

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»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВАКУЛЕНКО АННА КОСТЯНТИНІВНА

УДК 504.4.054; 628.164; 628.165

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЗНИЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ ЗАСОЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ
ВОД КОНЦЕНТРОВАНИМИ СОЛЬОВИМИ ВІДХОДАМИ»

101 – Екологія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

_____ А.К. Вакуленко

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Вакуленко А.К. Зниження екологічних ризиків засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблем зниження екологічної небезпеки, що виникає внаслідок засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами. Недостатній ступінь очищення стічних вод комунальних, промислових, сільськогосподарських підприємств, скид шахтних вод, відходи при розробці рудних копалин – це є основними причинами забруднення навколишнього природного середовища. Забруднення природних поверхневих водних об'єктів речовинами, котрі містяться в шахтних водах є однією з основних природоохоронних проблем гірничо-добувної промисловості.

Дуже часто такі води скидаються безпосередньо у водойми без належної необхідної попередньої очистки. Ці води характеризуються хімічним, механічним, бактеріальним забрудненнями, а також досить високою мінералізацією на глибоких шахтах (іноді понад 70 г/дм³).

При цьому більшість із традиційних технологій очищення води, що існують сьогодні, малоефективні і практично непридатні для знесолення води.

Захист природних водойм від засолення внаслідок техногенних впливів є важливою та актуальною задачею. Внаслідок використання застарілих технологій вони не очищаються від мінеральних солей. Разом з тим всі шахтні води (на Донбасі це 1 млрд. м³/рік) скидаються у поверхневі води без знесолення, що призводить до значного підвищення вмісту солей в них та до зменшення фонду джерел забезпечення населення України чистою водою.

Тому створення ефективних маловідходних технологій знесолення води є важливою науково-технічною проблемою. Це важливо і тому що підземні та поверхневі води приморських територій характеризуються високим рівнем жорсткості та мінералізації.

Масштабне засолення поверхневих вод стічними засоленими водами спричиняє не лише екологічні, але і матеріальні збитки. Воно є причиною того, що понад 20% населення України вживає неякісну питну воду, що викликає високий рівень захворюваності.

Значною є проблема забезпечення якісною питною водою населення у вододефіцитних регіонах (Приморські території), де підземні води та поверхневі водойми характеризуються підвищеним вмістом солей.

Отримання питної води із солонуватих шахтних та природних вод є одним із перспективних напрямків розширення фонду джерел водопостачання, що важливо для маловодних регіонів України.

Отже, стає очевидним, що високомінералізовані води повинні піддаватися належному очищенню.

Для очищення таких вод рекомендовано використовувати метод зворотнього осмосу. Даний метод дозволяє очищувати воду до рівнів якості питної води, а не лише до рівнів на скид у водойми.

У першому розділі описано сучасні методи демінералізації та очищення висококонцентрованих стічних вод. До даних методів відносять демінералізацію води методами зворотнього осмосу та іонного обміну, реагентний та електрохімічний методи очищення води.

В результаті роботи промислових виробництв щодня у природні джерела відбувається скид стічних вод, які несуть в собі іони жорсткості, хлориди, сульфати, фосфати, нітрати, хромати.

При використанні зворотнього осмосу, який є одним з найперспективнішим методом очистки води, необхідно застосовувати методи

попередньої обробки задля того, щоб уникнути заростання мембран та підвищити продуктивність процесу та термін експлуатації установки.

Для того щоб впровадження екологічно безпечного промислового водоспоживання було ефективним, необхідно застосовувати комплексні технології водоочищення, які в результаті будуть давати змогу отримувати якісну воду та такі сполуки, які потім можна буде використовувати в інших промислових виробництвах.

У даному розділі детально розглянуті та описані відомі методи демінералізації води, також визначено переваги та недоліки методів, окреслено перспективи їх розвитку. Під час написання даного розділу було проведено оцінку ефективності баромембранних методів знесолення води, відмічено високу якість очищеної води при застосуванні процесів зворотнього осмосу. Окреслені проблеми застосування методу пов'язані з попередньою підготовкою води, коригуванням складу очищеної води та переробкою концентратів. Також були визначені переваги та недоліки іонообмінного знесолення води, показано перспективи методу при розділенні іонів. Був проведений детальний аналіз електрохімічних методів очищення води за допомогою чого ми змогли оцінити перспективи їх використання як при освітленні та знесоленні води, так і при переробці сольових розчинів, що утворюються при очищенні води.

У другому розділі дисертаційної роботи представлені об'єкти та методології досліджень, що включають в себе опис, характеристику, фізико-хімічні властивості середовищ, матеріалів та реагентів, що використовувалися та представлені в наступних розділах дисертації. Об'єктами дослідження була артезіанська вода, шахтні води з Тарновської шати, води з відвідного колектору б. Таранова, а також модельні розчини. У розділі описані методи дослідження очищення води мембранними методами зворотноосмотичного опріснення води, електрохімічні методи переробки концентратів. Наведені

методики для контролю фізико-хімічних процесів та визначення концентрації речовин у воді.

У третьому розділі роботи представлена оцінка впливу шахтних вод на стан водних об'єктів. Представлено еколого-технологічну класифікацію мінералізованих шахтних вод, показано вплив шахтних вод на стан природних водних об'єктів, приведено об'єм скидів високомінералізованих вод у поверхневі водні об'єкти за регіонами, а також приведені екологічні ризики засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами. Проаналізовано вплив шахтних вод на стан природних водних об'єктів, приведено об'єм скидів високомінералізованих вод у поверхневі водні об'єкти за регіонами. Показані екологічні ризики засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами, а також розраховані екологічні ризики для річки Казенний Торець, що входить до складу річок басейну Сіверського Дінця.

У четвертому розділі дисертаційної роботи представлені результати досліджень при застосування зворотнього осмосу в процесах водопідготовки. Показана оцінка ефективності застосування зворотнього осмосу в процесах водопідготовки на прикладі таких досліджень, як пом'якшення води в процесах зворотньоосмотичного її очищення; показано залежність ефективності зворотньоосмотичних мембран від мінералізації води, показана оцінка впливу початкових концентрацій солей на селективність і продуктивність мембран, встановлено залежність зміни концентрації солей та тисків у системі зворотньоосмотичного опріснення води від ступеню відбору перміату, визначено необхідні тиски у системах знесолення води з використанням зворотньоосмотичних мембран, проведено оцінку ефективності зворотньоосмотичного очищення шахтних вод, приведена принципова технологічна схема опріснення слабомінералізованих вод зворотнім осмосом. Також у даному розділі приведено виведення рівняння, за рахунок якого можна визначити необхідний тиск в системі. Проведено

переробку регенераційних розчинів у трикамерному електролізері з використанням алюмінієвих анодів. Також показано наскільки ефективними є алюмінієві коагулянти, що були отримані із відходів промислових виробництв, а також отриманих в результаті переробки хлористого натрію методом електролізу.

У п'ятому розділі роботи представлено результати досліджень при застосуванні зворотнього осмосу при очищенні води від нітратів, фосфатів та хроматів. Проведено порівняльний аналіз ефективності зворотнього осмосу та іонного обміну та представлено результати по вилученню із води нітратів методом зворотнього осмосу та іонообмінним методом та доведено, що використання іонного обміну є більш доцільним, аніж використання зворотнього осмосу для вилучення з води нітратів. Також приведені результати по вилученню із води фосфатів методом зворотнього осмосу на прикладі використання модельних розчинів ортофосфату натрію і визначено, що зворотньоосмотична мембрана забезпечує високу селективність по фосфатах у розведених розчинах при фільтруванні розчину ортофосфату натрію у артезіанській воді. Показано, що в процесі очищення води від фосфатів зворотнім осмосом селективність по вказаних іонах зростає із ступенем відбору перміату. Також у даному розділі приведена оцінка ефективності зворотнього осмосу при вилученні із води хроматів та показано, як впливає рН на вміст хроматів у концентраті.

Ключові слова: мембранні процеси, зворотній осмос, мембранні методи, очищення води, очищення стічних вод, демінералізація води, зміна рН, іоннообмінна сорбція, шахтні води, екологічні ризики.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до наукометричних баз даних

1. **Вакуленко А.К.** Оцінка ефективності процесів переробки концентрованих розчинів хлористого натрію з отриманням алюмінієвого коагулянту / Я.П. Крижановська, М. Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, **А.К. Вакуленко** // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 2020 р., м. Харків, Україна, 2020. – С. 107 – 113.

2. **Vakulenko A.** Efficiency of Reverse Osmosis and Ion Exchange in Water Purification from Nitrates / Mykola Gomelya, Tetyana Shablii, Iryna Makarenko, **Anna Vakulenko** // Journal of Ecological Engineering, 2022. – №23(10). - P. 172 – 180.

3. **Vakulenko A.** Establishing a dependence of the efficiency of low-pressure reverse osmotic membranes on the level of water mineralization / Mykola Gomelya, **Anna Vakulenko**, Iryna Makarenko, Tetyana Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2022. – № 4/10 (118). – P. 14 – 23.

4. **Vakulenko A.** Determining the Efficiency of Reverse Osmosis in the Purification of Water from Phosphates / Mykola Gomelya, Tetyana Shablii, Iaroslav Radovenchyk, **Anna Vakulenko** // Journal of Ecological Engineering, 2023. – №24(2). - P. 238 – 246.

5. **Vakulenko A.** Application of Low-Pressure Reverse Osmosis Membranes for Drinking Water Softening / Mykola Gomelya, Tatyana Shablii, Yaroslav Radovenchyk, **Anna Vakulenko** // Ecological Engineering & Environmental Technology, 2023. - №24(5). - P. 154 – 162.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференції

6. **Вакуленко А.К.** Утилізація розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / Крижановська Я.П., Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д., **Вакуленко А.К.** // XXI Міжнародна науково-практична конференція, «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2018», 18-20 квітня 2018 р., м. Харків, Україна. – С. 124-127.

7. **Вакуленко А.К.** Отримання FeCl_3 при електрохімічному очищенні води / Крижановська Я.П., **Вакуленко А.К.**, Радовенчик Я.В. // IV

Міжнародна науково-практична конференція «Сучасна наука: проблеми і перспективи», 6-7 жовтня 2018 р., м. Київ, Україна. – с. 23-25.

8. **Вакуленко А.К.** Оцінка ефективності використання коагулянтів різного походження при очищенні води р. Дніпро / Крижановська Я.П., **Вакуленко А.К.**, Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. // VIII Всеукраїнська науково-практична інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 12 – 20 листопада 2018 р., м. Ірпінь., Україна. – С. 248-251.

9. **Вакуленко А.К.** Високоєфективна переробка розчинів хлориду натрію з отриманням коагулянтів на основі хлориду заліза та хлориду алюмінію / **А.К. Вакуленко**, М.Д. Гомеля // XXII Міжнародна науково-практичної конференції ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, м. Київ, Україна, 2021. – с. 103- 105.

SUMMARY

Vakulenko A.K. Reduction of ecological risks of surface water salinization by concentrated salt waste. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the degree of PhD on specialty 101 "Ecology". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2023.

The dissertation work is devoted to the solution of the problems of reducing the ecological danger arising from the salinization of surface waters by concentrated salt waste. Insufficient degree of wastewater treatment of municipal, industrial, and agricultural enterprises, discharge of mine water, waste during the development of ore minerals - these are the main causes of environmental pollution. Pollution of natural surface water bodies by substances contained in mine waters is one of the main environmental protection problems of the mining industry.

Very often, such waters are discharged directly into reservoirs without the necessary preliminary treatment. These waters are characterized by chemical,

mechanical, bacterial contamination, as well as fairly high mineralization in deep mines (sometimes over 70 g/dm³).

At the same time, most of the traditional water purification technologies that exist today are inefficient and practically unsuitable for water desalination.

Protecting natural water bodies from salinization due to technogenic influences is an important and urgent task. Due to the use of outdated technologies, they are not cleaned of mineral salts. At the same time, all mine water (in Donbas it is 1 billion m³/year) is discharged into surface waters without desalination, which leads to a significant increase in the salt content in them and to a decrease in the source of sources of providing the population of Ukraine with clean water. Therefore, the creation of effective low-waste water desalination technologies is an important scientific and technical problem. This is also important because the underground and surface waters of the coastal areas are characterized by a high level of hardness and mineralization.

Large-scale salinization of surface waters by saline wastewater causes not only environmental, but also material damage. It is the reason that more than 20% of the population of Ukraine consumes poor-quality drinking water, which causes a high level of morbidity.

The problem of providing high-quality drinking water to the population in water-scarce regions (coastal territories), where groundwater and surface reservoirs are characterized by high salt content, is significant.

Obtaining drinking water from brackish mine and natural waters is one of the promising ways of expanding the fund of water supply sources, which is important for low-water regions of Ukraine.

So, it becomes obvious that highly mineralized waters should undergo proper purification.

To clean such waters, it is recommended to use the reverse osmosis method. This method allows you to purify water to drinking water quality levels, and not just to the levels for discharge into reservoirs.

The first chapter describes modern methods of demineralization and purification of highly concentrated wastewater. These methods include demineralization of water using reverse osmosis and ion exchange methods, reagent and electrochemical methods of water purification.

As a result of the operation of industrial productions, waste water containing hardness ions, chlorides, sulfates, phosphates, nitrates, chromates is discharged into natural sources every day.

When using reverse osmosis, which is one of the most promising methods of water purification, it is necessary to apply pretreatment methods in order to avoid fouling of membranes and increase the productivity of the process and the life of the installation.

In order for the implementation of ecologically safe industrial water consumption to be effective, it is necessary to apply complex water purification technologies, which as a result will make it possible to obtain high-quality water and such compounds, which can then be used in other industrial productions.

In this section, well-known methods of water demineralization are considered and described in detail, the advantages and disadvantages of the methods are also determined, and the prospects for their development are outlined. During the writing of this section, an evaluation of the effectiveness of baromembrane methods of water desalination was carried out, and the high quality of purified water when using reverse osmosis processes was noted. The outlined problems of using the method are related to preliminary preparation of water, adjustment of the composition of purified water and processing of concentrates. The advantages and disadvantages of ion-exchange water desalination were also determined, and the prospects of the method for ion separation were shown. A detailed analysis of electrochemical methods of water purification was carried out, with the help of which we were able to evaluate the prospects of their use both in the clarification and desalination of water, and in the processing of salt solutions formed during water purification.

The second section of the dissertation presents objects and research methodologies, including description, characteristics, physical and chemical

properties of environments, materials and reagents that were used and presented in the following sections of the dissertation. The objects of the study were tap water of the city of Kyiv, mine water from Tarnovska Shata, water from the diversion collector b. Taranova, as well as model solutions. The chapter describes the research methods of water purification by membrane methods of reverse osmosis water desalination, electrochemical methods of processing concentrates. Techniques for controlling physical and chemical processes and determining the concentration of substances in water are given.

The third section of the work presents an assessment of the impact of mine waters on the state of water bodies. The ecological and technological classification of mineralized mine waters is presented, the influence of mine waters on the state of natural water bodies is shown, the volume of discharges of highly mineralized waters into surface water bodies by region is given, as well as the ecological risks of salinization of surface waters by concentrated salt waste. The impact of mine waters on the state of natural water bodies is analyzed, the volume of discharges of highly mineralized waters into surface water bodies by region is given. The ecological risks of surface water salinization by concentrated salt waste are shown, as well as the ecological risks for the Kazennyi Torets river, which is part of the rivers of the Siverskyi Dnests basin, are calculated.

The fourth chapter of the dissertation presents the results of research on the use of reverse osmosis in water treatment processes. The assessment of the effectiveness of the use of reverse osmosis in water treatment processes is shown on the example of such studies as water softening in the processes of reverse osmosis purification; the dependence of the efficiency of reverse osmosis membranes on water mineralization is shown, the assessment of the effect of initial salt concentrations on the selectivity and performance of membranes is shown, the dependence of the change in salt concentration and pressure in the reverse osmosis water desalination system on the degree of permeate selection is determined, the necessary pressures in water desalination systems using reverse osmosis membranes are determined, an evaluation of the effectiveness of reverse osmosis treatment of

mine waters was carried out, a basic technological scheme of desalination of weakly mineralized waters by reverse osmosis was given. Also, in this section, the derived equation is given, due to which the required pressure in the system can be determined. Regeneration solutions were processed in a three-chamber electrolyzer using aluminum anodes. It is also shown how effective aluminum coagulants are, which were obtained from industrial waste, as well as obtained as a result of processing sodium chloride by electrolysis.

The fifth chapter of the work presents the results of research on the application of reverse osmosis in the purification of water from nitrates, phosphates and chromates. A comparative analysis of the efficiency of reverse osmosis and ion exchange was carried out, and the results of the removal of nitrates from water by the reverse osmosis method and the ion exchange method were presented, and it was proved that the use of ion exchange is more appropriate than the use of reverse osmosis for the removal of nitrates from water. The results of the removal of phosphates from water by the reverse osmosis method are also presented, using model solutions of sodium orthophosphate as an example, and it is determined that the reverse osmosis membrane provides high selectivity for phosphates in dilute solutions when filtering a solution of sodium orthophosphate in artesian water. It is shown that in the process of purifying water from phosphates by reverse osmosis, the selectivity for the specified ions increases with the degree of permeate selection. This section also provides an assessment of the effectiveness of reverse osmosis in removing chromates from water and shows how pH affects the content of chromates in the concentrate.

Key words: membrane processes, reverse osmosis, membrane methods, water purification, wastewater treatment, water demineralization, changing the pH, ion exchange sorption, mine waters, environmental risks.

ЗМІСТ

ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1 ПРОЦЕСИ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД	24
1.1 Методи вилучення солей з води	24
1.1.1 Демінералізація води методом зворотнього осмосу	24
1.1.2 Демінералізація та пом'якшення води методом іонного обміну	34
1.1.3 Метод реагентного пом'якшення води	39
1.1.4 Електрохімічне очищення води	44
Висновки до розділу 1	51
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	53
2.1 Об'єкти досліджень	53
2.1.1 Водні середовища	53
2.1.2 Реагенти та матеріали	54
2.2 Методи досліджень	55
2.2.1 Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів з отриманням хлориду алюмінію	55
2.2.2 Мембранні методи зворотньоосмотичного опріснення води	60
2.2.2.1 Зворотньоосмотичне очищення високомінералізованих розчинів від Cl^-	61
2.2.2.2 Зворотньоосмотичне очищення високомінералізованих розчинів від SO_4^{2-}	64
2.2.2.3 Дослідження процесів видалення фосфатів із води за допомогою методу зворотнього осмосу	65
2.2.2.4 Дослідження процесів видалення нітратів із води за допомогою методу зворотнього осмосу	66
2.2.2.5 Очищення води від хроматів зворотнім осмосом	67
2.2.2.6 Пом'якшення води за допомогою методу зворотнього осмосу ...	68

2.2.2.7 Зворотньоосмотичне очищення водопровідної води	69
2.2.2.8 Зворотньоосмотичне очищення Тарновської шахтної води	70
2.2.2.9 Зворотньоосмотичне очищення шахтної води з відвідного колектора б. Таранова	71
2.3 Методики контролю процесів знесолення води та переробки рідких відходів.....	72
2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	73
2.5 Математична обробка експериментальних даних	74
Висновки до розділу 2	72
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА ВПЛИВУ ШАХТНИХ ВОД НА СТАН ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ.....	75
3.1 Еколого-технологічна класифікація мінералізованих шахтних вод.....	75
3.2 Вплив шахтних вод на стан водних об'єктів.....	80
3.3 Об'єм скидів високомінералізованих вод у поверхневі об'єкти за регіонами.....	87
3.4 Екологічні ризики засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами	97
Висновки до розділу 3	108
РОЗДІЛ 4 ВИВЧЕННЯ ТА СТВОРЕННЯ МАЛОВІДХОДНИХ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЖОРСТКОСТІ, СУЛЬФАТІВ, ХЛОРИДІВ, ФОСФАТІВ ТА НІТРАТІВ	109
4.1 Пом'якшення води за допомогою зворотньоосмотичних мембран тиску	110
4.2 Залежність ефективності зворотньоосмотичних мембран від мінералізації води.....	122
4.2.1 Оцінка впливу початкових концентрацій солей на селективність і продуктивність мембрани.....	123

4.2.2 Встановлення залежності зміни концентрацій солей та тисків у системі зворотньоосмотичного опріснення води від ступеню відбору перміату	128
4.2.3 Визначення необхідних тисків у системах знесолення води з використанням зворотньоосмотичних мембран.....	134
4.3 Оцінка ефективності зворотньоосмотичного очищення шахтних вод.....	138
4.4 Принципова технологічна схема опріснення слабомінералізованих вод зворотнім осмосом.....	149
Висновки до розділу 4	151
РОЗДІЛ 5 ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЗВОРОТНЬОГО ОСМОСУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД НІТРАТІВ, ФОСФАТІВ ТА ХРОМАТІВ	153
5.1 Вилучення із води нітратів.....	154
5.1.1 Вилучення нітратів методом зворотнього осмосу.....	154
5.1.2 Вилучення нітратів іонообмінним методом.....	159
5.2 Вилучення фосфатів методом зворотнього осмосу.....	163
5.3 Оцінка ефективності зворотнього осмосу при вилученні із води хроматів.....	171
Висновки до розділу 5	177
ВИСНОВКИ.....	179
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	181
ДОДАТОК Б	204

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Ж – жорсткість води;

Л – лужність води;

М – мінералізація води;

R – селективність мембрани;

j – продуктивність мембрани;

T – абсолютна температура;

ϕ – осмотичний коефіцієнт;

B – вихід за струмом;

m – маса;

K_E – електрохімічний еквівалент;

M – молярна маса перенесеної речовини;

z – валентне число іонів речовини, що пройшло в реакції;

t – час, год;

C – концентрація іонів в розчині;

V_p – об'єм розчину;

ОДЄ – обмінна динамічна ємність;

ПОДЄ – повна обмінна динамічна ємність;

K_t – катод;

A_n – анод;

I – сила струму;

U – напруга;

S – площа електроду.

ВСТУП

Актуальність теми. Проблема забезпечення населення України якісною питною водою є однією з найбільш актуальних на сьогоднішній день.

Недостатній ступінь очищення стічних вод комунальних, промислових, сільськогосподарських підприємства, скид шахтних вод, відходи при розробці рудних копалин – це є основними причинами забруднення навколишнього природного середовища. Відмінним у технологічній специфіці даних підприємств є не тільки споживання води для того щоб забезпечити виробничі процеси, але і те, що внаслідок діяльності цих підприємств відбувається надходження на поверхню землі досить значних об'ємів високомінералізованих стічних вод. Забруднення природних поверхневих водних об'єктів речовинами, котрі містяться в шахтних водах є однією з основних природоохоронних проблем гірничо-добувної промисловості.

Особливо критична ситуація склалась в промислових регіонах країни, де, поряд з дефіцитом води, спостерігається потужне антропогенне навантаження на водні об'єкти. Значний відсоток забруднюючих вод припадає на шахтні води та високомінералізовані стічні води, що утворюються в баромембранних процесах водопідготовки.

Води, які надходять у природне навколишнє середовище з підземних гірничих та дренажних виробок називаються шахтними водами. Ці води характеризуються хімічним, механічним, бактеріальним забрудненнями, а також досить високою мінералізацією на глибоких шахтах. Однією з проблем є те, що дуже часто такі води скидаються безпосередньо у водойми без належної необхідної попередньої очистки. І внаслідок того, що поверхневі води забруднені шахтними, це спричиняє величезні не тільки екологічні, але й матеріальні збитки. Отже, стає очевидним, що високомінералізовані стічні води повинні піддаватися належному очищенню.

Хочеться зауважити, що на сьогодні шахтні води перед скиданням практично не знесолюються внаслідок економічних проблем та технічних

проблем.

Тому метою наших досліджень є створення маловідходних технологій переробки високомінералізованих розчинів з отриманням корисних сполук та реагентів.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану наукової роботи кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», держбюджетної науково-дослідної роботи №2504-п «Наукові основи розширення фонду джерел водозабезпечення населення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері» (номер держреєстрації 0122U001686), держбюджетної науково-дослідної роботи №2113-п «Застосування електролізу при створенні безвідходних процесів очищення води» (номер держреєстрації 0118U002086) та ініціативної теми «Розробка технологій для захисту довкілля від забруднення токсичними скидами та відходами» (номер держреєстрації 0115U006711). Робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень КПП ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтованих систем, конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад комплексної маловідходної технології демінералізації шахтних та природних солонуватих вод основаної на зворотньоосмотичному знесоленні води та переробці концентратів з отриманням корисних продуктів, розробка технічних засобів захисту водойм від засолення.

Для успішного вирішення даної науково-технічної задачі поставлені наступні завдання:

- вивчення та оцінка процесів зворотньоосмотичного опріснення природних вод з підвищеною жорсткістю, оцінка схильності води до осадоутворення на мембрані;

- на прикладі розчинів хлориду та сульфату натрію визначити вплив рівня мінералізації води, ступеню відбору перміату на ефективність знесолення води, зв'язок між характеристиками мембрани та параметрами процесів знесолення води;

- визначення ефективності пом'якшення та знесолення води на зворотньоосмотичних мембранах при одночасному вилученні нітратів та фосфатів;

- оцінка зворотньоосмотичних мембран за здатністю до очищення від хроматів при зміні характеристик водних розчинів;

- порівняння показників ефективності очищення води від нітратів зворотнім осмосом та іонним обміном;

- визначення перспективних напрямків переробки концентратів.

