology*. – 2018. – № 27 (2). – P. 202-212. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.15421/111845>
28. Стецько Н.П. Тернопільське водосховище як рекреаційний об'єкт / Н.П. Стецько, Л.О. Бицюра // *Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Географія*. – 2019. – №1(46). – С. 189-197. DOI: <https://doi.org/10.25128/2519-4577.19.2.24>
29. Некос А.Н. Екологічна якість природних вод з міських джерел м. Харкова / А.Н. Некос, О.М. Максимов, К.В. Шевчик // *Людина і довкілля. Проблеми неоекології*. – 2019. – №31. – С. 96-103. DOI: <https://doi.org/10.26565/1992-4224-2019-31-09>
30. Койнова І.Б. Водойми міста Львова: сучасний геоекологічний стан та можливості його покращення / І.Б. Койнова, А.-К. Чорна // *Людина і довкілля. Проблеми неоекології*. – 2019. – №32. – С. 6-15. DOI: <https://doi.org/10.26565/1992-4224-2019-32-01>
31. Данильченко О. С. Водні ресурси Сумської області та їх використання / Данильченко О. С., Гавриш, В. В. // О. С. Данильченко, В. В. Гавриш // *Наукові записки СумДПУ імені А.С. Макаренка. Географічні науки*. – 2019. – № 10. – С. 47 - 55.
32. Ліхо О.А. Моніторинг підземних вод як складова управління ризиками при забезпеченні населення Рівненської області водою / О.А. Ліхо, О.І. Гакало // *Bulletin National University of Water and Environmental Engineering*. – 2020. – № 2 (90). – С. 120 -131.
33. Лобода Н. С. Оцінка можливих змін водних ресурсів річок водозбору Куяльницького лиману на початку ХХІ сторіччя (2021-2050 рр.) за моделями кліматичного сценарію RCP4. 5 / Н. С. Лобода, А. М. Куза, О. М. Козлов // *Український гідрометеорологічний журнал*. – 2019. – № 23. – С. 43-53.
34. Крилова І. І. Аналіз сучасного стану сфери водопостачання та водовідведення в Україні / І. І. Крилова // *Інвестиції: практика та досвід*. – 2018. – № 23. – С. 118-125.
35. Хвесик М. А. Управління водними ресурсами: євроінтегративний вектор / М. А. Хвесик, Л. В. Левковська // *Економіка природокористування і сталий розвиток*. – 2019. № 5 (24). – С. 6-13.
36. Пономаренко Р. В. Удосконалення методології визначення якісного стану водної екосистеми (на прикладі річки Дніпро) / Р. В., Пономаренко, Л. Д., Пляцук, О. В., Третьяков, І. Ю., Аблєєва, Ю. В., Буц, В. В. Барбашин // *Комунальне господарство міст*. – 2020. – № 1 (144). – С. 82-93.
37. Хільчевський В. К. Деякі аспекти щодо стану території районів річкових басейнів та моніторингу вод під час вторгнення Росії в Україну (2022 р.) / В. К. Хільчевський, В. В. Гребінь // *Hydrology, Hydrochemistry and Hydroecology*. – 2022. – Т. 3. – № 65. – С. 6-14.

38. Hryniuk V.I. Regularity of effects of climatic changes on quality indicators of surface water of the Dniester basin / V.I. Hryniuk, L. M. Arkhylova // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2018. – № 3. – P. 125-133.
39. Malik L.A. Detection and removal of heavy metal ions: A review / L.A. Malik, A. Bashir, A. Qureshi, A.H. Pandith // *Environmental Chemistry Letters*. – 2019. – № 17(4). – P. 1495-1521.
40. Gorova A. The development of methodology for assessment of environmental risk degree in mining regions / A. Gorova, A. Pavlychenko, O. Borysovs'ka, L. Krups'ka // *Annual Scientific-Technical Collection – Mining of Mineral Deposit*. – 2013. – P. 207209.
41. Korchemlyuk M. Anthropogenic influence from point and diffuse sources of pollution in the upper Prut river basin / M. Korchemlyuk, L. Arkhipova, R.L. Kravchynskyi, J.D. Mykhailyuk // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2019. – № 1. – P. 125-131.
42. Fashola, M.O. Heavy metal pollution from gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance / M.O. Fashola, V.M. Ngole-Jeme, O.O. Babalola // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2016. – № 13 (11). – P. 1047. doi: 10.3390/ijerph13111047.
43. Dixit R. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes / R. Dixit, Wasiullah, D. Malaviya, K. Pandiyan, U.B. Singh, A. Sahu, R. Shukla, B.P. Singh, J.P. Rai, P.K. Sharma, H. Lade, D. Paul // *Sustainability (Switzerland)*. – 2015. – № 7 (2). – P. 2189-2212. doi: 10.3390/su7022189.
44. Benavente D. Remediation by waste marble powder and lime of jarosite-rich sediments from Portman Bay (Spain) / D. Benavente, C. Pla, J. Valdes-Abellan, S. Cremades-Altet // *Environmental Pollution*. – 2020. – № 264. – P. 114786.
45. Vardhan K.H. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives / K.H. Vardhan, P.S. Kumar, R.C. Panda // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – № 290. – P. 111197. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111197
46. Ambiado K. Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining / K. Ambiado, C. Bustos, A. Schwarz, R. Bórquez // *Water Science and Technology*. – 2017. – № 75(3). – P. 705-715.
47. Chen X. Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism / X. Chen, P. Ren, T. Li, J.P. Tremblay, X. Liu // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – № 349. – P. 358-367.
48. Oden M.K. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance / M.K. Oden, H. Sari-Erkan // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – № 119. – P. 207-217. doi: 10.1016/j.psep.2018.08.001
49. Koliehova A. Study of the Process of Electro Evolution of Copper Ions from Waste Regeneration Solutions / A. Koliehova, G. Trokhymenko, N. Magas, N. Gomelya, I. Trus // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – № 21(2). – P. 29–38.
50. Kvarntenko O. The use of the biological method for treating iron containing underground waters / O. Kvarntenko, L. Sabliy, N. Kovalchuk, A. Lysytsya // *Journal of Water and Land Development*. – 2018. – № 39(1). – P. 77-82. doi:10.2478/jwld-2018-0061.

51. Hu K. An assessment of sulfate reducing bacteria on treating sulfate-rich metal-laden wastewater from electroplating plant / K. Hu, D. Xu, Y. Chen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – № 393. – P.122376.
52. Kyrii S.O. Investigation of the properties of activated carbon modified by wastes of alumina production / S.O. Kyrii, I.V. Kosogina, I.M., Astrelin, L.S. Obodenko // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – № 2. – P. 70-78.
53. Peng W. Efficiently removing Pb(II) from wastewater by graphene oxide using foam flotation / W. Peng, G. Han, Y. Cao, K. Sun, S. Song // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – № 556. – P. 266-272. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.043
54. Kalvani N. Evaluation of iron and manganese removal effectiveness by treatment plant modules based on water pollution index; a comprehensive approach / N. Kalvani, A. Mesdaghinia, K. Yaghmaeian, S. Abolli, S. Saadi, M. Alimohammadi, A. Rashidi Mehrabadi // *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. – 2021. – № 19. – P. 1005-1013. <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00665-2>
55. Valentini M.H.K. Analysis of the Influence of Climatic Factors on the Concentration of Iron and Manganese in Raw Water Intended for a Water Treatment System / M.H.K. Valentini, G.B. dos Santos, H.S. Franz, L.A. da Silva, G. da Silva Fraga, N.P. de Mello, L. dos Santos Boeira, R.F. Romani // *Revista Brasileira de Geografia Física*. – 2022. – № 15(05). – P. 2486-2499. <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/viewFile/253965/41893>
56. Usman U.A. Natural sources of iron and manganese in groundwater of the lower Kelantan River Basin, North-eastern coast of Peninsula Malaysia: water quality assessment and an adsorption-based method for remediation / U.A. Usman, I. Yusoff, M. Raoov, Y. Alias, J. Hodgkinson, N. Abdullah, N.H. Hussin // *Environmental Earth Sciences*. – 2021. – № 80(12). – P. 425. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09717-0>
57. Martynov S. Technological model of water contact iron removal / S. Martynov, V. Fylypchuk, V. Zoshchuk, S. Kunytskyi, A. Safonyk, O. Pinchuk // *Journal of Water and Land Development*. – 2018. – № (39). – P. 93-99. DOI: 10.2478/jwld-2018-0063
58. Martynov S.Y. Experimental studies of iron transformations kinetics and autocatalysis during its physicochemical removal from underground water / S.Y. Martynov, V.L. Poliakov // *Water Supply*. – 2022. – № 22(3). – P. 2883-2895. <https://doi.org/10.2166/ws.2021.428>
59. Khatri N. Recent strategies for the removal of iron from water: A review / N. Khatri, S. Tyagi, D. Rawtani // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – № 19. – P. 291-304. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>
60. Serrano L.Z. Removal of Fe (III), Cd (II), and Zn (II) as hydroxides by precipitation–flotation system / L.Z. Serrano, N.O. Lara, R.R.Vera, D. Cholico-González // *Sustainability*. – 2021. – № 13(21). – P. 11913. <https://doi.org/10.3390/su132111913>
61. Krupińska I. Removal of iron and organic substances from groundwater in an alkaline medium / I. Krupińska // *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. – 2019. – № 27(1). – P. 12-21. <https://doi.org/10.3846/jeelm.2019.7726>
62. Thinojah T. Design of up-flow aerated filters for the removal of iron from groundwater / T. Thinojah, B. Ketheesan, G.B.B. Herath // *Water Supply*. – 2020. – № 20(8). – P. 3233-3241. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.229>

63. Yang H. Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: formation of active MnOx and involved mechanisms / H. Yang, X. Tang, X. Luo, G. Li, H. Liang, S. Snyder // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – № 415. – P. 125707. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125707>
64. Das D. Removal of Fe (II) ions from drinking water using Electrocoagulation (EC) process: Parametric optimization and kinetic study / D. Das, B.K. Nandi // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – № 7(3). – P. 103116. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103116>
65. Das D. Simultaneous removal of fluoride and Fe (II) ions from drinking water by electrocoagulation / D. Das, B.K. Nandi // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – № 8(1). – P. 103643. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103643>
66. Tang X. Respective role of iron and manganese in direct ultrafiltration: from membrane fouling to flux improvements / X. Tang, J. Wang, H. Zhang, M. Yu, Y. Guo, G. Li, H. Liang // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – № 259. – P. 118174. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118174>
67. Tang X. Bio-cake layer based ultrafiltration in treating iron-and manganese-containing groundwater: Fast ripening and shock loading / X. Tang, J. Qiao, J. Wang, K. Huang, Y. Guo, D. Xu, G. Li, H. Liang // *Chemosphere*. – 2021. – № 268. – P. 128842. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128842>
68. Marsidi N. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment / N. Marsidi, H. A. Hasan, S.R.S. Abdullah // *Journal of Water Process Engineering*. – 2018. – № 23. – P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.010>
69. Marín-Rivera J.V. Effectiveness of vertical subsurface wetlands for iron and manganese removal from wastewater in drinking water treatment plants / J.V. Marín-Rivera, J. Martínez-Girón, M. Quintero-Angel, J.C. Salcedo-Reyes // *Universitas Scientiarum*. – 2019. – № 24(1). – P. 135-163. <https://doi.org/10.11144/javeriana.sc24-1.eovs>
70. Zeng H. Start-up of a biofilter in a full-scale groundwater treatment plant for iron and manganese removal / H. Zeng, C. Yin, J. Zhang, D. Li // *International journal of environmental research and public health*. – 2019. – № 16(5). – P. 698. <https://doi.org/10.3390/ijerph16050698>
71. Trus I. Innovative method for water deiron ions using capillary material / I. Trus, I. Radovenchyk, V. Halysh, E. Chuprinov, D. Benatov, H. Olena, L. Sirenko // *Journal of Ecological Engineering*. – 2022. – № 23(3). – P. 174-182. [doi:10.12911/22998993/145467](https://doi.org/10.12911/22998993/145467)
72. Radovenchyk I. Methods of processing liquid waste concentrates using materials with capillary properties / I. Radovenchyk, I. Trus, V. Halysh, T. Krysenko // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2022. – № 57(5). – P. 946-952.
73. Haldar D. MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review / D. Haldar, P. Duarah, M.K. Purkait // *Chemosphere*. – 2020. – № 251. – P. 126388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388>
74. Pandey G. Silanized halloysite nanotubes as ‘nano-platform’ for the complexation and removal of Fe (II) and Fe (III) ions from aqueous environment / G. Pandey, M. Tharmavaram, G. Phadke, D. Rawtani, M. Ranjan, K.P. Sooraj // *Separation*

and Purification Technology. – 2022. – № 293. – P. 121141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121141>

75. Lazaratou C.V. Ca treated Palygorskite and Halloysite clay minerals for Ferrous Iron (Fe^{2+}) removal from water systems / C.V. Lazaratou, D. Panagiotaras, G. Panagopoulos, M. Pospíšil, D. Papoulis // Environmental Technology & Innovation. – 2020. – № 19. – P. 100961. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100961>

76. Tang C. Selective and efficient extraction of iron from water systems with a recyclable phytate-polyaniline hydrogel / C. Tang, M. Ramírez-Hernández, B. Thomas, T. Asefa // Journal of Cleaner Production. – 2022. – № 380. – P. 135006. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135006>

77. Zareh M.M. Biosorption removal of iron from water by *Aspergillus niger*. npj / M.M. Zareh, A.S. El-Sayed, D.M. El-Hady // Clean Water. – 2022. – № 5(1). – P. 58. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00201-1>

78. Musah B.I. Biosorption of chromium (VI), iron (II), copper (II), and nickel (II) ions onto alkaline modified *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in binary systems / B.I. Musah, Y. Xu, C. Liang, L. Peng // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – №29(41). – P. 62514-62536. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19725-7>

79. Hassouna M.E.M. Biosorption of iron by amended *Aspergillus versicolor* from polluted water sources / M.E.M. Hassouna, M.A. Marzouk, M.A. Elbably, A.H. El Maghrabi // Biom. Biostat. Int. J. – 2018. – № 7(6). – P. 502-513. DOI: [10.15406/bbij.2018.07.00253](https://doi.org/10.15406/bbij.2018.07.00253)

80. Kim H. Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels / H. Kim, R.A., Ko, S. Lee, K. Chon // Water. – 2020. – № 12(4). – P. 1173. <https://doi.org/10.3390/w12041173>

81. Nilavazhagi A. Adsorptive removal of Fe (II) ions from water using carbon derived from thermal/chemical treatment of agricultural waste biomass: Application in groundwater contamination / A. Nilavazhagi, T. Felixkala // Chemosphere. – 2021. – № 282. – P. 131060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131060>

82. Kang H. Study on the Removal of Iron and Manganese from Groundwater Using Modified Manganese Sand Based on Response Surface Methodology / H. Kang, Y. Liu D., Li L. Xu // Applied Sciences. – 2022. – № 12(22). – P. 11798. <https://doi.org/10.3390/app122211798>

83. Bandar S. Comparison of MnO_2 modified and unmodified magnetic Fe_3O_4 nanoparticle adsorbents and their potential to remove iron and manganese from aqueous media / S. Bandar, Anbia M., Salehi S. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – № 851. – P. 156822. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156822>

84. Chmielewska E. Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters / E. Chmielewska // In Modified clay and zeolite nanocomposite materials. – 2019. – P. 87-112). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00012-8>

85. Limaa L.A. Iron removal efficiency in irrigation water by a zeolite added to sand media filters / L.A. Limaa, Y.F. Silvab, P.L.T. Limac // Desalination and Water Treatment. – 2021. – № 220. – P. 241-245. doi: 10.5004/dwt.2021.27024

86. Krstić V. Role of zeolite adsorbent in water treatment / V. Krstić // In Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment. – 2021. – P. 417-481. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6>
87. De Souza V.C. Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physicochemical Properties / V.C. De Souza, J. Villarroel-Rocha, M.J.G. De Araújo, K. Sapag, S.B.C. Pergher // Minerals. – 2018. – № 8. – P.595. <https://doi.org/10.3390/min8120595>
88. Huang T. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite / T. Huang, M. Yan, K. He, Z. Huang, G. Zeng, A. Chen, M. Peng, H. Li, L. Yuan, G. Chen // Journal of colloid and interface science. – 2019. – № 543. – P. 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.030>
89. Chmielewská E. Chapter 4 – Natural zeolite: Alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. In Micro and Nano Technologies, Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials; Mercurio, M., Sarkar, B., Langella, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019. – P. 87–112.
90. Rad, L. R., & Anbia, M. (). Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review / L.R. Rad, M. Anbia //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – № 9(5). – P. 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>
91. Gomelya M. Sorbent-Catalyst for Acceleration of the Iron Oxidation Process / M. Gomelya, M. Tverdokhlib, T. Shabliy, V. Radovenchyk, O. Linyucheva //Journal of Ecological Engineering. – 2021. – № 22(3). – P. 221–230. <https://doi.org/10.12911/22998993/133030>
92. Novita E. River water quality assessment in east java, Indonesia / E. Novita, H.A. Pradana, B.H. Purnomo, A.I. Puspitasari // Journal of Water and Land Development. – 2020. – № 47(1). – P. 135-141. <https://doi.org/10.24425/jwld.2020.135040>
93. Podgórní E. Investigation of the effects of salinity and temperature on the removal of iron from water by aeration, filtration, and coagulation / E. Podgórní, M. Rząsa // Polish Journal of Environmental Studies. – 2014. – № 23(6). – P. 2157-2161. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/24927>
94. Kassim A.A. The pre-evaluation of crosslinked anion exchange (CAX) resin on nitrates removal / A.A. Kassim, N. Abdullah, M.Z. Yahya // Journal of Chemical Engineering and Industrial Biotechnology. – 2019. – № 5(2) . – P. 1–8. <https://doi.org/10.15282/jceib.v5i2.3762>
95. Sun Y. Selective removal of nitrate using a novel asymmetric amine based strongly basic anion exchange resin / Y. Sun, W. Zheng, X. Ding, R.P. Singh // Adsorption Science and Technology. – 2020. – № 38(7-8) . – P. 271-285. <http://dx.doi.org/10.1177/0263617420945839>
96. Cheng, L.H. Aeration-manganese sand filter-ultrafiltration to remove iron and manganese from water: Oxidation effect and fouling behavior of manganese sand coated film / L.H. Cheng, Z.Z. Xiong, S. Cai, D.W. Li, X.H. Xu // Journal of Water Process Engineering. – 2020. – № 38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101621>
97. Tobiasson J.E. Manganese removal from drinking water sources / J.E. Tobiasson, A. Brazilio, J. Goodwill, X. Mai, C. Nguyen // Current Pollution Reports. – 2016. – № 2. – P. 168-177. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0036-2>

98. Alijani Galangashi M. Removing iron, manganese and ammonium ions from water using greensand in fluidized bed process / M. Alijani Galangashi, S.F. Masoumi Kojidi, A. Pendashteh, B. Abbasi Souraki, A.A. Mirroshandel // *Journal of Water Process Engineering*. – 2021. – № 39. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101714>
99. Kononova O.N. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions / O.N. Kononova, G.L. Bryuzgina, O.V. Apchitaeva, Y.S. Kononov // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – № 12(8). – P. 2713-2720. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.021>
100. Prodanović J.M. Application of membrane processes for distillery wastewater purification-a review / J.M. Prodanović, V.M. Vasić // *Desalination and Water Treatment*. – 2013. – № 51(16-18). – P. 3325-3334. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749178>
101. O'Neal S.L. Manganese toxicity upon overexposure: A decade in review / S.L. O'Neal, W. Zheng // *Current Environmental Health Reports*. – 2015. – № 2(3). – P. 315-328. <http://dx.doi.org/10.1007/s40572-015-0056-x>
102. Flem B. Graphical statistics to explore the natural and anthropogenic processes influencing the inorganic quality of drinking water, ground water and surface water / B. Flem, C. Reimann, K. Fabian, M. Birke, P. Filzmoser, D. Banks // *Applied Geochemistry*. – 2018. – № 88. – P. 133-148. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.09.006>
103. De Meyer C.M.C. Arsenic, manganese and aluminum contamination in groundwater resources of Western Amazonia (Peru) / C.M.C. De Meyer, J.M. Rodríguez, E.A. Carpio, P.A. García, C. Stengel, M. Berg // *Sci. Total Environ.* – 2017. – № 607-608. – P. 1437-1450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.059>
104. Vega M.A. Biogeochemical controls on the release and accumulation of Mn and As in shallow aquifers, West Benal, India / M.A. Vega, H.V. Kulkarni, N. Mladenov, K. Johannesson, G.M. Hettiarachchi, P. Bhattacharya, N. Kumar, J. Weeks, M. Galkaduwa, S. Datta // *Frontiers in Environmental Science*. – 2017. – № 5. – P. 29. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00029>
105. Biela R. Efficacy of sorption materials for nickel, iron and manganese removal from water / R. Biela, T. Kučera // *Procedia Engineering*. – 2016. – № 162. – P. 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.012>
106. Flieger J. Sorption of heavy metal ions of chromium, manganese, selenium, nickel, cobalt, iron from aqueous acidic solutions in batch and dynamic conditions on natural and synthetic aluminosilicate sorbents / J. Flieger, J. Kawka, W. Płaziński, R. Panek, J. Madej // *Materials*. – 2020. – № 13(22). – P. 1-18. <https://doi.org/10.3390/ma13225271>
107. Vistuba J. P. Simultaneous adsorption of iron and manganese from aqueous solutions employing an adsorbent coal / J.P. Vistuba, M.E. Nagel-Hassemer, F.R. Lapolli, M.A.L. Recio // *Environmental Technology (United Kingdom)*. – 2013. – № 34(2). – P. 275-282. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.692716>
108. Ormanci T. An experimental study on manganese (II) removal with manganese dioxide recycling / T. Ormanci, G.T. Demirkol, I.M. Aydın, N. Tufekci // *Desalination and Water Treatment*. – 2013. – № 51(10-12). – P. 2225-2230. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.734731>
109. Massoudinejad M. Absorption isotherm study of Mn²⁺ on MnO₂ and FeO – coated zeolite from aqueous solution / M. Massoudinejad, M. Khashij // *International*

Journal of Advanced Science and Technology. – 2014. – № 72. – P. 63–72.
<http://dx.doi.org/10.14257/ijast.2014.72.06>

110. Patent 93087 Ukraine: MPK B01J 20/02, CO2F 1/64. The method of obtaining a load for water purification from manganese compounds: Publ. 25.09.2014, Bulletin № 14.

111. Mamchenko A.V. Water purification of manganese compounds by a sorbent-catalyst at different pH and salt content / A.V. Mamchenko, N.N. Chernova // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2013. – № 35(1). – P. 30-35.
<http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X13010050>

112. Gogoi D. Study of removal process of manganese using synthetic calcium hydroxyapatite from an aqueous solution / D. Gogoi, A.G. Shanmugamani, S.V.S. Rao, T. Kumar, S. Velmurugan // Desalination and Water Treatment. – 2016. – № 57(14). – P. 6566-6573. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1010588>

113. Cerrato J.M. Application of XPS and solution chemistry analyses to investigate soluble manganese removal by MnO_x(s)-coated media / J.M. Cerrato, W.R. Knocke, Jr.M.F. Hochella, A.M. Dietrich, A. Jones, T.F. Cromer // Environmental Science and Technology. – 2011. – № 45(23). – P. 10068-10074. <https://doi.org/10.1021/es203262n>

114. Ferrier J. Colonization, Penetration and Transformation of Manganese Oxide Nodules by *Aspergillus niger* / J. Ferrier, Y. Yang, L. Csetenyi, G.G. Michael // Environmental Microbiology. – 2019. – № 21(5). – P. 1821-1832.
<http://dx.doi.org/10.1111/1462-2920.14591>

115. Maghrabi A.H. El. Biosorption of Manganese by Amended *Aspergillus versicolor* from Polluted Water Sources / A.H. El Maghrabi, M.A. Marzouk, M.A. Elbably, M.E.M. Hassouna // Nature Environment and Pollution Technology. – 2020. – № 19 (4) . – P. 1645-1656. <https://doi.org/10.46488/NEPT.2020.v19i04.032>

116. Fadel M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae* / M. Fadel, N.M. Hassanein, M.M. Elshafei, A.H. Mostafa, M.A., H.M. Ahmed, Khater // HBRC J. – 2017. – №13 (1). – P. 106-113.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.12.006>

117. Diaz-Alarcón J.A. Removal of iron and manganese in groundwater through magnetotactic bacteria / J.A. Diaz-Alarcón, M.P. Alfonso-Pérez, I. Vergara-Gómez, M. Díaz-Lagos, S.A. Martínez-Ovalle // Journal of Environmental Management. – 2019. – № 249. – P. 109381. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109381>

118. Gomelya M. Usage of sorbent-catalyst to accelerate the oxidation of manganese / M. Gomelya, M. Tverdokhlib, T. Shabliy, O.Linyucheva // Journal of Ecological Engineering. – 2021. – № 22(4). – P. 232-239.
<https://doi.org/10.12911/22998993/133350>

119. Brankov J. The assessment of the surface water quality using the water pollution index: a case study of the Timok River (the Danube River Basin), Serbia / J. Brankov, D.R.A.G.A.N.A. Milijašević, A. Milanović // Archives of Environmental Protection. – 2012. – № 38(1). – P. 49-61. [DOI: 10.2478/v10265-012-0004-x](https://doi.org/10.2478/v10265-012-0004-x)

120. Voza D. Application of multivariate statistical techniques in the water quality assessment of Danube river, Serbia / D. Voza, M. Vukovic, L. Takic, D. Nikolic, I. Mladenovic-Ranisavljevic // Archives of Environmental Protection. – 2015. – № 41 (4). – P. 96-103. [DOI 10.1515/aep-2015-0044](https://doi.org/10.1515/aep-2015-0044)

121. Buzylo V. Ecological aspects of filling of worked-out area during underground coal mining / V. Buzylo, A. Pavlychenko, O. Borysovska // In E3S Web of Conferences. – 2020. – № 201. – P. 01038. EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202020101038>
122. Buzylo V. Ecological aspects of managing the stressed-deformed state of the mountain massif during the development of multiple coal layers / V. Buzylo, A. Pavlychenko, T. Savelieva, O. Borysovska // Paper presented at the E3S Web of Conferences. – 2019. – № 60, [doi:10.1051/e3sconf/20186000013](https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000013)
123. Tong L. Development and status of the treatment technology for acid mine drainage / L. Tong, R. Fan, S. Yang, C. Li // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2021. – № 38(1). – P. 315-327. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00298-3>
124. Chugai A. Assessment of technogenic loading on the surface water bodies of the separate regions of the North-Western Black Sea / A. Chugai, T. Safranov // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – № 21 (5). – P. 197–201. doi.org/10.12911/22998993/122672
125. Boyacioglu H. Spatial differentiation of water quality between reservoirs under anthropogenic and natural factors based on statistical approach / H. Boyacioglu // Archives of Environmental Protection. – 2014. – № 40/1. – P. 41–50. [DOI: 10.2478 / aep-2014-0002](https://doi.org/10.2478/aep-2014-0002).
126. Pavlychenko A. Substantiation of technological solutions for the protection of water resources in the development of coal deposits / A. Pavlychenko, D. Kulikova, O. Borysovska // In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – 970 (1). – P. 012038. IOP Publishing. [doi:10.1088/1755-1315/970/1/012038](https://doi.org/10.1088/1755-1315/970/1/012038)
127. Rambabu K. Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook / K. Rambabu, F. Banat, Q.M. Pham, S.H. Ho, N.Q. Ren, P.L. Show // Environmental Science and Ecotechnology. – 2020. – № 2. – 100024. <https://doi.org/10.1016/j.es.e.2020.100024>
128. Runtti H. Utilisation of barium-modified analcime in sulphate removal: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies / H. Runtti, P. Tynjälä, S. Tuomikoski, T. Kangas, T. Hu, J. Rämö, U. Lassi // Journal of Water Process Engineering. – 2017. – № 16. – P. 319-328. [10.1016/j.jwpe.2016.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.11.004)
129. Dou W. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization / W. Dou, Z. Zhou, L. Jiang, A. Jian, R. Huang, X. Tian, W. Zhang, D. Chen // Journal of Environmental Management. – 2017. – № 196. – P. 518-526. [10.1016/j.jenvman.2017.03.054](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.054)
130. WHO. 2022. Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>
131. Yurasov S. Adapting the Methods for Assessing a Water Quality when Normalizing the Pollutant Discharges in Ukraine to the Regulatory Requirements of the European Union / S. Yurasov, T. Safranov, A. Chugai, S. Kuryanova, J. Artvykh // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2022. – № 3. – P. 167-176. <https://doi.org/10.12912/27197050/147447>
132. Kinnunen P. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies / P. Kinnunen, H. Kyllönen, T. Kaartinen, J. Mäkinen, J. Heikkinen, V. Miettinen // Water Science and Technology. – 2018. – № 2017(1). – P. 194-205.

133. Guimaraes D. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21 / D. Guimaraes, V.A. Leao // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – № 280. – P. 209-215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.071>
134. Range B.M. Removal of thiosalt/sulfate from mining effluents by adsorption and ion exchange / B.M. Range, K.A. Hawboldt // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2019. – № 40(2). – P. 79-86.
135. Sadeghalvad B. Sorption, mechanism, and behavior of sulfate on various adsorbents: A critical review / B. Sadeghalvad, N. Khorshidi, A. Azadmehr, M. Sillanpää // *Chemosphere*. – 2021. – № 263. – P. 128064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128064>
136. Bhuyan S.C. Nutrient (sulphate) removal from wastewater in inverse fluidized bed biofilm reactor / S.C. Bhuyan, A.K. Swain, A. Sahoo, S.K. Bhuyan // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – № 33. – P. 5476-5480. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.306>
137. Mamelkina M.A. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation / M.A. Mamelkina, S. Cotillas, E. Lacasa, C. Sáez, R. Tuunila, M. Sillanpää, A. Häkkinen, M.A. Rodrigo // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – № 182. – P. 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.044>
138. Zhu M. Removal of sulphate from mine waters by electrocoagulation/rice straw activated carbon adsorption coupling in a batch system: optimization of process via response surface methodology / M. Zhu, X. Yin, W. Chen, Z. Yi, H. Tian // *Journal of Water Reuse and Desalination*. – 2019. – № 9(2). – P. 163-172. <https://doi.org/10.2166/wrd.2018.054>
139. Bodzek M. New generation of semipermeable membranes with carbon nanotubes for water and wastewater treatment: Critical review / M. Bodzek, K. Konieczny, A. Kwiecińska-Mydlak, // *Archives of Environmental Protection*. – 2021. – № 47 (3). – P. 3–27, <https://doi.org/10.24425/aep.2021.138460>
140. Tang W. Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI) / W. Tang, D. He, C. Zhang, T.D. Waite // *Water research*. – 2017. – № 121. – P. 302-310. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.046>
141. Amaral Filho J. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation / J. Amaral Filho, A. Azevedo, R. Etchepare, J. Rubio // *International Journal of Mineral Processing*. – 2016. – № 149. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.012>
142. Öztürk Y. Removal of sulfate ions from process water by ion exchange resins / Y. Öztürk, Z. Ekmekçi // *Minerals Engineering*. – 2020. – № 159. – P. 106613. [10.1016/j.mineng.2020.106613](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106613)
143. Nurmesniemi E.T. Sulphate removal from mine water by precipitation as ettringite by newly developed electrochemical aluminium dosing method / E.T. Nurmesniemi, T. Hu, K. Rajaniemi, U. Lassi // *Desalination and water treatment*. – 2021. – № 217. – P. 195-202. <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2021062139276>
144. Gomelya N.D. Water purification of sulfates by liming when adding reagents containing aluminum / N.D. Gomelya, I.N. Trus, Y.V. Nosacheva // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2014. – № 36 (2). – P. 70-74.

145. Bustos-Flores E. Thermodynamic and experimental studies on removal of calcium and sulfate ions from recycling water of complex sulfide flotation operations / E. Bustos-Flores, M.A. Elizondo-Alvarez, A. Uribe-Salas // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2021. – № 31(10). – P. 3116-3127. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65720-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65720-5)
146. Fernando W.A.M. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review / W.A.M. Fernando, I.M.S.K. Ilankoon, T.D. Syed, M. Yellishetty // *Minerals Engineering*. – 2018. – № 117. – P. 74-90. [10.1016/j.mineng.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004)
147. Vu H.H.T. Sustainable treatment for sulfate and lead removal from battery wastewater / H.H.T. Vu, S. Gu, T. Thriveni, M.D. Khan, L.Q. Tuan, J.W. Ahn // *Sustainability*. – 2019. – № 11(13). – 3497. <https://doi.org/10.3390/su11133497>
148. Santander-Muñoz M. Removal of Sulfate Ions by Precipitation and Flotation / M. Santander-Muñoz, P. Cardozo-Castillo, L. Valderrama-Campusano // *Ingeniería e Investigación*. – 2021. – № 41(3). <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v41n3.90349>
149. Tian X. A novel sulfate removal process by ettringite precipitation with aluminum recovery: Kinetics and a pilot-scale study / X. Tian, Z. Zhou, Y. Xin, L.M. Jiang, X. Zhao, Y. An // *Journal of hazardous materials*. – 2019. – № 365. – P. 572-580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.032>
150. Vasiichuk V. Obtaining New Aluminium Water Clarification Coagulant from Spent Catalyst / V. Vasiichuk, O. Kurylets, O. Nahurskyy, Y. Kuchera, R. Bukliv, Y. Kalymon // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. 2022. – № 23(3). – P. 47-53. <https://doi.org/10.12912/27197050/147147>
151. Gomelya M.D. Application of aluminium coagulants for the removal of sulphate from mine water / M.D. Gomelya, I.M. Trus, T.O. Shabliy // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2014. – № 8 (2). – P. 197-203.
152. Guerrero-Flores A.D. Simultaneous removal of calcium and sulfate ions from flotation water of complex sulfides / A. D. Guerrero-Flores, A. Uribe-Salas, G.I. Dávila-Pulido, J.M. Flores-Álvarez // *Minerals Engineering*. – 2018. – № 123. – P. 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.024>
153. Dron J. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} removal from aqueous solutions by an anion exchange resin / J. Dron, A. Dodi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – № 190 (1-3). – P. 300–307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.049>
154. Oatley-Radcliffe D.L. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade / D.L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T.J. Ainscough, P.M. Williams, A.W. Mohammad, N. Hilal // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – № 19. – P. 164–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.026>
155. Goncharuk V.V. Nanofiltration in drinking water supply / V.V. Goncharuk, A.A. Kavitskaya, M.D. Skil'skaya // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2011. – № 33 (1). – P. 37–54. DOI: <https://doi.org/10.3103/s1063455x11010073>
156. Гомеля М.Д. Оцінка ефективності зворотньоосмотичного опріснення води після її пом'якшення на слабокислотному катіоніті / М.Д. Гомеля., І.М. Трус, В.М. Радовенчик // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. – 2014. – № 3. – С. 32-36.

157. Naidu L. D. Nanofiltration in Transforming Surface Water into Healthy Water: Comparison with Reverse Osmosis / L. D. Naidu, S. Saravanan, M. Chidambaram, M. Goel, A. Das, J. Sarat, C. Babu // *Journal of Chemistry* – 2015. – V. 2015 – P. 1 – 6.
158. Cornelissen E.R. Effect of minimal pre-treatment on reverse osmosis using surface water as a source / E.R. Cornelissen, D.J.H. Harmsen, B. Blankert, L.P. Wessels, W.G.J. Van der Meer // *Desalination*. – 2021. – № 509. – P. 115056. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115056>
159. Badruzzaman M. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review / M. Badruzzaman, N. Voutchkov, L. Weinrich, J.G. Jacangelo // *Desalination*. – 2019. – № 449. – P. 78–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.006>
160. Qasim M. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review / M. Qasim, M. Badrelzaman, N.N. Darwish, N.A. Darwish, N. Hilal // *Desalination*. – 2019. – № 459. – P. 59–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.02.008>
161. Idrees M.F. Performance Analysis and Treatment Technologies of Reverse Osmosis Plant – A case study / M.F. Idrees // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2020. – № 2. – P. 100007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100007>
162. Ahmed F.E. Emerging desalination technologies: Current status, challenges and future trends / F.E. Ahmed, A. Khalil, N. Hilal // *Desalination*. – 2021. – № 517. – P. 115183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115183>
163. Долина Л.Ф., Машихіна П.Б., Козачина В.А. Реконструкція систем водопостачання та водовідведення: монографія. Дніпро: Журфонд, 2021. 220 с.
164. Giwa A. Brine management methods: Recent innovations and current status / A. Giwa, V. Dufour, F. Al Marzooqi, M. Al Kaabi, S.W. Hasan // *Desalination*. – 2017. – № 407. – P. 1–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.12.008>
165. Arola K. Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review / K. Arola, B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Kallioinen // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2019. – № 49 (22). – P. 2049–2116. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1594519>
166. Reddy S. Point-of-Use Drinking Water Treatment Systems and Their Performance in Removal of Emerging Contaminants. *New Trends in Emerging Environmental Contaminants* / S. Reddy, N.H. Barbhuiya, S.P. Singh // *Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore. – 2022. – P. 463–485. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-16-8367-1_19
167. Яковлєв В.С. Застосування квартирних систем доочищення води для питних потреб на основі зворотного осмосу / В.С. Яковлєв // *Науковий вісник будівництва*. – 2015. – № 2. – С. 177-179.
168. Trus I. Electrochemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine / I. Trus, V. Hrabitchenko, M. Gomelya // *British Journal. Of Science, Education and culture*. – 2014. – № 2(6). – P. 103-108.
169. Shokriani F. Removal of NaCl from aqueous solutions by using clinoptilolite / F. Shokriani, K. Solaimani, G. H. Nematzadeh, P. Biparva // *Intl J Farm & Alli Sci*. – 2015. – V. 4(1). – P. 50 – 54.