Об'єкт дослідження – природні гідроекосистеми, екологічна безпека в галузі промислового та комунально-побутового водокористування, захист довкілля від забруднення мінеральними домішками.

Предмет дослідження – фактори техногенного та антропогенного впливу на природні водні екосистеми, процеси очищення води та переробки відходів при організації ресурсоефективних систем водоспоживання та водокористування.

Методи дослідження. В процесі лабораторних досліджень були використані баромембранні, іонообмінні та електрохімічні методи очистки води. Для контролю фізико-хімічних процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, спектрофотометричний, потенціометричний та кондуктометричний методи аналізу. Для оцінки якості проведених лабораторних досліджень та достовірності експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у визначенні закономірностей знесолення, пом'якшення та очищення природних, стічних, водопровідних вод, модельних розчинів, коли вперше було:

- на основі детального аналізу результатів знесолення та пом'якшення артезіанської та водопровідної води на зворотньоосмотичній мембрані Filmtec TW30-1812-50 показано, що продуктивність і селективність мембрани в незначній мірі змінюються із підвищенням ступеню відбору перміату. Суттєво вміст компонентів у концентраті зростає при підвищенні ступеню відбору перміату до 90%. При цьому значно зростає різниця в розрахованих і визначених значеннях жорсткості, лужності, концентрації кальцію та магнію, що свідчить про значний рівень карбонатних відкладів на мембрані;

- на прикладі знесолення розчинів хлориду та сульфату натрію на зворотньоосмотичній мембрані було визначено залежності продуктивності, селективності мембрани, осмотичного та робочого тиску, коефіцієнту фільтрування від ступеню відбору перміату при заданому тиску в системі, що дало можливість вивести рівняння, яке показує залежність необхідного тиску в системі при визначених показниках по селективності та коефіцієнту фільтрування при заданій продуктивності установки;

- шляхом порівняльного аналізу очищення водних розчинів від нітратів показано, що іонний обмін значно переважає за ефективністю очищення зворотній осмос. При зворотньоосмотичному очищенні води мембрана характеризується високою продуктивністю при низькій селективності, яка знижується із ступенем відбору перміату;

- на прикладі використання модельних розчинів ортофосфату натрію у воді визначено, що зворотньоосмотична мембрана низького тиску забезпечує високу селективність по фосфатах, сульфатах, іонах кальцію при фільтруванні розчину ортофосфату натрію у артезіанській воді в нейтральному і слаболужному середовищі та зростає по вказаних іонах із ступенем відбору перміату;

- вдосконалено методи зворотньоосмотичного пом'якшення та знесолення води з урахуванням осадовідкладень на мембрані при корегуванні рН середовища та ступеню відбору перміату;

- отримали подальший розвиток методи зворотньоосмотичного очищення води від токсичних речовин на прикладі вилучення хроматів з водних розчинів при регулюванні рН середовища з урахуванням ступеню відбору перміату.

Практичне значення одержаних результатів.

Визначено ефективність зворотньоосмотичного очищення води від хлоридів, сульфатів, іонів жорсткості, гідрокарбонатів, нітратів, фосфатів та хроматів. Розроблено рекомендації та математичні залежності про розрахунок тиску у зворотньоосмотичній системі з урахуванням селективності та продуктивності мембрани навіть за умови, що розрахункові значення виходять за межі можливих значень параметрів, доступних на створеній пілотній установці. Це суттєво спрощує процес проектування локальних зворотньоосмотичних установок по знесоленню солонуватих вод для забезпечення якісною питною водою населення та промислових об'єктів із доступних джерел солонуватої або солоної води, що особливо важливо для прифронтових територій, звільнених територій, де досить часто існуючі системи водопостачання зруйновані, або знищені повністю. Використання локальних установок опріснення води для окремих будинків, поселень, районів і міст значно покращить ті важкі умови в яких перебуває значна частина населення України.

Впровадження систем очищення шахтних вод не лише розширить межі фонду джерел водопостачання, але і забезпечить надійний захист поверхневих водойм від надмірного засолення.

Особистий внесок здобувача: особисто здобувачем виконані критичний аналіз літератури, експериментальні дослідження, основні

результати дисертаційної роботи, їх узагальнення, обробка та аналіз отриманих результатів.

В наукових працях [1-9], написаних у співавторстві, здобувачем:

- визначено ефективність використання зворотньоосмотичних мембран при вилученні хлоридів та сульфатів з природних вод в присутності іонів жорсткості, безпосередньо визначено продуктивність та селективність зворотньоосмотичних мембран, розраховано зміну осмотичного та зворотнього тиску в системі в залежності від ступеню відбору перміату [3];
- зроблено порівняльний аналіз ефективності зворотнього осмосу та іонного обміну при вилученні нітратів з води, встановлено залежність селективності мембрани по нітратах від ступеню відбору перміату [2];
- проведено оцінку впливу нітратів та фосфатів на евтрофікацію водойм та визначено залежність селективності зворотньоосмотичної мембрани від початкової концентрації фосфатів та ступеню відбору перміату [4];
- визначено залежність селективності мембрани, ступеню очищення артезіанської води від ступеню відбору перміату, визначено залежність між величиною параметрів отриманих при аналізі концентратів та при їх теоретичних розрахунках в процесах зворотньоосмотичного опріснення води [5];
- визначено залежність виходу хлориду алюмінію та лугу в процесах переробки хлориду натрію в трикамерному електролізері [1,6];
- визначено ефективність алюмінієвих коагулянтів, отриманих із відходів промислових виробництв, включаючи і переробку хлористого натрію електролізом [8];
- створено пілотну установку для зворотньоосмотичного опріснення води [2,5]

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2018» (м. Харків, 2018 р.); VIII Всеукраїнській науково-практичній інтернет конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2018 р.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасна наука: проблеми і перспективи» (м. Київ, 2018 р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 9 друкованих праць, з них 4 статті, що входить до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття, що входить до наукометричної бази даних Index Copernicus, та 4 тез доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура дисертаційної роботи. Дисертаційну роботу складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальних обсяг складає 214 сторінок. Обсяг основного тексту становить 163 сторінок, з яких 25 сторінок повністю заповнені рисунками і таблицями. Робота містить 23 таблиць, 48 рисунків, 2 додатки, об'єм бібліографії складає 200 джерел.

РОЗДІЛ 1

ПРОЦЕСИ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД

Основною причиною забруднення вод у природних водоймах є результат антропогенної діяльності. Недостатній ступінь очищення стічних вод комунальних, промислових, сільськогосподарських підприємства, скид шахтних вод, відходи при розробці рудних копалин – це є основними причинами забруднення навколишнього природного середовища, через що ми маємо справу з високомінералізованими водними джерелами, показники яких не відповідають жодним нормам [10].

На сьогоднішній день, всі досконало розроблені установки електродіалізного, іонообмінного, баромембранного та термічного опріснення води вирішують проблему знесолення локально, а не в цілому. Це відбувається тому, що в основному всі утворені концентровані сольові відходи скидаються в навколишнє природне середовище після будь-якої очистки, що і призводить до погіршення якості природних вод.

1.1. Методи вилучення солей з води

1.1.1. Демінералізація води методом зворотнього осмосу

Усі традиційні методи знесолення мінералізованих вод не вирішують проблеми їх знесолення, що, як наслідок, призводить до погіршення ситуацій в густозаселених промислових регіонах. Це спричинено скидом шахтних та промислових стічних вод, а також стоків теплоенергетичних підприємств.

Тому впровадження сучасної технології водопідготовки забезпечить використання води з підвищеною мінералізацією для промислових підприємств.

На сьогоднішній день найбільшого поширення та розвитку із сучасних технологій очистки води отримали установки в основі яких є баромембранні

методи очищення, зокрема саме метод зворотного осмосу. Даний метод є широковикористовуваним, високоефективним та економічно привабливим.

Зворотній осмос – це один із методів баромембранних процесів очищення води, який використовують серед всіх методів мембранного розділення найчастіше. Даний метод набув широкого застосування для опріснення всіх типів вод на установках від дрібних побутових до крупних промислових.

Метод зворотного осмосу найбільш розповсюджений особливо саме для доочистки питної води на локальному рівні. Він використовується для демінералізації води та спроможний затримувати практично усі іони на рівні 92-99%. Даний процес добре відпрацьований як з боку організації, так і з боку апаратурного оформлення [11].

Зворотний осмос, як процес, являє собою проходження, фільтрування води або ж інших розчинників скрізь напівпроникні мембрани, які порпускають розчинник (воду) і повністю, або частково затримують молекули чи іони розчинених речовин. Під час процесу вода або інші розчинники переходять із більш концентрованого розчину в менш концентрований під впливом тиску, що перевищує різницю осмотичних тисків обох розчинів.

Сам процес зворотнього осмосу відбувається без фазових перетворень. Напівпроникна мембрана, що використовується у процесі зворотнього осмосу, - це композитний полімерний матеріал нерівномірної щільності. Даний полімер утворений з декілької шарів, що пов'язані між собою нерозривно. Мембрана виступає у якості перепони для всіх розчинених солей, неорганічних та органічних молекул з молекулярною масою більше 100, але при цьому молекули води вільно проходять крізь неї і створюють потік [12].

Рушійною силою у процесах зворотньоосмотичного опріснення води є різниця тисків по обидві сторони напівпроникної пористої мембрани. Для

роботи побутової установки зворотнього осмосу тиск у трубопроводі повинен бути на рівні 3 – 6 атмосфер.

Ступінь затримання на мембранах розчинених солей у процесі зворотнього осмосу становить 95 – 99%, що забезпечує досягнення найвищої якості очищення води від органічних забрудників, механічних домішок, вірусів та бактерій, пестицидів, металів та радіонуклідів.

Основні переваги даного методу полягають у незначній енергозатратності, простоті експлуатації, можливості автоматизації процесу, невеликій виробничій площі та можливості отримання якісної питної води. Також є недоліки. Головний недолік полягає у тому, що високовартісні мембрани швидко забруднюються та потребують заміни.

Авторами статей [13-14] стверджується, що розробка та впровадження мембранних систем на основі суміщення процесів таких, як мікро-, ультра-, нанофільтрації, зворотнього осмосу є одним з найперспективнішим напрямком розвитку мембранних технологій сьогодення. Інтегровані системи мембранного очищення води можуть об'єднати всі вищевказані процеси в одній технологічній схемі. Залежно від того, якою є якість вихідної води та в залежності від вимог, які висуваються до очищеної води, для процесів водопідготовки та очистки стічних вод можуть бути використані лише мембранні методи розділення в доцільно та правильно сформованій комбінації. Також є доцільним поєднувати мембранні технології з електрохімічними, коли це є необхідним. Так у роботі [15] було виконане дослідження при поєднанні баромембранних та електрохімічних технологій.

Мембрани, які використовуються у баромембранних процесах очищення води повинні відповідати наступним вимогам: висока питома продуктивність (проникність); висока роздільна здатність (селективність); фізико-хімічна стійкість до процесів, які протікають в роздільній системі; хімічна стійкість до дії середовища; механічна міцність для безпечного

транспортування, монтажу, зберігання; термін служби і легкість технологічного обслуговування; можливість підтримання стабільності процесів протягом всього терміну служби.

Мембрани та модулі, що широко використовуються у процесах зворотньоосмотичного очищення води випускаються в основному корпораціями Filmtec (США), Hydranautics (США), Ge Water (Osmonics) (США), Toray Inc. (Японія), Nitto Denko (Японія), Koch (Німеччина).

Установки зворотнього осмосу забезпечують високу і гарантовано стабільну якість очищення протягом всього часу експлуатації. Але є і зворотня сторона, а саме те, що під час процесу утворюються розчини з високою мінералізацією. Використання високомінералізованих вод призводить до інтенсивного відкладення осадів, особливо при підвищеннях температур, внаслідок чого відбувається виведення з ладу трубопроводів та обладнання. Тому однією з проблем та, відповідно задач, є досягнення максимального часу експлуатації мембранних елементів. У роботі [16] експериментально показано, що використання інгібіторів осадовідкладення, ефективних стабілізаторів накипоутворення дозволяє відмовитися від дороговартісних систем пом'якшення та деаерації води, а також забезпечити тривалу роботу теплообмінного обладнання.

Досліджений та розроблений метод знесолення води під час процесу прямої контактної мембранної дистиляції. У процесі були використанні мембранні модулі на основі поліволоконних мембран. Внаслідок досліджень, розроблені моделі процесу, які дозволяють оптимізувати параметри дистиляції. Також передбачається при цьому вплив температури води на швидкість фільтрування [17].

Також варто зауважити, що при очищенні води з використанням мембранних технологій виникає проблема утворення відкладень та обростання на мембранах, в результаті чого зменшується потік фільтрату та

збільшується при цьому трансмембранний тиск. Досліджено, що утворення таких відкладень пов'язано з формуванням мінеральної складової та біоплівки, при цьому біоплівка і є значною складовою у відкладеннях. Молекулярна маса природних органічних сполук знаходиться у діапазоні від 300 – 1000 Да до більше, ніж 50000 Да. У роботах [18-20] показано, що швидкість утворення відкладень на пряму пов'язана з розміром пор мембрани, при цьому природні органічні сполуки з низькою молекулярною масою блокують пори, а весь процес утворення відкладень відбувається у декілька стадій.

Для боротьби з даними негативними процесами, що знижують ефективність мембранної водоочистки, застосовують різні методи. У роботі [21] авторами для попередження на поверхні мембран відкладень солей карбонату кальцію передбачено автоматизоване дозування інгібітора.

У роботі [22] авторами показано, як можна запобігти утворенню осаду на зворотньоосмотичній мембрані. Адже однією з головних проблем очищення води є проблема утилізації концентрату після процесу зворотньоосмотичного опріснення води. Тому запропоновано даний концентрат використовувати для регенерації Na^+ фільтрів, знімаючи таким чином потребу в додатковому регенеруючому розчині.

Однією з найбільш гострих та глобальних світових проблем є дефіцит прісної питної води. Поряд з цим дефіцит прісної питної води є критичним фактором для технологічних потреб, що перешкоджає розвитку промисловості та економіки низки країн, у тому числі і тих, що розташовані на морських узбережжях. Для вирішення цих проблем в ряді країн, таких як США, Мальта, країни Близького Сходу) за останні 10-15 років побудовані та діють установки зворотнього осмосу з різною продуктивністю для опріснення морських та підземних вод. Для зворотньоосмотичного опріснення морської води

використовують мембранні елементи, такі як рулонні, плоскокамерні та порожнинно-волоконні [23].

Для знесолення морської води також широкого значення набуло використання зворотньоосмотичних установок. Але головна проблема, яка з'являється при використанні методів зворотнього осмосу це те, що через пори маленького розміру зворотньоосмотичних мембран дані ж мембрани піддаються досить швидкій кольматації під впливом різних складових, які є присутніми у морській воді. У статті [24] наведені дослідження у яких перед тим, як відбувалася подача води на зворотньоосмотичну установку використовувались ступені попередньої очистки в процесах мікро-ультрафільтрації. В даному випадку на мембранах затримувалися часточки різних величин, бактерії, які обумовлювали утворення біоплівки, органічні сполуки, молекулярна маса яких була великою, та зменшувалась каламутність. Перед тим, як подавати воду на мікро-ультрафільтрацію є доцільним використання реагентної обробки води, коли відбувається зменшення тиску та навантаження на мембрани зворотнього осмосу, відбувається збільшення продуктивності з одночасним зменшенням енергозатрат. При цьому, як наслідок, підвищується термін експлуатації мембран зворотнього осмосу.

Найбільшого поширення для зворотньоосмотичного опріснення отримали саме рулонні мембранні установки. До прикладу, на зворотньоосмотичній станції Доха (Кувейт), при початковому вмісті солей у воді $41,4 \text{ г/дм}^3$, зворотньоосмотичне опріснення знизило вміст солей до 975 та 130 мг/дм^3 на першій та на другій стадіях опріснення відповідно. За рахунок змішування води першої та другої стадії опріснення досягли вмісту солей в опрісненій воді $390,0 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає нормам питної води.

Наразі у світі більше, ніж 11 тисяч опріснювальних установок із загальною продуктивністю близько 27 млн. м^3 демінералізованої води в день.

Інститути, які займаються проблемою дефіциту якісної питної води (Інститут колоїдної хімії та хімії води НАНУ, УкрНТЕК, ДонВУГІ та інші), в результаті своїх досліджень довели, що для якісного та глибокого очищення високомінералізованих шахтних вод метод зворотнього осмосу є найбільш ефективним. Особливістю, що характерна для демінералізації води методом зворотнього осмосу, є не просто його ефективність, а ще й високий ступінь очистки води від мікроорганізмів та органічних домішок, що складає 93 – 98 %. Коли мова йде про використання високоселективних мембран, вміст високомолекулярних органічних домішок може знижуватися в декілька разів [25-27].

Дуже перспективним напрямком є очищення високомінералізованих ґрунтових вод. Це відбувається через те, що внаслідок антропогенного навантаження, кількість таких вод постійно зростає. Авторами у роботі [28] було досліджено очищення таких вод. В ході досліджень проводилась демінералізація ґрунтових вод, які характеризувались високим солевмістом. У роботі відбувалося порівняння методів нанофільтрації, зворотнього осмосу та електродіалізу. Було встановлено, що використання зворотнього осмосу та електродіалізу було значно ефективнішим, аніж використання нанофільтрації, так як за допомогою зворотнього осмосу та електродіалізу сумарний вміст солей жорсткості складав значно менше, аніж 500 мг/дм³. При тому, що витрати електроенергії були низькими. Під час процесу нанофільтрації сумарний залишковий вміст Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} складав 1890 мг/дм³ при гранично допустимій нормі 500 мг/дм³. Тому у зв'язку з даними дослідженнями було рекомендовано застосування саме цих методів.

У роботі [29] авторами було доведено позитивний результат впровадження мембранних технологій, а саме ультрафільтрації, продуктивність якої становила 260 м³/год та установки зворотнього осмосу, продуктивність якої становила 240 м³/год. Дане дослідження дозволило: зменшити споживання мінеральних кислот та лугів у 80 разів; отримувати

постійно стабільно високоякісну знесолену воду; прибрати повністю утворення високомінералізованих стічних вод від регенерації іонообмінних фільтрів; знизити затрати на обслуговування та ремонт обладнання у 20 разів; зменшити собівартість вироблення 1 м³ води майже у 3 рази.

Зворотний осмос доцільно використовувати для демінералізації високомінералізованих вод, концентрація солей у яких не перевищує 15 г/дм³. Коли мова йде про більшу мінералізацію води, то відповідно мембранний процес має бути багатоступінчастим для забезпечення потрібної мінералізації води. Це, звичайно, значно підвищує вартість процесу та робить його менш ефективним, порівнюючи з іншими методами демінералізації. Вода із загальним рівнем мінералізації до 10 г/дм³ очищується методом зворотного осмосу до води, яка відповідає вимогам питної води за її фізико-хімічними показниками.

Після очищення загальний рівень мінералізації у ній становить менше 1 г/дм³, вміст хлоридів – 60 – 180 мг/дм³, сульфатів – 140 – 260 мг/дм³, жорсткість – 1,7 – 3,1 ммоль/дм³, окислюваність – 0,7 – 2,6 мг О₂/дм³. Під час очищення води методом зворотнього осмосу, очищення від мікроелементів складає: фтору на 88 – 92%, бром у на 70 - 80%, бору на 30 – 50%. Використання зворотного осмосу дозволяє підвищити ефективність видалення нітратів до 97%. Опріснена вода після зворотноосмотичного очищення відповідає вимогам державного стандарту на питну воду за вмістом загального числа бактерій. Але в деяких випадках кількість бактерій групи кишкової палички (колі-індекс) перевищує санітарні норми, тому необхідно проводити хлорування для повного знезараження води [30].

Метод зворотнього осмосу має суттєві переваги, в порівнянні з іншими методами опріснення води. При використанні зворотноосмотичних установок енергетичні затрати порівняно невеликі, установки компактні та конструктивно прості, їх робота може бути легко автоматизована.

Сьогодні мембранна фільтрація набуває якнайчастішого використання в побуті за рахунок своєї компактності, надійності, легкості в експлуатації та, звісно ж, за рахунок досить високій якості отриманої води.

У випадку використання баромембранних методів очищення води досить великою є проблема стабілізаційної обробки води перед стадією мембранного очищення. Це необхідно для того, щоб уникнути осадовідкладення на мембранах. У роботах [31, 32] зазначається, що якісне освітлення та знебарвлення води є важливим аспектом під час застосування баромембранних методів демінералізації води.

Як зазначається в різних джерелах літературних даних, водопровідна вода, яка характеризується показником каламутності $0,5 \text{ мг/дм}^3$ та кольоровістю до 20 град., відповідає вимогам до тої води, яка може подаватися для очищення на баромембранні установки – нанофільтраційні та зворотньоосмотичні. Освітлення та знебарвлення забезпечуються використанням реагентних методів очищення води [33]. Щодо стабілізаційної обробки, то для уникнення карбонатних відкладень на мембранах використовують антискаланти та попереднє іонообмінне пом'якшення води [34].

Проте, слід відмітити, що навіть коли мова йде про залишкову каламутність у воді рівнем у $0,5 \text{ мг/дм}^3$, помічається зниження ефективності та продуктивності нанофільтраційних та зворотньоосмотичних мембран. Як наслідок, у мембран спостерігається зменшення терміну їх експлуатації.

Вплив на продуктивність та селективність зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50 попередньої механічної доочистки води, що в подальшому подавалась на зворотньоосмотичну установку, було визначено у роботі [35]. Як результат досліджень, було доведено, що навіть пропускаючи по 10 дм^3 води через зворотньоосмотичну мембрану, попереднє освітлення води на фільтрі «синя стрічка» досить суттєво вплинуло на продуктивність

мембрани. Розчини, що пропускалися без попередньої очистки фільтрувалися повільніше через підвищення осмотичного тиску розчину при збільшенні концентрації розчинених солей. Дане збільшення концентрації солей в робочих розчинах пояснюється зниженням продуктивності установки із підвищенням ступеню відбору перміату.

За рахунок використання зворотньоосмотичного методу для доочищення питної води можна значно поліпшити показники вмісту каламутності, кольоровості, сухого залишку, саме тому саме цей метод досить часто використовують для локального очищення води в побутових умовах. Вміст розчинених речовин після стадії зворотнього осмосу зменшується до 9%, органічних речовин – до 5%, а колоїдні частинки, мікроорганізми, пірогени – відсутні. Також, слід відмітити, що вода, що отримана внаслідок зворотньоосмотичного опріснення містить мінімальну кількість загального органічного вуглецю. У порівнянні зворотнього осмосу та дистиляції можна сказати, що зворотній осмос є в декілька разів економічнішим методом очистки води, але є і ряд недоліків. Ці недоліки в основному пов'язані безпосередньо з екологічною безпекою при вживанні води після зворотньоосмотичного очищення. Це відбувається внаслідок того, що під час процесу очищення води зворотнім осмосом, система видаляє не лише забрудники, але й корисні та необхідні елементи, що робить склад води близьким до складу дистильованої води.

У роботі [36] експериментально підтверджено та обґрунтовано вплив мембрани на зміну якісного та кількісного складу води. Цей вплив характеризується зміною співвідношення та концентрації фундаментальних компонентів Ca^{2+} та Mg^{2+} , відбувається вплив на значення показника рН, а також підтверджено, що у процесі зворотньоосмотичного опріснення відбувається вимивання органічних речовин із шарів мембрани у питну воду. Але згідно звіту ВООЗ треба зауважити, що постійне та безперервне вживання демінералізованої води може призвести до ризику виникнення сердечно-

сосудистих та шлунково-кишечних захворювань, дефіциту щільності опорно-рухової системи. Хоча цьому легко запобігти шляхом мінералізації опрісненої води різними методами.

В цілому метод зворотного осмосу характеризується найбільш низькою питомою енергозатратністю під час очищення високомінералізованих вод. Як наслідок, даний метод дає змогу використовувати отриману воду також в різних технічних цілях на промислових підприємствах.

1.1.2. Демінералізація та пом'якшення води методом іонного обміну

Загалом, іонний обмін є одним із методів пом'якшення та знесолення води, який базується на використанні іонітів – твердих, нерозчинних у воді матеріалів, які мають здатність обмінювати іони, що входять до їх складу, на іони, що є у воді. Катіоніти – це іоніти, що обмінюють катіони, а аніоніти – відповідно аніони. Поширеним є використання матеріалів природного походження в якості іонітів, але найчастіше це синтетичні смоли. Основною технічною характеристикою іонітів є обмінна ємність, яка визначається числом еквівалентів іонів, які поглинаються одиницею маси або об'єму іоніту.

Адсорбційний метод є одним із найефективніших методів видалення зі стічних вод органічних сполук [37]. Даний метод, безумовно, має наступні переваги:

- досить висока ефективність очистки від слабokonцентрованих забруднень;
- невелика площа, яку займає сама установка іонообмінної очистки води;
- відносно малі витрати на побудову очисних споруд;
- є можливість адсорбції речовин з багатокомпонентних сумішей;
- передбачаються стадії регенерації іонообмінних фільтрів та утилізації активованого вугілля.

Процес іонного обміну застосовують для пом'якшення, знесолення та опріснення води, для очищення стічних вод та інших різних розчинів, для концентрування радіоактивних іонів, для підтримки та коригування мінерального складу очищення стічних вод у системах оборотного водопостачання і т.д.

Широкого значення набула іонна адсорбція з розчинів електролітів в процесах очищення води та водопідготовки. Через розвиток даного методу очищення відбувається активна розробка способів скорочення витрат реагентів, застосування іонообмінників для очистки води від органічних речовин та її знесолення, створення безстічних технологічних процесів [38].

Є багато різноманітних технологічних схем, де використовується іонний обмін. Також авторами роботи [39] описано процеси іонної очистки стічних вод, які проводять на установках періодичної та безперервної дії. За рахунок використання процесу безперервного іонного обміну маємо можливість зменшити витрати смоли, реагентів для проведення регенерації, промивної води, а також можемо застосовувати компактніше обладнання.

За рахунок використання методу іонного обміну зниження жорсткості води ґрунтується на здатності деяких природних та штучних матеріалів-катионітів, обмінювати наявні у їхньому складі іони H^+ та Na^+ на Ca^{2+} та Mg^{2+} , які обумовлюють жорсткість води.

Використання методу іонного обміну в процесах пом'якшення води дозволяє працювати в широких межах рН розчину та досягати значної глибини знесолення води. При цьому є змога підтримання концентрації солей на певному заданому рівні.

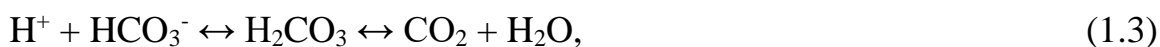
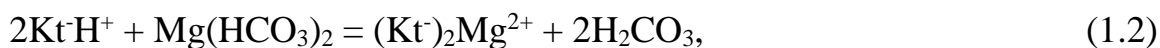
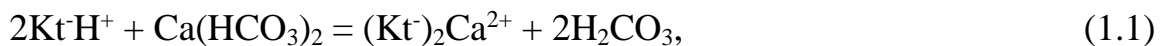
Досить ефективно пом'якшення води відбувається за використання аніоніту АВ-17-8 в OH^- формі та в CO_3^{2-} формі із паралельним зростанням значення рН. В результаті досліджень стало зрозумілим, що аніоніт в OH^-

формі забезпечує зниження концентрації хлоридів краще, ніж аніоніт в карбонатній формі. Також аніоніт в OH^- формі забезпечує ефективне видалення сульфат-іонів. Ємність даного аніоніту по сульфатам дещо вище, аніж його ємність по хлоридам. Це зумовлено вищою селективністю іоніту по двозарядним у порівнянні з однозарядними аніонами [40].

Фактори, які впливають на процес втрати своїх властивостей іонообмінного матеріалу з часом, представлені у роботі [41]. Для цього були взяті на дослідження різні зразки іонообмінних матеріалів, що знесолюють та пом'якшують природні води різноманітної якості в промислових іоннообмінних установках. Досліджено, що за рахунок не лише блокування іоногенних груп високомолекулярними речовинами гумусового характеру, але й через взаємодію води, що знаходиться в рівновазі з киснем повітря відбувається погіршення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Також визначено, що відбувається погіршення кінетичних параметрів та відбувається збільшення вкладу внутрішньодифузійного етапу в масоперенос.

Для того, щоб промислове обладнання працювало стабільно, жорстку воду необхідно піддавати стабілізації. Проблему стабілізації можна вирішити як за рахунок пом'якшення води, так і внаслідок її декарбонізації. При натрійкатіонному пом'якшенні води відстежується суттєве підвищення лужності, але повне видалення іонів жорсткості з води на стадії попередньої обробки є економічно недоцільним.

Тому набагато кращим вирішенням даної проблеми є використання слабокислотних катіонітів в кислій формі перед мембранним очищенням води. Завдяки такій обробці відбувалось часткове пом'якшення води з повною її декарбонізацією при згиженні рН до 3-4, що аж ніяк не буде впливає на роботу мембран. При використанні катіонітів Dowex MAC-3 та Lewatit-TP-207 в кислій формі відбувається часткове пом'якшення води та майже повна декарбонізація її за рахунок часткового підкислення.



де Kt^- - фрагмент катіоніту.

Використання іоніту в Na^+ -формі призводить до підвищення рН середовища, майже не впливає на лужність води та забезпечує її ефективне пом'якшення.

Для того, щоб проводити регенерацію іоніту доцільно використовувати розведені розчини соляної або сірчаної кислот.

Авторами у роботі [42] було досліджено, що у паросиловому господарстві хлорид натрію є непридатним для регенерації катіонообмінних смол. Коли мова йде про використання соляної кислоти, то ступінь видалення катіонів становить 20 – 29%, для Трилону Б даний показник вже становить 52 – 69%, а для ортофосфатної кислоти – 100%. Для того, щоб регенерувати аніоніт АВ-17-8 в Cl^- формі використовували розчин 4% NaOH та 20% розчин Na_2CO_3 . При використанні 4% розчину NaOH ефективність регенерації зростала із збільшенням питомої витрати регенераційного розчину та досягла 100%. При використанні 20% розчину Na_2CO_3 ефективність регенерації була меншою. Ефективність реенерації аніоніту АВ-17-8 в SO_4^{2-} формі досягає 90%, при цьому у перших пробах концентрація сульфатів є більш високою, коли мова йде про використання 6% розчину NaOH у порівнянні з 4% розчином [43].

Досліджено та розроблено маловідходну технологію регенерації сильнокислотних Na-катіонітових фільтрів, насиченими розчинами хлориду натрію [44]. В основу покладено виділення солей жорсткості із відпрацьованого регенераційного розчину при обробці даного розчину содою

та лугом. Така обробка забезпечує використання розчинів хлориду натрію багаторазово та запобігає скиду його в каналізацію.

Природні адсорбенти характеризуються своєю економічною доцільністю та технологічною продуктивністю. Тому наразі вони досить часто досліджуються. Цеоліт є одним із найпоширеніших природних іонітів за допомогою якого можна пом'якшувати воду. Авторами у роботі [45] досліджувалася залежність іонообмінної ємності цеолітів від рівноважної концентрації розчину CaCl_2 . Також було представлено дослідження кінетики обміну іонів жорсткості на цеолітах Куликівського родовища, які представлені морденітом (37 – 49%).

Для вилучення з води іонів металів потрібно враховувати їх концентрацію у воді, рН, загальну мінералізацію води. Також процес проходження іонообмінного очищення залежить від наявності і концентрації у воді іонів кальцію та заліза. Для рекуперації металів використовують катіоніти такі як і сильнокислотні, у водневій формі, так і слабокислі, в натрієвій формі.

Для вилучення з води сульфатів, хлоридів, нітратів широкого використання також набули іонообмінні смоли. У роботі [46] наведено дослідження рівноважних моделей їх адсорбції. Характеристики видалення сульфатів, нітратів та хлоридів за допомогою макропористих смол в системах OH^-/Cl^- , $\text{OH}^-/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$, $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ були досліджені на основі ізотермічних моделей Лангмюра, Дубініна-Астахова, Фрейдліха, Дубініна-Радушкевича. На основі ізотерми Лангмюра оцінка сорбційної ємності для всіх систем була отримана задовільна. Ізотерми Лангмюра та Дубініна найкраще використовувати для визначення енергії адсорбції.

1.1.3. Метод реагентного пом'якшення води

Як всім відомо, будь-яка природна вода в тій чи іншій мірі містить іони жорсткості. Жорсткість води є обумовлена наявністю в ній солей магнію та кальцію. Жорсткість води у питній воді за нормою складає 7 мг-екв/дм³. А у високомінералізованих стічних водах, у шахтних водах цей же показник жорсткості може становити 50 мг-екв/дм³ і більше. Тому досить часто перед знесоленням воду пом'якшують реагентним методом. Перевагою реагентного методу пом'якшення води є вилучення сполук кальцію та магнію у вигляді малорозчинних осадів, придатних для використання при виробництві будівельних матеріалів. Це значно простіше, як переробляти відпрацьовані регенераційні розчини або концентрати.

Відомо, що води, які очищуються, потребують попередньої обробки не лише розчинами лужних реагентів або суспензіями вапна, але і розчинами коагулянтів або флокулянтів у випадку коли в цих водах наявні стійкі колоїдні частки. Найбільш поширеного використання набули сполуки заліза або алюмінію [47].

Теорія стійкості, що була створена Дерягіним, Ландау, Фервеем та Овербеком (ДЛФО), описує процес коагуляції часток дисперсної фази як результат спільної дії сил пригугання Ван-дер-Ваальса та електростатичних сил відштовхування між ними. Як наслідок, через взаємний баланс цих сил, утворюється або розклинюючий тиск тонкого прошарку рідини, що в результаті заважає зближенню та відповідно з'єднанню окремих часток, або ж відбувається зменшення товщини прошарку між ними. Дисперсні системи даного типу є досить стабільними та в основному містять невелику кількість електроліту, приблизно 10 – 30 моль/дм³) [48].

Авторами у роботі [49] показано, що коагулянти на основі гідроксохлориду алюмінію є більш ефективними у порівнянні з солями заліза

або ж сульфату алюмінію. Вони підвищують як ефективність пом'якшення, так і освітлення води.

Коли мова йде про реагентне пом'якшення, то тоді точна доза реагентів при обробці води має дуже важливе значення для вдалого здійснення технологічного процесу. Загалом, критерієм правильного підбору дози реагентів та завершення процесу пом'якшення води є показник стабільності води.

У Німеччині фірмою BAYER було запропоновано засіб для зменшення жорсткості води, яка використовується в оборотному теплопостачанні [50]. Використання даного засобу дозволяє зменшити вміст солей кальцію через утворення погано розчинних фосфатів. Даний засіб виготовляється у вигляді пресованих таблеток, які поміщають у воду, що знаходиться у процесі очистки. Даний засіб має тривалу дію. Хімічний склад даного засобу не розкривається.

Інтенсивне відкладення карбонатів кальцію на стінках труб, теплообмінників та іншого обладнання відбувається у системах водопідготовки з рециркулюючою водою. Як наслідок відбувається зниження ефективності роботи систем. У роботі [51] було запропоновано спосіб реагентної каталітичної обробки циркулюючої води, де в контур рециркуляції включається вузол, що містить каталітичний матеріал. Основним компонентом являється Si_3O_{12} , який має аніонну активність та одночасно він міститься у складі $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Іншими компонентами є Fe_2O_3 Ca_3Cl_2 . Даний матеріал має форму грануляту, розмір гранул якого складає 1,5 – 2,0 мм. Зазначено, що під час використання даного методу відбувається швидке видалення відкладень солей жорсткості з поверхонь.

До реагентів, які є найбільш поширеними при пом'якшенні води, відносять соду, вапно та луг. Описано як на процеси пом'якшення води впливає використання алюмінату натрію у роботі [52]. При данному процесі

лужні відходи травлення алюмінію були використані для доведення рН води до певних заданих значень. В роботах [53] автори пропонують для пом'якшення води використовувати вапно, фторид натрію та гідроксоалюмінат натрію. Застосування останнього дає можливість значно знизити залишкову жорсткість води від 2,5 мг-екв/дм³ до 0,2 мг-екв/дм³. Ефективність використання гідроксоалюмінату натрію та флокулянту Magnoflok1011 для пом'якшення води досягає 96% та 45% відповідно.

Під час вивчення процесів реагентного пом'якшення води використовуються також і алюмініймісткі коагулянти РИКС'А0, РИКС'А1, РИКС'А2, а також аніонний флокулянт «Поліакрилат», на 70% гідролізований поліакриламід, катіонний флокулянт ВПК'402. Як результат встановлено, що при використанні спільно з лугом або вапном алюмініймістких коагулянтів РИКС'А1, РИКС'А2, можна досягти значного підвищення ефективності процесу пом'якшення води (приблизно до 94%). Для одночасного пом'якшення води та видалення сульфатів у роботі [54] використовували 2/3 гідроксохлорид алюмінію та вапно. Для цієї ж мети автори іншої роботи, а саме [55], використовували металічний алюміній та вапно. Тому, використовуючи ці реагенти, можна досягти ефективного та істотного пом'якшення та очищення води від сульфатів.

Залізо-алюмінієві коагулянти мають переваги над тими, що містять одну складову [56]. При використанні таких коагулянтів можемо спостерігати за розширенням зони оптимальних значень рН, що відбувається за рахунок великої різноманітності продуктів гідролізу, які характеризуються своїми індивідуальними властивостями, а також спостерігається прискорене осадження пластівців, що пояснюється зміною структури коагулянту за рахунок ущільнення колоїдних часток.

Очищення води природними матеріалами, наприклад, за допомогою глини та шунгіту, від іонів жорсткості досліджується на територіях, де наявні

дані природні матеріали [57]. Досліджено, що збагачена глина забезпечує зниження жорсткості води до належних нормативів. Це відбувається в основному через зменшення концентрації іонів кальцію. У даній роботі приведена недоцільність використання шунгіту саме для цієї мети.

Доочистка води від сульфат-іонів у стічних водах до значень їх ГДК є актуальною для вугільної промисловості, куди відносяться шахтні води, а також для кольорової металургії, куди відносимо води копалень та підвальні водм, поверхневі стічні води, стічні води щбагачувальних фабрик, а також фабрик виготовлення сірчаної кислоти. Також це актуально для доочистки стічних вод після фабрик виробництва силікагелю, сульфовугілля, скла, мінеральних добрив та інше. Для зниження вмісту сульфат-іонів широко застосовують вапно, але даний метод не забезпечує зниження концентрації сульфатів менш ніж на 1500 мг/дм^3 , в той час коли санітарні норми для питних вод становлять $250\text{--}500 \text{ мг/дм}^3$, а для рибогосподарських водойм цей показник становить не більше 100 мг/дм^3 . Це зумовлено розчинністю гіпсу [58]. Що стосується методів очистки стічних вод від сульфат-іонів, то у статті [59] розглянуті для цих цілей такі методи, як реагентні, мембранні технології, а саме зворотній осмос, та електродіаліз.

Одним з найпоширенішим методів видалення сульфатів є використання вапна, за рахунок чого відбувається осадження сульфатів у вигляді гіпсу (CaSO_4). Сам по собі гіпс є малорозчинним, але у присутності іонів Na або K його розчинність збільшується. Також є пропозиція осаджувати сульфати у вигляді цього ж самого гіпсу в якості попереднього очищення, а вже потім додавати алюмінат кальцію після відділення гіпсу. В такому варіанті час осадження осаду зменшується з 3 – 5 годин до 45 – 60 хвилин. Як наслідок осад гідратованого трисульфоалюмінату кальцію, він же еттрингіт, який утворився внаслідок видалення сульфатів із стічних вод, може бути використаним у виробництві будівельних матеріалів [60].

Коли мова йде саме про шахтні води, то реагентне очищення також використовують для повнішого видалення завислих речовин з високомінералізованих шахтних вод. Даний метод виконується за допомогою різноманітних хімічних сполук або ж за рахунок електрохімічних процесів. Високомінералізовані шахтні води перед відстоюванням та фільтруванням обробляють коагулянтами на основі солей алюмінію або ж заліза для досягнення належного ступеню освітлення води. Також широкого значення набуло застосування високомолекулярних флокулянтів для процесу освітлення шахтних вод.

В роботі [61] авторами була запропонована трьохстадійна очистка шахтних вод. На 1-й стадії відбувалося використання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та коагулянту на основі заліза, за рахунок чого відбувалося осадження важких металів. При проходженні процесу рН був близьким до нейтрального. На 2-й стадії для осадження сульфат-іонів стічні води були оброблені 10%-м $\text{Ca}(\text{OH})_2$ разом з оксихлоридом алюмінію при рН 9 – 11. Як завершальним етапом, на 3-й стадії використовували паливний кислий газ, що містить CO_2 для нейтралізації стічної води.

На практиці, для реагентної очистки шахтних вод використовуються горизонтальні та вертикальні відстійники, флотатори, напірні та безнапірні швидкі фільтри та освітлювачі двох типів. При використанні першого типу освітлювачів взаємодія води з осадом, який випав раніше, досягається при її русі знизу вгору скрізь шар осаду з такою швидкістю, якої достатньо для того, щоб перевести осад у завислий стан – псевдозріджений шар, але швидкість ця повинна бути меншою, аніж швидкість вільного осадження пластівців осаду в нерухомій воді. При використанні другого типу освітлювачів, використовується спеціальна камера – камера пластівцеутворення, яка, як правило, обладнана механічними мішалками для забезпечення перемішування води з осадом, який випав раніше, а потім вода надходить у зону освітлення, де і відбувається відділення крупних пластівців від води, які утворилися в

камері реакції. Після осадження зкоагульованих домішок, прояснення води супроводжується її знебарвленням, а також частково знезараженням. Для того, щоб нейтралізувати кислі шахтні води використовують речовини з лужною реакцією.

1.1.4. Електрохімічне очищення води

При електрохімічному очищенні води всі процеси відбувається на електродах при одночасному пропусканні постійного електричного струму. До таких методів належать електроліз, електродіаліз, електрофлотація, електрокоагуляція. На теперішній час дані методи набувають широкого вироистання як в процесах водопідготовки, так і в процесах водоочищення.

За рахунок методів електрохімічного очищення можливо очищувати питну воду, а при очищенні стічних вод можливо виділяти з них цінні продукти за допомогою досить простої та автоматизованої технологічної схеми очищення, за умови обмеженого використання хімічних реагентів.

Головним недоліком методів електрохімічного очищення є велика витрата електроенергії. Низкою факторів, за якими ведеться оцінка ефективності використання електрохімічних процесів – це напруга, щільність струму, вихід по току, коефіцієнт корисної використаної напруги, вихід по енергії. При елетрохімічних процесах на аноді відбувається електрохімічне окислення, а на катоді – електрохімічне відновлення [62].

Реакція, що відбувається на катоді:



Реакція, що відбувається на аноді:



При електролізі через розчин електролітів струм проходить наступним чином. Потік електронів, що переміщуються від полюса, який має негативний

заряд, до полюса з позитивним зарядом – є електричним струмом у металевих провідниках. У процесі з'єднання полюсів джерела струму металевим провідником джерело струму буде «засмоктувати» електрони крізь полюс з позитивним зарядом і далі буде виштовхувати ці ж електрони у провідник крізь полюс з негативним зарядом. Кількість іонів, що були перенесені крізь мембрану, прямопропорційні електричному струму або густині струму [63].

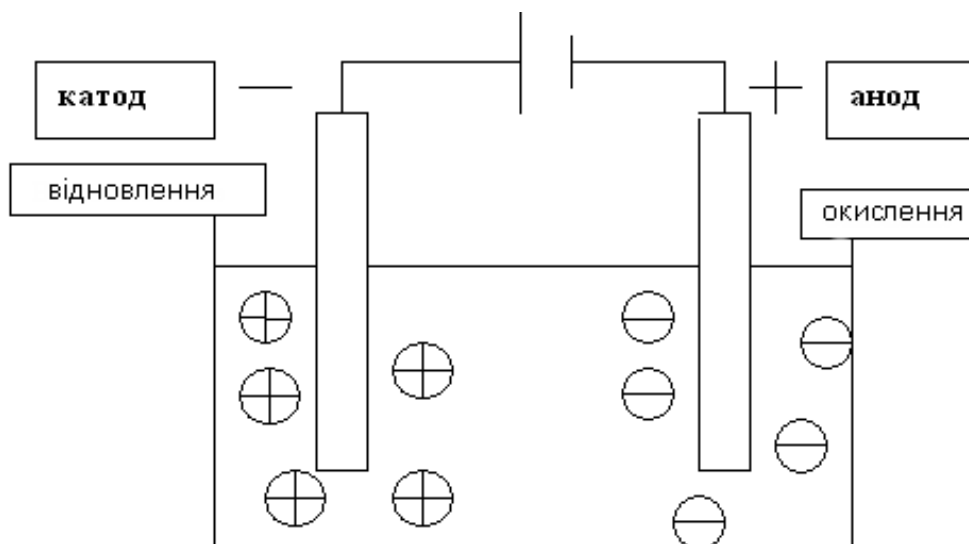


Рисунок 1.1 – Схема процесу електролізу

Головним недоліком електролізу є концентраційна поляризація, яка і обмежує густину струму.

Метод електрофлотації найчастіше використовують для очищення стічних вод, розчинів після смолистих або емульгованих речовин, різних розчинів після виробництв гальванічного типу, фосфатів, гідроокисів металу, жирів і т.д. Прискорення процесу електрофлотації відбувається через те, що іони металу переходять у важкорозчинні сполуки.

Метод електрокоагуляції є найбільш використовуваним у методах перетворення речовин. Електрокоагуляцією називається метож очищення стічних вод в електролізерах з розчинними електродами. Процеси, що відбуваються на електродах та у розчині, визначаються за рахунок рН розчину, природи матеріалів електродів, домішок, які містяться у воді. Під час

накладення електричного поля, металевий анод розчиняється, при цьому на ньому починають виділятися бульбашки.

При підвищених концентраціях зважених речовин понад 100мг/дм³, ефективність процесу знижується. При зменшенні відстані між електродами зменшується витрата енергії на анодне розчинення металу.

Через те, що електрохімічні методи очищення води характеризуються громіздким обладнанням, потребою в розхідних матеріалах для даної технології, досить великим споживанням електроенергії – це все заважає поширенню електрохімічних методів водоочищення. Авторами у роботі [64] запропоновано зменшення споживання ресурсів під час використання електрохімічних методів за рахунок вдосконалення електрохімічного очищення води з використанням змінного струму проміжної частки.

Для виготовлення анодів зазвичай використовують залізо (сталь), алюміній, титан, графіт. Під час розчинення сталевих анодів вода насичується іонами заліза (II), що утворюють при рН більше за 5,5 гідроксид заліза (II), що під дією розчиненого у воді кисню вже переходить у гідроксид заліза (III):



При розчинення алюмінієвого аноду процес протікає за реакцією, де далі відбувається гідратація іонів Al^{3+} . Окрім цього, при катодній поляризації алюмінію хімічна реакція може протікати зі взаємодією алюмінію з водою:



Як наслідок всього, процес коагуляції є аналогічним процесу обробці стічної води солями заліза або ж алюмінію. Але, порівнюючи реагентну коагуляцію та електрокоагуляцію, при електрохімічному розчиненні металів не

відбувається насичення води хлоридами та сульфатами, вміст яких у воді обмежується як при скиданні води у відкриті водойми, так і при повторному використанні води в системах промислового водопостачання.

Перевагами електрокоагуляції, порівнюючи з реагентними методами, є відносна простота експлуатації установки, компактність установки, різке зменшення реагентного господарства.

Недоліками ж є витрата металів (заліза та алюмінію), а також витрата електроенергії. На 1 г заліза і 1 г алюмінію витрачається відповідно 3 та 12 Вт·х год (теоретично).

На сьогоднішній день найпоширенішим методом для очищення води серед електрохімічних методів є електродіаліз.

Метод електродіалізу є методом виділення електролітів з розчинів за рахунок перенесення іонів через іонселективні мембрани під дією електричного поля. Оскільки даний метод поєднує в собі риси як електрохімічного, так і мембранного процесів, то його прийнято відносити до електромембранних.

Методи електродіалізу використовуються для підготовки води, а також для підготовки особливо чистої води. Даний метод забезпечує масивне видалення органічних та неорганічних сполук одночасно з низькими електровитратами [65]. Вода, що пройшла електродіаліз, має електричний опір менше, ніж 18,2 мОм·см.

Найголовнішою проблемою при використанні методу електродіалізу є забруднення катіоно- та аніонообмінних мембран в процесі очищення води. Загалом, це відноситься до карбонатно-кальцієвих відкладень на мембрані. Щодо цієї теми, то авторами робіт [66-70] було проведено ряд досліджень щодо вивчення умов утворення відкладень, а також визначення складу даних утворень.

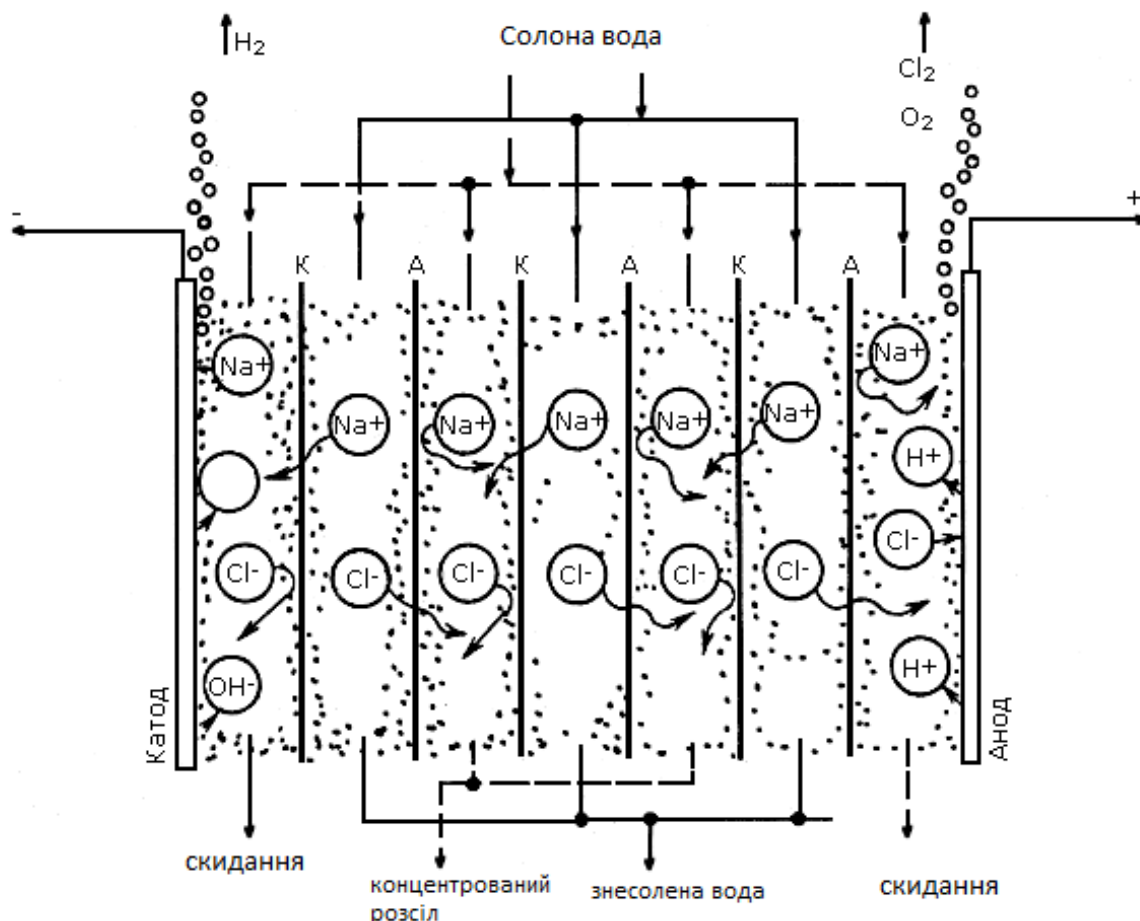


Рисунок 1.2 – Схема електродіалізера

Авторами у роботах [71-73] досліджувалося процеси пом'якшення води. Даному напрямленню приділяється достатньо уваги, так як солі жорсткості є найбільш розповсюдженими забруднювачами води на сьогоднішній день. Автори у роботі [71] продемонстрували дослідження, у яких при опрісненні води із одночасним концентруванням ропи ($80-110 \text{ г/дм}^3$) загальна жорсткість становить $0,3 \text{ мг-екв/дм}^3$ і є максимально припустимою, при якій установка електродіалізера може давати відносно насичений концентрований розчин в об'ємах 2-3% від об'єму діалізату при знесоленні солонуватих вод.