170. Rasines G. On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water / G. Rasines, P. Lavela, C. Macías, M.C. Zafra, J.L. Tirado, C.O. Ania // *Electrochimica Acta* – 2015. – №. 170. – P. 154 – 163.
171. Gomelya N. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / N. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trohimennko, T. Shablij // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – № 4 (10(82)). – P. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.75338>
172. Макаренко І.М. Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеними рівнями мінералізації та жорсткості / І.М. Макаренко, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2014. – № 1 (43) . – С. 235-241.
173. Грабітченко В.М. Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води / В.М. Грабітченко, І.М. Трус, М.Д. Гомеля // *Вісник національного технічного університету України «КПІ» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження»*. – 2014. – № 2 (13). – С. 72-76.
174. Lazar L. FTIR analysis of ion exchange resins with application in permanent hard water softening / L. Lazar, B. Bandrabur, R-E. Tataru-Fărnuș, M. Drobotă, La. Bulgariu, G. Gutt // *Environmental Engineering and Management Journal*. – 2014. – № 13 (9). – P. 2145–2152. DOI: <https://doi.org/10.30638/eemj.2014.237>
175. Remeshevska I. Study of the ways and methods of searching water leaks in water supply networks of the settlements of Ukraine / I. Remeshevska, G. Trokhymenko, N. Gurets, O. Stepova, I. Trus, V. Akhmedova // *Ecological Engineering and Environmental Technology*. – 2021. – № 22 (4). – P. 14-21. DOI:10.12912/27197050/137874
176. Kaushal S.S. Increased salinization decreases safe drinking water / S.S. Kaushal // *Environ. Sci. Technol.* – 2016. – № 50. – P. 2765-2766, DOI: [10.1021/acs.est.6b00679](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00679).
177. Królak E. Nitrate concentration-related safety of drinking water from various sources intended for consumption by neonates and infants / E. Królak, J. Raczuk // *Archives of Environmental Protection*. – 2018. – № 44 (1). – P. 3-9. DOI:10.24425/118176
178. National report on drinking water quality and drinking water supply in Ukraine in 2021. Database 'Ministry of Regional Development of Ukraine' (in Ukrainian).
179. Voutchkova D.D. A high-resolution nitrate vulnerability assessment of sandy aquifers (DRASTIC-N) / D.D. Voutchkova, J. Schullehner, P. Rasmussen, B. Hansen // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – № 277. – P. 111330. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111330
180. Zabłocki S. High-resolution mapping to assess risk of groundwater pollution by nitrates from agricultural activities in wielkopolska province, Poland / S. Zabłocki, S. Murat-Błażejewska, J.A. Trzeciak, R. Błażejewski // *Archives of Environmental Protection*. – 2022. – № 48 (1). – P. 41-57. DOI:10.24425/aep.2022.140544
181. Gutiérrez M. An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems / M. Gutiérrez, R.N. Biagioni, M.T. Alarcón-Herrera, B.A. Rivas-Lucero // *Science of the Total Environment*. – 2018. – № 624. – P. 1513-1522. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.12.252

182. Hansen B. Nitrate vulnerability assessment of aquifers / B. Hansen, T.O. Sonnenborg, I. Møller, J.D. Bernth, A. Høyer, P. Rasmussen, P.B.E. Sandersen F. Jørgensen // *Environmental Earth Sciences*. – 2016. – № 75. – P. 12. [DOI:10.1007/s12665-016-5767-2](https://doi.org/10.1007/s12665-016-5767-2)
183. Ward M.H. Drinking water nitrate and human health: An updated review / M.H. Ward, R.R. Jones, J.D. Brender, T.M. de Kok, P.J. Weyer, B.T. Nolan, C.M. Vilanueva S.G. van Breda // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2018. – № 15 (7). [DOI:10.3390/ijerph15071557](https://doi.org/10.3390/ijerph15071557)
184. Wiśniowska E. Removal of nitrates and organic compounds from aqueous solutions by zero valent (ZVI) iron reduction coupled with coagulation/precipitation process / E. Wiśniowska, M. Włodarczyk-Makuła // *Archives of Environmental Protection*. – 2020. – № 46 (3). – P. 22–29, [DOI: 10.24425 / aep.2020.134532](https://doi.org/10.24425/aep.2020.134532).
185. Alguacil-Duarte F. Biological nitrate removal from a drinking water supply with an aerobic granular sludge technology: An environmental and economic assessment / F. Alguacil-Duarte, F. González-Gómez, M. Romero-Gámez // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – № 367. –P. 133059. [DOI:10.1016/j.jclepro.2022.133059](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133059)
186. Song Q. Efficient electrocatalytic nitrate reduction via boosting oxygen vacancies of TiO₂ nanotube array by highly dispersed trace Cu doping / Q. Song, S. Zhang, X. Hou, J. Li, L. Yang, X. Liu, M. Li // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – № 438. – P. 129455. [DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.129455](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129455)
187. Boubakri A. FO–MD integrated process for nitrate removal from contaminated groundwater using seawater as draw solution to supply clean water for rural communities / A. Boubakri, S. Al-Tahar Bouguecha, A. Hafiane // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – № 298. – P. 121621. [DOI:10.1016/j.seppur.2022.121621](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121621)
188. Preetham V. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies of nitrates and nitrites onto fish scales / V. Preetham, J. Vengala // *In Recent Advances in Civil Engineering*. – 2023. – P. 429-442. [DOI:10.1007/978-981-19-1862-9_27](https://doi.org/10.1007/978-981-19-1862-9_27)
189. Vasilache N. The removal of nitrate from drinking water, natural water by ion exchange using ion exchange resin, purolite A520E and A500 / N. Vasilache, L. Cruceru, J. Petre, F.L. Chiriac, I. Paun, M. Niculescu, F. Pirvu, G. Lupu // *International symposium “The environment and the industry”, SIMI 2018, proceedings book*. – 2018. <http://doi.org/10.21698/simi.2018.fp53>
190. Nujčić M. Nitrate removal from water by ion exchange / M. Nujčić, D. Milinković, M. Habuda-Stanić // *Croatian journal of food science and technology*. – 2017. – № 9 (2). – P. 182-186. [DOI: 10.17508/CJFST.2017.9.2.15](https://doi.org/10.17508/CJFST.2017.9.2.15)
191. Mitchenko T. The local solutions for water security in Ukraine / T. Mitchenko, I. Kosogina, S. Kyrii // *Physical and Cyber Safety in Critical Water Infrastructure*. – 2019. – P. 99–105.
192. El-Sheekh M. Green technology for bioremediation of the eutrophication phenomenon in aquatic ecosystems: a review / M. El-Sheekh, M. Abdel-Dai, M. Okba, S. Gharib, A. Soliman, H. El-Kassas // *African Journal of Aquatic Science*. – 2021. – № 46 (3). – P. 274-292.
193. Ngatia L. Nitrogen and phosphorus eutrophication in marine ecosystems / L. Ngatia, J. M. Grace III, D. Moriasi, R. Taylor // *Monitoring of marine pollution*. – 2019. – № 1. – P. 1-17.

194. Zhang X. Nitrogen and phosphorus retention budgets of a semiarid plain basin under different human activity intensity / X. Zhang, Y. Yi, Z. Yang // *Science of The Total Environment*. – 2020. – № 703. – 134813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134813>
195. Zhao Z. Agricultural nitrogen and phosphorus emissions to water and their mitigation options in the Haihe Basin, China / Z. Zhao, W. Qin, Z. Bai, L. Ma // *Agricultural Water Management*. – 2019. – № 212. – P. 262-272. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.09.002>
196. Wang M. Natural and anthropogenic determinants of riverine phosphorus concentration and loading variability in subtropical agricultural catchments / M. Wang, Y. Wang, Y. Li, X. Liu, J. Liu, J. Wu // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. – 2020. – № 287. – 106713. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.106713>
197. Bunce J.T. A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems / J.T. Bunce, E. Ndam, I.D. Ofiteru, A. Moore, D.W. Graham // *Frontiers in Environmental Science*. – 2018. – № 6 (8). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>
198. Liu B. Effective removal of phosphorus from eutrophic water by using cement / B. Liu, L. Liu, W. Li // *Environmental research*. – 2020. – 183.
199. Agstam-Norlin O. Optimization of aluminum treatment efficiency to control internal phosphorus loading in eutrophic lakes / O. Agstam-Norlin, E. Lannergard, M.N. Futter, B.J. Huser // *Water Research*. – 2020. – 185.
200. Azam H.M. Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems / H.M. Azam, S.T. Alam, M. Hasan, D.D.S. Yameogo, A.D. Kannan, A. Rahman, M.J. Kwon // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – № 26(20). – 20183-20207. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y>
201. Mekonnen M.M. Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study / M.M., Mekonnen, A.Y. Hoekstra // *Water resources research*. – 2018. – № 54(1). – P. 345-358. <https://doi.org/10.1002/2017WR020448>
202. Wang Y. Relating land use patterns to stream nutrient levels in red soil agricultural catchments in subtropical central China / Y. Wang, Y. Li, X. Liu, F. Liu, Y. Li, L. Song, H. Li, Q. Ma, J. Wu // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2014. – № 21(17). – P. 10481-10492. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2921-9>
203. Clément F. Landscape diversity and forest edge density regulate stream water quality in agricultural catchments / F. Clément, J. Ruiz, M.A. Rodríguez, D. Blais, S. Campeau // *Ecological indicators*. – 2017. – № 72. – P. 627-639. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.09.001>
204. Irawan C. Removal phosphate-containing detergent wastewater by Mg-Al (NO₃) layered double hydroxide / C. Irawan, A. Ratmasari, F. Rizaldi, I.F. Nata, M.D. Putra // *Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – № 524. – 012007.
205. Sinaga M.S. Degradation of phosphate in laundry waste with biosand filter method / M.S. Sinaga, S.W. Astuti, E. Gultom // *Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – № 801. – 012067.

206. <https://davr.gov.ua/news/pro-skidi-v-poverhnevi-vodni-obyekti-fosfativ-u-skladi-zvorotnih-stichnih-vod-na-osnovi-danih-derzhavnogo-obliku-vodokoristuvannya-u-2019-roci>
207. Ni F. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions / F. Ni, J. He, Y. Wang, Z. Luan // *Journal of Water Process Engineering*. – 2015. – № 6. – P. 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.003>
208. Wu B. Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites / B. Wu, L. Fang, J. D. Fortner, X. Guan, I.M. Lo // *Water research*. – 2017. – № 126. – P. 179-188. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05569>
209. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates / N. Gomelya, A. Petrychenko, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – №. 3(10). – P. 36-41. [doi:10.15587/1729-4061.2017.101400](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.101400).
210. Delgadillo-Mirquez L. Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture / L. Delgadillo-Mirquez, F. Lopes, B. Taidi, D. Pareau // *Biotechnology reports*. – 2016. – №. 11. – P.18-26. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.04.003>
211. Franco D. Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation / D. Franco, J. Lee, S. Arbelaez, N. Cohen, J.Y. Kim // *Ecological Engineering*. – 2017. – № 108. – P. 589-596. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.07.031>
212. Rashid M. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles / M. Rashid, N.T. Price, M.A.G. Pinilla, K.E. O'Shea // *Water Research*. – 2017. – № 123. – P. 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.085>
213. Drenkova A. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers / A. Drenkova-Tuhtan, K. Mandel, A. Paulus, C. Meyer, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, M. Franzreb, H. Steinmetz, // *Water Research*. – 2013. – № 47 (15). – P. 5670–5677. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.039>
214. Fang D. Layered double hydroxide membranes for advanced removal of phosphate from wastewater / D. Fang, L. Huang, H. Xiao, G. Wu, Z. Zeng, X. Wang, G. Yang, F. Shen, S. Deng, F. Ji // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – № 451. – P. 138600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138600>
215. Bacelo H. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water / H. Bacelo, A.M. Pintor, S.C. Santos, R.A. Boaventura, C.M. Botelho // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – № 381. – 122566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
216. Peng L. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes / L. Peng, H. Dai, Y. Wu, Y. Peng, X. Lu // *Chemosphere*. – 2018. – № 197. – P. 768-781. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098>
217. Li K. Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: A review / K. Li, Q. Liu, F. Fang, R. Luo, Q. Lu, W. Zhou, S. Huo, P. Cheng, J. Liu, M. Addy, P.

Chen, D. Chen, R. Ruan // *Bioresource technology*. – 2019. – № 291. – 121934. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121934>

218. Cichy B. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation / B. Cichy, E. Kuźdżał, H. Krztoń // *Journal of environmental management*. – 2019. – № 232. – P. 421-427. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.072>

219. Shewa W.A. Revisiting chemically enhanced primary treatment of wastewater: a review / W.A. Shewa, M. Dagne // *Sustainability*. – 2020. – № 12(15). – P. 5928. <https://doi.org/10.3390/su12155928>

220. Seminskaya O.O. Main regularities of reverse-osmotic water purification of phosphates / O.O. Seminskaya, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, V.V. // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2016. – № 38 (1). – P. 39-44.

221. Hashim K. S. Removal of phosphate from River water using a new baffle plates electrochemical reactor / K.S. Hashim, I.A. Idowu, N. Jasim, R. Al Khaddar, A. Shaw, D. Phipps, P. Kot, M.O. Pedrola, A.W. Alattabi, M. Abdulredha, R. Alwash, K.H. Teng, K.H. Joshi, M.H. Aljefery // *MethodsX*. – 2018. – № 5. – P. 1413-1418. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.10.024>

222. Yu S. Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by current stimulation coupled with anaerobic digestion / S. Yu, S. Liu, X. Yao, P. Ning // *Chemosphere*. – 2020. – 133661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133661>

223. Chan C. Living on the edge: Prospects for enhanced biological phosphorus removal at low sludge retention time under different temperature scenarios / C. Chan, A. Guisasola, J. A. Baeza // *Chemosphere*. – 2020. – № 258. – 127230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127230>

224. Gebremariam S. Y. Research advances and challenges in the microbiology of enhanced biological phosphorus removal—a critical review / S. Y. Gebremariam, M. W. Beutel, D. Christian, T. F. Hess // *Water Environment Research*. – 2011. – № 83 (3). – P. 195-219. <https://doi.org/10.2175/106143010X12780288628534>

225. Guisasola A. Long-term stability of an enhanced biological phosphorus removal system in a phosphorus recovery scenario / A. Guisasola, C. Chan, O. Larriba, D. Lippo, M. E. Suárez-Ojeda, J. A. Baeza // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – № 214. – P. 308-318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.220>

226. Izadi P. Design, operation and technology configurations for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process: a review / P. Izadi, P. Izadi, A. Eldyasti // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2020. – № 19(3). – P 561-593. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09538-w>

227. Zou H. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization / H. Zou, Y. Wang // *Bioresource technology*. – 2016. – № 211. – P. 87-92. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.073>

228. Wang B. Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water / B. Wang, G. Lian, X. Lee, B. Gao, L. Li, T. Liu, X. Zhang, Y. Zheng // *Chemosphere*. – 2020. – № 238. – 124684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124684>

229. Goscianska J. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash / J. Goscianska, M. Ptaszkowska-Koniarz, M. Frankowski,

M. Franus, R. Panek, W. Franus // *Journal of colloid and interface science.* – 2018. – № 513. – P. 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.003>

230. Pokhrel M. R. Removal and recovery of phosphate from water and wastewater using metal-loaded agricultural waste-based adsorbents: a review / M.R. Pokhrel, B.R. Poudel, R.L. Aryal, H. Paudyal, K.N. Ghimire // *Journal of Institute of Science and Technology.* – 2019. – № 24(1). – P. 77-89. <https://doi.org/10.3126/jist.v24i1.24640>

231. Seminskaya O.O. Processing of retentates of reverse osmosis treatment of phosphate-containing wastewater / O.O. Seminskaya, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 2017. – № 39. – P. 171-176.

232. Siwek H. Adsorption of phosphates from aqueous solutions on alginate/goethite hydrogel composite / H. Siwek, A. Bartkowiak, M. Włodarczyk // *Water.* – 2019. – № 11 (4). – 633.

233. Wang X. X. Simultaneous nitrogen, phosphorous, and hardness removal from reverse osmosis concentrate by microalgae cultivation / X.X. Wang, Y.H. Wu, T.Y. Zhang, X.Q. Xu, G.H. Dao, H.Y. Hu // *Water research.* – 2016. – № 94. – P. 215-224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.062>

234. Luo W. Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor–reverse osmosis system / W. Luo, F.I. Hai, W.E. Price, W. Guo, H.H. Ngo, K. Yamamoto, L.D. Nghiem // *Bioresource technology.* – 2016. – № 200. – P. 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.029>

235. Li X. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review / X. Li, S. Shen, Y. Xu, T. Guo, H. Dai, X. Lu // *Science of The Total Environment.* – 2021. – № 767. – 144346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144346>

236. Hashim K.S. Phosphate removal from water using bottom ash: Adsorption performance, coexisting anions and modelling studies / K.S. Hashim, H.M. Ewadh, A.A. Muhsin, S.L. Zubaidi, P. Kot, M. Muradov, R. Al-Khaddar // *Water Science and Technology.* – 2021. – № 83 (1). – P. 77-89.

237. Zhang M. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water / M. Zhang, G. Song, D.L. Gelardi, L. Huang, E. Khan, O. Masek, Y.S. Ok // *Water Research.* – 2021. – 186.

238. Beaudry J. W. Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid (Cu^{2+}) / J. W. Beaudry, S. Sengupta // *Water Environment Research.* – 2021. – № 93(5). – P. 774-786. <https://doi.org/10.1002/wer.1469>

239. Guida S. Demonstration of ion exchange technology for phosphorus removal and recovery from municipal wastewater / S. Guida, G. Rubertelli, B. Jefferson, A. Soares // *Chemical Engineering Journal.* – 2021. – № 420. – 129913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129913>

240. Pinelli D. Regeneration and modelling of a phosphorous removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater / D. Pinelli, S. Bovina, G. Rubertelli, A. Martinelli, S. Guida, A. Soares, D. Frascari // *Chemosphere.* – 2022. – № 286. – 131581. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131581>

241. Williams A. T. Ion exchange-precipitation for nutrient recovery from dilute wastewater / A. T. Williams, D. H. Zitomer, B. K. Mayer // *Environmental Science: Water*

Research & Technology. – 2015. – № 1(6). – P. 832-838.
<https://doi.org/10.1039/C5EW00142K>

242. Yousefi M. Removal of phosphate from aqueous solutions using granular ferric hydroxide process optimization by response surface methodology / M. Yousefi, R. Nabizadeh, M. Alimohammadi, A.A. Mohammadi, A. H. Mahvi // *Desalin Water Treat.* – 2019. – № 158. – P. 290-300.

243. Gao Q. Ultrafiltration membrane microreactor (MMR) for simultaneous removal of nitrate and phosphate from water / Q. Gao, C. Z. Wang, S. Liu, D. Hanigan, S. T. Liu, H. Z. Zhao // *Chemical engineering journal.* – 2019. – № 355. – P. 238-246.

244. Razanajatovo M.R. Selective adsorption of phosphate in water using lanthanum-based nanomaterials: A critical review / M.R. Razanajatovo, W. Gao, Y. Song, X. Zhao, Q. Sun, Q. Zhang // *Chinese Chemical Letters.* – 2019. – № 32 (9). – P. 2637-2647.

245. Chowdhury R. B. Key sustainability challenges for the global phosphorus resource, their implications for global food security, and options for mitigation / R. B. Chowdhury, G. A. Moore, A. J. Weatherley, M. Arora // *Journal of Cleaner Production.* – 2017. – № 140. – P. 945-963. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.012>

246. Robles Á. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy / Á. Robles, D. Aguado, R. Barat, L. Borrás, A. Bouzas, J. B. Giménez, N. Martí, J. Ribes, M.V. Ruano, J. Serralta, J. Ferrer, A. Seco // *Bioresource technology.* – 2020. – № 300. – P. 122673. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122673>

247. Desmidt E. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review / E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, B. Meesschaert // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* – 2015. – № 45(4). – P. 336-384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>

248. Sarvajayakesavalu S. Phosphorus recovery: a need for an integrated approach / S. Sarvajayakesavalu, Y. Lu, P. J. Withers, P. S. Pavinato, G. Pan, P. Chareonsudjai // *Ecosystem health and sustainability.* – 2018. – № 4(2). – P. 48-57. <https://doi.org/10.1080/20964129.2018.1460122>

249. Amann A. Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater / A. Amann, O. Zoboli, J. Krampe, H. Rechberger, M. Zessner, L. Egle // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2018. – № 130. – P. 127-139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.002>

250. Kataki S. Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential / S. Kataki, H. West, M. Clarke, D. C. Baruah // *Resources Conservation and Recycling.* – 2016. – № 107. – P. 142-156. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>

251. Li B. Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors / B. Li, H. M. Huang, I. Boiarkina, W. Yu, Y. F. Huang, G. Q. Wang, B. R. Young // *Journal of environmental management.* – 2019. – № 248. – P. 109254. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>

252. Corre K. S. Le. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review / K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons //

Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – № 39 (6). – P. 433-477.
<https://doi.org/10.1080/10643380701640573>

253. Astrelin I. Water Utilities' Risk Assessment / I. Astrelin, M. Litynska, O. Sanginova, N. Tolstopalova, T. Mitchenko, A. Arkhipova // Physical and Cyber Safety in Critical Water Infrastructure. – 2019. – № 56. – P. 106.

254. Mitryasova O.P. Environmental water security policy in the EU, Ukraine and other developing countries / O.P. Mitryasova, V.D. Pohrebennyk, O.S. Petrov, Y.M. Bezsonov, V.M. Smyrnov // Natsional'nyi Hirnychiy Universytet. Naukovyi Visnyk. – 2021. – №2. – P. 125-130. DOI:10.33271/nvngu/2021-2/125

255. Gadzalo Y. Conceptual framework to ensure water security in Ukraine / Y. Gadzalo, M. Romashchenko, M. Yatsiuk // Proceedings of the international association of hydrological sciences. – 2018. – № 376. – P. 63-68.