В роботі [72] використовувався датчик рН за рахунок якого визначався показник рН в різних точках біля поверхні катоду. Максимальне значення дорівнювало 10. Процес пом'якшення води в даному досліді проходив з видаленням з води карбонату кальцію за рахунок осадження його на поверхні

катоду у відновлювальних реакціях. Цей процес проходив у декілька стадій з утворенням шару кальциту, вітериту та/або арагоніту. Під час процесу також частково видалявся марганець. Під час досліджень змінювались час контакту, струм електролізу та інше.

Через те, що зазвичай процеси пом'якшення та знесолення пов'язані з великим споживанням електроенергії, то було запропоновано використовувати попередню стадію видалення катіонів кальцію та магнію за рахунок використання катіонообмінних мембран двох типів. Встановлено, що якщо правильно підібрати мембрани та параметри процесу, ефективність видалення іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} буде становити від 80 до 88%. Сумісно з цим загальні витрати струму істотно зменшаться з використанням стадії електродіалізу [73].

В результаті проходження процесу електродіалізу з іонообмінними мембранами можна отримати розчини кислот та лугу при переробці розчинів солей. Було детально вивчено процеси отримання сірчаної кислоти та лугу в трикамерному електродіалізері, в якому поставлено катіонообмінну та аніонообмінну мембрани. Проте, є багато досліджень, які вказують на те, що процес електрохімічного отримання кислот та лугу має все ж таки певні обмеження з концентраціями реагентів. Найзадовільніші результати були отримані при досягненні концентрацій кислот та лугу на рівні 5-10% [74].

У роботі [75] приведено принципову схему установки обробки водопровідної води. Спочатку водопровідна вода подається на фільтр для вилучення механічних забруднень, (розміри пор складають до 10-20 мкм), далі вода після механічного фільтру проходить скрізь ультрафіолетовий опромінювач. Після цього, вже знезаражена вода надходить на фільтр для очистки від органічних забруднень, де видаляється 98% сполук. Далі на іонообмінних фільтрах відбувається пом'якшення води, де відбувається заміщення іонів жорсткості на іони Na^+ . Далі вже пом'якшена вода надходить

на електродіалізний апарат, де іони солей вилучаються на 98%. Наприкінці, застосовували фільтр тонкого механічного очищення, діаметр пор якого складає 1 – 2 мкм.

За допомогою методу електродіалізу був досліджений процес отримання H_2SO_4 та NaOH із розчинів, які містять Na_2SO_4 за допомогою трьохкамерного електролізера з двома іонообмінними мембранами. Даний метод був досліджений авторами інституту неорганічної хімії м. Глівіце [76]. Мембрани, що були використані у процесі електродіалізу – аніонітова AESD-2a та катіонітова Nafion 427. Початковий розчин містив 50 та 100 г/дм³ Na_2SO_4 . В той час, коли концентрація Na_2SO_4 складала 100 г/дм³, вихід за струмом NaOH зростав до 78 – 85% при сумісному збільшенні густини струму до 2,5 – 10 А/дм². В цей же час збільшувався і вихід за струмом H_2SO_4 до 72 – 74%. Порівнюючи виходи за струмом NaOH та H_2SO_4 , вихід за струмом NaOH у всіх випадках був вищим.

У роботі [77] зазначається, що для опріснення морської та солонуватої води досить широко застосовується метод електродіалізу. Досліджено процес, при якому відбувається концентрування хлориду натрію з двохкомпонентної суміші електролітів під час проходження процесу електродіалізу з сильнокислими мембранами, що були попередньо модифіковані етилендіаміном.

Досліджувалося видалення хлориду натрію методом електродіалізу з концентрованого сольового розчину опрісненої морської води шляхом зворотнього осмосу. Розроблена математична модель, яка ґрунтується на рівнянні Нернста Планка, що забезпечує прогнозування концентрування хлориду натрію на пілотній установці. Деякі з параметрів були одержані експериментальним шляхом, деякі були запозичені з літературних джерел. Внаслідок дослідження, отриманий концентрат хлориду натрію можна використовувати в хлор-лужній промисловості [78].

Перспективний метод розділення та концентрування розчинів методом електродіалізу аналізується у роботі [79]. Головна мета та основна увага приділяється властивостям мембран та механізму переносу іонів через іонообмінну мембрану. За рахунок мембран можна прискорити процес. У даній роботі є наведені експериментальні дані, де відбувається використання іонообмінних мембран для вирішення проблеми розділення розчинів та очистки стічних вод.

У роботі [80] досліджено, що метод електродіалізу використовується зазвичай для опріснення води різного походження. В даній роботі вихідною вода була та, що виділялася на одній зі стадій технологічного процесу. Було поставлене завдання підготувати воду високої якості з абсолютною її демінералізацією. Була розроблена двохступінчаста схема. Спочатку, першою стадією була ступінь сорбції. Далі після неї починалась стадія електродіалізу з обмінних мембран. Було досліджено, що ефективність видалення солей та органічних сполук була високою, а відкладення на мембранах електродіалізера були незначними через використання в якості сорбенту частинок оксиду заліза.

Висновки до розділу 1

1. У даному розділі детально розглянуті відомі методи демінералізації води, визначено переваги та недоліки методів, окреслено перспективи їх розвитку.

2. Проведено оцінку ефективності баромембранних методів знесолення води, відмічено високу якість очищеної води при застосуванні процесів зворотнього осмосу. Відмічено значну економію енергії при зворотньоосмотичній демінералізації води, при значній продуктивності, що дозволяє отримувати відносно великі об'єми опрісненої води. Окреслені проблеми застосування методу пов'язані з попередньою підготовкою води, коригуванням складу очищеної води та переробкою концентратів.

3. Визначено переваги та недоліки іонообмінного знесолення води, показано перспективи методу при розділенні іонів, коригуванні реакції середовища, жорсткості, рівня карбонізації води як на стадіях попередньої обробки води, так і при кондиціюванні очищеної води, можливості застосування методу в комплексних технологіях підготовки та очищенні води.

4. Показано нові можливості реагентного методу як при попередній підготовці води перед баромембранним або іонообмінним знесоленням, так і при переробці та утилізації рідких відходів водоочищення.

5. Детальний аналіз електрохімічних методів очищення води дав можливість оцінити перспективи їх використання як при освітленні та знесоленні води, так і при переробці сольових розчинів, що утворюються при очищенні води.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

2.1.1. Водні середовища

В даній роботі для дослідження процесів мембранного очищення води використовували водопровідну воду м. Києва, шахтні води з Тарновської шати, води з відвідного колектору б. Таранова. Характеристики даних вод наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика води

Показник	Джерело			
	Водопровідна вода, м. Київ	Артезіанська вода	Шахтна вода, Тарновська шахта	Шахтна вода з відвідного колектора б. Таранова
Жорсткість, мг-екв/дм ³	5,4	8,72	21	31,5
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм ³	4,8	6,24	12,5	17,5
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм ³	0,6	2,48	8,5	14
Лужність, мг-екв/дм ³	4,7	8,08	7,5	8
Сульфати, мг/дм ³	10,25	10,10	250	468
Хлориди, мг/дм ³	0	11,34	1100,5	3567,75
рН, од.	7,324	7,67	7,992	7,886
Мінералізація, г/дм ³	0,278	0,352	2,1	5,173

Також в роботі використовувались різні за складом модельні розчини, характеристики яких приведені нижче в описі досліджень.

2.1.2. Реагенти та матеріали

При вивченні баромембранних процесів для опріснення води застосовували касети зі зворотньоосмотичними мембранами Filmtec TW30-1812-50, Organic 75 GPD (табл. 2.2)

Таблиця 2.2 – Властивості зворотньоосмотичних мембрани Organic 75 GPD

Показник	Значення
Продуктивність, $\text{дм}^3/\text{день}$	до 285
Ефективність фільтрації, %	не менше 98%
Пористість, мкм	0,0001
Робочий тиск, атм	2,8 – 8
Робоча температура води, $^{\circ}\text{C}$	+4+35

Таблиця 2.3 – Властивості зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50

Показник	Значення
Продуктивність, $\text{дм}^3/\text{день}$ (тиск 4-7 бар і температура 25°C)	225-395
Ефективність фільтрації, %	98%
Мінімальне видалення солей, %	96%
Максимальна подача води, $\text{дм}^3/\text{хв}$	7.6
Максимальний тиск, бар	21
Максимальна робоча температура, $^{\circ}\text{C}$	45
Максимальний колоїдний індекс	5
Діапазон рН (тривала робота)	2-11
Діапазон рН (30 хв процесу)	1-13
Максимальна концентрація вільного хлору, $\text{мг}/\text{дм}^3$	<0,1
Розмір, мм	295x55

Під час вивчення процесів електрохімічного очищення високомінералізованих вод використовували катіоннообмінну мембрану МК-40 та аніоннообмінну мембрану МА-41 (табл. 2.3).

Таблиця 2.4 – Властивості іонообмінних мембран

Показник	МК-40 КУ-2	МА-41 АВ-17
Функціональна група	-SO ₃ H	-N ⁺ (CH ₃) ₃
Вміст іоніту, %	65	65
Міцність при розриві в набряклому стані, Па, не менше	1300	1300
Відносне видовження при розриві, %, не менше	20	20
Зміна розривів при набряканні, %:		
По довжині	8±2	8±2
По товщині	30±5	30±5
Вміст вологи, %, не більше	40±5	40±5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г по 0,1Н НСl (чи NaOH)	2,6±0,3	2,6±0,3
Електричний опір в 0,6Н NaCl, не більше:		
Поверхневий, Ом	12	20
Питомий, Ом х см	220	350
Число переносу в 0,01-0,2Н NaCl, частки, не менше	0,98	0,96
Іонна форма	Na ⁺	Cl ⁻
Електропровідність в 0,1Н розчині NaCl (10 ⁵ См/м)	3,9	2,3
Армована тканина	Капрон	Капрон

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів з отриманням хлориду алюмінію

При проведенні процесу електролізу використовувався трикамерний електролізер (рис.2.1) [1,9].

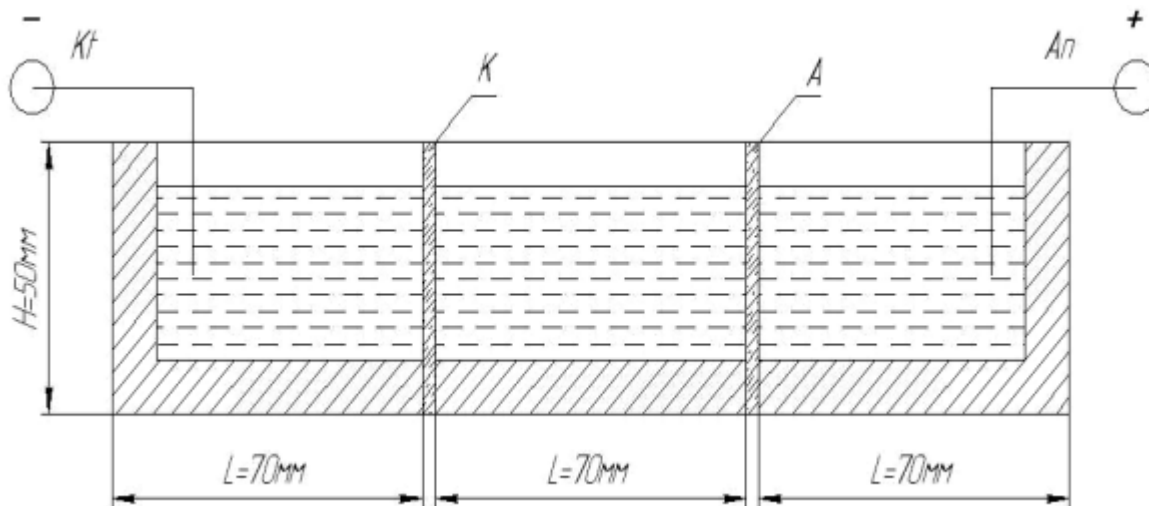


Рисунок 2.1 – Трикаметровий електролізер

Kt – катод із легованої сталі 12x18xH10T; An – алюмінієвий анод; A – аніонообмінна мембрана МА-41; К – катіоннообмінна мембрана МК-40, $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2$; $J = 4,17 \text{ А/дм}^2$.

В результаті процесу електродіалізу NaCl на аноді будуть проходити такі процеси:



Відповідно на катоді будемо спостерігати:



При дифузії катіонів Na^+ в катодну область буде утворюватись луг NaOH .

При дифузії хлоридів у анодну область головним чином при використанні алюмінієвих анодів в анодній області буде утворюватись AlCl_3 .

Вихід за струмом (B , %) визначали за формулою (2.8):

$$B = \frac{q_p}{q_T} \cdot 100 = \frac{m_\Phi}{m_T} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де q_p – кількість електрики, яка реально витрачена на перенесення грам-еквіваленту речовини;

q_T – теоретично розрахована кількість електрики, яка необхідна для перенесення грам-еквіваленту речовини;

m_Φ – кількість фактивно перенесеної речовини, г-екв;

m_T – теоретично визначена кількість перенесеної речовини, г-екв.

Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об'єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини (г) визначали за формулою (2.9):

$$m_T = K_E \cdot I \cdot t, \quad (2.9)$$

де K_E – електрохімічний еквівалент ($K_E = M_e \cdot 0,03731$ г-екв/(А·год));

M_e – еквівалентна маса перенесеної речовини ($M_e = M/z$, г-екв;

M – молярна маса перенесеної речовини (г/моль);

z – валентне число іонів речовини, що пройшло в реакції;

I – сила струму, А;

t – час, год.

Фактичну кількість перенесеної речовини (г) розраховували за формулою (2.10):

$$m_{\Phi} = V_p(C_{\Pi} - C_i), \quad (2.10)$$

де C_{Π} – початкова концентрація іонів в розчині, г/дм³;

C_i – концентрація іонів в і-тій пробі, г/дм³;

V_p – об'єм розчину, дм³.

Питому електропровідність (Ом⁻¹ · м⁻¹) у електролізері розраховували за формулою (2.11):

$$X = \frac{L \cdot I}{U \cdot S}, \quad (2.11)$$

де L – відстань між електродами, м²;

I – сила струму, А;

U – напруга, Вт;

S – площа електроду, м².

Витрату електроенергії (кВт·год/г-екв) розраховували за формулою (2.12):

$$P_e = \frac{I \cdot \tau \cdot U \cdot M_e}{\Delta C \cdot V_p}, \quad (2.12)$$

де τ – час, год;

I – сила струму, А;

U – напруга, Вт;

M_e – еквівалентна маса речовини, г-екв;

ΔC – різниця початкової та рівноважної концентрацій, г/дм³;

V_p – об'єм розчину, дм³.

Процес здійснювали в трикамерному електролізері, який наведено на рис. 2.1. В якості аноду був використаний анод з алюмінію, а в якості катода – пластина з легованої сталі 12х18Н10Т. Площа електродів складала $S_a = S_k = 0,12$ дм². В катодній камері застосовували слаболужні розчини лугу ($L=50-70$ мг-екв/дм³), в анодній камері – слабокислі розчини соляної кислоти ($K=0,5-50$ мг-екв/дм³). Робочими розчинами були розчини хлориду натрію з концентрацією 1700–1900 мг-екв/дм³.

При зниженні концентрації розчину NaCl в робочій камері нижче 50–100 мг-екв/дм³ розчин замінювали на вихідний. При досягненні лужності в катодній камері 1400–1700 мг-екв/дм³ його також змінювали на вихідний з лужністю 50–70 мг-екв/дм³.

В анодній області використовували дистильовану воду, підкислену до необхідного значення рН соляною кислотою. Сила струму при різних експериментах складала від 0,1 до 1 А.

Якщо використовувати алюмінієвий анод, то в процесі електролізу він буде розчинятись, насичуючи розчин в 3 камері іонами алюмінію. Катіони алюмінію з хлоридами, що проходять через аніонну мембрану, утворюють хлорид алюмінію. Хлорид алюмінію, що утворюється – це ефективний коагулянт. Досягнувши достатньої його концентрації, розчин з 3 камери можна використовувати в процесах очищення води. За рахунок проходження процесів окислення в анодній області відбувається утворення кислоти. В катодній області проходять процеси відновлення, за рахунок чого там відбувається утворення лугу.

В процесі електролізу через однакові проміжки часу в катодній області визначали лужність – кислотно-основним титриметричним методом в

присутності індикатору метилоранжу [81], в робочій камері визначали концентрацію хлоридів аргентометричним методом Мора [82] та лужність [81]. При розчиненні алюмінієвого аноду в анодній камері визначали концентрацію алюмінію фотометричним методом [83], концентрацію хлоридів [82] та рН. Вихід за струмом (В, %) визначали за формулою (2.8). Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об'єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини визначали за формулою (2.9).

2.2.2. Мембранні методи зворотньоосмотичного опріснення води

Схема установки для зворотньоосмотичного очищення води представлена на рис. 2.2.

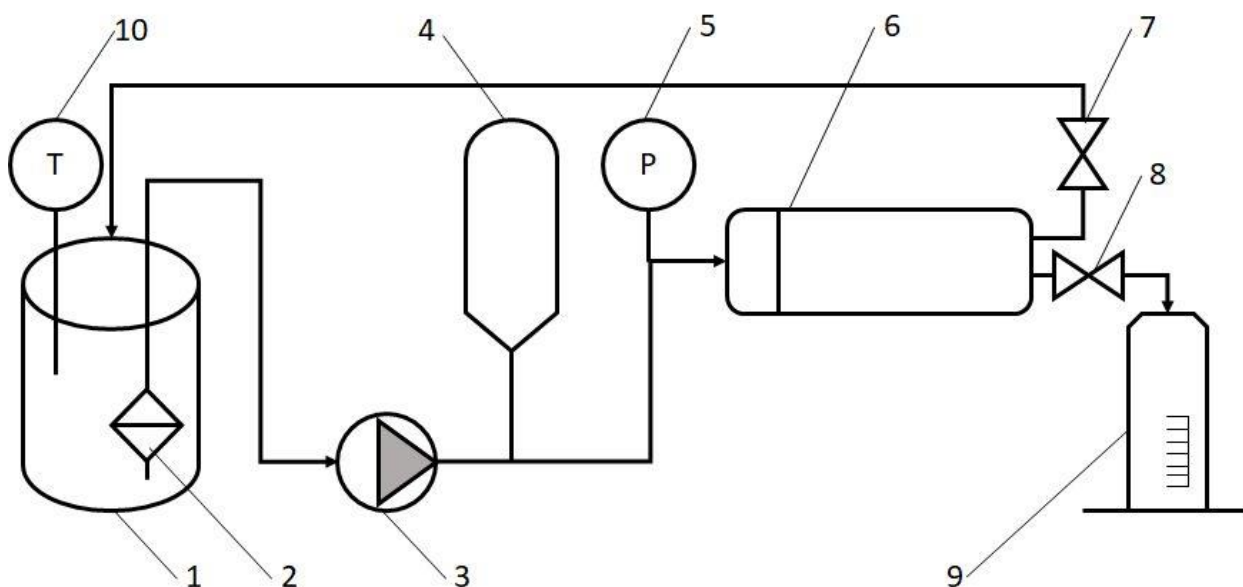


Рис. 2.2. Схема установки зворотньоосмотичного знесолення води: 1 – резервуар вихідного розчину; 2 – водозабірний пристрій; 3 – плунжерний насос – дозатор; 4 – гідроаккумулятор; 5 – манометр; 6 – зворотньоосмотичний модуль з картриджем з мембраною Filmtec TW30-1812-50 або Organic 75 GPD; 7, 8 – крани для регулювання, відповідно, витрати концентрату та перміату; 9 – приймач перміату; 10 – термометр

2.2.2.1. Зворотньоосмотичне очищення високомінералізованих розчинів від Cl-

Процес проводився при використанні касети зі зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50 [3,5]. Дослідження процесу зворотньоосмотичного опріснення здійснювали наступним чином.

Початковий об'єм розчину складав 10-11 дм³. За допомогою насосу з нього відбувалась подача води на картридж із зворотньоосмотичною мембраною. Об'єм перміату, що відбирався в окрему ємність, складав 1 дм³. Концентрат повертався у ємність із початковим розчином. Після відбору проби перміату у ній та у концентраті визначали концентрацію хлоридів. Процес проводили при різних початкових значеннях вмісту хлоридів у початковому розчині, а саме при 20, 100, 1000 мг/дм³.

Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою таймера ми відмічали час за який відбиралася кожна проба перміату. У кожній пробі проводився аналіз на концентрацію хлоридів [82], лужність [81] та жорсткість за допомогою методу трилонометрії з індикатором еріохромом чорним, вміст кальцію – методом трилонометрії з індикатором мурексидом, концентрацію магнію розраховували як різницю між загальною жорсткістю та вмістом іонів кальцію [82], ті ж аналізи проводили і в пробах концентрату після кожної відібраної проби перміату.

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за наступною формулою (2.13) :

$$R = \frac{C_0 - C_{\Pi}}{C_0} \cdot 100, \quad (2.13)$$

де C_0 , C_{Π} . – це концентрація у вихідному розчині та перміаті відповідно.

Продуктивність мембрани визначали за наступною формулою (2.14) :

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t}, \quad (2.14)$$

де ΔV – об'єм перміату (дм³), що пройшов через мембрану S (м²) за час відбору Δt (год) при $S = 0,2$ м².

Концентрацію хлоридів у концентраті при відборі n проб перміату (C_n) розраховували за формулою (2.15):

$$C_n = \frac{(C_0 \cdot V_0 - \sum_{i=1}^n (C_i \cdot V_i))}{V_0 - n \cdot V_i}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.15)$$

де C_{ni} – концентрація хлоридів в n -й пробі концентрату, мг/дм³;

C_0 – початкова концентрація хлоридів у робочому розчині (мг/дм³);

V_0 – початковий об'єм робочого розчину (дм³);

n – число відібраних проб перміату;

i – номер проби перміату (1, 2, 3, 4, 5....., n);

C_i – концентрація хлоридів в i -й пробі перміату (мг/дм³).

V_i – об'єм проби перміату (дм³);

У перміаті концентрації іонів визначали аналітично.

Осмотичний тиск розчинів солей розраховували як:

$$\pi = \varphi \cdot C \cdot R \cdot T, \text{ атм}, \quad (2.16)$$

де C – концентрація розчину солі, моль/дм³;

R – універсальна газова стала, $R=8,31446261815$ Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

φ – осмотичний коефіцієнт.

$$\varphi = 1 + \alpha \cdot (m-1), \quad (2.17)$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

m – число іонів, що утворюються при дисоціації солі.

Робочий тиск в системі (P_{Pi}) після відібраної i -ї проби перміату розраховували як:

$$P_P = P - (\pi_i - \pi_i'), \text{ атм} \quad (2.18)$$

де P_{Pi} – робочий тиск в системі, атм.;

P – тиск в системі, що підтримується на вибраному рівні і контролюється манометром, атм.;

π_i – осмотичний тиск в концентраті при відборі i -ї проби перміату, атм.;

π_i' – осмотичний тиск у перміаті i -ї проби, атм.

Зв'язок робочого тиску (P_P), тиску в системі (P) та осмотичних тисків (π , π') описується формулою (2.18). Манометром вимірювали тиск в системі (P), робочий тиск (P_P) розраховували, виходячи з тиску в системі, виміряного манометром, та осмотичних тисків у концентраті (π) та перміаті (π') в залежності від концентрації солей у даних середовищах (2.16).

Коефіцієнт фільтрування (l_{Pi}) для кожної відібраної проби розраховували за формулою:

$$l_{Pi} = \frac{j_i}{P_{Pi}}, \text{ (дм}^3\text{/(м}^2\cdot\text{атм))} \quad (2.19)$$

Робочий тиск (P_{Pi}) після відібраної i -ї проби визначали також, виходячи з коефіцієнта фільтрування, за рівнянням:

$$P_{Pi} = \frac{j_i}{l_{Pi}}, \text{ атм} \quad (2.20)$$

2.2.2.2. Зворотньоосмотичне очищення високомінералізованих розчинів від SO_4^{2-}

Процес проводився при використанні касети зі зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50 [3,5]. Дослідження процесу зворотньоосмотичного опріснення здійснювали наступним чином.

Початковий об'єм розчину складав 10-11 дм³. За допомогою насосу з нього відбувалась подача води на картридж із зворотньоосмотичною мембраною. Об'єм перміату, що відбирався в окрему ємність, складав 1 дм³. Концентрат повертався у ємність із початковим розчином. Процес проводили при різних значеннях тиску та при різних початкових значеннях вмісту сульфатів у початковому розчині, а саме при 20, 100, 1000, 5000 мг/дм³, при тиску 4,6,8,10 бар.

Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою таймера ми відмічали час за який відбиралася кожна проба перміату. У кожній пробі перміату проводився аналіз на концентрацію сульфатів, які визначалися спектрофотометричним методом з іонами барію [81], лужність [81] та жорсткість [82], ті ж аналізи проводили і у концентраті після кожної проби відібраного перміату.

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14). Осмотичний тиск розчинів солей визначали за формулою (2.16). Робочий тиск в системі розраховували за формулою (2.18). Коефіцієнт фільтрування визначали за формулою (2.19).

Концентрацію сульфатів у концентраті при відборі n проб перміату (C_n) розраховували за формулою:

$$C_n = \frac{(C_0 \cdot V_0 - \sum_{i=1}^n (C_i \cdot V_i))}{V_0 - n \cdot V_i}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.21)$$

де C_{ni} – концентрація сульфатів в n -й пробі концентрату, мг/дм³;

C_0 – початкова концентрація сульфатів у робочому розчині (мг/дм³);

V_0 – початковий об'єм робочого розчину (дм³);

n – число відібраних проб перміату;

i – номер проби перміату (1, 2, 3, 4, 5....., n);

C_i – концентрація сульфатів в i -й пробі перміату (мг/дм³).

V_i – об'єм проби перміату (дм³);

У перміаті концентрації іонів визначали аналітично.

2.2.2.3. Дослідження процесів видалення фосфатів із води за допомогою методу зворотнього осмосу

При вивченні баромембранних процесів очищення води від фосфатів використовували касету із зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50 [4].

Мембранні процеси очищення води від фосфатів проводили при використанні касет із зворотно-осмотичною мембраною TW30-1812-50. Як середовище використовували розчини ортофосфату натрію з концентрацією фосфатів ($J = 7,8$ мг-екв/дм³; $L = 7,6$ мг-екв/дм³; $C_{Ca^{2+}} + 6,0$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 31,0$ мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 20$ мг/дм³; pH = 7,65).

Дані розчини подавали насосом на зворотно-осмотичний фільтр. Відбирали проби перміату, а концентрат повертали у робочий розчин. Вихідні об'єми розчинів 10-11 дм³. Тиск у системі на рівні 4 атм підтримували регулюючи подачу води насосом та витрату концентрату краном. Пропускали 9-10 дм³ води відбираючи проби перміату об'ємом 1 дм³. У кожній пробі перміату визначали концентрацію фосфатів та pH середовища, у випадку використання артезіанської води крім концентрації фосфатів визначали жорсткість, лужність води, вміст кальцію, хлоридів та сульфатів. При відборі кожної проби перміату у концентраті визначали вміст фосфатів [82] та pH, а при використанні артезіанської води визначали ще жорсткість [82], лужність

[81], вміст кальцію [82], хлоридів [82] та сульфатів [81]. Крім того, для концентрату всі показники, окрім рН, розраховували теоретично. Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

2.2.2.4. Дослідження процесів видалення нітратів із води за допомогою методу зворотнього осмосу [2]

Мембранні процеси очищення води від нітратів проводили при використанні касет із зворотньо-осмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50. Як середовище використовували розчини нітрату натрію з концентрацією по нітратах 18, 50, 100 мг/дм³. Початковий об'єм розчину складав 11 дм³. Даний розчин з допомогою насоса подавали на зворотньо-осмотичний фільтр з картриджем, який містив мембрану Filmtec TW30-1812-50. У мірний циліндр відбирали перміат об'ємом 1 дм³. Концентрат повертали у ємність з робочим розчином. Тиск у системі підтримували, регулюючи подачу води насосом та краном витрати концентрату. Пропускали 10 дм³ води, відбираючи проби по 1 дм³. У кожній пробі перміату визначали концентрацію нітратів. Для кожної проби перміату визначали аналітично та розраховували математично вміст нітратів у концентраті. За допомогою секундоміра відмічали час, за який відбирається 1 дм³ перміату.

Концентрацію нітратів визначали потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду AC0117A [84].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

Концентрація нітратів в *i*-й пробі концентрату (C_{ki} , мг/дм³) розраховували за формулою:

$$C_{ki} = \frac{V_0 \cdot C_0 - \sum_{i=1}^n (C_{ni} \cdot V_{ni})}{V_0 - \sum_{i=1}^n V_{ni}}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.22)$$

де C_{ki} – концентрація нітратів у концентраті після відбору i -ї проби перміату, мг/дм³;

C_0 та V_0 – концентрація нітратів у вихідному розчині (мг/дм³) та об'єм вихідного розчину (дм³), відповідно;

V_{ni} – об'єм проби перміату, 1 дм³;

C_{ni} – концентрація нітратів в i -й пробі перміату, мг/дм³;

i – число проб перміату, $n=1-10$.

2.2.2.5. Очищення води від хроматів зворотнім осмосом

Мембранні процеси очищення води від хроматів проводили при використанні касет із зворотньо-осмотичною мембраною Organic 75 GPD. Як середовище використовували розчини біхромату калію з концентрацією по хроматах від 31 до 45 мг/дм³. Початковий об'єм розчину складав 11 дм³. Даний розчин з допомогою насосу подавали на зворотньо-осмотичний фільтр з картриджем, який містив мембрану Organic 75 GPD. У мірний циліндр відбирали перміат об'ємом 1 дм³. Концентрат повертали у ємність з робочим розчином. Тиск у системі підтримували, регулюючи подачу води насосом та краном витрати концентрату. Пропускали 10-11 дм³ води, відбираючи проби по 1 дм³. У кожній пробі перміату визначали концентрацію хроматів. Для кожної проби перміату визначали аналітично та розраховували математично вміст хроматів у концентраті. За допомогою секундоміра відмічали час, за який відбирається 1 дм³ перміату.

Концентрацію хроматів визначали потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду AC0117A [84].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

Концентрація хроматів в i -й пробі концентрату (C_{ki} , мг/дм³) розраховували за формулою:

$$C_{ki} = \frac{V_0 \cdot C_0 - \sum_{i=1}^n (C_{ni} \cdot V_{ni})}{V_0 - \sum_{i=1}^n V_{ni}}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.23)$$

де C_{ki} – концентрація хроматів у концентраті після відбору i -ї проби перміату, мг/дм³;

C_0 та V_0 – концентрація хроматів у вихідному розчині (мг/дм³) та об'єм вихідного розчину (дм³), відповідно;

V_{ni} – об'єм проби перміату, л дм³;

C_{ni} – концентрація хроматів в i -й пробі перміату, мг/дм³;

i – число проб перміату, $n=1-10$.

2.2.2.6. Пом'якшення води за допомогою методу зворотнього осмосу [5]

Мембранні процеси пом'якшення та знесолення води проводили при використанні касет із зворотньоосмотичною мембраною Filmtech TW30-1812-50. Як середовище використовували: артезіанську воду з характеристиками: Ж = 8,00 – 8,72 мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 6,00 - 6,24$ мг-екв/дм³, Л = 7,80 - 8,08 мг-екв/дм³, $C_{Cl^-} = 11,34 - 15,50$ мг/дм³, $C_{SO_4^{2-}} = 10,00 - 12,50$ мг/дм³, рН = 7,21 – 7,65; пом'якшену артезіанську воду з характеристиками: Ж = 2,44 мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}}$

$= 0,6 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 1,84 \text{ мг-екв/дм}^3$, $L = 5,20 \text{ мг-екв/дм}^3$; шахтну воду з шахти «Тарновська» характеристики якої наведені в таблиці 2.1.

Воду з допомогою насосу подавали на зворотньоосмотичний фільтр з картриджем з мембраною Filmtech TW30-1812-50. Тиск у системі 3 - 5 атм. Відбирали проби перміату об'ємом 1 дм^3 . Початковий об'єм води складав 10-11 дм^3 . Концентрат повертали у ємність з робочим розчином. Тиск у системі підтримували регулюючи подачу води насосом та витрату концентрату. У кожній пробі перміату та у концентраті після відбору проби перміату визначали жорсткість [82], концентрацію іонів кальцію [82], лужність [81], pH середовища та концентрацію хлоридів [82] і сульфатів [81]. За допомогою секундоміра визначали час, за який відбирається 1 дм^3 перміату.

Вміст компонентів Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} у i -тій пробі концентрату (C_{ki} , мг/дм^3 або мг-екв/дм^3) розраховували за формулою (2.15):

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

2.2.2.7. Зворотньоосмотичне очищення водопровідної води [3]

Процес проводився при використанні касети зі зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50. Дослідження процесу зворотньоосмотичного опріснення водопровідної води здійснювали наступним чином.

Початковий об'єм розчину складав 10 дм^3 . За допомогою насосу з нього відбувалась подача води на картридж із зворотньоосмотичною мембраною. Об'єм перміату, що відбирався в окрему ємність, складав 1 дм^3 . Концентрат повертався у ємність із початковим розчином. Після фільтрування на зворотньоосмотичному фільтрі отримали концентрат із рівнем мінералізації у перміаті $0,045 \text{ г/дм}^3$, у концентраті – $1,14 \text{ г/дм}^3$ при початковій мінералізації у

водопровідній воді $0,278 \text{ г/дм}^3$. Вміст кальцію та магнію з початкових $4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$ та $0,6 \text{ мг-екв/дм}^3$ знизився у перміаті до 0. Вміст сульфатів з початкового $10,25 \text{ мг/дм}^3$ знизився до перміаті до 0.

Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою таймера ми відмічали час за який відбиралася кожна проба перміату. У кожній пробі проводився аналіз на концентрацію хлоридів [82], сульфатів [81], мінералізацію, лужність [81] та жорсткість [82], Ca^{2+} [82], Mg^{2+} [82].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

2.2.2.8. Зворотньоосмотичне очищення Тарновської шахтної води [5]

Процес проводився при використанні касети зі зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50. Дослідження процесу зворотньоосмотичного опріснення даної шахтної води здійснювали наступним чином.

Початковий об'єм розчину складав 9 дм^3 . За допомогою насосу з нього відбувалась подача води на картридж із зворотньоосмотичною мембраною. Об'єм перміату, що відбирався в окрему ємність, складав 1 дм^3 . Концентрат повертався у ємність із початковим розчином. Дослід проводили при тиску 4-5 бар. Після фільтрування на зворотньоосмотичному фільтрі отримали концентрат із рівнем мінералізації у перміаті $1,007 \text{ г/дм}^3$, у концентраті – $6,5 \text{ г/дм}^3$ при початковій мінералізації у шахтній воді $2,1 \text{ г/дм}^3$. Вміст кальцію з початкової концентрації у шахтній воді $12,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ знизився у перміаті до $1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, ефективність очищення склала 88%. Вміст магнію з початкової концентрації у шахтній воді $8,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ знизився у перміаті до $0,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, ефективність очищення склала 90,6%. Вміст хлоридів з початкової концентрації у шахтній воді $1100,5 \text{ мг/дм}^3$ знизився у перміаті до $621,25 \text{ мг/дм}^3$, ефективність очищення склала 43,55%. Вміст сульфатів з початкової

концентрації у шахтній воді 250 мг/дм^3 знизився у перміаті до 10 мг/дм^3 , ефективність очищення склала 96% .

Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою таймера ми відмічали час за який відбиралася кожна проба перміату. У кожній пробі проводився аналіз на концентрацію хлоридів [82], сульфатів [81], мінералізацію, лужність [81] та жорсткість [82], Ca^{2+} [82], Mg^{2+} [81].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

2.2.2.9. Зворотньоосмотичне очищення шахтної води з відповідного колектора б. Таранова

Процес проводився при використанні касети зі зворотньоосмотичною мембраною Filmtec TW30-1812-50. Дослідження процесу зворотньоосмотичного опріснення Тарновської шахтної води здійснювали наступним чином.

Початковий об'єм розчину складав 7 дм^3 . За допомогою насосу з нього відбувалась подача води на картридж із зворотньоосмотичною мембраною. Об'єм перміату, що відбирався в окрему ємність, складав 1 дм^3 . Концентрат повертався у ємність із початковим розчином. Дослід проводили при тиску 6-7 бар. Після фільтрування на зворотньоосмотичному фільтрі отримали концентрат із рівнем мінералізації у перміаті $3,01 \text{ г/дм}^3$, у концентраті – $8,33 \text{ г/дм}^3$ при початковій мінералізації у шахтній воді $5,173 \text{ г/дм}^3$. Вміст кальцію з початкової концентрації у шахтній воді $17,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ знизився у перміаті до $2,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, ефективність очищення склала $87,4\%$. Вміст магнію з початкової концентрації у шахтній воді 14 мг-екв/дм^3 знизився у перміаті до $1,1 \text{ мг-екв/дм}^3$, ефективність очищення склала $92,14\%$. Вміст хлоридів з початкової концентрації у шахтній воді $3567,75 \text{ мг/дм}^3$ знизився у перміаті до $2005,75 \text{ мг/дм}^3$, ефективність очищення склала $43,8\%$. Вміст сульфатів з

початкової концентрації у шахтній воді 468 мг/дм^3 знизився у перміаті до $78,75 \text{ мг/дм}^3$, ефективність очищення склала $83,17\%$.

Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою таймера ми відмічали час за який відбиралася кожна проба перміату. У кожній пробі проводився аналіз на концентрацію хлоридів [82], сульфатів [81], мінералізацію, лужність [81] та жорсткість [82], Ca^{2+} [82], Mg^{2+} [82].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою (2.13). Продуктивність мембрани визначали за формулою (2.14).

2.3. Методики контролю процесів знесолення води та переробки рідких відходів

В роботі були використані наступні методики контролю концентрацій речовин.

Визначення жорсткості проводили методом трилонометрії із індикатором еріохром чорний Т [82]. Визначення концентрації кальцію проводили методом трилонометрії із індикатором мурексид [82]. Концентрацію магнію визначали за різницею жорсткості та кальцію [82]. Лужність визначали методом кислотно-основно титрування із індикатором метилоранж [81]. Концентрацію хлорид-іонів проводили за допомогою аргентометричного методу Мора [82]. Концентрацію сульфідів визначали фотометричним методом із іонами барію [81]. Визначення концентрації алюмінію проводили при використанні фотометричного методу із індикатором алюмініон [83].

2.4. Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміну рН середовища контролювали універсальним іономіром УВ-74, іономіром лабораторним І-160МІ;

- Зміну оптичної густини розчинів – фотоелектроколориметром КФК2;

- Зміну оптичної густини розчинів – спектрофотометром ULAB 108UV;

- Зміну сили струму – амперметр М330;

- Зміну напруги – вольтметр М330;

Заміри маси речовини – ваги аналітичні електронні Radwag AS 100/С та ваги технічні Jadever JKH-1000.

- іон-селективний електрод АС0117А ;

- Катіоннообмінна мембрана МК – 40;

- Аніоннообмінна мембрана МА-41;

- Зворотньоосмотична мембрана Organic 75 GPD;

- Зворотньоосмотична мембрана Filmtech TW30-1812-50;

- Кондуктометр Eutech ECTestr 11+.

2.5. Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [85]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.24)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad (2.25)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові

$$\sum \Delta X_i = 0$$

- вираховували квадрати відхилень

$$(\Delta X_i)^2 \quad (2.26)$$

- розраховували середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.27)$$

- виявляли та виключали промахи;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.28)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;

- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;

- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X_i = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.29)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_X = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.30)$$

Висновки до розділу 2

В розділі наведено відомості про методи та об'єкти дослідження. Також представлені характеристики мембран, які були використані в роботі. Наведені методики за якими здійснювалися дослідження. Зазначені прилади, які були використані в роботі. Також наведені методи математичної обробки результатів досліджень.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ВПЛИВУ ШАХТНИХ ВОД НА СТАН ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

На сьогоднішній день понад 20% населення України споживає неякісну питну воду. Це відбувається перш за все через забрудненість природних водойм, через недостатню ефективність існуючих сучасних технологій водопідготовки, а також через незадовільний стан більшості водопроводів.

На значній території нашої держави поверхневі та артезіанські води характеризуються підвищеним рівнем мінералізації. Слід відмітити, що проблема відвернення забруднення води мінеральними солями є складнішою, ніж проблема її знесолення.

Води, які надходять у природне навколишнє середовище з підземних гірничих та дренажних виробок називаються шахтними водами. Ці води характеризуються хімічним, механічним, бактеріальним забрудненнями, а також досить високою мінералізацією на глибоких шахтах (іноді понад 70 г/дм³). Однією з проблем є те, що дуже часто такі води скидаються безпосередньо у водойми без належної необхідної попередньої очистки. І внаслідок того, що поверхневі води забруднені шахтними, це спричиняє величезні не тільки екологічні, але й матеріальні збитки.

3.1. Еколого-технологічна класифікація мінералізованих шахтних вод

Загалом, вугільна промисловість об'єднує в собі гірничодобувні та переробні підприємства, тобто шахти та резерви, збагачувальні та брикетні фабрики, а також машинобудівні та ремонтні заводи, підприємства промислового транспорту та біоіндустрії. В результаті своєї діяльності кожне з підприємств утворює різні види та різну кількість стічних вод [86].

Усі стічні води вугільної промисловості поділяють на [86-87]:

- ті, що забирають попутно – шахтні, кар'єрні, дренажні;
- виробничо-технологічні – технологічні, охолоджуючі, промивочно-знепилуючі;
- поверхневі – дощові, талі, поливально-мийні;
- господарсько-побутові – фекальні, банно-пральні, мийні.

Шахтні води – це поверхневі та підземні води, які при розкритті та експлуатації родовищ потрапили у гірничі виробки і, як наслідок, набули певних змін за рахунок контакту з вугіллям та вуглемісткими породами. Такі води характеризуються підвищеною мінералізацією, загальною жорсткістю, вмістом хлоридів, сульфатів, фосфатів, фторидів, заліза, міді, нафтопродуктів, важких металів та інших речовин. Без належної очистки така вода не може бути скинута у водойми та без належної обробки не може бути використана для технічного водопостачання [86].

Дренажні води, у свою чергу, утворюються з підземних та поверхневих вод, які відкачуються на поверхню через спеціальні дренажні гірничі виробки або споруди для того, щоб відбувалося осушення шахтних або кар'єрних полів. Дані води не мають прямого відношення до забруднюючих їх об'єктів виробництва, тому вони можуть бути використані у технічному та господарсько-побутовому водопостачанні, як з очищенням, так і без [88].

Кар'єрні води формуються за рахунок поверхневих, а також підземних вод. Вода, яка потрапила у гірничі виробки, забруднюється та має бути очищена при технічному користуванні або перед скиданням у водойми [88].

Технологічні води є безпосередньо робочим середовищем у технологічних процесах, до яких відносять гідровидобуток, гідротранспорт, мокре збагачення вугілля та сланців та інше. Води даного типу достатньо забруднені та потребують очищення [89].

Охолоджувальні води формуються при охолодженні машин та апаратів, а також деталей машин при термообробці, тощо. Дані води мають назву «умовно чисті», бо вони мають в основному так звані «температурні» забруднення. Такі води потребують охолодження та їх можна повторно використовувати у різних технологічних процесах [88,90].

Промивально-знепилюючі води формуються у наслідок продування котлоагрегатів, промивки деталей та вузлів машин на ремонтних заводах та майстернях, а також від пилу на підприємстві. Такі води є дуже сильно забрудненими та потребують належного очищення [86].

Усі виробничо-технологічні стічні води потребують очищення.

За рахунок того, що усі шахтні води мають різноманітний хімічний склад, виникає необхідність класифікувати їх за хімічним складом. Загальний сумарний вміст розчинених солей у шахтних водах знаходиться у межах 500 – 100000 мг/дм³, а буває і вище. Є ряд класифікацій підземних вод за ступенем мінералізації, найбільш прийнятною є класифікація шахтних вод, що наведена у таблиці 3.1 [86].

Таблиця 3.1 – Характеристика підземних вод за рівнем мінералізації

ЧН	Класифікаційний тип вод	Показник мінералізації, г/дм ³
1	Прісні	<1
2	Слабосолонуваті	1-3
3	Солонуваті	3-5
4	Сильносолонуваті	5-10
5	Солоні	10-25
6	Сильносолоні	25-50
7	Розсоли	>50

За показниками, що визначають склад шахтних вод, шахтні води поділяють на три види:

- нейтральні прісні – рН коливається від 6,5 до 8,5, мінералізація складає до 1 г/дм³;

- солонуваті та солоні з підвищеною мінералізацією – рН коливається від 6,5 до 8,8, мінералізація складає понад 1 г/дм³;

- кислі – рН менше 6,5.

Кислі шахтні води часто мають підвищений рівень мінералізації. Приблизно 52% шахтних вод мають мінералізацію більше 1 г/дм³, 10% вод відносяться до кислих. Близько 2,6% від загального обсягу шахтних вод характеризуються рівнем мінералізації більше 3 г/дм³, а також 6% - із мінералізацією понад 5 г/дм³ [91,92].

Ступінь кислотності у шахтних водах обумовлюється наявністю вільної сірчаної кислоти та характеризується концентрацією водневих іонів. Води даного типу характерні для шахт на сході Донбасу. Наявність кислих шахтних вод показує, що не можна узагальнювати шахтні та підземні води. Кислих підземних вод в області вугільних родовищ не існує, в той час як кислі шахтні води є і утворюються у виробках внаслідок окиснення сульфідів, у вигляді піриту, внаслідок дії кисню повітря і води.

Згідно з найбільш поширеною класифікацією [91], шахтні води поділяються на три класи:

- I клас – карбонатні та гідрокарбонатні;

- II клас – сульфатні;

- III клас – хлоридні.

Кожний клас у свою чергу поділяється за переважним катіоном також на три групи: кальцієву, магнієву та натрієву.

Об'єми утворення шахтних вод залежать від багатьох чинників та становлять від 100 до 1000 м³/год та більше.

Кількість води, яка надходить у гірничі виробки (обводненість шахт, табл 3.2.), має певне значення при виборі технології очищення шахтних вод. Наприклад, якщо приплив води складає менше, ніж 50 м³/год, то він може використовуватися при відповідній водопідготовці для технічних потреб шахти без скидання у гідравлічну мережу. Максимальний приплив шахтних вод спостерігається у період весняної повені, особливо у неглибоких розробках – до 300 метрів [86,91,92].

Таблиця 3.2 – Водність шахт основних вуільних басейнів України

Басейни	Приплив вод, м ³ /год*				
	< 50	50 - 100	100-300	300-1000	> 1000
1) Донецький	3.4/0.5	9/2.6	58.9/43.1	27.9/50.8	0.8/3
2) Львівсько-Волинський	35/15.1	55/53.7	5/6.8	5/24.4	-
3) Західно-Донбаський	-	-	-	100/100	-
*Примітка: чисельник – кількість шахт; знаменник – загальний приплив води, %.					

За обводненням шахти, а точніше шахтні поля, поділяють на чотири основні групи [93]:

- слабо обводнені і практично не обводнені з припливом до 100м³/год;
- помірно обводнені з припливом від 100 до 300 м³/год;
- обводнені з припливом 300 – 1000 м³/год;
- дуже обводнені, приплив яких складає понад 1000 м³/год.

3.2. Вплив шахтних вод на стан природних водних об'єктів

За статистичними даними, у гідрографічну мережу Донбасу щорічно скидається біля 1 млрд м³/рік шахтних вод, а разом з цим у межах від 1 до 5 млн т солей надходить щорічно у поверхневі вододжерела. Дана проблема загострюється ще й у зв'язку з великою кількістю закриття неперспективних шахт, а також обмеженою кількістю коштів для вирішення цих питань [94-95].

В Донецькій області у 2002 році нараховувалось 130 шахт із діючим водозливом, при цьому було й 36 закритих шахт. Внаслідок скидання забруднених високомінералізованих шахтних вод відбувається порушення природних процесів у гідрологічній сітці, засолення річок і водойм, а разом з тим присутні і інші негативні наслідки. Техногенного впливу зазнають також і підземні води, які відмічаються також погіршенням свого екологічного стану, виснаженням та забрудненням за рахунок видобутку корисних копалин з інтенсивним водозливом. Підприємствами Донецької та Луганської областей у середньому на тону здобутого вугілля скидається від 8 до 10 м³ шахтних вод у малі річки регіону, а далі прямують у Сіверський Донець, Кальміус і Міус та у Азовське море [88, 96].

Загальний об'єм шахтних і кар'єрних вод оцінюється у 650 – 700 млн м³/рік, що скидаються у Азовське море. Кількість води у середньому, що надходить до шахти, складає приблизно 100 м³/год. Величина припливів залежить від наступних факторів: кількість пластів, що розробляються; глибина шахти; ширина фронту робіт або площа виробки; приплив поверхневих водотоків та водойм, гірничо-геологічні умови [97].