256. Grubert E. Water use in the United States energy system: a national assessment and unit process inventory of water consumption and withdrawals / E. Grubert, K.T. Sanders // Environmental science & technology. – 2018. – № 52(11) – P. 6695-6703.

257. Pan S.Y. Cooling water use in thermoelectric power generation and its associated challenges for addressing water-energy nexus / Y. Pan, S.W. Snyder, A.I. Packman, Y.J. Lin, P.C. Chiang // Water-Energy Nexus. – 2018. – № 1(1). – P. 26-41.
<https://doi.org/10.1016/j.wen.2018.04.002>

258. Kazi S.N. Fouling and fouling mitigation of calcium compounds on heat exchangers by novel colloids and surface modifications / S.N. Kazi // Reviews in Chemical Engineering. – 2020. – № 36 (6). – P. 653-685. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0076>

259. Chhim N. Performance of green antiscalants and their mixtures in controlled calcium carbonate precipitation conditions reproducing industrial cooling circuits / N. Chhim, E. Haddad, T. Neveux, C. Bouteleux, S. Teychené, B. Biscans // Water Research. – 2020. – № 186. – P. 116334.

260. Chen Y. Inhibition and biodegradability performance of modified polyepoxysuccinic acid as a scale inhibitor against calcium carbonate / Y. Chen, Y. Zhou, Q. Yao, Q. Nan, M. Zhang W. Sun // Desalination and Water Treatment. – 2019. – № 147. – P. 211-221.

261. Popuri A.K., Efficiency of Antiscalants in Industrial Cooling Water Systems / A.K. Popuri // Magnesium. – 2019. – № 12 (1). – P. 485-23. DOI: 10.5958/0974-360X.2019.00023.4

262. Rashidkhodjaevna R.G. Water Treatment Against Salt Accumulation for Circulating Water Supply System / R.G. Rashidkhodjaevna, M. Muzaffar // European Journal of Life Safety and Stability. – 2022. – № 15. – P. 236-239.

263. Matin A. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions / A. Matin, F. Rahman, H.Z. Shafi, S.M. Zubair // Desalination. – 2019. – № 455. – P. 135-157.

264. Berce J. A review of crystallization fouling in heat exchangers / J. Berce, M. Zupančič, M. Može, I. Golobič // Processes, 9, 8, 2021, 1356.
<https://doi.org/10.3390/pr9081356>

265. Plata S.L. Zero Liquid Discharge and Water Reuse in Recirculating Cooling Towers at Power Facilities: Review and Case Study Analysis / S.L. Plata, C.L. Devenport, A. Miara, K.A. Sitterley, A. Evans, M. Talmadge, K.M. Van Allsburg, P. Kurup, J. Cox, S.

Kerber, A. Howell, R. Breckenridge, C. Manygoats, J.R. Stokes-Draut, J. Macknick, A.E. Childress // ACS ES&T Engineering. – 2022. – № 2 (3). – P. 508-525. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00377>

266. Cherchi C. Municipal reclaimed water for multi-purpose applications in the power sector: A review / C. Cherchi, M. Kesaano, M. Badruzzaman, K. Schwab, J.G. Jacangelo // Journal of environmental management. – 2019. – № 236. – P. 561-570. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.102>

267. Mukhitdinov D.P. Analysis of water treatment methods for circulating water supply in industrial plants / D.P. Mukhitdinov // Chemical Technology, Control and Management. – 2021. – 2021, 5. – 09-18. <https://doi.org/10.51346/tstu-02.21.5-77-0034>

268. Bodzek M. Membrane separation techniques – removal of inorganic and organic admixtures and impurities from water environment – review / M. Bodzek // Archives of Environmental Protection. – 2019. – № 45 (4). – P. 4–19. <http://dx.doi.org/10.24425%2Faep.2019.130237>

269. Bodzek M. Membranes in water and wastewater disinfection – review / M. Bodzek, K. Konieczny, M. Rajca // Archives of Environmental Protection. – 2019. – № 45 (1). – P. 3–18.

270. Wright J.L. Biological ion exchange for removal of natural organic matter from surface water in long-term operation (Doctoral dissertation, University of British Columbia), 2022.

271. Yu W. Antiscalants in RO membrane scaling control / W. Yu, D. Song, W. Chen, H. Yang // Water Research. – 2020. – № 183. – 115985. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115985>

272. Jain T. Impacts of antiscalants on the formation of calcium solids: Implication on scaling potential of desalination concentrate / T. Jain, E. Sanchez, E. Owens-Bennett, R. Trussell, S. Walker, H. Liu // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2019. – № 5 (7). – P.1285-1294.

273. Vorobyova V.I. Apricot pomaces extract (prunus armeniaca l.) as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution / V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, I.M. Trus // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – № 8 (4). – P. 1060-1083. <http://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-15>

274. Vasylyev G. Raphanus sativus L. Raphanus sativus L. extract as a scale and corrosion inhibitor for mild steel in tap water / G. Vasylyev, V. Vorobyova, T. Zhuk // Journal of Chemistry. – 2020. – № 2020. – 5089758. <https://doi.org/10.1155/2020/5089758>

275. Hu Y. State of art bio-materials as scale inhibitors in recirculating cooling water system: a review article / Y. Hu, C. Chen, S. Liu // Water Science and Technology. – 2020. – № 85(5). – P. 1500-1521. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.027>

276. Jafar Mazumder M.A. A review of green scale inhibitors: Process, types, mechanism and properties / M.A. Jafar Mazumder // Coatings. – 2020. – № 10(10). – 928.

277. Bilousova N.A. Inhibitor Protection of Steel Against Corrosion and Scaling Under the Influence of Ultrasound / N.A. Bilousova, Y.S. Herasymenko, R.M. Red'ko, H. S. Vasylyev, V. I. Vorobiova // Material Science. – 2020. – № 55. – P. 831–839. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00376-3>

278. Banakar V.V. Improvements in heat transfer in thermal desalination operation based on removal of salts using ultrasound pretreatment / V.V. Banakar, S.S. Sabnis, P.R.

Gogate, A. Raha // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – № 69. – 105251. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105251>

279. Banakar V.V. Comparison of sonocrystallization and seeding as pretreatment approaches for scale control to improve heat transfer in thermal brine concentrator / V.V. Banakar, S.S. Sabnis, P.R. Gogate, A. Raha, A.K. Adak // *Desalination*. – 2022. – № 523. – 115444. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115444>

280. Biggs E.M. Sustainable development and the water–energy–food nexus: a perspective on livelihoods / E.M. Biggs, E. Bruce, B. Boruff, J.M.A. Duncan, J. Horsley, N. Pauli, K. McNeill, A. Neef, F. Van Ogtrop, J. Curnow, B. Haworth, S. Duce, Y. Imanari // *Environ Sci Policy*. – 2015. – № 4. – P. 389–397. doi:10.1016/j.envsci.2015.08.002

281. Abualhaija M. Assessing Water Quality of Kufranja Dam (Jordan) for Drinking and Irrigation: Application of the Water Quality Index / M. Abualhaija, A.H. Mohammad // *Journal of Ecological Engineering*. – 2021. – № 22(9). – P. 159–175. doi.org/10.12911/22998993/141531

282. DiGiulio D.C. Impact to underground sources of drinking water and domestic wells from production well stimulation and completion practices in the Pavillion, Wyoming, Field / D.C. DiGiulio, R.B. Jackson // *Environmental science & technology*. – 2016. – № 50. – P. 4524–4536. doi.org/10.1021/acs.est.5b04970

283. Cohen Y. A Perspective on Reverse Osmosis Water Desalination: Quest for Sustainability / Y. Cohen, R. Semiat, A. Rahardianto // *AIChE Journal*. – 2017. – № 63 (6). – P. 1771-1784. doi: 10.1002/aic.15726

284. Ashfaq M.Y. Isolation, identification and biodiversity of antiscalant degrading seawater bacteria using MALDI-TOF-MS and multivariate analysis / M.Y. Ashfaq, M.A. Al-Ghouti, H. Qiblawey, D.F. Rodrigues, Y. Hu, N. Zouari // *Science of the Total Environment*. – 2019. – № 656. – P. 910–920. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.477

285. Miller S. Energy and environmental issues in desalination / S. Miller, H. Shemer, R. Semiat // *Desalination*. – 2015. – № 366. – P. 2–8. doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.034

286. Da'na D.A. Investigating the effect of temperature on calcium sulfate scaling of reverse osmosis membranes using FTIR, SEM-EDX and multivariate analysis / D.A. Da'na, M.A. Al-Ghouti, N. Zouari, H. Qiblawey, M.Y. Ashfaq // *Science of The Total Environment*. – 2020. – № 703. – 134726. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134726

287. Kucera J. Biofouling of polyamide membranes: fouling mechanisms, current mitigation and cleaning strategies, and future prospects / J. Kucera // *Membranes*. – 2019. – № 9(9). – 111, doi.org/10.3390/membranes9090111

288. Yelemanova A. The Use of Membrane Technologies of the CWTP to Obtain Quality Drinking Water / A. Yelemanova, M. Aliyarova, A. Begimbetova, A. Jangaskina, M. Temirbekova // *Journal of Ecological Engineering*. – 2021. – № 22(8). – P. 103–110. doi.org/ 10.12911/22998993/140263

289. Filloux E. Biofouling and scaling control of reverse osmosis membrane using one-step cleaning-potential of acidified nitrite solution as an agent / E. Filloux, J. Wang, M. Pidou, W. Gernjak, Z. Yuan // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – № 495. – P. 276–283. doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.034

290. Croué J. Source water quality shaping different fouling scenarios in a full-scale desalination plant at the Red Sea / J. Croué, C.D. Manes, C. Aubry, M.T. Khan // *Water research*. – 2013. – № 47(2). – P. 558–568 doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.017
291. Sweity A. The influence of antiscalants on biofouling of RO membranes in seawater desalination / A. Sweity, Y. Oren, Z. Ronen, M. Herzberg // *Water research*. – 2013. – № 47(10). – P. 3389–3398. doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.042
292. Ang W. Hybrid coagulation–NF membrane process for brackish water treatment: effect of antiscalant on water characteristics and membrane fouling / W. Ang, A. Mohammad, A. Benamor, N. Hilal, C. Leo // *Desalination*. – 2016. – № 393. – P. 144–150. doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.010
293. Khan M.T. Kinetic study of seawater reverse osmosis membrane fouling / M.T. Khan, C.L. De O. Manes, C. Aubry, L. Gutierrez, J.P. Croue // *Environmental science & technology*. – 2013. – № 47(19). – P. 10884–10894. doi.org/10.1021/es402138e
294. Chaussemier M. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article / M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pécoul, H. Perrot, J. Lédion, H. Cheap-Charpentier, O. Horner // *Desalination, Elsevier*. – 2015. – № 356. – P. 47-55. doi: 10.1016/j.desal.2014.10.014
295. Shemer H. Review of the state of the art of antiscalant selection / H. Shemer, D. Hasson, R. Semiat // In: Zahid Amjad, editor. *Mineral Scales in Biological and Industrial Systems*. Boca Raton, FL: CRC Press. – 2013. – P. 227–256
296. Ruengruehan K. Effect of Surfactant Properties on the Performance of Forward Osmosis Membrane Process / K. Ruengruehan, S. Kang, N. Sanphoti, S. Khaodhiar // *Journal of Ecological Engineering*. – 2020. – № 21(8). – P. 10–17. doi.org/10.12911/22998993/127432
297. Sevostianov I. Development of the Scheme of the Installation for Mechanical Wastewater Treatment / I. Sevostianov, Y. Ivanchuk, J. Polishchuk, V. Lutsyk, K. Dobrovolska, S. Smailova, W. Wójcik, A. Kalizhanova // *Journal of Ecological Engineering*. – 2021. – № 22(1). – P. 20–28. doi.org/10.12911/22998993/128693
298. Kassymbekov Z. Application of Hydrocyclones to Improve Membrane Technologies for Urban Wastewater Treatment / Z. Kassymbekov, K. Akmalaiuly, G. Kassymbekov // *Journal of Ecological Engineering*. – 2021. – № 22(4). – P. 148–155. doi.org/10.12911/22998993/134043
299. Polyakov V. Clarification of aqueous suspensions with a high content of suspended solids in rapid sand filters / V. Polyakov, A. Kravchuk, G. Kochetov, O. Kravchuk // *Eureca: Physics and engineering*. – 2019. – № 1(20). – P. 28–35. doi:10.21303/2461-4262.2019.00827
300. Sharma A. Chemistry of inorganic scaling in full-scale reverse osmosis plants treating brackish groundwater / A. Sharma, B. Agnihotri, S. Vemavarapu, A.B. Gupta // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – № 8 (5). – P. 104108. doi.org/10.1016/j.jece.2020.104108
301. Eichinger S. Green inhibitors reduce unwanted calcium carbonate precipitation: Implications for technical settings / S. Eichinger, R. Boch, A. Leis, A. Baldermann, G. Domberger, C. Schwab, M. Dietzel // *Water Research*. – 2022. – № 208. – P. 117850.

302. Chen Y. Investigation of calcite precipitation in the drainage system of railway tunnels / Y. Chen, Y. Cui, A.G. Barrett, F. Chille, S. Lassalle // *Tunnelling and Underground Space Technology*. – 2019. – № 84. – P. 45-55.

303. Jamero J. Mineral scaling in two-phase geothermal pipelines: Two case studies / J. Jamero, S. J. Zarrouk, E. Mroczek // *Geothermics*. – 2018. – № 72. – P. 1-14.

304. Yin Y. Contrasting behaviors between gypsum and silica scaling in the presence of antiscalants during membrane distillation / Y. Yin, N. Jeong, R. Minjarez, C.A. Robbins, K.H. Carlson, T. Tong // *Environmental Science and Technology*. – 2021. – № 55(8). – P. 5335-5346. doi:10.1021/acs.est.0c07190

305. Pramanik B.K. Antiscalant effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination / B.K. Pramanik, Y. Gao, L. Fan, F.A. Roddick, Z. Liu // *Desalination*. – 2017. – № 404. – P. 224-229. doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.019.

306. Rashed E.A. On-line dosing of Ammonium Bifluoride for reduction of silica scaling on RO membranes / E.A. Rashed, M.M. Elshafei, M.A. Hiekl, M.E. Matta, K.M. Naguib // *HBRC Journal*. – 2016. – № 12 (2). – P. 205-211. doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.10.001

307. Mi B. Silica scaling and scaling reversibility in forward osmosis / B. Mi, M. Elimelech // *Desalination*. – 2013. – № 312. – P. 75–81. doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.034

308. Mangal M.N. Effectiveness of antiscalants in preventing calcium phosphate scaling in reverse osmosis applications / M.N. Mangal, S.G. Salinas-Rodriguez, J. Dusseldorp, A.J.B. Kemperman, J.C. Schippers, M.D. Kennedy, W.G.J. van der Meer // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – № 623. – P. 119090. doi:10.1016/j.memsci.2021.119090

309. Li C. Adsorption and mechanism study for phosphonate antiscalant HEDP removal from reverse osmosis concentrates by magnetic La/Zn/Fe₃O₄@PAC composite / C. Li, Q. Yang, S. Lu, Y. Liu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – № 613. – P. 126056. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.126056

310. He F. Effects of antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation / F. He, K.K. Sirkar, J. Gilron // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – № 345(1-2). – P. 53-58. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.021

311. Qiang X. Study on scale inhibition performances and interaction mechanism of modified collagen / X. Qiang, Z. Sheng, H. Zhang // *Desalination*. – 2013. – № 309. – P. 237–242. doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.025

312. Chesters S.P. Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling / S.P. Chesters // *Desalination*. – 2009. – № 238(1-3). – P. 22-29. doi:10.1016/j.desal.2008.01.031.

313. Chen L. Effective treatment of leachate concentrate using membrane distillation coupled with electrochemical oxidation / L. Chen, Z. Chen, Y. Wang, Y. Mao, Z. Cai // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – № 267. doi:10.1016/j.seppur.2021.118679

314. Antony A. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review / A. Antony, J.H. Low, S. Gray, A.E. Childress, P. Le-Clech,

G. Leslie // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – № 383(1-2). – P. 1-16. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.054

315. Tong T. Mineral scaling in membrane desalination: Mechanisms, mitigation strategies, and feasibility of scaling-resistant membranes / T. Tong, A.F. Wallace, S. Zhao, Z. Wang // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – № 579. – P. 52-69. doi:10.1016/j.memsci.2019.02.049

316. Baoxia M.I. Gypsum scaling and cleaning in forward osmosis: Measurements and mechanisms / M.I. Baoxia, M. Elimelech // *Environmental Science and Technology*. – 2010. – № 44(6). – P. 2022-2028. doi:10.1021/es903623r

317. Du X. Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: Effects of membrane surface wettability / X. Du, Z. Zhang, K.H. Carlson, J. Lee, T. Tong // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – № 567. – P. 199–208. doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.036

318. Kang G. Enhancing antifouling property of commercial polyamide reverse osmosis membrane by surface coating using a brush-like polymer containing poly (ethylene glycol) chains / G. Kang, Z. Liu, H. Yu, Y. Cao // *Desalination and Water Treatment*. – 2012. – № 37(1–3). – P. 139–145. doi.org/10.1080/19443994.2012.661265

319. Rahman F. Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination / F. Rahman // *Desalination*. – 2013. – № 319. – P. 79–84. doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.027

320. Warsinger D.M. Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate / D.M. Warsinger, E.W. Tow, J. Swaminathan, V.J.H. Lienhard // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – № 528. – P. 381-390. doi:10.1016/j.memsci.2017.01.031

321. Kavitskaya A. Reverse osmosis of concentrated calcium sulphate solutions in the presence of iron (III) ions using composite membranes / A Kavitskaya, T. Knyazkova, A. Maynarovich // *Desalination*. – 2000. – № 132(1–3). – P. 281–286. doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00161-2

322. Tijging L.D. Fouling and its control in membrane distillation-A review / L.D. Tijging, Y.C. Woo, J.S. Choi, S. Lee, S.H. Kim, H.K. Shon // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – № 475. – P. 215-244. doi:10.1016/j.memsci.2014.09.042

323. Litynska M. Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes / M. Litynska, R. Antoniuk, N. Tolstopalova, I. Astrelin // *J. Ecol. Eng.* – 2019. – № 20(3). – P. 77–84. doi.org/10.12911/22998993/99736

324. Amjad Z. *Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Approaches* / Z. Amjad, K.D. Demadis. – Elsevier, Amsterdam, 2015.

325. Chauhan K. Chapter 29 - Removal/Dissolution of Mineral Scale Deposits / K. Chauhan, P. Sharma, G. S. Chauhan // *Scientific and Technological Approaches*. – 2015. – P. 701-720. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63228-9.00029-2>

326. Akol'zin P.A. Corrosion prevention by the deoxygenation of water by the desorption method / P.A. Akol'zin // *Corrosion*. – 1960. – № 16. – P. 178t-180t, [10.5006/0010-9312-16.4.114](https://doi.org/10.5006/0010-9312-16.4.114)

327. Caraman S. Optimal-setpoint-based control strategy of a wastewater treatment process / S. Caraman, L. Luca, I. Vasiliev, M. Barbu // *Processes*. – 2020. – T. 8. – №. 10. – C. 1203.

328. Liang M. The preparation of a catalyst doped with Cu and Al on MCM-41 and its catalytic reduction removal of dissolved oxygen in reclaimed water at low temperatures / M. Liang, J. Yuan, L. Li, Z. Lai, X. Sun, H. Zhang // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – T. 45. – №. 25. – C. 11336-11346.
329. ¹ Zekos I. A note on a design protocol for deoxygenation of water / I. Zekos, M.M. Stack // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – № 103. – P. 12-16.
330. Butler I.B. Removal of dissolved oxygen from water: a comparison of four common techniques / I.B. Butler, M.A.A. Schoonen, D.T. Rickard // *Talanta*. – 1994. – № 41. – P. 211-215, [10.1016/0039-9140\(94\)80110-X](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)80110-X)
331. Martić I. Water deoxygenation using hollow fiber membrane module with nitrogen as inert gas / I. Martić, A. Maslarević, S. Mladenović, U. Lukić, S. Budimir // *Desalin. Water Treat.*–. 2015.– № 54. – P. 1563-1567, [10.1080/19443994.2014.888677](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.888677)
332. Lausier J.M. Efficient deoxygenation of water by gas permeation / J.M. Lausier, R.J. Gerraughty, A.N. Paruta // *J. Pharm. Sci.* –.1971 – № 60. – P. 1906-1907, [10.1002/jps.2600601240](https://doi.org/10.1002/jps.2600601240)
333. Jokar S. Removal of dissolved oxygen from industrial raw water in a microchannel / S. Jokar, B. Aghel, S. Fathi, M. Karimi // *Environmental Technology & Innovation*. – 2021. – № 23. – P. 101672.
334. Ito A. Removal of dissolved oxygen using non-porous hollow-fiber membranes / A. Ito, K. Yamagiwa, M. Tamura, M. Furusawa // *J. Memb. Sci.* – 1998. – № 145. – P. 111-117.
335. Lee J. Water deoxygenation using a hollow fiber membrane contactor to prevent pipe corrosion for sustainable management of district heating systems: A pilot-scale study / J. Lee, S.M. Baek, C. Boo, A. Son, H. Jung, S.S. Park, S.W. Hong // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – № 277. – P. 124049.
336. Zhao Z. Removal of Dissolved Oxygen from Water by Nitrogen Stripping Coupled with Vacuum Degassing in a Rotor–Stator Reactor / Z. Zhao, Z. Liu, Y. Xiang, M. Arowo, L. Shao // *Processes*. – 2021. – № 9(8) . – P. 1354.
337. Efirid K.D. A sea water deaeration procedure for conducting electrochemical experiments / K.D. Efirid, V.M. Putnam // *Corrosion*. – 1978. – № 34. – P. 250-251. [10.5006/0010-9312-34.7.250](https://doi.org/10.5006/0010-9312-34.7.250)
338. Patrick W.A. Method for complete deoxygenation of water / W.A. Patrick, H.B. Wagner // *Anal. Chem.* – 1949. – № 21. – P. 752-753. [10.1021/ac60030a036](https://doi.org/10.1021/ac60030a036)
339. Moon J.-S. The reduction reaction of dissolved oxygen in water by hydrazine over platinum catalyst supported on activated carbon fiber / J.-S. Moon, K.-K. Park, J.-H. Kim, G. Seo // *Appl. Catal. A Gen.* – 1999. – № 184. – P. 41-48. [10.1016/S0926-860X\(99\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00086-1)
340. Karimi A. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂ / A. Karimi, F. Mahdizadeh, D. Salari, A. Niaei // *Desalination*. – 2011. – № 275. – P. 148-153. [10.1016/j.desal.2011.02.053](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.053)
341. de Lafontaine Y. Performance of a biological deoxygenation process for ships' ballast water treatment under very cold water conditions / Y. de Lafontaine, S.-P. Despatie // *Sci. Total Environ.* – 2014. – № 472. – P. 1036-1043. [10.1016/j.scitotenv.2013.11.116](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.116)
342. Abdi A. Application of artificial neural network in deoxygenation of water by glucoseoxidase immobilized in calcium alginate/MnO₂ composite / A. Abdi, M.S.,

Izadkhah, A. Karimi, M. Razzaghi, H. Moradkhani // Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE). – 2018. – № 15(3). – P. 82-93.

343. Abdi A. Continuously deoxygenation of water in a reactor packed with glucose oxidase immobilized in MnO₂/calcium alginate composite / A. Abdi, A. Karimi, M. Razzaghi // Journal of environmental chemical engineering. – 2016. – №4(2) . – P. 2356-2361.

344. Поржезінський, Ю. Г. Нові технологічні рішення у підготовці води для водогрійних котлів і теплових мереж / Ю. Г. Поржезінський // Наукові праці НУХТ. – 2020. – № 26 (1). – С. 91-97.

345. Гомеля М.Д. Знекиснення води за допомогою завантаження на основі залізомістких композитів / М.Д., Гомеля, М.М., Шуриберко, А.В. Голяка // Вчені записки Таврійського національного університету імені Ві Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2018. – № 29 (68) (6 (2)) . – С. 64-69.

346. Гомеля М.Д. Вплив швидкості фільтрування води на ефективність її знекиснення на залізовмісткому редокситі/ М.Д., Гомеля, А.В. Голяка // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2021. – № 1. – С. 47-54.

347. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 «Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови».

348. Токарчук, В. В. Матеріалознавство неорганічних і органічних зв'язуючих та композиційних матеріалів. Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. / Токарчук В. В., Нудченко Л. А., Коваленко Ю. О. ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 303,5 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 39 с.

349. Токарчук, В. В. Технологія спеціальних в'язуючих матеріалів та виробів на їх основі. Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. / В. В. Токарчук, Л. А. Нудченко, Ю. О. Коваленко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 458,14 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 46 с.

350. Технологія сухих будівельних сумішей. Практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Токарчук В. В., Дорогань Н. О., Коваленко Ю. О. – Електронні текстові дані (1 файл: 717,89 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 38 с.

351. Флейшер Г.Ю. Використання хімічної добавки, яка складається з продуктів переробки полімерної фракції твердих побутових відходів, в якості прискорювача тверднення цементу/ Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський// Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 4/6 (76). – С. 23–29.

352. Л. Й. Дворкін. Будівельні в'язуючі матеріали. – Рівне: НУВГП, 2019. – 622 с.

353. Шаблій Т.А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т.А. Шаблій, И.Н. Макаренко, Е.В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 1. – С. 53-58.

354. Шаблій Т.О. Ресурсозберігаючі технології водокористування в енергетиці та промисловості / Т.О. Шаблій, М.Д.Гомеля // Екологічна безпека. – 2009. – № 3 (7). – С. 17-22.

355. Гомеля М.Д. Зниження корозійної агресивності води при її пом'якшенні / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Т.С. Тищенко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 1999. – №1. – С. 156 – 160.
356. Гомеля М.Д. Вплив іонів кальцію, магнію та алюмінію на корозію сталі у воді / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.В. Смола // Екотехнології і ресурсозбереження. – 2000. – №2. – С. 18 – 21.
357. Гомеля Н.Д., Шаблій Т.А. Влияние анионных флокулянтов на процессы умягчения и осветления воды // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. - №4. – с. 70 -76.
358. Трус І. М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/10 (60). – С. 13-17.
359. Рисухін В.В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – Т. 5. – №. 3 (53). – С. 51-55.
360. Трус І.М. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, А.І. Петриченко, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. –2012. – № 2(14). – С. 77-79.
361. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О. Розробка маловідходної іонообмінної технології пом'якшення води // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2000. – №. 1. – С. 56-64.
362. Кучерик Г.В. Зниження рівня мінералізації у водооборотних системах АЕС / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ»: «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 2 (8). – С. 97-102.
363. Макаренко І.М. Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеними рівнями мінералізації та жорсткості / І. М. Макаренко, І. М. Трус, В. М. Грабітченко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2014. – №. 1. – С. 235-241.
364. Тамазашвілі, А. Т., Мазна, Ю. І., Малихіна, К. А., & Гомеля, М. Д. (2013). Оцінка впливу фізико-хімічних факторів на корозійну активність води // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5(6 (65)). – С. 15-19.
365. Wang Y. Fast deoxygenation in a miniaturized annular centrifugal device / Y. Wang, C. Du, Z. Yan, W. Duan, J. Deng, G. Luo // Separation and Purification Technology. – 2022. – Т. 297. – С. 121546.
366. Zhao Z. Removal of Dissolved Oxygen z Water by Nitrogen Stripping Coupled with Vacuum Degassing в Rotor-Stator Reactor / Z. Zhao, Z. Liu, Y. Xiang, M. Arowo, L. Shao // Processes. – 2021. – Т. 9. – №. 8. – С. 1354.
367. Ahmadi O. Effectiveness of Soluble Oxygen in Preparation of Thyme Oil Nanoemulsion-Simulation and Characterization / O. Ahmadi, H. Jafarizadeh-Malmiri // Iranian Chemical Engineering Journal. – 2020. – Т. 19. – №. 110. – С. 42-53.
368. Поржезінський Ю.Г. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів / Ю.Г. Поржезінський, М.М. Осадчий // Наукові праці НУХТ. – 2009. – № 28. – С. 88–89.

369. Поржезінський Ю.Г. Корозійні процеси в теплових мережах та водогрійних котлах і методи боротьби з кисневою корозією / Ю. Г.Поржезінський, М. М.Осадчий // Наукові праці Національного університету харчових технологій.-К.: НУХТ, 2012. – № 45. – С. 70–74.
370. Поржезінський Ю.Г. Нові технологічні рішення в хімічній деаерації води / Ю.Г.Поржезінський, С.І.Рибалка. - К.: Наукові праці НУХТ, 2010. – №32. – С. 19–20.
371. Opferman J. Flammersheim Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations / J. Opferman, E. Kaisersberger, H.J. Flammersheim // *Thermochimica Acta*. – 2002. – № 391. – P. 119-127.
372. Burnham A.K. Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project – multi-thermal–history model-fitting methods and their relation to is conversional methods results / A.K. Burnham // *Thermochimica Acta*. – 2000. – № 355. – P. 165-170.
373. Ahmad A. Removal of Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood / A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, Y. Y. Chii, B. M. Siddique // *Desalination*. – 2009. – №. 250. – P. 300 – 310.
374. Малін В.П. Ефективність застосування катіоніту КУ–2–8 при вилученні іонів міді з води в присутності іонів жорсткості / В.П. Малін, М.Д. Гомеля, В.М. Галімова // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. Науково-технічний збірник. – 2016. – № 26. – С. 45 – 54.
375. Гомеля М.Д. Вилучення іонів міді з води із застосуванням слабокислотного катіоніту DOWEX MAC–3 / М.Д. Гомеля, В.П. Малін, О.В. Глушко // Вісник НТУУ «КПІ», серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2016. – № 1 (15). – С. 60 – 65.
376. Fu F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fu, Q. Wang // *Journal of Environmental Management*. – 2011. – №. 92. – P. 407 – 418.
377. Barakat M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater / M.A. Barakat // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2011. – №. 4. – P. 361 – 377.
378. Шумілова О.О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами / О.О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісник НУК імені адмірала Макарова. – 2012. – № 1 – С. 56 – 62.
379. Adams R. N. *Modern Analytical Chemistry* (Pickering, WF). – 1972.
380. Harvey D. *Modern Analytical Chemistry* (McGraw Hill). – 2000. – 816p.
381. Гомеля М. Д., Іванова В. П., Трус І. М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом // *Технічні науки та технології*. – 2017. – №. 4 (10). – С. 154-162.
382. Rahimi S. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater / S. Rahimi, O. Modin, I. Mijakovic // *Biotechnology Advances*. – 2020. – № 43. – P. 107570.
383. Zhang T. Modeling assessment for ammonium nitrogen recovery from wastewater by chemical precipitation / T. Zhang, Q. Li, L., Ding, H. Ren, K. Xu, Y. Wu, D. Sheng // *Journal of Environmental Sciences*. – 2011. – № 23 (6). – С. 881-890.

384. Jorgensen T.C. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants / T.C. Jorgensen, L.R. Weatherley // *Water research*. – 2003. – T. 37. – №. 8. – C. 1723-1728.

385. Turan M. Application of nanoporous zeolites for the removal of ammonium from wastewaters: a review / M. Turan // *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications*. – 2016. – P. 477-504.

386. Mazloomi F. Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions / F. Mazloomi, M. Jalali // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – № 4 (1). – P. 240-249.

387. Bermejo M.D. Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations: Pilot plant experimental results and modeling / M.D. Bermejo, F. Cantero, M.J. Cocero // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – № 137 (3). – C. 542-549.

388. Rohani R. Ammonia removal from raw water by using adsorptive membrane filtration process / R. Rohani, I.I. Yusoff, N.K. Zaman, A.M. Ali, N.A.B. Rusli, R. Tajau, S.A. Basiron // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – № 270. – P. 118757.

389. Tomaszewski M. Influence of temperature and pH on the anammox process: a review and meta-analysis / M. Tomaszewski, G. Cema, A. Ziemińska-Buczyńska // *Chemosphere*. – 2017. – № 182. – P. 203-214.

390. Józwiakowski K. Application of H₂O₂ to optimize ammonium removal from domestic wastewater / K. Józwiakowski, M. Marzec, J. Fiedurek, A. Kamińska, M. Gajewska, E. Wojciechowska, ... A. Kowlaczyk-Juśko // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – № 173. – P. 357-363.

ДОДАТОК А СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані наукові результати, представлені у дисертації:

Монографії:

1. **Трус І.М.** Маловідходні технології демінералізації води: монографія. – К.: Кондор-Видавництво, 2016. – 250 с.

2. **Трус І.М.,** Флейшер Г.Ю., Гомеля М.Д., Токарчук В.В. Екологічно-безпечні методи знесолення мінералізованих вод та утилізація осадів у складі будівельних матеріалів. – К.: Кондор-Видавництво, 2018. – 164 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 3 розділів з 5.*

3. **Трус І.М.,** Галиш В.В., Скиба М.І., Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних поліютантів. – К.: Кондор-Видавництво, 2020. – 272 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 2 розділів з 5.*

4. **Трус І.М.,** Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 216 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні підрозділів 2.4 та 2.5.*

5. **Трус І.М.,** Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення води. – К.: Кондор-Видавництво, 2023. – 115 с. *Особистий внесок здобувача полягає у написанні 1 розділу з 3.*

Статті у наукових фахових виданнях:

6. **Trus I.M.** Desalination of mineralized waters using reagent methods / I.M. Trus, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – № 29(3). – P. 417–424. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у синтезі гідроксоалюмінату натрію та проведенні випробування даного реагенту для пом'якшення води та вилучення з неї сульфатів.*

7. **Trus I.** Purification of Mine Waters Using Lime and Aluminum Hydroxochloride / I. Trus, M. Gomelya, M. Tverdokhlib, V. Halysh, I. Radovenchuk, D. Benatov // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – № 5. – P. 169–176. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці схеми процесу та визначенні ефективності пом'якшення води та вилучення з неї сульфатів при використанні вапна та 5/6 ГОХА.*

8. **Trus I.M.** Removal of sulfates from aqueous solution by using red sludge / I.M. Trus, Y.P. Kryzhanovska, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2022. – № 30(3). – P. 431-440. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення ефективності та сорбційної ємності червоного шламу при вилученні сульфатів, узагальнення результатів.*

9. **Trus I.** The use of coagulants from industrial waste in water treatment processes / I. Trus, M. Gomelya, Y. Kryzhanovska // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2023. – № 1 (58). – P. 178–186. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо освітлення та знебарвлення води при використанні коагулянтів, узагальнення результатів.*

10. **Trus I.** Development of Resource-Saving Technologies in the Use of Sedimentation Inhibitors for Reverse Osmosis Installations / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, T. Pylypenko, T. Krysenko // Journal of Ecological Engineering. – 2022. – № 23 (1). – P. 206–215. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення стабілізаційного та протинакипного ефектів при використанні антискалантів оброблених ультразвуком чи озонуванням.*

11. **Trus I.** Development of Scaling Reagent for Waters of Different Mineralization / I. Trus, M. Gomelya, O. Levytska, T. Pylypenko // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2022. – № 4. – P. 81–87. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення впливу часу обробки ультразвуком гіпану на стабілізаційний та протинакипний ефекти для високомінералізованих вод.*

12. **Trus I.** Applications of antiscalants in circulating water supply systems / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2023. – № 58 (2). – P. 360–366. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо визначення стабілізаційного та протинакипного ефектів при використанні гіпану в якості антискаланту для вод різного складу.*

13. **Trus I.** Optimal conditions of ion exchange separation of anions in low-waste technologies of water desalination / I. Trus // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – № 57 (3). – P. 550–558. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для визначення оптимальних умов іонообмінного розділення сульфатів та хлоридів*

14. **Trus I.** Determining the influence of the medium reaction and the technique of magnetite modification on the effectiveness of heavy metals sorption / I. Trus, N. Gomelya, G. Trokhymenko, N. Magas, O. Hlushko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 6/10 (102). – P. 49–54. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень впливу рН середовища на ефективність сорбції іонів важких металів на магнетиті модифікованого сульфідом натрію магнетиту.*

15. Гомеля М.Д. Очистка води від іонів міді при використанні магнетиту / М.Д. Гомеля, **І.М. Трус**, О.В. Глушко // Вчені записки ТНУ імені В.І.Вернадського. Серія: технічні науки – 2019. – №30 / 69 (2). – С. 92–97. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів сорбційного очищення води від іонів міді під час використання синтезованого магнетиту сульфідом натрію, гуанідіном, тіосемікарбазидом та тіокарбамідом.*

16. **Трус І.М.** Використання сорбентів на основі магнетиту для очищення води від іонів важких металів / І.М. Трус, М.Д. Гомеля, Т.В. Крисенко, К.С. Сенькова // Технічні науки та технології. – 2019. – № 4 (18). – С. 175–182. (Фахове видання

категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у постановці задачі і узагальненні інформації про ефективність сорбційного очищення та доочищення природних вод, вивченні процесів сорбційного очищення води від іонів міді, цинку, нікелю та кадмію на магнетиті модифікованого сульфідом натрію.*

17. **Trus I.** Study of the efficiency of water purification from heavy metal ions with magnetite sorbent / I. Trus, M. Gomelia, T. Krysenko, Y. Bulhakov // Energy Technologies and Resource Saving. – 2020. – № 1. – P. 46–51. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по вивченню впливу співвідношення концентрацій Fe^{2+} Fe^{3+} в реакційній суміші на сорбційну ємність магнетиту.*

18. **Trus I.M.** The Study of the particular aspects of water purification from heavy metal ions using the method of nanofiltration / I.M. Trus, M.D. Gomelya, I.M. Makarenko, A.S. Khomenko, G.G. Trokhymenko // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – 2020. – № 4. – P. 117–123. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці високоефективних технологій глибокого очищення природних і стічних вод від сполук та іонів важких металів із використанням нанофільтраційних мембран і комплексонів.*

19. **Trus I.** Effectiveness nanofiltration during water purification from heavy metal ions / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – №. 56(3). – P. 615–620. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по ефективності нанофільтраційного вилучення йонів свинцю при застосуванні комплексонів ОЕДФК, НТМФК, Акватона, трилонуБ, ДДТН та визначено випадкову похибку експерименту.*

20. **Trus I.** Effectiveness of complexation-nanofiltration during water purification from copper ions / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, V. Vorobyova // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – № 56 (5). – P. 1008–1015. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по вивченню процесів нанофільтраційного очищення води від йонів міді при введенні осаджувача фероціаніду калію та флокулянту Zetag-7547.*

21. Гомеля М.Д. Застосування баромембранних методів в процесі очищення води від іонів важких металів / М.Д. Гомеля, В.П. Іванова, **І.М. Трус**, Є.С. Булгаков // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 3. – С. 23–27. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів нанофільтраційного вилучення міді з сильно розбавлених розчинів при використанні ОЕДФК та НТМФК.*

22. **Трус І.М.** Очистка води від іонів важких металів відстоюванням, нанофільтруванням та флотацією / І.М. Трус, М.Д. Гомеля, Є.В. Мельниченко, В.О. Мігранова // Технічні науки та технології. – 2019. – № 1(15). – С. 204–213. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експерименту та вивченні процесів вилучення йонів міді та свинцю при переведенні важких металів у нерозчинний стан зв'язуванням у фероціанідні комплекси їх відстоюванням та доочищенням методами фільтрування та нанофільтрування.*

23. **Trus I.M.** Evaluation of the contribution of ion exchange in the process of demanganization with modified cation exchange resin KU-2-8 / I.M. Trus, M.D. Gomelya, M.M. Tverdokhlib // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – № 29(4). – P. 540–