Відбувається підтоплення прилеглих територій з підйомом рівня підземних вод на 4 – 5 м і забруднення їх на площі у межах 50 – 70 км² до глибини від 15 до 25 м за рахунок інфільтрації шахтних вод зі ставків-накопичувачів у водоносні горизонти [98].

За даними держстатзвітності, обсяг шахтних вод, які відкачуються на поверхню, складає приблизно 430 млн м³/рік (10 м³ водовідливу на 1 т видобкого вугілля). У шахт існують так звані «власні потреби», а саме охолодження компресорних установок, пилозаглушення, каналізація, прибирання приміщень АПК, банно-пральні комплекси). На дані потреби шахт використовується 23 млн м³/рік. Приблизно 336 млн м³/рік шахтних вод скидається у водні об'єкти, а саме у [99]:

- басейн річки Кальміус – 173 млн м³/рік;
- басейн річки Міус - 114 млн м³/рік;
- Сіверський Донець – 49 млн м³/рік.

Об'єм шахтних вод, що надходять до річок області, дорівнює об'єму їх природного стоку, а саме 300 – 900 млн м³/рік. Якість води в річках зазнає суттєвого погіршення за рахунок скидання в них шахтних вод, що містять мінеральні та органічні речовини, бактеріальні забруднювачі. До мінеральних речовин відносять: частки глини та піску, мінеральні включення вугілля (пірит, кварц, карбонати та інше), інертний пил, розчинені солі, луги та кислоти. У шахтних водах Донецького басейну середній вміст солей знаходиться у межах від 2,5 до 3 г/м³. До мікроелементів відносяться титан, нікель, цинк, арсен, кадмій, залізо, стронцій, мідь, берилій, хром, олово, молібден та інше. Найчастіше шахтні води Донбасу зазнають перевищення по допустимих концентраціях по таким елементам як нікель, стронцій, мідь, титан, барій, цинк та залізо. До органічного забруднення відносять часточки чистого вугілля, продукти життєдіяльності організмів, мінеральні мастила, що застосовуються для змащування гірничих машин та механізмів, розкладання деревини та інших речовин, складовою частиною яких є органічний вуглець [100-101].

Досить значна кількість завислих речовин скидається разом із шахтними водами і складає близько 12 тис. т, також нафтопродуктів, фенолів та інше. Біологічне споживання кисню у шахтних водах Донбасу знаходиться у межах від 0,36 до 85,9 мг/дм³. У свою чергу бактеріальне забруднення шахтних вод обумовлено наявністю в них великої кількості мікроорганізмів, а переважно це плісняві гриби, мікроби кишкової групи та інше, що є наслідком попадання до води продуктів гниття деревини та живих організмів [100].

За даними роботи Пилипенка А.Т. [102] бачимо, що підземні води на глибині гірських виробок формуються за рахунок атмосферних опадів та поверхневих вод. Гірничі породи насичуються водою та утворюють напірні й безнапірні водоносні горизонти. Зміна надходжень води у шахти по районах та й у цілому по Луганській області знаходиться в прямій залежності від кількості опадів. Середня величина припливів води у шахтах північного регіону з великою швидкістю зростає із збільшенням глибини шахт до 400 – 500 м. З подальшим збільшенням глибини шахт надходження води знижується. Інтенсивність припливів відбувається повільніше у шахтах південного регіону.

У дослідженнях Харитонова Н.Н. та Євграфіної Г.П. зазначено, що на величину забруднення водоносних горизонтів впливають фільтраційні властивості ґрунтів, площа водовмісної частини водойм, мінералізація та кількість стічної води, градієнт фільтраційного потоку в напрямку області розвантаження [103].

З роботи Бичіна М.О [97] видно, що хімічний склад та ступінь забруднення шахтних вод залежить від взаємодії із родовищною атмосферою, гірничими породами, вугільним шламом та пилом, кріпленням та шахтним обладнанням. Внаслідок протікання по виробкам, у шахтних водах зростає кількість завислих речовин, зростає жорсткість та мінералізація, зменшується лужність та значно підвищується вміст катіонів і аніонів. Інтенсивність даних

процесів залежить від складу та якості води, що надходить до шахти, швидкості її протікання, температури, площі змоченої поверхні, складу вод, що вимиваються, зокрема й вмісту в них сульфідів. Внаслідок контакту підземних вод із гірськими породами відбувається іонний обмін. Більше того, метаморфізація іонно-сольового складу шахтних вод відбувається за рахунок дії кисню повітря та розчинних солей вугілля. За наявності у породах піриту і під дією кисню повітря й тіонових бактерій за певних умов і формуються кислі шахтні води. Дані води характеризуються підвищеним вмістом заліза, а саме від 90 до 713 мг/дм³, що і надає їм бурого забарвлення. Крім цього, у підземних водах іноді спостерігається концентрація ртуті вище допустимої, а саме 0,006 – 0,007 мг/дм³, в той час як для умов Донбасу гідрогеохімічний фон складає 0,001 мг/дм³ [94].

Шахтні води характеризуються також значним ступенем забрудненості завислими речовинами. Ступінь забруднення завислими речовинами залежить від гірничогеологічних умов, способу розробки вугільних шарів, якості вугілля та порід, довжини підземних виробок, режиму експлуатації підземних водозбірників. Даний показник сильно коливається протягом доби. Склад води змінюється на різній глибині гірської виробки в залежності від глибини залягання корисної копалини та від положення родовища. У верхній зоні, глибиною до 300 м, що характеризується активним водообміном, зазвичай поширюються прісні гідрокарбонатні води, які формуються в процесі інфільтрації ґрунтових вод. Мінеральний склад даної зони визначається складом гірських порід, кліматичними умовами та рельєфом місцевості. Гідрокарбонатні води переформовуються у гідрокарбонатносульфатні та сульфатно-гідрокарбонатні води зі збільшенням глибини. Це відбувається за рахунок того, що на формування хімічного складу неглибоких шахт впливають виключно окислювальні процеси, які сприяють накопиченню сульфатних іонів. В посушливий період мінералізація ґрунтових вод зростає [86, 97, 102].

У середній зоні, на глибині приблизно 500-600 м і більше, де водообмін є незначним, більшість вод сульфатно-натрієво-кальцієвого або гідрокарбонатно-натрієвого типу переходять у хлоридно-гідрокарбонатно-натрієві. Вода в цій зоні утворюється при змішуванні інфільтраційних вод з хлоридно-натрієвими водами глибоких водоносних горизонтів. Нижня зона із застійним водним режимом характеризується високою мінералізацією та простягається на велику глибину, а саме 1000 м і глибше. До такої зони відносять давні води морського походження, склад яких протягом тривалого часу набув значних змін [86, 102].

В залежності від сезону та тривалості експлуатації відбувається зміна хімічного складу шахтних вод. До прикладу, навесні відбувається підвищення кислотності одночасно зі збільшенням загального об'єму прибуття води в шахту. Це відбувається внаслідок змиванням весняними припливами води великої кількості окисненого матеріалу, що накопичився у старому виробленому просторі. На деяких шахтах спостерігається значне підвищення мінералізації проб води, що була відібрана восени. Це пов'язано із розчиненням шахтних вод навесні маломінералізованими поверхневими водами. Аналогічна ситуація спостерігається і щодо сульфатних іонів, кількість яких зазнає збільшення восени [87].

В роботі Соболевої І.М [104] показано, що восени на більшості шахт спостерігається зниження жорсткості води, переважно іонів кальцію, та спостерігається переважання іонів натрію. Зростання мінералізації води відбувається зі збільшенням глибини шахт. В інтервалі від 100 до 350 м спостерігається найбільш сильна її зміна, а також мінералізація зростає на глибині від 500 до 800 м. В той час як на глибині шахт 350 – 500 м мінералізація води практично не змінюється. В шахтах північного регіону спостерігається зниження частки гідрокарбонатів та сульфатів, а також збільшується доля хлоридів зі збільшенням глибини шахт. В шахтах південного регіону

спостерігається зменшення частки гідрокарбонатів та збільшення вмісту сульфатів, а кількість хлоридів залишається майже незмінною.

За даними Назарової Л.Н [87] із спостережень за зміною хімічного складу шахтних вод протягом часу експлуатації, було видно, що зі збільшенням часу експлуатації мінералізація шахтних вод зростає. Це пояснюється як окисними процесами, так і розкриттям нових гірських родовищ більш глибоких водоносних горизонтів. Величина рН шахтних вод протягом часу спостережень відносно постійна, але на молодих шахтах помітне різке її зниження у напрямку від забою виробки до головної гілки шахти. Разом із зниженням рН відбувається збільшення вмісту іонів сульфатів, магнію, кальцію, натрію, калію, а також з'являються іони Fe^{2+} та Fe^{3+} , що пов'язано з розвитком окислювальних процесів у гірських родовищах. Так, до прикладу, тіонові бактерії пришвидшують процес окислення заліза Fe^{2+} , порівнюючи зі стерильними умовами приблизно в 10-29 разів, а піриту Fe_2S – більше ніж у 10 разів. Таким чином, застосування антисептичних засобів дозволяє значно уповільнювати процес окислення піриту у шахті, що сприятиме тривалішій та ефективнішій роботі водозливного обладнання, а також сприятиме зменшенню забруднення шахтними водами гідрографічної сітки Донбасу.

Досить сильне техногенне навантаження отримують поверхневі водотоки регіонів зі значиним розвитком гірничодобувної галузі, так як вони використовуються як приймачі недостатньо очищених шахтних вод. Переважна кількість очисних споруд містечок та селищ, що розташовані в басейнах річок, а особливо маленьких річок України, знаходяться в незадовільному стані за рахунок всіх умов, що склалися, і, фактично, стічні води скидаються у річкові мережі без належної очистки. Системи очищення шахтних вод, як правило, складаються з локальних споруд, але через те, що вони є досить великі у об'ємах, то не виходить досягти необхідного ступеню очищення. Саме тому, після того як пройшла попередня очистка на локальних

очисних спорудах, шахтні води відводяться у великі ставки-відстійники, що розташовані у заплавах річок, в яро-балочній системі. Технічна експлуатація даних споруд пов'язана з необхідністю постійного коригування режиму скидання вод з гідрологічним режимом річкової системи. Тому, як наслідок, шахтні води накопичуються у відстійниках протягом року, а вже потім, у період весняного паводку, скидаються в гідрографічну мережу. За рахунок інтенсивного скидання величезних обсягів води спостерігається різке осушення ставків-відстійників, при цьому великий обсяг осаду вимивається і виноситься в річки. В результаті всього цього до виникнення негативних явищ: порушення гідрологічного, бактеріологічного режимів, підтоплення територій. Така ж сама ситуація є у західному Донбасі в районі міста Павлоград, де шахтні води від трьох шахт одночасно накопичуються у ставку-відстійнику, що розташований на балці Космінна і скидаються в період паводка в гідрографічну мережу р. Самара, що є лівою притокою річки Дніпро [87].

Головними факторами, які визначають зміну гідрогеологічних умов для шахт західного Донбасу є шахтні водовідливи та скид шахтних вод в ставки – накопичувачі. Даний шахтний водовідлив досягає в цих районах 114,83 тис $\text{м}^3/\text{рік}$. Наразі в центральному регіоні вугільного родовища експлуатується 6 шахт – це Тернівська, Павлоградська, Західно-Донбаська, Самарська, ім. Героїв Космосу, Благодатна. Загальний сумарний водовідлив усіх вищенаведених шахт складає 32-82 тис $\text{м}^3/\text{рік}$. У східній частині родовища експлуатується 4 шахти – це Степова, Ювілейна, Дніпровська, ім. Сташкова. Сумарний водовідлив даних шахт становить 82,01 тис $\text{м}^3/\text{рік}$. Скидання шахтних вод у пруди-накопичувачі, що збудовані в балках Свідовок, Таранова, Микуліна, Косьмінна призводить до інфільтрації вод, що акумулюються у водоносні горизонти. Загалом у 2016 році в ставки – накопичувачі було скинуто 24,4 млн м^3 шахтних вод при сумарному об'ємі ставків у 9 млн м^3 . Тому, як наслідок, відбулося зниження рівня води з 13,2 до 151 м в підземних

горизонтах. В заплаві річки Самара рівень води за рахунок водовідливу шахт знижено в алювіальному горизонті на 3,6 м, в харківському – на 2 м. В даному регіоні також спостерігається значне гідрохімічне забруднення підземних вод, а саме рівень мінералізації становить 17,2 г/дм³, рівень зважених речовини - 55 г/дм³. Навіть незважаючи на те, що прямого безпосереднього скиду шахтних вод у річку Самара не відбувається, якість води все одно погіршується постійно, всі показники якості води перевищують допустимі санітарні норми за вмістом магнію, сульфатів, хрому, кальцію, фенолів. При чому у декілька разів [90].

В донних відкладеннях річки Самара після впадання водотоку з балки Свідовок спостерігається перевищення фонових концентрацій нікелю у 2,4 раза, ртуті та фтору у 3,8 разів, цинку в 3 рази, мангану та арсену в 1,4 рази. Всі забруднюючі речовини, що потрапили в поверхневі води, входять в природний кругообіг автоматично, і, як наслідок, накопичуються в донних відкладеннях, ґрунтах, а потім вже переходять і у рослинність, організми тварин. А далі, звісно, і у організм людини [90].

3.3. Об'єм скидів високомінералізованих вод у поверхневі водні об'єкти за регіонами

Одним з найголовніших факторів формування антропогенного забруднення поверхневих водних об'єктів є скид зворотних вод, високомінералізованих вод. Тому велику кількість уваги необхідно приділяти визначенню скиду та властивостей вод, а також їх обсягу, що відводяться у поверхневі водойми (рис.3.1).

Досить значним трансформаціям підляють господарсько-освоєні водозбірні території, що значно змінило характер формування стоків та водний режим великої кількості водних об'єктів. Однією з найголовніших

причин забруднення водних ресурсів в Україні є незадовільний стан систем водовідведення та відсутність у деяких населених пунктах загального централізованого водовідведення [105].

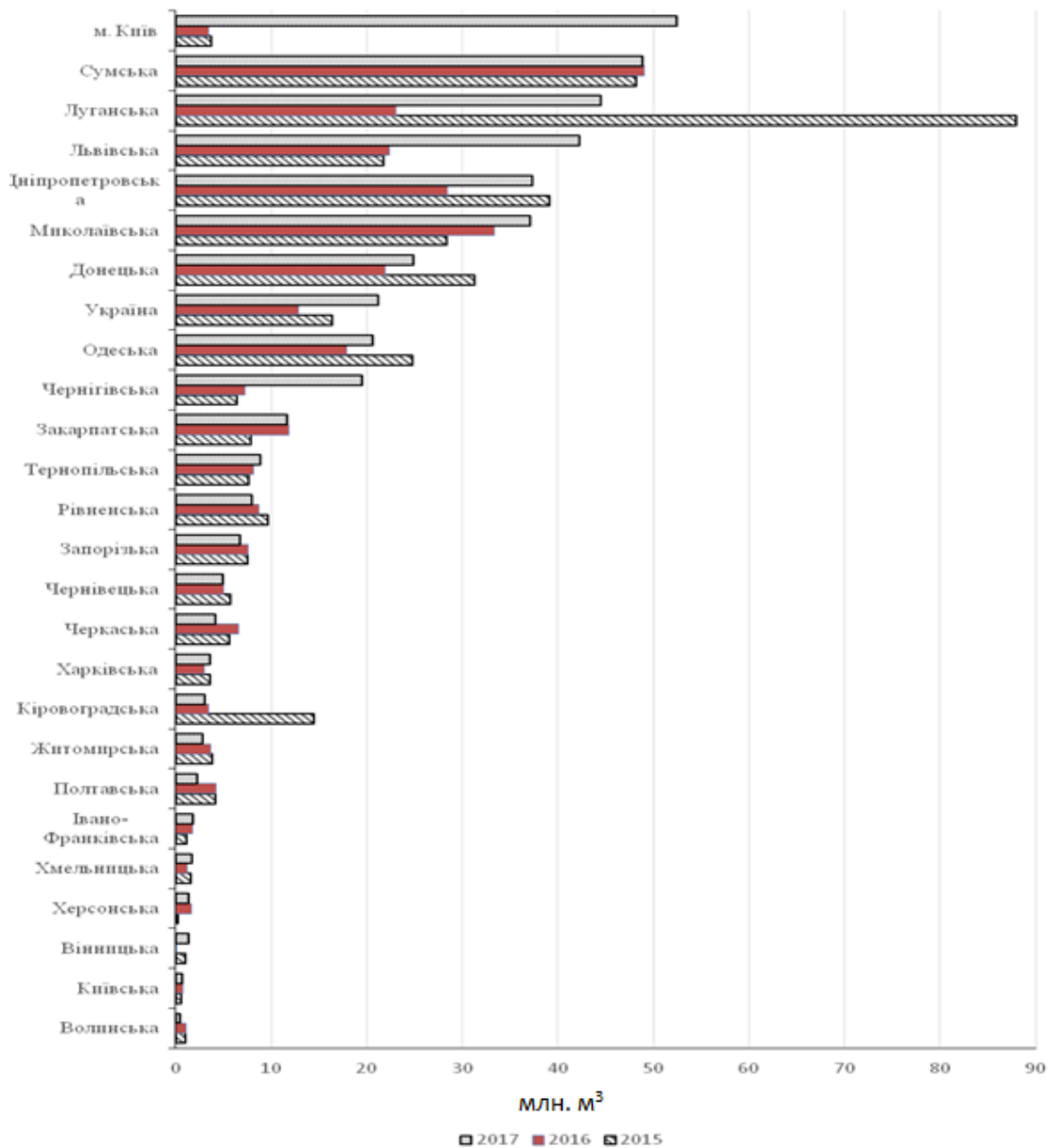


Рис. 3.1 Частка забруднених зворотних вод, що були скинуті у поверхневі об'єкти за регіонами

За даними Держкомстату у 2020 році найбільше забруднених неочищених зворотних вод (табл. 3.3) було скинуто у Дніпропетровській області (49 млн м³, що складає 49% від загального обсягу скидів в Україні), в Одеській області (21 млн м³, що складає 21% від загального обсягу скидів в

Україні) та у м. Київ (16 млн м³, що складає 16% від загального обсягу скидів в Україні) [105].

Таблиця 3.3 - Скидання забруднених зворотних вод (млн.м³) без очищення у поверхневі водні об'єкти за регіонами за даними Держкомстату

	2010	2015	2018	2019	2020
Україна	312	184	141	139	100
АР Крим	43
Вінницька	-	0	-	-	-
Волинська	1	-	0	0	0
Дніпропетровська	133	115	94	75	49
Донецька	17	8	0	0	0
Житомирська	0	0	0	0	0
Закарпатська	1	0	1	1	0
Запорізька	4	2	0	0	1
Івано-Франківська	0	0	0	0	-
Київська	0	0	-	-	0
Кіровоградська	0	-	-	-	-
Луганська	26	2	1	1	1
Львівська	2	1	1	1	1
Миколаївська	-	-	-	0	0
Одеська	56	25	12	32	21
Полтавська	-	-	-	-	-
Рівненська	1	1	-	-	0
Сумська	0	0	0	0	0
Тернопільська	1	1	1	0	1
Харківська	7	5	9	9	8
Херсонська	2	0	2	1	1
Хмельницька	0	0	-	-	-
Черкаська	4	2	1	0	0
Чернівецька	5	1	1	1	1
Чернігівська	-	-	-	-	-
м. Київ	-	21	18	18	16
м. Севастополь	9

У 2020 році в Україні частка забруднених стічних вод без очищення порівняно з попереднім роком зменшилась на 28% (рис. 3.2).

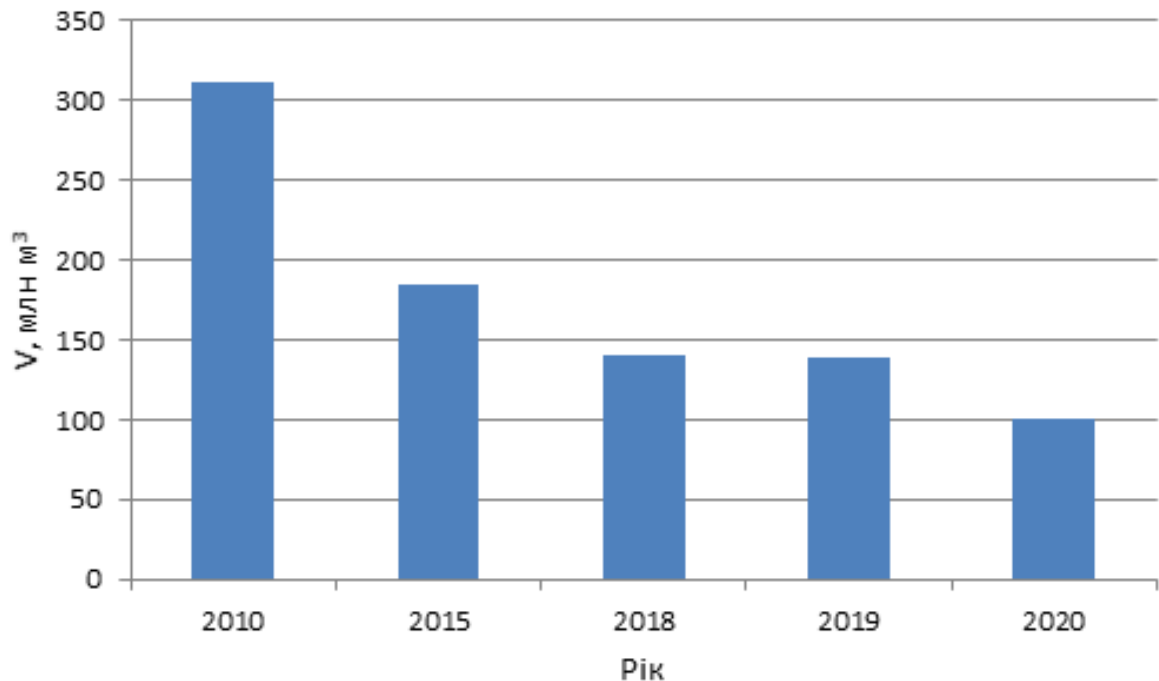


Рисунок 3.2 - Динаміка забруднених стічних вод, скинутих у поверхневі водойми без очищення, млн м³

Разом зі стічними водами до поверхневих водних об'єктів у 2020 році скинуто 22,1 тис. тон завислих речовин, 246,55 тон нафтопродуктів, 6,11 тис. тон азоту амонійного, 44,98 тис. тон нітратів, 1,76 тис. тон нітритів, 183,71 тон СПАР, 413,98 тон заліза, 6045,59 тон фосфатів тощо. Крім того, сумарний показник ХСК дорівнював 73,46 тис. тон та БСК – 18,14 тис. тон.

За результатами державного комітету статистики в Україні у 2020 році (табл.3.4) у поверхневі водні об'єкти було скинуто 5160 млн м³ стічних вод, у тому числі: забруднені, обсяг яких складає 518 млн м³ (10%), нормативно-очищенні – 1425 млн м³ (27,7%) та нормативно-чисті без очистки – 3215,7 млн м³ (62,3%) [105].

Таблиця 3.4 - Обсяги скинутих зворотних вод

Обсяги скинутих зворотних вод, млн. м ³	2019 р.	2020 р.
Усього	5374	5159
Забруднені	737	518
Без очищення	139	100
Недостатньо очищені	598	418
Нормативно-очищені	1188	1425
Нормативно-чисті без очистки	3285	3216
Не категоровані води	164	0
Потужність очисних споруд	5546	5142

За 2020 рік було скинуто всього 5160 млн м³ зворотних вод, що на 3,98% менше, ніж у 2019 році, коли у поверхневі водні об'єкти було скинуто всього 5374 млн м³ зворотних вод та на 34% менше, ніж у 2010 році, коли у поверхневі водні об'єкти було скинуто всього 7817 млн м³ зворотних вод.

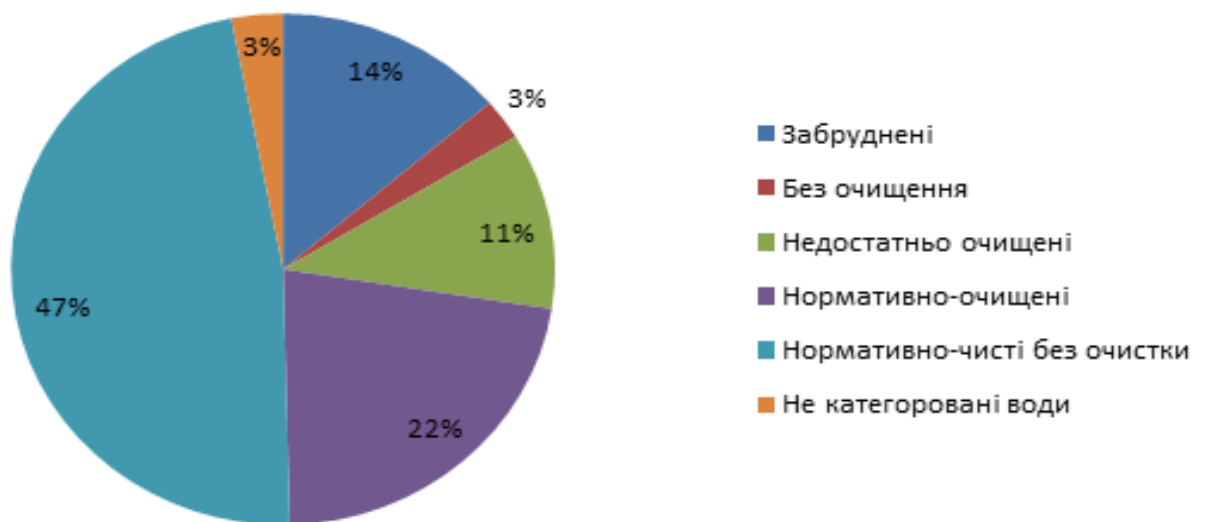


Рисунок 3.3 – Обсяги скинутих зворотних вод за 2019 рік

За 2020 рік було скинуто 5160 млн м³ стічних вод, у тому числі: забруднені, обсяг яких складає 518 млн м³ (10%), нормативно-очищенні – 1425 млн м³ (27,7%) та нормативно-чисті без очистки – 3215,7 млн м³ (62,3%).