548. (Q4, індексується базою даних Scopus) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень очищення води від йонів марганцю в динамічних умовах шляхом фільтрування води через шар сильнокислого катіоніту КУ-2-8 на H^+ , Na^+ , Ca^{2+} формах, модифікованого магнетитом.*

24. Гомеля М. Ефективність вилучення іонів важких металів з розведених розчинів іонообмінним методом / М. Гомеля, В. Іванова, **І. Трус** // Технічні науки та технології. – 2017. – № 4 (10). – С. 154–162. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень процесів сорбції та десорбції іонів міді на сильно-та слабокислотних катіонітах із сильно розведених розчинів.*

25. Гомеля М.Д. Залежність ефективності іонообмінного виділення іонів марганцю із води від типу і форми іоніту та її жорсткості / М.Д. Гомеля, **І.М. Трус**, М.М. Твердохліб, В.С. Камаєв // Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2022. – № 4. – С. 65–72. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у вивченні процеси вилучення іонів марганцю із дистильованої та водопровідної води на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 та слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3.*

26. **Trus I.M.** Using filter loading for iron removal from water / I.M. Trus, M.M. Tverdokhlib, M.D. Gomelya, A.S. Taranenko // Journal of Chemistry and Technologies. – 2023. – № 31 (2). – P. 334–343. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо сорбційного очищення від йонів заліза, проведенні розрахунку швидкості формування шару осаду на поверхні завантаження.*

27. Gomelya M. Evaluation of the efficiency of sorbents-catalysts for the purification of water from manganese compounds / M. Gomelya, **I. Trus**, M. Tverdokhlib, O. Rudenko // Вісник Хмельницького національного університету Серія: «Технічні науки». – 2022. – № 6 1. – С. 234–239. (Фахове видання категорії Б). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо вивчення процесів іонообмінного очищення води від йонів марганцю на катіоніті, модифікованому магнетитом в залежності від рН.*

28. Trus I. Promising method of ion exchange separation of anions before reverse osmosis / I. Trus, M. Gomelya, M. Skiba, V. Vorobyova // Archives of Environmental Protection. – 2021. – № 47 (4). – P. 93–97. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного розділення нітратів та сульфатів.*

29. Trus I. Low-waste technology of water purification from nitrates on highly basic anion exchange resin / I. Trus, M. Gomelya // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2022. – № 57 (4). – P. 765–772. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від нітратів на високоосновному аніоніті)*

30. **Trus I.** Low waste technology for the removal of nitrates from water / I. Trus, M. Gomelya, V. Halysh, M. Tverdokhlib, I. Makarenko, T. Pylypenko, Y. Chuprinov, D. Benatov H. Zaitsev // Archives of Environmental Protection. – 2023. – № 49 (1). – P. 74–78. DOI 10.24425/aep.2023.144739 (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від нітратів на низькоосновному аніоніті.*

31. **Trus I.M.** Low-waste technologies of ion-exchange extraction of phosphates from solution / I.M. Trus, Y.P. Kryzhanovska, M.D. Gomelya // Journal of Chemistry and Technologies. – 2023. – № 31 (1). – P. 61–71. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінного очищення води від фосфатів на високоосновному аніоніті, розроблені методи вилучення фосфатів із регенераційних розчинів, що робить їх придатними для повторного використання.*

32. Гомеля М.Д. Дослідження процесів сорбційного очищення води від іонів амонію / М.Д. Гомеля, **I.M. Трус**, А.І. Петриченко, О.Ю. Кійченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113–119. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення процесів іонообмінної очистки води від іонів амонію з модельних розчинів на катіонітах КУ-2-8 та Dowex Mac-3.*

33. Макаренко І.М. Дослідження ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію на природних та штучних сорбентах / І.М. Макаренко, **I.M. Трус**, А.І. Петриченко, О.Ю. Кійченко // Енерготехнології та ресурсозбереження. – 2017. – № 3. – С. 42–48. (Технічні науки). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для визначення залежності сорбції амонію від форми катіоніту, рівня концентрації йонів амонію в розчині та співвідношення амонію та кальцію у воді.*

34. **Trus I. M.** Utilization of the residues obtained during the process of purification of mineral mine water as a component of binding materials / I. M. Trus, H. Y. Fleisher, V. V. Tokarchuk, M. D. Gomelya, V. I. Vorobyova // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2017. – № 6. – P. 104-109. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень щодо можливості застосування осаду в якості розширливої добавки для цементів і сульфатного активатора для шлакопортландцементів.*

35. **Trus I.** Techno-Economic Feasibility for Water Purification from Copper Ions / I. Trus, V. Halysh, M. Gomelya, D. Benatov, A. Ivanchenko // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2021. – № 22 (3). – P. 27–34. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення впливу осаду, що утворюється в результаті очищення води від йонів міді на властивості цементу.*

36. **Trus I.** Low-Waste Technology for Water Purification from Iron Ions / I. Trus, V. Halysh, M. Gomelya, V. Radovenchyk // Ecological Engineering and Environmental Technology. – 2021. – № 22 (4). – P. 116–123. (Q4, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень для вивчення впливу осаду, що утворюється в результаті очищення води від йонів заліза на властивості цементу.*

37. **Trus I.** Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water / I. Trus, I. Radovenchyk, V. Halysh, M. Skiba, I. Vasylenko, V. Vorobyova, O. Hlushko, L. Sirenko // Journal of Ecological Engineering. – 2019. – № 20 (8). – P. 107–113. (Q2, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у розробці методів комплексної переробки вод з утилізацією утворенням відходів у корисні продукти.*

38. **Trus I.** Technology of the comprehensive desalination of wastewater from mines / I. Trus, N. Gomelya, V. Halysh, I. Radovenchyk, O. Stepova, O. Levytska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – № 3/6 (105). – P.21–27. (Q3, індексується базою даних Scopus). *Особистий внесок здобувача полягає у зборі та узагальненні отриманих результатів та розробці маловідходної технології знесолення мінералізованих вод.*

Патенти на корисну модель:

39. Пат. 101916 Україна МПК C25B 1/00 C01B 17/88. Спосіб електрохімічного отримання сірчаної кислоти / Гомеля М. Д., **Трус І. М.**, Грабітченко В. М., Макаренко І. М.; заявл. 26.03.2015; опубл. 12.10.2015, Бюл. № 19.

40. Пат. 104306 Україна МПК C02F 1/46 C01D 1/42 C25B 1/00. Спосіб електрохімічного концентрування розчинів / Гомеля М.Д., **Трус І.М.**, Грабітченко В.М.; заявл. 26.06.2015; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2.

41. Пат. 113546 Україна МПК C23F 11/08 C02F 5/10. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М.Д., Шуриберко М.М., Макаренко І.М., Корда Т.А., **Трус І.М.**; заявл. 21.04.2016; 10.02.2017, Бюл. № 3.

42. Пат. 119097 Україна МПК C04B 7/00 C04B 22/00. Багатофункціональна добавка для цементів / Флейшер Г.Ю., **Трус І.М.**, Токарчук В.В., Гомеля М.Д., Воробйова В.І.; заявл. 03.04.2017; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 17.

43. Пат. 104306 Україна МПК C02F 5/08. Спосіб стабілізаційної обробки розчинів при нанофільтраційному знесоленні / Гомеля М.Д., **Трус І.М.**, Руденко І.П., Нечухрін О.В., Ткачук В.М., Сердюк О.О.; заявл. 07.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

44. **Trus I.** Optimization of dose calculation of modified magnetite during sorption purification of water from copper ions to create environmentally friendly technology / I. Trus, M. Gomelya, E. Chuprinov, T. Pylypenko // Second international conference on sustainable futures: environmental, technological, social and economic matters (19–21 May, 2021, Kryvyi Rih, Ukraine). – № 280. – 2021. – 10001. (індексується базою даних Scopus).

45. **Trus I.**, Fleyscher H., Gomelia M., Tokarchuk V. Utilization of the residues obtained during the process of chemical purification of mine water in the building industry // XXXVI Międzynarodowe Sympozjum – im. Bolesława Krzysztofika – AQUA 2016 (02–03 czerwca 2016 roku). – Plock . – 2016. – P. 97–102.

46. **Trus I.M.**, Fleisher H.Yu., Vorobyova V.I., Starchenko V.V. Eco-friendly method of water treatment residue utilization // The development of technical sciences: problems and solutions (April 27–28, 2018). –2018. – Brno. – P 125–128.

47. **Трус І.М.**, Гомеля М.Д. Методи стабілізаційної обробки низько- та високомінералізованих вод в процесах її баромембранного опріснення // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (22–27 травня 2021 р.). – м. Чернігів. – 2021. – Т.2. – С. 133–135.

48. **Трус І. М.** Використання зворотнього осмосу для знесолення низькомінералізованих вод // Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2021» (29–30 квітня 2021 р.). – м. Харків. – 2021. – С. 147–149.

49. Толстенкова К.М., **Трус І.М.**, Гомеля М. Д. Сучасні методи знекиснення води – переваги та недоліки // Матеріали міжнародного наукового симпозіуму “Тиждень еколога–2021” (18-20 жовтня 2021 р.). – м. Кам’янське. – 2021. – С. 88–90.

50. **Трус І.**, Гомеля М., Воробйова В., Скиба М., Глушко О., Бенатов Д. Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води // Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (20–22 жовтня 2021 р.). – 2021. – м. Львів. – С. 22.

51. Гомеля, М.Д., **Трус І.М.**, Твердохліб М.М. Застосування модифікованого магнетитом катіоніту КУ-2-8 для деманганациї підземних вод // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (25–26 листопада 2021 р.). – 2021. – м. Київ. – С. 113–116.

52. **Трус І.М.**, Твердохліб М.М., Галиш В.В., Макаренко І.М., Манишева Н.Ю. Вилучення іонів важких металів реагентним методом та утилізація утворених осадів // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (1–2 грудня 2022 р.). – м. Полтава. – С. 287–290.

53. Vorobiova O.I., **Trus I.M.**, Gomelya M.D. Low waste technologies for water softening and decarbonization // Матеріали XV Всеукраїнської наукової конференції «Хімічні Каразінські читання – 2023» (24–26 квітня 2023 р.). – м. Харків. – 2023. – С. 158–160.

54. **Трус І.М.**, Твердохліб М.М., Макаренко І.М., Сіренко Л.В., Тараненко А.С. Оцінка методів іонообмінного очищення води від нітрат-іонів // Збірник тез доповідей XXIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання». – м. Київ. – 2023. – С. 113–116.

55. **Trus I.**, Radovenchyk I., Nosachova J., Hlushko O., Gomelya M., Vozna I. Development of a waste-free technology of mine water desulphatization involving the use of lime and Aluminium coagulants // The 5th International scientific and practical conference «Science, society, education: topical issues and development prospects» (12–14 квітня 2020 р.). – м. Харків. – 2020. – С. 205–211.

ДОДАТОК Б МАТЕМАТИЧНА ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Таблиця Б.2 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок	Крива	Рівняння	R ²
3.6	1	$y = 5,8222x^2 - 120,65x + 1274,2$	0,9892
	2	$y = 4,3661x^2 - 103,15x + 1244,6$	0,9867
	3	$y = 3,9765x^2 - 90,999x + 1196,6$	0,9409
	4	$y = -0,7311x^3 + 16,341x^2 - 141,97x + 1225,1$	0,9561
	5	$y = -0,917x^3 + 21,713x^2 - 179,93x + 1226,4$	0,9602
	6	$y = -1,2689x^3 + 27,814x^2 - 207,27x + 1198,5$	0,9283
3.21	1	$y = -0,126x^3 + 1,6745x^2 - 5,2547x + 4,2015$	0,8649
	2	$y = -0,0368x^3 + 0,7279x^2 - 3,2194x + 3,5299$	0,8424
	3	$y = -0,002x^5 + 0,0299x^4 - 0,1441x^3 + 0,2281x^2 - 0,0149x + 5,39$	0,6891
	4	$y = -0,0018x^5 + 0,0541x^4 - 0,6545x^3 + 3,6903x^2 - 7,7959x + 4,6471$	0,9383
	5	$y = 0,0123x^3 - 0,1475x^2 + 0,5526x + 7,5189$	0,9085
	6	$y = -0,0029x^3 + 0,0422x^2 - 0,1805x + 7,3316$	0,7036
5.2	1	$y = -0,0905x^5 + 1,91x^4 - 14,842x^3 + 51,638x^2 - 76,827x + 36,342$	0,9001
	2	$y = -0,0905x^5 + 1,9117x^4 - 14,856x^3 + 51,686x^2 - 76,89x + 36,342$	0,9003
	3	$y = -0,0907x^5 + 1,9173x^4 - 14,919x^3 + 51,953x^2 - 77,363x + 36,31$	0,9008
	4	$y = -0,0047x^5 + 0,0974x^4 - 0,7439x^3 + 2,5674x^2 - 3,792x + 1,8204$	0,902
	5	$y = -0,0046x^5 + 0,0961x^4 - 0,7418x^3 + 2,5802x^2 - 3,835x + 1,8197$	0,8975
	6	$y = -0,0045x^5 + 0,0959x^4 - 0,7464x^3 + 2,5986x^2 - 3,8693x + 1,8156$	0,9016
5.3	1	$y = -0,2014x^5 + 3,4093x^4 - 21,24x^3 + 59,735x^2 - 72,729x + 28,453$	0,9397
	2	$y = -0,0068x^5 + 0,1155x^4 - 0,7187x^3 + 2,0164x^2 - 2,444x + 0,9501$	0,9424
	3	$y = -0,199x^5 + 3,3927x^4 - 21,329x^3 + 60,222x^2 - 73,228x + 28,507$	0,946
	4	$y = -0,0066x^5 + 0,1131x^4 - 0,711x^3 + 2,0074x^2 - 2,441x + 0,9502$	0,9461
	5	$y = -0,0548x^5 + 0,8578x^4 - 4,8243x^3 + 12,056x^2 - 12,951x + 4,6357$	0,9846
	6	$y = 0,0137x^5 - 0,2146x^4 + 1,2317x^3 - 3,1947x^2 + 3,4103x + 0,1292$	0,8969
5.4	1	$y = -0,0007x^5 + 0,0219x^4 - 0,2442x^3 + 1,2245x^2 - 2,6743x + 1,9222$	0,9756
	2	$y = -0,0004x^5 + 0,0141x^4 - 0,1778x^3 + 1,004x^2 - 2,4417x + 1,9005$	0,9461
	3	$y = -0,0014x^5 + 0,0448x^4 - 0,5257x^3 + 2,7637x^2 - 6,2933x + 4,6958$	0,9807
	4	$y = -2E-05x^5 + 0,0007x^4 - 0,0095x^3 + 0,0528x^2 - 0,0989x + 4,6839$	0,1206
5.5	1	$y = 0,0136x^5 - 0,769x^4 + 15,762x^3 - 138,18x^2 + 434,74x + 11,611$	0,9619
	2	$y = 0,0053x^5 - 0,3071x^4 + 6,491x^3 - 59,24x^2 + 196,39x + 5,0752$	0,9829
	3	$y = 0,052x^3 - 2,0575x^2 + 25,374x + 3,4175$	0,9827
	4	$y = 0,0479x^3 - 1,9516x^2 + 24,939x + 1,3692$	0,994
	5	$y = -0,4009x^2 + 12,276x + 8,4203$	0,9679
	6	$y = -0,4897x^2 + 13,8x + 10,783$	0,9459
5.6	1	$y = -0,0864x^5 + 0,6073x^4 - 1,55x^3 + 1,6962x^2 - 0,6691x + 1,569$	1
	2	$y = 0,008x^5 - 0,05x^4 + 0,1093x^3 - 0,0975x^2 + 0,0292x + 1,221$	0,9998
	3	$y = 0,0045x^5 - 0,024x^4 + 0,0383x^3 - 0,014x^2 - 0,0079x + 1,221$	1
	4	$y = 0,6033x^4 - 3,6396x^3 + 7,4953x^2 - 5,9679x + 7,2879$	0,9792
	5	$y = -1,5926x^3 + 7,5079x^2 - 10,522x + 7,1294$	0,9524
	6	$y = -0,9667x^4 + 5,7x^3 - 11,308x^2 + 7,9357x + 7,3179$	0,9619
5.7	1	$y = 0,0063x + 0,0191$	0,9996
	2	$y = 5E-12x^5 - 1E-08x^4 + 1E-05x^3 - 0,0069x^2 + 1,4337x + 2,5561$	0,9723
	3	$y = 5E-12x^5 - 1E-08x^4 + 1E-05x^3 - 0,0066x^2 + 1,3784x + 1,8491$	0,982
5.8	1	$y = -0,0686x^2 + 0,3577x + 0,092$	0,979
	2	$y = 0,18x + 0,392$	0,9893
5.9	1	$y = -0,0232x^5 + 0,6014x^4 - 5,7627x^3 + 25,003x^2 - 47,262x + 29,498$	0,9804
	2	$y = -0,0225x^5 + 0,5857x^4 - 5,6448x^3 + 24,672x^2 - 47,036x + 29,491$	0,9801
	3	$y = -0,0031x^5 + 0,0823x^4 - 0,7996x^3 + 3,5345x^2 - 6,7247x + 4,7224$	0,9751
	4	$y = -0,0037x^5 + 0,0951x^4 - 0,9117x^3 + 3,9588x^2 - 7,49x + 4,7201$	0,9804
	5	$y = -0,0036x^5 + 0,094x^4 - 0,901x^3 + 3,935x^2 - 7,5018x + 4,7179$	0,9784