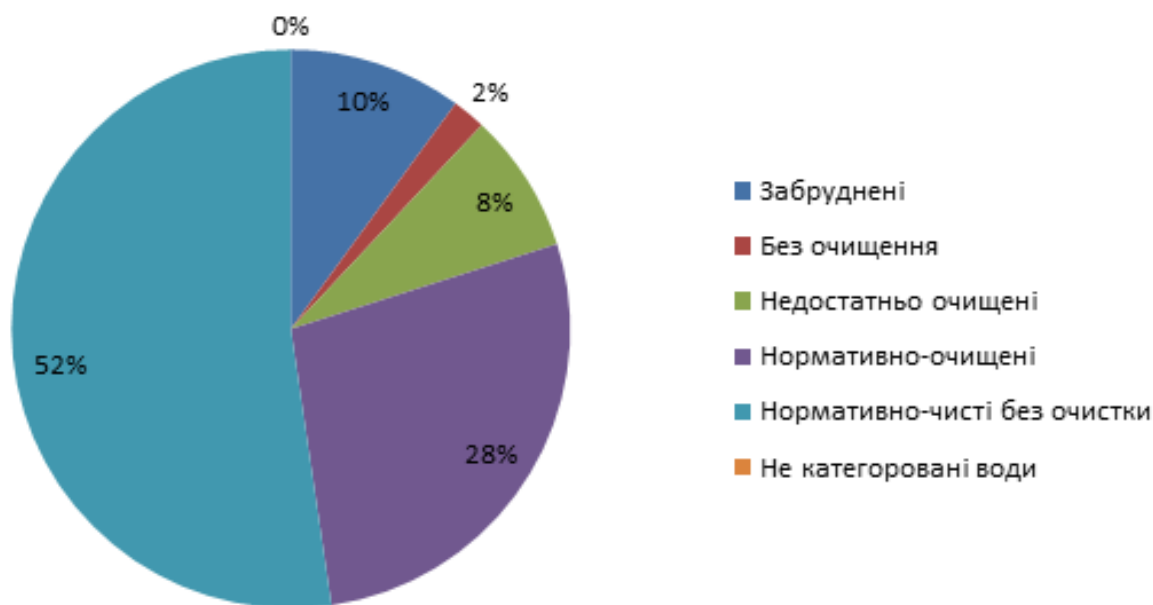


Рисунок 3.4 – Обсяги скинутих зворотних вод за 2020 рік

Найбільше забруднення у водні об'єкти надходить з підприємств Донецької, Запорізької та Дніпропетровської областей (табл. 3.5). За 10 років, з 2010 по 2020 роки, обсяги зворотних вод по Україні, що надходять у поверхневі водні об'єкти, зменшилися на 34%, а саме з 7817 млн. м³ до 5160 млн. м³. Щодо обсягів надходження зворотних вод з Запорізької, Донецької та Дніпропетровської областей, то за 10 років, з 2010 по 2020 роки, обсяги зменшилися на 0,8%, 28,67 та 52,04% відповідно [105].

Найбільш помітне зменшення скидання зворотних вод у поверхневі водні об'єкти спостерігається у Луганській області, де з 2010 року по 2020 рік обсяги скидів зменшилися на 88,78%, в той час як у Харківській області обсяги скидання зворотних вод у поверхневі водні об'єкти за 10 років збільшилися на 3,69%.

Таблиця 3.5 - Скидання зворотних вод (млн. м³) у поверхневі водні об'єкти за регіонами

	2010	2015	2018	2019	2020
Україна	7817	5343	5210	5374	5160
АР Крим	202
Вінницька	69	64	66	60	52
Волинська	46	33	28	29	27
Дніпропетровська	1176	683	693	675	564
Донецька	1503	844	1035	1145	1072
Житомирська	151	68	72	72	59
Закарпатська	41	31	36	40	38
Запорізька	838	931	889	820	831
Івано-Франківська	91	58	62	61	60
Київська	810	667	473	473	587
Кіровоградська	41	29	25	34	28
Луганська	321	82	43	40	36
Львівська	230	208	165	156	156
Миколаївська	88	74	65	75	69
Одеська	292	176	160	154	150
Полтавська	183	69	71	68	69
Рівненська	110	59	53	52	56
Сумська	57	46	46	43	42
Тернопільська	62	30	36	39	31
Харківська	298	288	299	287	309
Херсонська	78	69	72	86	57
Хмельницька	50	40	47	46	44
Черкаська	207	106	88	88	75
Чернівецька	50	39	40	39	41
Чернігівська	119	78	95	69	67
м. Київ	650	571	551	723	640
м. Севастополь	54

Кількість забруднюючих речовин, що надходять у водойми разом зі стічними водами за період 2010 – 2020 рр. представлено у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Забруднення води забруднюючими речовинами (т), що скидаються разом зі зворотними (стічними) водами

	2010	2013	2015	2018	2019	2020
Цинк	34,6	34,9	32,5	16,3	24,3	26,5
Хром 6+	3,2	2,9	2,9	1,0	0,9	1,3
Фтор	140,4	127,2	86,9	44,4	52,5	56,0
Фосфати	7680,0	7811,0	4382,0	4688,0	5708,0	6045,0
Формальдегіди	0,5	0,9	2,0	2,5	2,4	2,3
Феноли	0,9	1,0	0,8	0,5	0,5	0,5
Спар	249,4	253,4	212,9	175,5	178,1	183,7
Сірководень	0,1	0,2	0,9	1,0	1,1	1,0
Свинець	2,3	2,3	2,7	0,9	0,8	0,2
Роданіди	1,8	2,9	3,0	1,2	1,2	1,2
Олово	0,2	0,4	0,0	-	-	-
Нікель	20,8	14,4	10,8	9,9	9,9	10,6
Нафтопродукти	459,9	375,6	302,7	239,3	224,9	246,6
Нітрати	58490,0	56540,0	44760,0	46590,0	46750,0	44984,2
Завислі речовини	42450,0	45190,0	27170,0	22200,0	21620,0	22116,8
Сухий залишок	28/77000,0	2665000,0	1489000,0	1114000,0	87240,0	1038298,6
Сульфати	840500,0	1006000,0	405700,0	279000,0	26660,0	317263,5
Хлориди	760500,0	782500,0	491700,0	329100,0	30860,0	352356,4
Азот амонійний	9320,0	9030,0	5807,0	6060,0	5863,0	6108,2
Мідь	19,9	14,6	8,1	9,4	11,8	10,2
Миш'як	0,2	0,2	0,0	-	-	-
Метанол	0,0	0,3	0,3	0,2	0,2	0,0
Марганець	38,4	33,6	14,6	8,3	9,5	11,8
Магній	2166,0	1934,0	1115,0	385,4	207,3	286,6
Кобальт	0,7	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
Карбамід	7,9	9,5	7,8	6,2	5,1	5,0
Кальцій	7712,0	7481,0	3646,0	2268,0	1917,0	1830,8
Калій	6,6	0,9	1,7	1,9	1,5	0,5
Кадмій	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
Залізо	784,6	760,5	491,2	421,4	385,3	413,0
Жири, масла	26,9	22,1	7,9	21,4	21,8	22,6
Алюміній	31,5	32,2	13,9	11,5	10,2	11,3

Найбільше скиди забруднюючих речовин надходять у поверхневі водні об'єкти з м. Київ, Дніпропетровської, Харківської та Донецької областей (табл. 3.7). Найбільша частка забруднюючих речовин по Україні приходить на фосфати, обсяги скидання яких за 2020 рік становили 6045,6 т.

Таблиця 3.7 - Скидання в поверхневі водні об'єкти окремих забруднюючих речовин (т) у складі стічних вод за регіонами у 2020 році

	Нафтопродукти	Залізо	Магній	Кальцій	Натрій	Фосфати
Україна	246,6	414,0	286,6	1830,0	177,3	6045,6
АР Крим
Вінницька	0,3	0,9	0,0	0,0	0,0	45,3
Волинська	1,2	19,3	0,0	0,0	0,0	121,3
Дніпропетровська	38,7	36,8	0,0	0,0	0,0	794,6
Донецька	27,2	50,1	0,0	0,0	0,0	542,9
Житомирська	2,0	3,4	0,0	0,0	0,0	115,8
Закарпатська	0,4	7,2	0,0	0,0	0,0	84,0
Запорізька	13,9	32,3	264,8	1638,1	169,3	368,3
Івано-Франківська	1,3	6,0	18,4	137,6	0,0	139,8
Київська	2,1	6,3	0,4	1,0	0,0	75,3
Кіровоградська	1,4	3,9	0,0	0,0	0,0	71,6
Луганська	1,2	4,1	0,2	44,8	0,0	38,9
Львівська	0,3	38,2	0,1	0,4	0,6	211,7
Миколаївська	6,1	5,2	0,0	0,0	0,0	115,7
Одеська	4,9	7,6	0,0	0,0	0,0	435,2
Полтавська	0,5	13,0	0,0	0,3	0,0	143,5
Рівненська	1,7	15,9	0,0	0,0	0,0	407,7
Сумська	0,0	3,6	0,0	0,0	0,0	123,8
Тернопільська	3,1	4,1	0,0	0,0	0,0	95,1
Харківська	114,4	49,4	2,3	7,2	7,4	564,4
Херсонська	1,2	3,3	0,0	0,0	0,0	55,1
Хмельницька	1,1	5,3	0,4	1,4	0,0	73,3
Черкаська	7,0	4,0	0,0	0,0	0,0	124,9
Чернівецька	0,7	1,1	0,0	0,0	0,0	21,6

Чернігівська	0,1	7,7	0,0	0,0	0,0	106,7
м. Київ	15,8	85,3	0,0	0,0	0,0	1169,3
м. Севастополь

На рисунку 3.5 зображена діаграма, де чітко видно яку частину від загального становлять обсяги таких забруднюючих речовин, як нафтопродукти, залізо, магній, кальцій, натрій та фосфати.

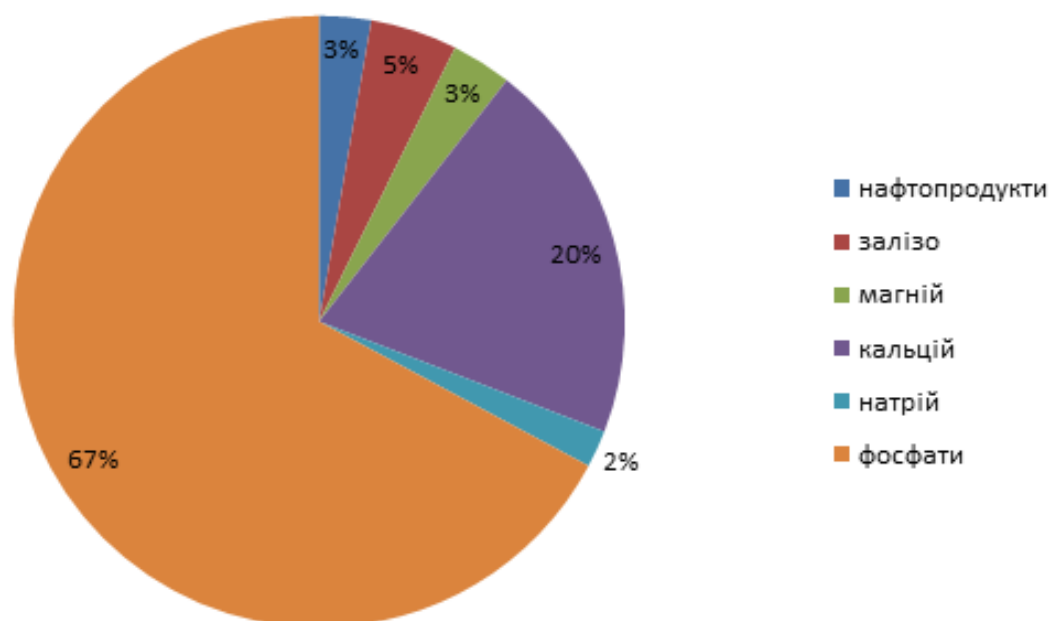


Рисунок 3.5 – Обсяги скинутих забруднюючих речовин у складі стічних вод у 2020 році

Найголовнішими причинами забруднення поверхневих вод є скид недостатньо очищених стічних вод з промислових підприємств, а також скид забруднених комунально-побутових стічних вод у водні об'єкти, а також надходження до водних об'єктів забруднюючих речовин у процесі поверхневого стоку води з забудованих територій та сільськогосподарських угідь [105].

3.4. Екологічні ризики засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами

На сьогоднішній день збільшення масштабів господарської діяльності, розвиток науково-технічного прогресу спричиняють посилення антропогенного впливу на навколишнє природне середовище та, як наслідок, відбувається порушення рівноваги в довкіллі. Наразі, досить стрімко зростає забруднення довкілля, особливо забруднення зазнають водні ресурси та атмосферне повітря, разом з цим зменшуються площі лісів та родючих земель, зникають певні види рослин та тварин. І це поруч з тим, що відбувається вичерпання запасів невідновлюваних сировинних та енергетичних ресурсів, а також поширення деструктивних процесів у довкіллі. Як наслідок, це досить сильно підриває природноресурсний потенціал розвитку держави та має дуже негативний вплив на здоров'я населення. Все це створює нові й нові загрози безпеці життєдіяльності суспільства [106].

Саме тому істотного значення набуває проблема оцінки стану довкілля для виявлення нових небезпек, ризиків та чинників негативного впливу на населення країни та обов'язкове розроблення обґрунтованих рекомендацій та алгоритмів для прийняття ефективних управлінських рішень задля покращення екологічної ситуації у державі.

З метою збільшення господарського використання води впродовж 20го сторіччя відбулося масштабне зарегулювання річки Дніпро та інших річок, що в результаті спричинило техногенні порушення 70-80% руслового стоку, підґрунтових вод та регіональне підтоплення земель. Незважаючи на те, що відбувається скорочення обсягів водокористування, а саме, порівнюючи з 1990 роком, обсяги зменшилися майже вдвічі, та відповідне зменшення техногенного тиску на водні об'єкти, екологічний стан поверхневих та підземних вод при цьому не покращується. Значне геохімічне забруднення

водозабірних ландшафтів спричиняється важкими металами, залишками мінеральних добрив, нафтохімічними продуктами.

Щорічно у поверхневій водній об'єкти країни скидаються величезні об'єми недостатньо очищених комунально-побутових та промислових стічних вод, що спричинено неефективністю систем водоочистки. Як наслідок, забруднення вод спричиняє деградацію річок, водосховищ, озерних систем та погіршення якості води, а також має негативний вплив на здоров'ї людей та усіх живих організмів вцілому.

У загальному об'ємі всіх водних ресурсів України близькл 40% формують прісні підземні води питної якості, які є безперечно стратегічним чинником безпеки життєвобудівногосподарського водопостачання, особливо враховуючи їх захищеність від повеневого забруднення. Але через те, що відбувається суцільне забруднення ґрунтових вод, через недосконалі технології будівництва та експлуатації водних свердловин, затоплення численних шахт та кар'єрів, все це призвело до формування локальних джерел забруднення водоносних горизонтів та, як наслідок, спостерігається загроза втрати суттєвої частини питної води [106].

Скидання забруднених стоків спричиняють негативний вплив на водні ресурси. Упродовж 2010 року у поверхневій водоймі було скинуто близько 1,7 млрд. м³ забруднених стоків. Приблизно 0,2 млрд. м³ забруднених зворотних вод було скинуто у водойми взагалі без будь-якого очищення, а 1,4 млрд. м³ були скинутими у водойми як недостатньо очищені води, що пройшли певну очистку на очисних спорудах. Але маємо зазначити, що потужність очисних споруд має бути такою, що дозволяє повністю очистити забруднені зворотні води.

Разом з цим у поверхневій воді надійшло і 1,8 млрд.м³ нормативно очищених вод та 4,3 млрд.м³ нормативно чистих вод без очищення [107].

Забруднені стоки надходили у поверхневі водойми без очищення через те, що в більшості населених пунктів країни була нестача централізованого водовідведення, погана якість очищення зворотної води, незадовільний стан функціонуючих очисних споруд. Досить потужного техногенного навантаження зазнали поверхневі об'єкти Кіровоградської, Дніпропетровської, Донецької, Сумської, Миколаївської областей [107].

За інформацією від Центральної геофізичної обсерваторії МНС України, водні об'єкти нашої держави є забрудненими переважно сполуками важких металів, сульфатами, амонійним та нітритним азотом. Найбільш високі показники рівнів забруднень найчастіше фіксувалися в річках басейнів Дніпра, Західного Бугу, річок Приазов'я та Сіверського Дінця.

Вугільні регіони України характеризуються досить великою концентрацією промислових об'єктів, а саме гірничодобувних та переробних, енергетичних, металургійних, хімічних та іншими, які є найбільш густонаселеними. Внаслідок довготривалого та інтенсивного використання ресурсів надр вугільних басейнів України відбулися істотні екологічні зміни у навколишньому природньому середовищі через те, що відбувається негативний вплив досить великої потужності та концентрації гірничовидобувних підприємств з високим рівнем виробленості переважної більшості вугільних родовищ. Але через масове закриття вугільних шахт та через руйнацію об'єктів інфраструктури, які посилились та відбуваються внаслідок військових дій в Луганській та Донецькій областях, відбувається суттєве порушення екологічної рівноваги на цих територіях, що призводить до небезпечних змін стану довкілля на площі близько 30 тис. км². Основними екологічними проблемами на територіях, де відбуваються активні військові дії є затоплення шахт, а також можливість виходу високомінералізованих шахтних вод на поверхню з утворенням підтоплених територій; знищення ландшафтів, рослинності внаслідок використання військової техніки та вибухів; забруднення підземних вод; припинення роботи очисних споруд, а

також пошкодження сховищ токсичних та радіоактивних відходів; забруднення атмосферного повітря та ґрунтів хімічними продуктами вибухів боєприпасів [108].

Оскільки, гідросфера – це такий елемент довкілля, який зазнає масштабного негативного впливу, то на водне середовище на територіях, де наявні шахти, будуть впливати як експлуатація шахт, а це і дренування підземних вод, і відкачування високомінералізованих шахтних вод, так і закриття шахт і як наслідок забруднення, зміна напрямків потоку та утворення підтоплених територій. За результатами аналізу рівнів шахтних вод у 2019 році у процесі активного затоплення вугільних шахт Центрального району Донбасу можна сказати, що присутня стійка тенденція до їх підвищення, але з різною швидкістю. В результаті цього відбуваються процеси підтоплення й затоплення, а також водонасичення та, як наслідок, зниження міцності нижніх горизонтів поряд із проявом осадів та деформацій земної поверхні. Екологічний ризик у районах вугільних родовищ складається з природного та техногенного ризиків, що формують найбільш несприятливі наслідки для функціонування техноекосистеми «масив – технологія – підземна споруда – навколишнє середовище». Оцінка ризику також передбачає алгоритми, що дозволяють враховувати вплив основних чинників небезпеки [109].

У роботі [109] приведена експертна оцінка рівня загрози екологічній безпеці складовими техноекосистеми по конкретних вугільних підприємствах за даними Міненерговугілля в сучасних умовах. Результати аналізу свідчать про загальне погіршення стану кожної складової техноекосистеми, тобто відбувається підвищення рівня їх екологічної небезпеки на територіях, де відбуваються вугледобувні процеси, і оцінювати їх доцільно за середніми балами, що визначаються по окремих конкретних підприємствах.

Експертна оцінка достатньо повно ілюструє катастрофічні екологічні ризики, які потребують термінового втручання фахівців цієї сфери. Це необхідно для з'ясування причин, джерел та обсягів забруднення навколишнього природного середовища, а також для складання екологічних паспортів на найбільш небезпечні об'єкти та території, для розробки програм та планів по нейтралізації небезпечних екологічних ситуацій. Даного втручання фахівців для проведення термінового незалежного комплексного екологічного моніторингу районів вимагають всі території України на яких знаходяться такі підприємства.

У роботі [109] доведено, що добувна діяльність спричинює зміни екологічного стану техноекосистем, де ступінь екологічної небезпеки є дуже високим, а саме складає 16-25 балів. Також у даній роботі за раунок застосування методу експертних оцінок та розрахунку екологічного ризику було розроблено ряд рекомендацій та напрямків впровадження щодо зниження екологічних ризиків техноекосистем вугільних родовищ для того, щоб мінімізувати їх вплив на техноекосистеми та для переходу техноекосистем вугільних родовищ до екологічного збалансованого функціонування. Дані рекомендації складаються з таких позицій, як класифікація джерел за рівнем екологічної безпеки, створення центру з вирішення проблем еколого-ресурсного відновлення техноекосистем районів вугільних родовищ, напрямки удосконалення структури екологічного моніторингу Донбасу, методика складання екологічних паспортів на найбільш небезпечні території та об'єкти, систематизацію наявних даних про стан довкілля та розробку програм та планів по нейтралізації небезпечних екологічних ситуацій.

Загалом, багаторічний видобуток вугілля на території нашої держави призвів до порушення екологічної рівноваги та погіршення умов проживання населення у вугледобувних регіонах. Для визначення напрямків подальшого розвитку вугільної галузі України необхідно враховувати навантаження на

навколишнє природне середовище, що створюється діяльністю шахт на всіх етапах функціонування. Адже це є одним із найважливіших факторів. Оцінку екологічних та техногенних ризиків істотно ускладнює відсутність надійних даних про зміни стану об'єктів навколишнього природного середовища на різних етапах функціонування підприємства [110].

За рахунок видобутку вугілля шахтами, а також, у подальшому, при відпрацюванні запасів, закриття шахт, збільшується вплив гірничих робіт на навколишнє середовище. Це спричинюється такими факторами, як: підтоплення та заболочування територій в результаті підняття рівня підземних вод, а також засолення ґрунтів; техногенний вплив на стан земної поверхні, природні та інші об'єкти; зміна модулів річкового стоку; поява нових та відновлення старих зниклих джерел з водою з підвищеною мінералізацією; зміна інженерно-геологічних умов, наприклад поява зсувів, розвиток ярів і т.д.; зміни сейсмостійкості гірничого масиву, тощо [110].

У роботі [110] було проаналізовано інтенсивність та періодичність впливу технологічних процесів вугільних шахт на стан об'єктів навколишнього середовища для того, щоб виявити техногенні та екологічні ризики, що виникають на всіх етапах функціонування вугледобувних підприємств, в залежності від проектування, до моменту закриття нерентабельних та збиткових шахт. Дана інтенсивність та періодичність впливу вимірюється у балах: 0 балів – вплив відсутній; 1 бал – вплив мінімальний або опосередкований; 2 бали – вплив періодичний безпосередній або опосередкований; 3 бали – безперервний безпосередній вплив.

Джерела негативного впливу на довкілля розподілені наступним чином: вплив на гідрогеологічне середовище; вплив на водні об'єкти; вплив на геологічне середовище; вплив на стан атмосферного повітря; негативний вплив на земельні ресурси; утворення відходів [110].

Оскільки припинення роботи шахти та її ліквідація несе досить негативний вплив на навколишнє природне середовище, то задля того щоб зменшити даний негативний вплив шахти на компоненти довкілля розроблені заходи, які спрямовані на припинення роботи шахтних водовідливних установок, проводиться гасіння й пониження породних відвалів та териконів, розбирання будівель та споруд. Але, за статистикою, в більшості випадків спостерігається посилення негативного впливу на довкілля. Негативний вплив при ліквідації вугільних шахт відбувається через наступні чинники: порушення динамічного та хімічного режимів гідросфери; підтоплення земної поверхні в умовах обводнення породних масивів; активізація процесів зсуву товщі гірничих порід, що була порушена багаторазовою підробкою в процесі водонасичення; зміна фізико-механічних властивостей основ будівель та споруд при замочуванні ґрунтів; інтенсифікація газовиділення і т.д. [111].

Найбільш негативний вплив на навколишнє природне середовище несе затоплення гірничих виробок високомінералізованими водами, внаслідок припинення відкачування шахтних вод. Екологічні ризики виникають за відсутності ефективних заходів їх вирішення, а саме виникає неконтрольований вихід шахтних вод на поверхню; підпір ґрунтових вод та підвищення їх рівня; зростання мінералізації у водоносних горизонтах та забруднення водоносних горизонтів високомінералізованими шахтними водами; виникає ймовірність витіснення шахтних газів на поверхню; спричинюються зниження фізико-механічних властивостей гірського масиву; відбувається активація деформаційних процесів на поверхні; відбувається втрата родючого шару ґрунту через те, що відбувається його засолення; відбувається підтоплення території, тощо. За рахунок виходу високомінералізованих шахтних вод на поверхню можуть бути підтоплені та затоплені понижені ділянки рельєфу. Через це існує ризик стрімкого зростання мінералізації підземних вод на водозаборах, що розташовані переважно в

долинах річок, а також є ризик збільшення мінералізації поверхневих вод водосховищ [112].