Продовження таблиці Б2

	6	$y = 0,0079x + 4,7145$	0,9138
5.10	1	$y = -0,0004x^5 + 0,015x^4 - 0,1845x^3 + 1,0275x^2 - 2,4694x + 1,904$	0,9461
	2	$y = -0,0004x^5 + 0,0143x^4 - 0,1785x^3 + 1,006x^2 - 2,4427x + 1,9006$	0,9434
	3	$y = -0,0009x^5 + 0,031x^4 - 0,3902x^3 + 2,2116x^2 - 5,3626x + 4,5788$	0,9388
	4	$y = -0,001x^5 + 0,034x^4 - 0,4277x^3 + 2,416x^2 - 5,8594x + 4,562$	0,9434
5.11	1	$y = 0,0048x^6 - 0,3x^5 + 7,0521x^4 - 74,906x^3 + 331,42x^2 - 349,49x - 5,3622$	0,9326
	2	$y = 0,0022x^6 - 0,1385x^5 + 3,2867x^4 - 35,313x^3 + 158,31x^2 - 168,38x - 6,05$	0,9647
	3	$y = -0,0017x^6 + 0,1277x^5 - 3,8285x^4 + 55,986x^3 - 398,72x^2 + 1108,5x - 15,672$	0,9446
	4	$y = -0,001x^6 + 0,0701x^5 - 1,8498x^4 + 23,638x^3 - 146,01x^2 + 349,29x + 0,8985$	0,9893
	5	$y = -0,0015x^5 + 0,0794x^4 - 1,4815x^3 + 10,504x^2 - 10,795x - 0,8941$	0,9796
	6	$y = 0,0059x^4 - 0,224x^3 + 2,0603x^2 + 6,227x - 5,1087$	0,9753
	7	$y = 0,0509x^3 - 2,0385x^2 + 25,487x + 1,6052$	0,9805
	8	$y = 0,0529x^3 - 2,0766x^2 + 25,304x + 5,6041$	0,9753
5.12	1	$y = 4,1667x^4 - 27,537x^3 + 59,997x^2 - 43,059x + 13,285$	0,9793
	2	$y = 1,4167x^4 - 8,0322x^3 + 14,684x^2 - 8,644x + 15,669$	0,9506
	3	$y = 11,7$	1
	4	$y = 3,7$	1
	5	$y = 16x^4 - 97,037x^3 + 203,89x^2 - 169,49x + 47,817$	0,9948
	6	$y = 16x^4 - 98,815x^3 + 210,56x^2 - 173,81x + 47,77$	0,9912
	7	$y = 15,267x^4 - 95,607x^3 + 207,26x^2 - 174,6x + 47,813$	0,9945
	8	$y = -0,6704x^3 + 3,1603x^2 - 4,4292x + 7,7382$	0,9524
	9	$y = -0,5333x^3 + 1,32x^2 - 0,9867x + 5,83$	1
	10	$y = -0,2679x^2 + 1,2611x + 7,8725$	0,9686
	11	$y = 1,4033x^4 - 8,3981x^3 + 17,26x^2 - 13,982x + 7,7981$	0,9967
5.13	1	$y = -0,0167x^5 + 0,2342x^4 - 1,2095x^3 + 2,8326x^2 - 2,8593x + 0,974$	0,9668
	2	$y = -0,0152x^5 + 0,2176x^4 - 1,1539x^3 + 2,765x^2 - 2,8682x + 0,9738$	0,9691
	3	$y = -0,0197x^5 + 0,2621x^4 - 1,2811x^3 + 2,8509x^2 - 2,8067x + 0,9692$	0,9479
	4	$y = -0,0152x^5 + 0,2178x^4 - 1,1578x^3 + 2,7814x^2 - 2,8893x + 0,9745$	0,9708
	5	$y = -0,0154x^5 + 0,2203x^4 - 1,1661x^3 + 2,7841x^2 - 2,8858x + 0,9738$	0,9712
	6	$y = -0,0154x^5 + 0,2203x^4 - 1,1661x^3 + 2,7841x^2 - 2,8858x + 0,9738$	0,9712
	7	$y = -0,0726x^5 + 1,0403x^4 - 5,5086x^3 + 13,131x^2 - 13,494x + 4,6783$	0,9695
	8	$y = -0,0695x^5 + 0,9954x^4 - 5,2713x^3 + 12,576x^2 - 12,949x + 4,6804$	0,9685
5.14	1	$y = 0,5921x^3 - 3,6317x^2 + 8,5406x - 0,1175$	0,9719
	2	$y = 0,4614x^3 - 2,7098x^2 + 7,234x + 0,0294$	0,982
	3	$y = 0,1786x^3 - 0,8319x^2 + 2,1154x - 0,3741$	0,9672
	4	$y = 0,1803x^3 - 0,8242x^2 + 1,9936x - 0,3867$	0,9656
	5	$y = 0,3332x^3 - 2,7273x^2 + 6,8048x - 0,0196$	0,9597
	6	$y = 0,1041x^5 - 1,3554x^4 + 6,5823x^3 - 14,645x^2 + 14,574x + 0,0285$	0,9964
5.16	1	$y = 1,4318x^5 - 20,586x^4 + 109,63x^3 - 264,22x^2 + 278,33x + 2,3203$	0,977
	2	$y = 1,3903x^5 - 20,022x^4 + 106,88x^3 - 258,54x^2 + 274,02x + 2,2033$	0,979
	3	$y = 1,5246x^5 - 21,841x^4 + 115,7x^3 - 276,57x^2 + 287,25x + 2,582$	0,972
	4	$y = 1,3908x^5 - 20,031x^4 + 106,94x^3 - 258,7x^2 + 274,18x + 2,1944$	0,9791
	5	$y = 0,0183x^5 - 0,2627x^4 + 1,3932x^3 - 3,3319x^2 + 3,2586x + 7,8316$	0,9687
	6	$y = -0,0674x^5 + 0,97x^4 - 5,176x^3 + 12,517x^2 - 13,282x + 7,6897$	0,9781
	7	$y = -0,0466x^5 + 0,666x^4 - 3,5217x^3 + 8,3959x^2 - 8,6607x + 6,2201$	0,9691
	8	$y = 0,0281x^5 - 0,4027x^4 + 2,1283x^3 - 5,0122x^2 + 4,7066x + 6,3551$	0,9408
5.17	1	$y = -0,0151x^5 + 0,2165x^4 - 1,1484x^3 + 2,7505x^2 - 2,8594x + 0,9734$	0,9695
	2	$y = -0,0154x^5 + 0,2203x^4 - 1,166x^3 + 2,7833x^2 - 2,884x + 0,9738$	0,9711
	3	$y = -0,0154x^5 + 0,2204x^4 - 1,1664x^3 + 2,7839x^2 - 2,8839x + 0,9738$	0,971
	4	$y = -0,0153x^5 + 0,2194x^4 - 1,1605x^3 + 2,7681x^2 - 2,8584x + 0,9741$	0,9702
	5	$y = -0,0154x^5 + 0,2202x^4 - 1,1658x^3 + 2,7835x^2 - 2,8852x + 0,9738$	0,9712
	6	$y = -0,0768x^5 + 1,0963x^4 - 5,783x^3 + 13,747x^2 - 14,167x + 4,8693$	0,9696

Продовження таблиці Б2

	7	$y = -0,077x^5 + 1,1015x^4 - 5,8229x^3 + 13,88x^2 - 14,354x + 4,8691$	0,9706
5.18	1	$y = 1,4646x^5 - 21,027x^4 + 111,76x^3 - 268,53x^2 + 281,46x + 2,4$	0,9755
	2	$y = 1,5277x^5 - 21,882x^4 + 115,9x^3 - 276,96x^2 + 287,51x + 2,5914$	0,9718
	3	$y = 1,5326x^5 - 21,949x^4 + 116,23x^3 - 277,65x^2 + 288,06x + 2,6049$	0,9715
	4	$y = 1,4535x^5 - 20,877x^4 + 111,02x^3 - 266,92x^2 + 280x + 2,3803$	0,9757
	5	$y = -0,0207x^6 + 0,3506x^5 - 2,3074x^4 + 7,404x^3 - 11,841x^2 + 8,2745x + 7,8222$	0,9736
	6	$y = -0,0657x^5 + 0,9396x^4 - 4,9609x^3 + 11,808x^2 - 12,166x + 7,69$	0,9701
	7	$y = -0,0392x^6 + 0,659x^5 - 4,3003x^4 + 13,682x^3 - 21,729x^2 + 15,3x + 6,3371$	0,9768
	8	$y = -0,0385x^5 + 0,5602x^4 - 3,0103x^3 + 7,2812x^2 - 7,6307x + 6,2273$	0,9686
5.19	1	$y = -0,0196x^5 + 0,2812x^4 - 1,4906x^3 + 3,567x^2 - 3,7096x + 1,2657$	0,9701
	2	$y = -0,0198x^5 + 0,2836x^4 - 1,4998x^3 + 3,5832x^2 - 3,7114x + 1,2656$	0,9687
	3	$y = -0,0198x^5 + 0,2842x^4 - 1,5044x^3 + 3,5924x^2 - 3,7227x + 1,2661$	0,9707
	4	$y = -0,0198x^5 + 0,2836x^4 - 1,5022x^3 + 3,5889x^2 - 3,7218x + 1,2662$	0,971
	5	$y = -0,02x^5 + 0,2864x^4 - 1,5159x^3 + 3,6193x^2 - 3,7516x + 1,2659$	0,9712
	6	$y = -0,0766x^5 + 1,0969x^4 - 5,808x^3 + 13,873x^2 - 14,373x + 4,8688$	0,9705
	7	$y = -0,0768x^5 + 1,0991x^4 - 5,8179x^3 + 13,893x^2 - 14,402x + 4,8694$	0,9711
5.20	1	$y = -0,5576x^2 + 5,8861x + 0,8182$	0,9857
	2	$y = -0,642x^2 + 6,1862x + 1,4063$	0,9782
	3	$y = -0,5678x^2 + 5,901x + 0,7524$	0,9876
	4	$y = 0,5478x^3 - 5,1527x^2 + 16,782x + 0,728$	0,9806
	5	$y = 0,0149x + 0,0064$	0,947
	6	$y = 0,006x + 0,0041$	0,9075
5.21	1	$y = 1,5454x^5 - 22,101x^4 + 116,79x^3 - 278,09x^2 + 286,9x + 2,6736$	0,9692
	2	$y = 1,5226x^5 - 21,836x^4 + 115,76x^3 - 276,73x^2 + 287,15x + 2,6218$	0,9709
	3	$y = 1,5366x^5 - 21,989x^4 + 116,34x^3 - 277,64x^2 + 287,67x + 2,6096$	0,9712
	4	$y = 1,5308x^5 - 21,929x^4 + 116,14x^3 - 277,39x^2 + 287,63x + 2,6177$	0,9711
	5	$y = 0,0297x^5 - 0,4249x^4 + 2,2458x^3 - 5,356x^2 + 5,4997x + 7,8507$	0,9668
	6	$y = 0,0282x^5 - 0,4029x^4 + 2,1291x^3 - 5,0776x^2 + 5,2111x + 7,8481$	0,9666
	7	$y = -0,0462x^5 + 0,6608x^4 - 3,4983x^3 + 8,3523x^2 - 8,6575x + 6,2213$	0,9712
	8	$y = -0,0457x^5 + 0,6584x^4 - 3,4987x^3 + 8,2963x^2 - 8,1884x + 6,2248$	0,9589
5.42	1	$y = 2E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,029x^2 - 0,812x + 10,387$	0,9325
	2	$y = 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0151x^2 - 0,427x + 10,614$	0,9432
	3	$y = 3E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0385x^2 - 1,0831x + 10,276$	0,9414
	4	$y = 0,0073x^2 - 0,08x + 13,548$	0,9855
	5	$y = 0,4895x + 5,1694$	0,9951
	6	$y = 0,0005x^3 - 0,0618x^2 + 2,4849x - 10,402$	0,9767
5.46	1	$y = -0,0753x + 14,267$	0,9663
	2	$y = -0,0463x + 11,489$	0,8898
	3	$y = 0,4183x + 32,639$	0,934
	4	$y = 0,08x + 77,2$	1
	5	$y = 0,2833x + 58,278$	0,8507
	6	$y = 0,0693x + 78,178$	0,9594
	7	$y = -0,08x + 51,8$	1
	8	$y = -8E-05x^3 + 0,0145x^2 - 0,8301x + 56,944$	0,9199
5.47	1	$y = -2E-07x^5 + 6E-05x^4 - 0,0061x^3 + 0,2657x^2 - 5,0381x + 39,463$	0,9814
	2	$y = -9E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0,0023x^3 + 0,0988x^2 - 1,8735x + 11,8$	0,9814
	3	$y = -6E-07x^5 + 0,0002x^4 - 0,0157x^3 + 0,6809x^2 - 12,91x + 80,624$	0,9814
	4	$y = -8E-07x^5 + 0,0002x^4 - 0,0191x^3 + 0,8304x^2 - 15,744x + 98,322$	0,9814
5.48	1	$y = 0,0002x^3 - 0,0157x^2 + 0,5545x - 0,719$	0,9844
	2	$y = 0,0016x^2 - 0,0208x + 1,6667$	0,9579
	3	$y = 0,0004x^3 - 0,0459x^2 + 1,6882x - 3,5238$	0,981
	4	$y = 0,0005x^3 - 0,0535x^2 + 2,0028x - 4,8175$	0,9846
	5	$y = 0,0001x + 10,07$	1

Продовження таблиці Б2

	6	$y = 0,0001x + 10,07$	1
6.8	1	$y = -8E-09x^6 + 5E-06x^5 - 0,0011x^4 + 0,1262x^3 - 7,1704x^2 + 163,95x + 9,7885$	0,9786
	2	$y = -1E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0039x^3 - 0,5148x^2 + 24,725x + 131,74$	0,8225
	3	$y = -1E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0029x^3 - 0,3962x^2 + 19,696x + 99,322$	0,8429
	4	$y = -2E-10x^6 + 2E-07x^5 - 8E-05x^4 + 0,0161x^3 - 1,5745x^2 + 59,281x + 32,279$	0,9727
	5	$y = -3E-10x^6 + 3E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0217x^3 - 1,9595x^2 + 65,368x + 72,499$	0,8947
	6	$y = -4E-10x^6 + 4E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0241x^3 - 1,9968x^2 + 60,779x + 88,2$	0,7693
6.20	1	$y = -5E-05x^3 + 0,006x^2 - 0,2275x + 5,411$	0,9964
	2	$y = -1E-05x^3 + 0,0024x^2 - 0,1715x + 5,647$	0,9563
	3	$y = -4E-06x^3 + 0,0013x^2 - 0,1254x + 5,8196$	0,9941
	4	$y = -7E-06x^3 + 0,0021x^2 - 0,1851x + 7,1152$	0,9914
	5	$y = 0,0007x^2 - 0,1134x + 6,0583$	0,9657
6.22	1	$y = -0,0194x + 2,5598$	0,9566
	2	$y = -0,0206x + 2,6856$	0,9504
	3	$y = 5E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0223x^2 + 0,6316x + 0,0632$	0,9873
	4	$y = 4E-06x^3 - 0,0015x^2 + 0,1456x + 0,144$	0,952
	5	$y = -3E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0133x^2 - 0,4136x + 6,1872$	0,9712
	6	$y = -3E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0133x^2 - 0,4136x + 6,1872$	0,9712
	7	$y = -3E-12x^6 + 1E-09x^5 - 2E-07x^4 + 2E-05x^3 - 0,0005x^2 + 0,0041x + 0,2411$	0,9252
	8	$y = 2E-23x^6 - 8E-21x^5 - 3E-18x^4 + 1E-15x^3 - 1E-13x^2 + 7E-12x + 0,237$	0,9506
6.27	1	$y = -0,0137x + 3,0292$	0,9789
	2	$y = -0,013x + 3,0718$	0,9342
	3	$y = -0,0125x + 2,8505$	0,9828
	4	$y = -0,02x + 2,6254$	0,9132
	5	$y = -0,0115x + 2,6515$	0,9847
	6	$y = -0,0165x + 2,9052$	0,9892
	7	$y = -0,0165x + 2,9089$	0,9755
6.28	1	$y = -0,0002x^2 + 0,0716x - 0,16$	0,9654
	2	$y = -2E-06x^3 + 0,0004x^2 + 0,0095x + 0,2983$	0,9542
	3	$y = -2E-11x^6 + 1E-08x^5 - 4E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0237x^2 + 0,5534x + 0,0153$	0,9742
	4	$y = -1E-11x^6 + 1E-08x^5 - 3E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0293x^2 + 0,8515x + 0,0526$	0,9496
	5	$y = 9E-06x^3 - 0,0036x^2 + 0,3979x - 0,511$	0,9356
	6	$y = -0,0004x^2 + 0,1123x + 0,5786$	0,9639
	7	$y = 4E-05x^3 - 0,0095x^2 + 0,7117x + 0,1924$	0,9843
6.29	1	$y = 4E-06x^3 - 0,0012x^2 + 0,0427x + 8,6803$	0,9494
	2	$y = 2E-11x^6 - 1E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0274x^2 - 0,5576x + 8,9318$	0,953
	3	$y = 4E-06x^3 - 0,0014x^2 + 0,0758x + 8,7379$	0,9828
	4	$y = 0,0005x^2 - 0,1127x + 8,2964$	0,961
	5	$y = -4E-08x^4 + 2E-05x^3 - 0,0029x^2 + 0,0923x + 8,7381$	0,9828
	6	$y = -7E-08x^4 + 3E-05x^3 - 0,0045x^2 + 0,1449x + 8,9115$	0,944
	7	$y = 1E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0189x^2 - 0,3486x + 8,6$	1
6.30	1	$y = -1E-13x^6 + 8E-11x^5 - 2E-08x^4 + 1E-06x^3 - 2E-05x^2 - 0,0001x + 0,2191$	0,9703
	2	$y = -1E-11x^5 + 6E-09x^4 - 1E-06x^3 + 9E-05x^2 - 0,002x + 0,2197$	0,9828
	3	$y = 0,0001 + 0,219$	0,9368
	4	$y = -5E-12x^5 + 3E-09x^4 - 7E-07x^3 + 6E-05x^2 - 0,0012x + 0,219$	0,9733
	5	$y = 5E-09x^4 - 2E-06x^3 + 0,0002x^2 - 0,0031x + 0,2181$	0,973
	6	$y = 4E-13x^6 - 2E-10x^5 + 4E-08x^4 - 3E-06x^3 + 0,0001x^2 - 0,0019x + 0,219$	1
	7	$y = -3E-05x^2 + 0,0037x + 0,2196$	0,9775
7.27	1	$y = 0,0008x^2 - 0,1963x + 15,085$	0,9616
	2	$y = 0,001x^2 - 0,2151x + 14,75$	0,9421
	3	$y = 0,0011x^2 - 0,2245x + 14,583$	0,9306
	4	$y = -4E-05x^3 + 0,007x^2 - 0,4613x + 15,645$	0,9826
	5	$y = -0,0792x + 9,4658$	0,9835
	6	$y = -0,0774x + 9,1$	0,9844

Продовження таблиці Б2

	7	$y = -0,0761x + 8,8388$	0,9801
	8	$y = -0,0749x + 8,5906$	0,9718
	9	$y = -5E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0164x^3 - 0,5596x^2 + 7,8137x + 0,0067$	0,9998
	10	$y = -4E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0157x^3 - 0,5441x^2 + 7,7667x + 0,0085$	0,9997
	11	$y = -6E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0003x^4 + 0,0178x^3 - 0,5801x^2 + 7,8839x + 0,0331$	0,9947
	12	$y = -8E-09x^6 + 3E-06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0247x^3 - 0,7905x^2 + 10,488x + 0,0414$	0,9948
7.28	1	$y = -0,045x + 6,1886$	0,9896
	2	$y = -0,0643x + 6,1743$	0,9881
	3	$y = -0,251x + 26,911$	0,9846
	4	$y = -0,2741x + 25,5$	0,9759
	5	$y = -0,1821x + 16,025$	0,9911
	6	$y = 0,0021x^2 - 0,3831x + 17,045$	0,9986
	7	$y = -0,114x + 9,675$	0,9914
	8	$y = 0,0013x^2 - 0,2333x + 10,252$	0,9832
	9	$y = 0,0013x^2 - 0,2333x + 10,252$	0,9832
	10	$y = 0,0602x + 4,9893$	0,9991
	11	$y = -2E-05x^4 + 0,0034x^3 - 0,247x^2 + 6,6388x + 0,8937$	0,9719
	12	$y = -1E-05x^4 + 0,003x^3 - 0,234x^2 + 6,6768x + 0,8558$	0,9763
7.29	1	$y = 0,0004x^2 - 0,1843x + 23,507$	0,9536
	2	$y = 0,0006x^2 - 0,2326x + 23,733$	0,9659
	3	$y = -0,0137x + 2,8732$	0,9723
	4	$y = -0,0151x + 2,7096$	0,9738
	5	$y = 0,001x^2 - 0,3545x + 32,207$	0,9862
	6	$y = 0,0017x^2 - 0,467x + 30,14$	0,9897
	7	$y = 0,0006x^2 - 0,1961x + 18,05$	0,9781
	8	$y = 0,0003x^2 - 0,1167x + 10,252$	0,9832
	9	$y = 0,0011x^2 - 0,2838x + 17,405$	0,956
	10	$y = 0,0506x + 15,389$	0,9837
	11	$y = 3E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0027x^3 - 0,2182x^2 + 6,9662x + 0,2289$	0,9836
	12	$y = 3E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0026x^3 - 0,2159x^2 + 7,0524x + 0,2539$	0,9816
7.33	1	$y = -3E-05x^4 + 0,0059x^3 - 0,3907x^2 + 8,9271x + 2E-11$	1
	2	$y = 1E-08x^5 - 5E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0947x^2 + 3,7534x + 0,6241$	0,9831
	3	$y = -5E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0376x^2 + 2,0972x + 1,6021$	0,9631
	4	$y = 1E-08x^5 - 6E-06x^4 + 0,0012x^3 - 0,1095x^2 + 4,2134x + 0,8354$	0,982
	5	$y = -3E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0969x^2 + 3,8249x + 0,4478$	0,9911
	6	$y = 8E-10x^5 - 6E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0239x^2 + 1,4108x + 2,1359$	0,9154
	7	$y = -3E-12x^6 + 3E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0285x^2 + 1,3492x + 1,1111$	0,9406
	8	$y = 2E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0294x^2 + 1,3907x + 1,0072$	0,9498
	9	$y = 2E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0352x^2 + 1,5151x + 0,7$	0,967
7.35	1	$y = 0,0088x + 1,0199$	0,9953
	2	$y = 0,0078x + 1,5332$	0,9901
	3	$y = 0,0071x + 2,0461$	0,984
	4	$y = -0,0106x + 0,9916$	0,9985
	5	$y = -0,0097x + 0,9687$	0,9927
	6	$y = -0,0088x + 0,9472$	0,9868
	7	$y = 5E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0125x^3 - 0,5614x^2 + 11,239x + 1,0592$	0,9854
	8	$y = 3E-07x^5 - 9E-05x^4 + 0,0095x^3 - 0,4671x^2 + 10,062x + 1,5962$	0,9786
	9	$y = 2E-07x^5 - 5E-05x^4 + 0,0066x^3 - 0,372x^2 + 8,8607x + 2,7673$	0,9545

Методом варіаційної статистики при математичній обробці отриманих даних в усіх випадках:
 $0,069\% \leq E_x \leq 3,771\%$.

ДОДАТОК В ДОКУМЕНТИ, ЩО ПІДТВЕРЖУЮТЬ АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

1

«Затверджую»
директор ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ»
О.О. Бакуновський

АКТ

Дослідно-промислових випробувань по оцінці ефективності сорбційного очищення води від іонів важких металів при використанні магнетиту

Акт складений представниками ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ» і Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в тому, що з 25.11.2019 по 27.11.2019 були проведені випробування по оцінці сорбційної ємності модифікованого магнетиту по іонах важких металів.

Як сорбент використовували зразки магнетиту отримані при співвідношенні концентрацій іонів заліза (II) і заліза (III) 1:2; 1:1 і 2:1, та зразки модифіковані сульфідом натрію. При використанні магнетиту, синтезованого при $K = 1:2$, модифікованого сульфідом натрію, концентрацію міді вдалося знизити до $5,44 \text{ мкг/дм}^3$ (табл.1). При використанні модифікованого сульфідом натрію магнетиту, отриманого при $K = 2$, воду вдалося повністю очистити від іонів кадмію (табл.2), а концентрацію міді вдалося знизити до $1,2 \text{ мкг/дм}^3$.

Таблиця 1

Залежність ефективності вилучення іонів міді з водопровідної води від співвідношення $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}]$ в магнетиті і способу його модифікації

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Модифікуючий реагент (концентрат)	Концентрація іонів металів, мг/дм^3		Адсорбція, мг/г	Ступінь вилучення
		початкова	рівноважна		
1:2	–	10,00	0,75000	6,300	92,50
1:2	Na_2S (1%)	1,63	0,00544	1,0292	99,67
1:2	Na_2S (2%)	1,63	0,04688	0,9960	97,12
1:2	Гуанідін	1,63	0,13255	0,9462	91,87
1:1	–	10,0	0,150	7,3875	98,50
1:1	Na_2S (2%)	10,0	0,056	7,4580	99,44
2:1	–	2,0	0,01664	1,4875	99,17
2:1	Na_2S (2%)	2,0	0,0012	1,4991	99,94

Таблиця 2

Залежність ефективності вилучення іонів кадмію з водопровідної води від співвідношення $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ в магнетиті і способу його модифікації

Fe^{2+}/Fe^{3+}	Модифікуючий реагент (концентрат)	Концентрація іонів металів, мг/дм ³		Адсорбція, мг/г	Ступінь вилучення
		початкова	рівноважна		
1:2	–	10,0	0,320	8,08	96,80
1:1	–	10,0	0,080	7,4400	99,20
1:1	Na ₂ S (2%)	10,0	0,012	7,4910	99,88
2:1	–	7,5	0,0010	5,6240	99,99
2:1	Na ₂ S (2%)	7,5	0,0000	5,6250	100,0


Отже, при використанні модифікованих сорбентів на основі магнетиту можна зменшити концентрацію важких металів до мкг/дм³. Це підтверджує доцільність використання даних сорбентів при доочищення води від іонів важких металів.

Від ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ»


_____ О.О. Бакуновський

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського


_____ М.Д. Гомеля


_____ І.М. Трус

«Затверджую»

Генеральний директор

ТОВ «БВТ Україна»

Є. В. Дорошенко

«6» листопада 2017 р.



АКТ

Дослідних випробувань по оцінці ефективності реагентного знесолення високомінералізованих вод

Акт складений представниками ТОВ «БВТ Україна» та НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» в тому, що з 02.11.2017 по 05.11.2017 були проведені випробування по оцінці ефективності реагентного знесолення високомінералізованих вод. Для пом'якшення та очищення води від сульфатів при їх осадженні у вигляді гідрокосульфалюмінату кальцію воду обробляли вапном і алюмінатом натрію.

Ефективність очищення води від сульфатів зростає зі збільшенням витрати реагентів. При цьому вміст сульфатів знижується до 680-270 мг/дм³. При обробці води вуглекислою ефективність очищення води від сульфатів збільшується в незначній мірі. Мінімальний вміст сульфатів досягає 220 мг/дм³. Ступінь пом'якшення води при одностадійній обробці води досягає 58-84 %, а при обробці вуглекислою – 91-97%.

Залежність ефективності вилучення сульфатів і пом'якшення води (Ж = 42 мг-екв/дм³, [Ca²⁺] = 25,0 мг-екв/дм³, [Mg²⁺] = 17,0 мг-екв/дм³, Л = 16,5 мг-екв/дм³, [SO₄²⁻] = 1300 мг/дм³) від витрати вапна і алюмінату натрію

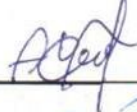
№ п/п	Доза СаО, мг-екв/дм ³	Доза алюмінату (по Al ₂ O ₃) ммоль/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³		Ж, мг-екв/дм ³		Лужність (гідратна; загальна), мг-екв/дм ³		Ступінь пом'якшення, Z, %		Ступінь очищення SO ₄ ²⁻ , А, %	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	96	5,0	680	664	6,4	1,1	7,0; 19,5	0,0; 22,3	84,8	97,4	47,7	48,9
2	105	5,0	585	583	7,8	1,6	18,5; 30,7	0,0; 26,2	81,4	96,2	55,0	55,1
3	116	5,0	570	544	8,1	1,0	28,5; 36,5	0,0; 27,0	80,7	97,6	56,2	58,2
4	127	5,0	530	508	15,3	2,7	27,5; 42,0	0,0; 31,0	63,6	93,6	59,2	60,9
5	143	5,0	515	495	17,5	2,8	30,5; 33,5	0,0; 32,0	58,3	93,3	60,4	61,9
6	96	5,5	575	540	9,4	1,0	8,0; 24,5	0,0; 21,9	81,0	97,6	55,8	58,5
7	105	5,5	545	521	10,5	1,7	19,7; 30,6	0,0; 25,1	75,0	96,0	58,1	59,9
8	116	5,5	310	287	12,0	2,0	20,0; 35,0	0,0; 29,0	71,4	95,2	76,2	77,9
9	127	5,5	290	285	15,4	2,0	25,0; 37,5	0,0; 30,0	63,3	95,2	77,7	78,1
10	143	5,5	270	255	17,3	3,0	32,5; 49,0	0,0; 28,5	58,1	92,9	79,2	80,4
11	96	6,0	560	515	9,1	2,0	12,7; 27,9	0,0; 23,5	78,3	95,2	56,9	60,4
12	105	6,0	535	505	13,0	3,0	18,3; 31,0	0,0; 24,7	69,0	92,9	58,8	61,2
13	116	6,0	340	310	15,0	3,1	43,0; 47,8	0,0; 26,9	64,3	92,6	73,8	76,2
14	127	6,0	270	220	17,1	3,8	44,0; 55,0	0,0; 29,0	59,3	91,0	79,2	83,1

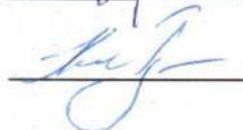
Примітка. I – без нейтралізації, II – нейтралізація вуглекислою

Із отриманих даних можна зробити висновки:

- при очищенні води від сульфатів та її пом'якшенні за допомогою гідроксоалюмінату натрію і вапна ефективність очищення залежить від витрати реагентів та складу води;
- при застосуванні вапна та гідроксоалюмінату натрію можна досягти ефективного очищення води від сульфатів, ефективного її пом'якшення при високих значеннях лужності води, що залежить як від загального вмісту сульфатів і витрати гідроксоалюмінату натрію, так і від вмісту сульфату натрію у воді. Ефективність процесу підвищується при використанні вуглекислоти.

Від ТОВ «БВТ Україна»

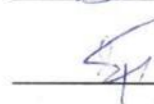
 О. М. Сапотніцький

 Р. О. Карпенко

Від НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 М. Д. Гомеля

 І. М. Трус

 Я. В. Радовенчик

УТВЕРЖДАЮ

Директор

НПО «Аква Форсайт»



М. В. Трояцкий

2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Хлебокомбинат Кулинич»



А. В. Козуб

2016 г.

Акт

внедрения установки по подготовке воды
для питания паровых котлов FERROLI

Мы, что ниже подписались, представители:

Академии экономических наук Украины вице-президент, доктор экономических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины Н. Г. Белопольский;

Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (НТУУ «КПИ») заведующий кафедры экологии и технологии растительных полимеров, доктор технических наук, профессор, член президиума Научно-методической комиссии МОН Украины по экологии Н. Д. Гомеля, старший преподаватель кафедры экологии и технологии растительных полимеров, кандидат технических наук И. Н. Трус, аспирант кафедры экологии и технологии растительных полимеров В. Н. Грабитченко;

ООО «Аква Форсайт» ведущий инженер С. И. Рыбалка;

представители ООО «Хлебокомбинат Кулинич» гл. инженер А. Н. Дудка, составили данный акт о том, что в котельной комбината в период с 01.09.2016г. по 11.09.2016г. было смонтировано и апробировано установку деаэрации питательной воды парового котла.

Для деаэрации питательной воды, в котельной установлен фильтр – ROx-400, загруженный редокситом, с объемом загрузки 0,2 м³.

Для подготовки ROx-фильтра к эксплуатации, осуществлена первичная регенерация редоксита раствором сульфита натрия и его отмывка водой, с последующим включением в работу.

Настоящим актом подтверждаем, что при использовании технологии деаэрации воды на редокситах в условиях ООО «Хлебокомбинат Кулинич», г. Полтава, с применением оборудования ROx-400, патентное право № 96963 от 26.12.2011г., принадлежащее компании ООО «Аква Форсайт», были получены следующие результаты:

• химический состав воды после обратного осмоса:

- растворенный кислород (O₂) – 8,05 мг/дм³,
- рН – 6,0,
- остаточная жесткость (Ж) – 0,0 мг-экв/дм³
- щелочность (Щ) – 0,25 мг-экв/дм³,
- хлориды (Сl⁻) – 14,56 мг/дм³,
- сульфаты (SO₄²⁻) – 0,0 мг/дм³,
- сульфиты (SO₃²⁻) – 0,0 мг/дм³,

- железо ($Fe_{\text{общ.}}$) – 0,0 мг/дм³;
- химический состав воды после оборудования деаэрации – ROx-400:
- растворенный кислород (O_2) – 0,0 мг/дм³,
- рН – 6,78,
- остаточная жесткость (Ж) – 0,0 мг-экв/дм³
- щелочность (Щ) – 0,01 мг-экв/дм³,
- хлориды (Cl^-) – 5,0 мг/дм³,
- сульфаты (SO_4^{2-}) – 0,0 мг/дм³,
- сульфиты (SO_3^{2-}) – 0,0 мг/дм³,
- железо ($Fe_{\text{общ.}}$) – 0,0 мг/дм³.

По результатам проведенных рабочих испытаний достигнуты требуемые показатели качества питательной воды котлов – полное поглощение растворенного кислорода, максимальное снижение углекислоты (повышение рН с 6,0 до 6,78). На основании достигнутых показателей, делаются выводы:

1. Данное оборудование является энергосберегающим в сравнении с традиционными термическими методами, т. к. не применяются дополнительные объемы природного газа для подогрева воды перед термическими деаэраторами.

2. Сокращение потребления электроэнергии, в сравнении с вакуумными деаэраторами, которая используется в большом количестве для создания разрежения в рабочей зоне.

3. Дополнительная минерализация питательной воды не происходит, как в случае химической деаэрацией с применением дозирующих устройств и реагентов, что рекомендуется для использования в отрасли пищевой промышленности.

4. Данное оборудование существенно увеличивает время эксплуатации котельных установок, в связи с отсутствием коррозионноопасных газов в питательной воде (кислород и CO_2) – расчетное время увеличение периода эксплуатации – в три раза.

Данные, приведенные в Акте, подтверждаем:

- | | | |
|--------------------------------|--|--------------------|
| - Академия Экономических наук |  | Белопольский Н. Г. |
| - НТУУ «КПИ» |  | Гомеля Н. Д. |
| - НТУУ КПИ |  | Трус И.Н. |
| - НТУУ «КПИ» |  | Грабитченко В.Н. |
| - ООО «Аква Форсайт» |  | Рыбалка С. И. |
| - ООО «Хлебокомбинат Кулиничі» |  | Дудка А. Н. |



«Затверджую»
 директор ТОВ «Кальцеструм»
 Печерський М.Ю.
 «25» червня 2016 р.



АКТ

Дослідно-промислових випробувань по оцінці ефективності іонообмінного знесолення та пом'якшення вод з підвищеним вмістом сульфатів та іонів жорсткості

Акт складений представниками ТОВ «Кальцеструм» і НТУУ «КПІ» в тому, що з 25.01.2016 по 26.01.2016 були проведені випробування по оцінці впливу ефективності іонообмінного знесолення та пом'якшення вод з підвищеним вмістом сульфатів та іонів жорсткості. Процеси очищення води від хлоридів і сульфатів вивчали при використанні аніоніту АВ-17-8 в ОН формі. Використовували модельний розчин наступного складу: Ж = 8,8 мг-екв/дм³, С(Са²⁺) = 3,8 мг-екв/дм³, С(Мg²⁺) = 5,0 мг-екв/дм³, Л = 5,8 мг-екв/дм³, С(SO₄²⁻) = 605,0 мг/дм³, С(Сl⁻) = 191,0 мг/дм³. При пропусканні розчину через аніоніт жорсткість концентрату знижується до 1,2-2,0 мг-екв/дм³, при цьому концентрація хлоридів становить 0,10-0,12 мг-екв/дм³, відбувається повне вилучення сульфатів при незначному підвищенні рН.

Висновок. Розроблений ефективний метод переробки концентратів, оснований на вилученні з них на високоосновному аніоніті в ОН формі хлоридів і сульфатів з одночасним їх пом'якшенням.

Директор ТОВ «Кальцеструм»

Печерський М.Ю.



Представники НТУУ «КПІ»

 М.Д. Гомеля
 І.М. Трус
 В.В. Галиш

«Затверджую»
директор ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ»
О. О. Бакуновський



«12» _____ 2015 р.

АКТ

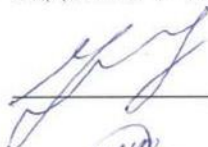
Дослідно-промислових випробувань по оцінці ефективності впливу стабілізаційної обробки води на якість її нанофільтраційного опріснення

Акт складений представниками ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ» і НТУУ «КПІ» в тому, що з 15.12.2015 по 17.12.2015 були проведені випробування по оцінці впливу стабілізаційної обробки води на слабокислотному катіоніті в кислій формі на ефективність нанофільтраційного знесолення. В якості іоніту використовували катіоніт DOWEX-МАС-3 в H^+ формі. Як показали проведені дослідження, стабілізаційна обробка модельного розчину ($C(SO_4^{2-}) = 600 \text{ мг/дм}^3$, $Ж = 9,4 \text{ мг-екв/дм}^3$, $Л = 4,4 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C(Cl^-) = 122 \text{ мг/дм}^3$) на слабокислотному катіоніті призвела до зниження його рН до 3,65, зниження лужності до $0,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, підвищення кислотності до $0,4 \text{ мг-екв/дм}^3$ та зниження жорсткості до $8,55 \text{ мг-екв/дм}^3$ при тих же концентраціях хлоридів та сульфатів.

Підкислення водного розчину на катіоніті при тривалих випробуваннях дозволяє підвищити продуктивність мембрани. Кислотна обробка води на селективність мембрани практично не впливає. При підкисленні води залишкові концентрації хлоридів у перміаті залишались незмінними і були

такими ж, як у вихідному розчині та концентраті. Тобто в даному випадку селективність мембрани по хлоридах дорівнювала нулю, так як і для необробленого розчину. В даному випадку селективність мембрани по сульфатах була в межах 65-76 %, по іонах жорсткості в межах 59-70 %.

Висновок: нанofільтраційна мембрана ОПМН-П забезпечує ефективне очищення слабомінералізованих вод від сульфатів та іонів жорсткості. Стабілізаційна обробка розчинів на слабокислотному катіоніті в кислій формі дозволяє підвищити продуктивність та збільшити термін експлуатації мембрани.

Від ТОВ «ІВІК ФОРМУЛА ВОДИ»  Л.П. Музиченко	Від НТУУ «КПІ»  М.Д. Гомеля  І.М. Трус
---	---

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»



В.О. Кленін

« » р.

АКТ

Дослідно-промислових випробувань процесів баромембранного знесолення та пом'якшення води

Ми, що нижче підписалися, представники КПШ ім. Ігоря Сікорського завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів д.т.н., професор Гомеля М. Д., к.т.н., доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів Трус І. М., аспіранти кафедри екології та технології рослинних полімерів Вакуленко А. К. та Крижановська Я. П. та представник ТОВ «Аква Форсайт» Борщ В.М. склали цей акт про те, що у період з 10.05.2023 р. по 12.05.2023 р. було проведено випробування процесу баромембранного знесолення та пом'якшення води з урахуванням впливу рН середовища та ступеню відбору перміату на ефективність пом'якшення та знесолення води.

При проведенні випробувань використали артезіанську воду з характеристиками: рН = 7,65; Ж = 15,94 мг-екв/дм³; Л = 9,84 мг-екв/дм³; C_{Cl^-} = 1,235 г/дм³; $C_{SO_4^{2-}}$ = 0,890 г/дм³.

При фільтруванні води без доведення рН середовища на установці з низько-осмотичною мембраною Filmetc TW-30-1812-50 при тиску 8 атм при конверсії води 70% отримали перміат з характеристиками: рН = 7,15; Ж = 0,48 мг-екв/дм³; Л = 0,8 мг-екв/дм³; C_{Cl^-} = 17,5 мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}}$ = 1,3 мг/дм³.
Характеристики концентрату: рН = 7,95; Ж = 52,0 мг-екв/дм³; Л = 30,93 мг-екв/дм³; C_{Cl^-} = 4,076 г/дм³; $C_{SO_4^{2-}}$ = 2,964 г/дм³.

Характеристики концентрату: $pH = 8,21$; $Ж = 100,50$ мг-екв/дм³; $Л = 58,70$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 12,59$ г/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 8,82$ г/дм³.

Із отриманих результатів видно, що при конверсії води на 70% перміат повністю відповідає вимогам до питної води з точки зору рівня мінералізації, жорсткості та лужності води, при цьому виміряні значення жорсткості, лужності, концентрації хлоридів і сульфатів в концентраті відповідають розрахованим значенням. Це свідчить про те, що на мембрані не відбувалося відкладення солей та осадів.

При конверсії води на рівні 90% також отримано перміат, що відповідає вимогам до питної води. Визначені значення вмісту хлоридів і сульфатів відповідали теоретично розрахованим значенням.

Але у випадку визначене значення жорсткості сягало 100,5 мг-екв/дм³ при розрахованому значенні 159,4 мг-екв/дм³, а для лужності визначене значення було 58,70 мг-екв/дм³ при розрахованому значенні 98,40 мг-екв/дм³.

Це свідчить про те, що близько 30-35% карбонату кальцію відклалося у вигляді осаду на мембрані, що небажано і недопустимо.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що за високих рівнів жорсткості та лужності природної води при зворотньоосмотичному знесоленні води ступінь конверсії води (ступінь відбору перміату) не повинен перевищувати 70%.


Від ТОВ «Аква Форсайт»


В.М. Борщ

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського


М.Д. Гомеля


І.М. Трус


А.К. Вакуленко


Я.П. Крижановська