В процесі ліквідації шахт відбуваються зміни умов формування ресурсів та якості поверхневих та підземних вод, що створюють високий ступінь екологічного ризику функціонування систем централізованого водопостачання. Під час затоплення шахт відбувається частковий або ж повний підйом рівнів підземних вод, через що виникають зміни фізико-механічних, інженерно-сейсмологічних, водно-фізичних та інших властивостей породного масиву. Також, масове закриття шахт, що розташовані в одному районі, може спричинити активізацію процесу регіонального підвищення рівня мінералізації підземних вод, руйнування водоупорів і т.д.. Також можливе виникнення аварійних ситуацій, якщо відбудеться раптовий прорив великого об'єму води з ліквідованих шахт в гірничі виробки сусідніх діючих шахт [113].

Всі вугільні шахти, в незалежності від етапу життєвого циклу, який вони проходять, несуть вплив на екологічний стан об'єктів навколишнього природного середовища такий, як поверхневі та підземні водні об'єкти, атмосферне повітря, ґрунти, біоту та здоров'я населення. Але найбільшого негативного впливу зазнають водні об'єкти, ґрунти та літосфера. При умовах масової ліквідації шахт, на територіях вугледобувних регіонів, потрібно впроваджувати систему ідентифікації та управління екологічними та техногенними ризиками на різноманітних етапах життєвого циклу гірничого підприємства, до прикладу нормальна робота, підготовка до закриття та післяліквідаційний період. Для формування сучасної інформаційної та картографічної бази екологічних даних, на основі яких і необхідно розробляти управлінські природоохоронні заходи, необхідні комплексні наукові, методичні та прикладні дослідження екологічних ризиків на територіях розміщення вугледобувних підприємств. Така своєчасна ідентифікація екологічних ризиків та техногенних ризиків, які виникають при ліквідації

гірничих підприємств, дозволить розробити ефективні природоохоронні заходи, реалізація яких буде сприяти покращенню умов проживання населення у вугледобувних регіонах України [110].

Для прикладу розрахунку ризиків забруднення поверхневих вод взято річку Казенний Торець, що є однією з річок басейну Сіверського Донця.

Басейн річки Сіверський Донець є однією з найбільш складних річкових систем, які належать до об'єктів України. Для басейну Сіверського Дінця є характерними різноманіття природних умов та значний рівень промислового використання.

У межах даного басейну розташовуються такі промислові центри, як м. Краматорськ, м. Харків, а також содові заводи м. Слов'янська та потужні підприємства хімічної промисловості м. Северодонецьк.

На формування хімічного складу поверхневих вод басейну Сіверського Дінця значну роль відіграють безперервний скид шахтних та стічних вод підприємств.

Показник або індикатор антропогенного навантаження P_{CB} використовується для оцінки впливу точкових джерел та розраховується за наступною формулою [114]:

$$P_{CB} = \frac{EH}{Q_{min}}, \quad (3.1)$$

де P_{CB} – об'єм скидання стічних вод у масив поверхневих вод; Q_{min} – мінімальний річний стік у масиві поверхневих вод ($m^3/сек$); EH – безрозмірний еквівалент навантаження, який враховує скид комунальних вод і залежить від кількості населення ($E_{комун}$) та який спричиняється скидом стічних вод від промислових підприємств ($EH_{пром}$ – органічні речовини (БСК та ХСК); поживні речовини (нітроген або фосфор загальний). Еквівалент навантаження $E_{комун}$ – є безрозмірним показником, який розраховується на підставі жителів,

що під'єднані до каналізаційної мережі. У випадку, коли у каналізаційну мережу надходять стічні води промислових підприємств, то $ЕН_{\text{пром}}$ розраховується з використанням наступних коефіцієнтів: $ЕН_{\text{БСК5}} = 0,06$ кг/добу; $ЕН_{\text{ХСК}} = 0,12$ кг/добу; $ЕН_{\text{Nзаг}} = 0,011$ кг/добу; $ЕН_{\text{Pзаг}} = 0,002$ кг/добу.

За даним показником P_{CB} установлюється ступінь існування ризику недосягнення екологічних цілей (табл. 3.8)

Таблиця 3.8 – Критерії оцінки ризику щодо антропогенного навантаження неочищеними стічними водами (точкові джерела забруднення)

Категорія ризику	Критерії
«без ризику»	$P_{\text{CB}} \leq 1,0$
«можливо під ризиком»	$1,0 < P_{\text{CB}} \leq 1,5$
«під ризиком»	$P_{\text{CB}} > 1,5$

Антропогенні навантаження за показником впливу неочищених стічних вод розраховували за формулою (3.1). Обсяг скидання забруднюючих речовин складає 0,453 тис.тон [115]. Мінімальний річний стік для річки Казенний Торець у м. Слов'янськ становить $2,65 \text{ м}^3/\text{с}$.

Безрозмірний показник еквіваленту навантаження $ЕН_{\text{комун}}$ розраховувався, враховуючи кількість жителів, що під'єднані до каналізаційної мережі. Населення міста Слов'янськ на 1.01.2023 складає 115421 осіб [116].

Еквівалент навантаження $ЕН_{\text{пром}}$ розраховували, враховуючи кількість забруднюючих речовин, що скидаються разом із зворотними (стічними) водами (табл. 3.9) з використанням відповідних коефіцієнтів.

Таблиця 3.9 – Кількість забруднюючих речовин (тис. тон), що скидаються разом зі зворотними (стічними) водами у р. Казенний Торець у м. Слов'янськ

Показник	Значення, тис.тон
БСК5	0,031
ХСК	0,102
Азот амонійний	0,003
Нітрити	0,005
Нітрати	0,107
Азот загальний	0,116

У місті Слов'янськ працює понад 700 підприємств малого та середнього бізнесу, а також близько 30 промислових підприємств. Очисні споруди у місті є точковими джерелами широкого спектру забруднення поверхневих вод річки Казенний Торець. На сьогодні, ефективність їх є значно меншою, аніж 60 років тому. Їх ресурс можна вважати практично вичерпаним [117].

Таблиця 3.10 – Оцінка ризику недосягнення цілей за показником неочищені стічні води (P_{CB})

Показник	Значення показника	Оцінка ризику
Еквівалент населення ($EN_{комун}$)	65,23	«під ризиком»
Неочищені стічні води (P_{CB}) для комунальних стічних вод	36,45	
Еквівалент стічних вод $EN_{пром}$	11,68	«під ризиком»
Неочищені стічні води (P_{CB}) для промисловості	8,23	

Як видно з таблиці 3.10 обсяг скидання стічних вод у масив поверхневих вод річки Казенний Торець, що у місті Слов'янськ від джерел скидів стічних

вод агломерацій становить 36,45, що перевищує у 24 разів максимальне значення критерія P_{CB} та відноситься до категорії ризику – «під ризиком».

Висновки до розділу 3

1. Представлено еколого-технологічну класифікацію мінералізованих шахтних вод

2. Проаналізовано вплив шахтних вод на стан природних водних об'єктів, приведено об'єм скидів високомінералізованих вод у поверхневі водні об'єкти за регіонами

3. Проаналізовано, що в зміни у роботі шахт, таких як ліквідація, затоплення, масове закриття шахт, створюють серйозні екологічні ризики для довкілля.

4. Проаналізовано інтенсивність та періодичність впливу технологічних процесів вугільних шахт на стан об'єктів навколишнього середовища 4. Приведено порівняльні діаграми на яких приведено Динаміку забруднених стічних вод, скинутих у поверхневі водойми без очищення, а також приведені дані щодо обсягу скидання забруднюючих речовин в залежності від регіону України.

5. Приведені екологічні ризики засолення поверхневих вод концентрованими сольовими відходами.

6. Розраховано екологічні ризики для річки Казенний Торець та встановлено, показники до яких відносяться неочищені стічні води (P_{CB}) для комунальних стічних вод та неочищені стічні води (P_{CB}) для промисловості перевищують значення норми та відносяться до оцінки ризику – «під ризиком».

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЗВОРОТНЬОГО ОСМОСУ В ПРОЦЕСАХ ВОДОПІДГОТОВКИ

Проблеми пом'якшення та знесолення води займають значне місце як в технологіях водопідготовки, так і в технологіях очищення стічних вод. Це пов'язано із постійним зростанням мінералізації природних вод за рахунок антропогенного впливу та із необхідністю використання мінералізованих вод через зменшення кількості і потужності джерел водопостачання із прісною водою. Значна частина природних водойм забруднюється мінеральними домішками за рахунок контрольованого та неконтрольованого скиду шахтних вод, незапланованими втратами високомінералізованих пластових вод у нафто- та газодобуванні. Високий рівень мінералізації спостерігається, наприклад, у водах Дністровського, Дніпробужанського лиманів, у ґрунтових та підземних водах приморських територій. Часто станції водопідготовки при централізованому водопостачанні, у локальних системах водопостачання не забезпечують необхідного рівня демінералізації води. Тому для підвищення якості води населенням в побуті широко використовуються мембранні установки доочищення води. Ефективність використання таких установок залежить в значній мірі від характеристик води та вибраного типу обладнання.

Використання зворотнього осмосу в процесах демінералізації води суттєво обмежується через жорсткі вимоги до якості води, що подається на зворотньоосмотичну установку та значні проблеми, які виникають при утилізації засолених концентратів. Зазвичай, на зворотньоосмотичну установку не рекомендують подавати воду, що має каламутність вище $0,1 \text{ мг/дм}^3$, кольоровість – вище 10 град. ПКШ, жорсткість - вище 3 мг-екв/дм^3 , вміст заліза – вище $0,1 \text{ мг/дм}^3$, марганцю – вище $0,05 \text{ мг/дм}^3$, активного хлору – вище $0,1 \text{ мг/дм}^3$, вміст силікатів – вище 20 мг/дм^3 , окислюваність – вище $4 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Особливо суттєвими є параметри води, що впливають на

осадовідкладення на мембрані. Уже в прісних поверхневих водоймах жорсткість води сягає 4 – 6 мг-екв/дм³, у промислових регіонах цей показник зростає до 8 – 15 мг-екв/дм³, у приморських територіях жорсткість артезіанських вод сягає 20 – 30 мг-екв/дм³, а у морській воді – 50 – 60 мг-екв/дм³.

В даному випадку виникають ризики відкладень не лише карбонату кальцію, але і гіпсу. В той же час процеси відкладення осадів карбонатів кальцію та магнію вивчені недостатньо. Частіше досліджуються процеси осадовідкладень на поверхнях теплообміну. Але зворотньоосмотичне та нанофільтраційне фільтрування проходить при відносно невисоких температурах – до 20 – 30 °С. Крім того, відомо, що гідрокарбонати кальцію і магнію мають високу розчинність у воді і за умови запобігання переходу гідрокарбонатів у карбонати осадоутворення на мембранах не повинно бути.

Тому в подальших дослідженнях було вивчено процеси пом'якшення води зворотнім осмосом в присутності гідрокарбонатів.

4.1. Пом'якшення води в процесах зворотньоосмотичного її очищення

Проблема забезпечення належного екологічного стану водно-ресурсного потенціалу, залишається актуальною для багатьох регіонів. Як наслідок негативного антропогенного впливу на водні об'єкти виникає проблема забезпечення населення якісною питною водою. Крім того, в ряді регіонів джерела водопостачання характеризуються низькою якістю води в силу природних факторів. Часто в приморських регіонах підземні і ґрунтові води характеризуються не лише підвищеною мінералізацією, але і підвищеною жорсткістю. Є регіони, де ґрунтові та підземні води, при задовільних показниках по більшості характеристик, мають жорсткість на рівні 8-15 мг-екв/дм³, що суттєво перевищує допустимі рівні [118, 119].

Найбільш поширеним способом, що використовується в промисловості для пом'якшення води є реагентний метод пом'якшення [120]. В даному способі карбонат кальцію та гідроксид магнію виділяються у вигляді осадів, які значно простіше переробляти в порівнянні з рідкими відходами. Недоліком методу є відносно невисока ефективність пом'якшення води. Хоча останнім часом розроблено підходи до підвищення ефективності процесу шляхом комбінованого використання алюмінієвих та залізних коагулянтів наряду із содою та вапном [121]. Проте для підготовки питної води даний метод майже не використовують, тому що оброблена цим способом вода часто має $\text{pH} > 9$, що недопустимо для питної води. Більше того, в даному процесі використовують складне обладнання, яке не можливо застосовувати в локальних системах очищення води, а тим більше в побутових умовах.

Застосовування іонного обміну в процесах пом'якшення води дозволяє працювати в широких межах pH розчину та досягати заданої глибини пом'якшення води [122, 123]. Недоліком методу є утворення значних об'ємів рідких відходів при регенерації катіонітів з рівнем мінералізації. Скид таких розчинів в каналізацію є грубим порушенням екологічного законодавства. На сьогодні відомий метод переробки даних розчинів, який дозволяє використовувати розчин хлориду натрію багаторазово з виділенням осадів карбонату кальцію та гідроксиду магнію [124]. Дані осади придатні для застосування при виробництві будівельних матеріалів [125]. Дані підходи до пом'якшення води перспективні на промислових установках. При використанні у побуті складно організувати навіть спрощений варіант регенерації катіоніту з використанням лише розчинів хлориду натрію.

Очевидно, що більш простим і ефективним методом пом'якшення підземних та ґрунтових вод можуть бути мембранні методи [126, 127]. Особливо, коли жорсткість природної води не перевищує 30 мг-екв/дм^3 .

Звичайно, при концентруванні солей жорсткості у концентраті при високих значеннях ступню відбору перміату жорсткість може досягати і

перевищувати 100 мг-екв/дм^3 , що спричинятиме осадковідкладення на мембрані. Проте, при $\text{pH} < 7,0$ у розчині будуть головним чином гідрокарбонати, що сприятиме підвищенню стабільності концентратів до осадковідкладення.

Метою даних досліджень було визначення ефективності застосування зворотньоосмотичних мембран на прикладі Filmtech TW30-1812-50 для кондиціонування вод із підвищеним рівнем жорсткості, визначення умов запобігання осадкоутворенням на мембрані.

Для цього було визначено вплив вихідної жорсткості води та ступеню відбору перміату на селективність та продуктивність мембрани щодо іонів жорсткості, лужності, хлоридів і сульфатів, зміну вмісту компонентів у концентраті, а також визначено умови застосування зворотньоосмотичної мембрани для пом'якшення води без утворення карбонатних відкладень на мембрані.

У зворотньоосмотичній установці використовували картридж із зворотньоосмотичною мембраною Filmtec YW30-1812-50.

Відомо, що артезіанські води характеризуються високою якістю для забезпечення населення питною водою. Проте на півдні України досить часто зустрічаються води із підвищеними значеннями жорсткості ($8\text{-}15 \text{ мг-екв/дм}^3$), що не відповідають вимогам нормативних документів до питної води [118, 119]. При цьому дані води характеризуються і підвищеними значеннями лужності та мінералізації. Застосування зворотньоосмотичних установок в даних випадках є досить перспективним.

В даній роботі при пом'якшенні артезіанської води з жорсткістю $8,72 \text{ мг-екв/дм}^3$ з допомогою зворотньоосмотичної мембрани (рис. 4.2), отримано хороші результати. Уже при тиску в системі 3 атм продуктивність мембрани сягала $\sim 20 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$. При низькій мінералізації води ($M < 200 \text{ мг/дм}^3$)

осмотичний тиск на мембрані був незначним. Крім того, мембрана забезпечувала високу ефективність очищення води. Селективність по іонах жорсткості перевищувала 98%, по гідрокарбонатах 95% при ступені відбору перміату від 10 до 90%. Найнижчою була ефективність вилучення хлоридів, $R = 70-90\%$. Хоча, за невисоких концентрацій хлоридів цей результат є цілком задовільним. Високою є селективність мембрани і при вилученні сульфатів ($R = 90-98\%$).

Менш оптимістичними результати були при аналізі складу концентратів, що утворюються при пом'якшенні води (рис. 4.3, рис. 4.4).

Як видно з рис. 4.3 рівень жорсткості води у перміаті поступово зростає при збільшенні ступеню відбору перміату. Проте, навіть при відборі 90% перміату жорсткість води не перевищувала $0,34 \text{ мг-екв/дм}^3$. Подібну тенденцію спостерігали і при зміні лужності перміату. При вивченні динаміки зростання жорсткості і лужності у концентраті спостерігається суттєва відмінність між виміряними і розрахованими значеннями жорсткості і лужності при ступенях відбору перміату $> 70\%$ [5].

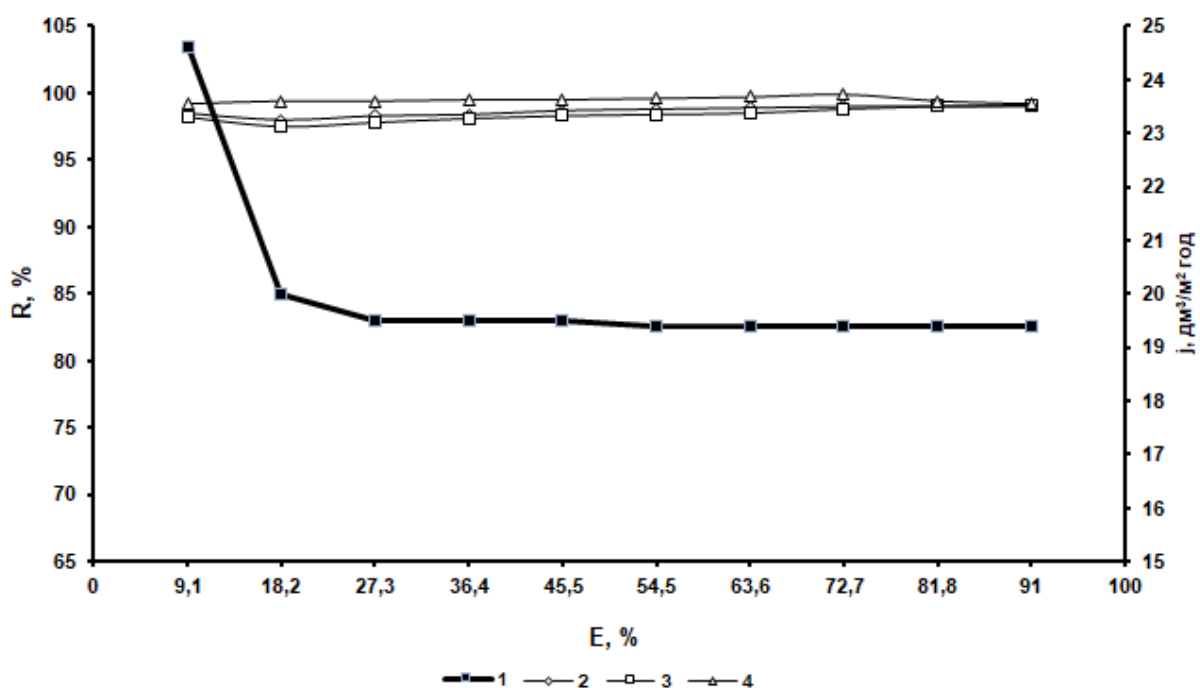


Рис. 4.1 Зміна продуктивності (1) та селективності (R) (2; 3; 4) зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50 по іонах жорсткості (2), кальцію (3), магнію (4) при фільтруванні артезіанської води ($J = 8,72$ мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 6,24$ мг-екв/дм³; pH = 7,67) ($P_p = 3$ атм) ($V = 11$ дм³, $V_n = 1$ дм³)

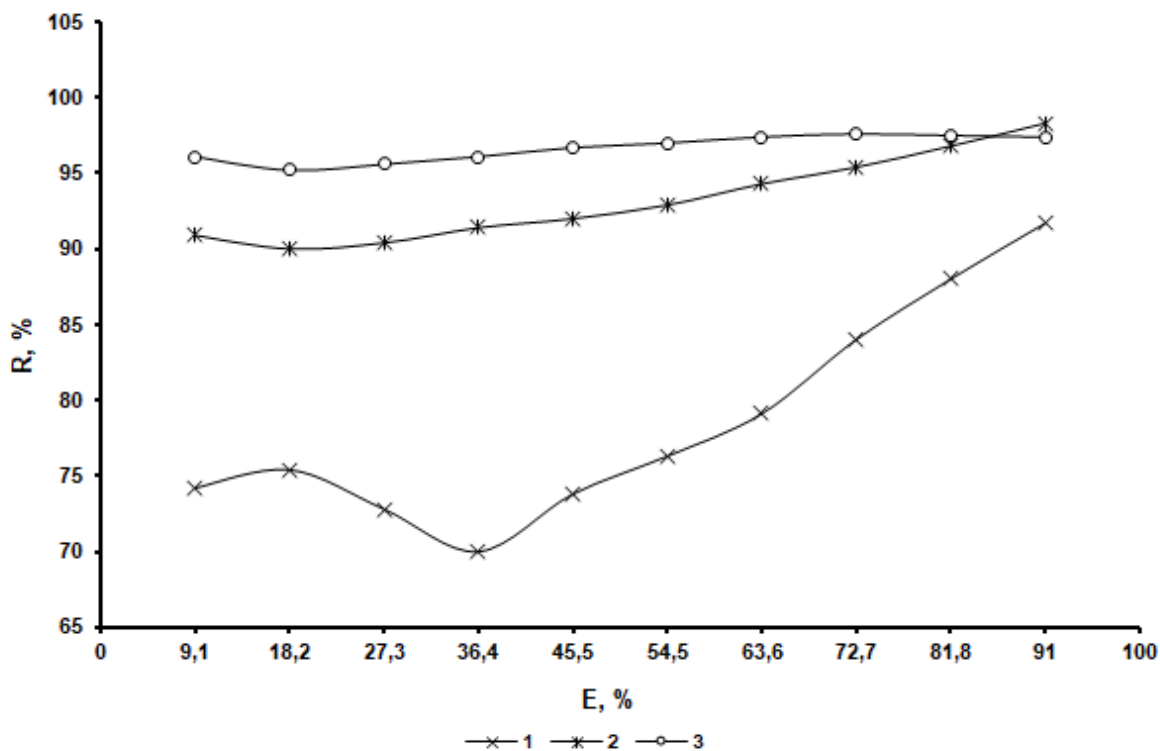


Рис. 4.2 Зміна селективності (R) (1; 2; 3) зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50 по хлоридах (1), сульфатах (2), лужності (3) при фільтруванні артезіанської води ($J = 8,08$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 11,34$ мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 10,10$ мг/дм³; pH = 7,67) ($P_p = 3$ атм) ($V = 11$ дм³, $V_n = 1$ дм³)

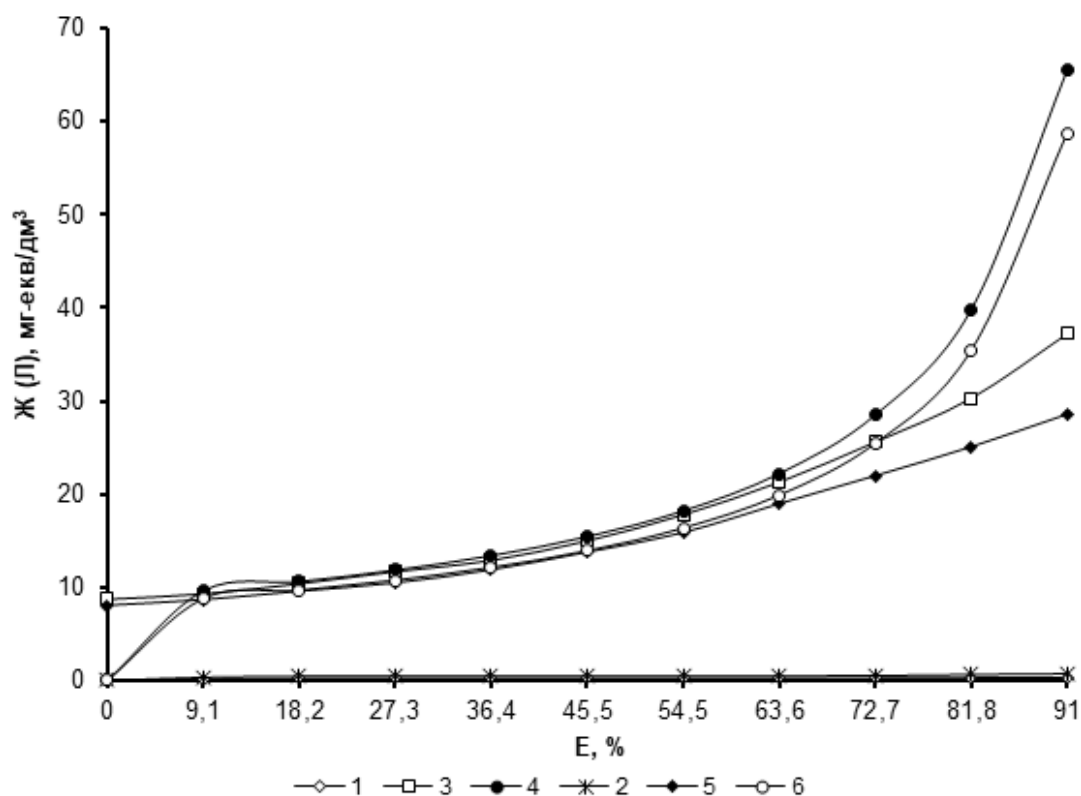


Рис. 4.3 Залежність жорсткості (1) та лужності (2) перміату, жорсткості вимірної (3) та розрахованої (4), лужності визначеної (5) та розрахованої (6) у концентраті при фільтруванні артезіанської води через зворотньоосмотичну мембрану ($P_p = 3$ атм) ($V = 11$ дм³, $V_n = 1$ дм³)

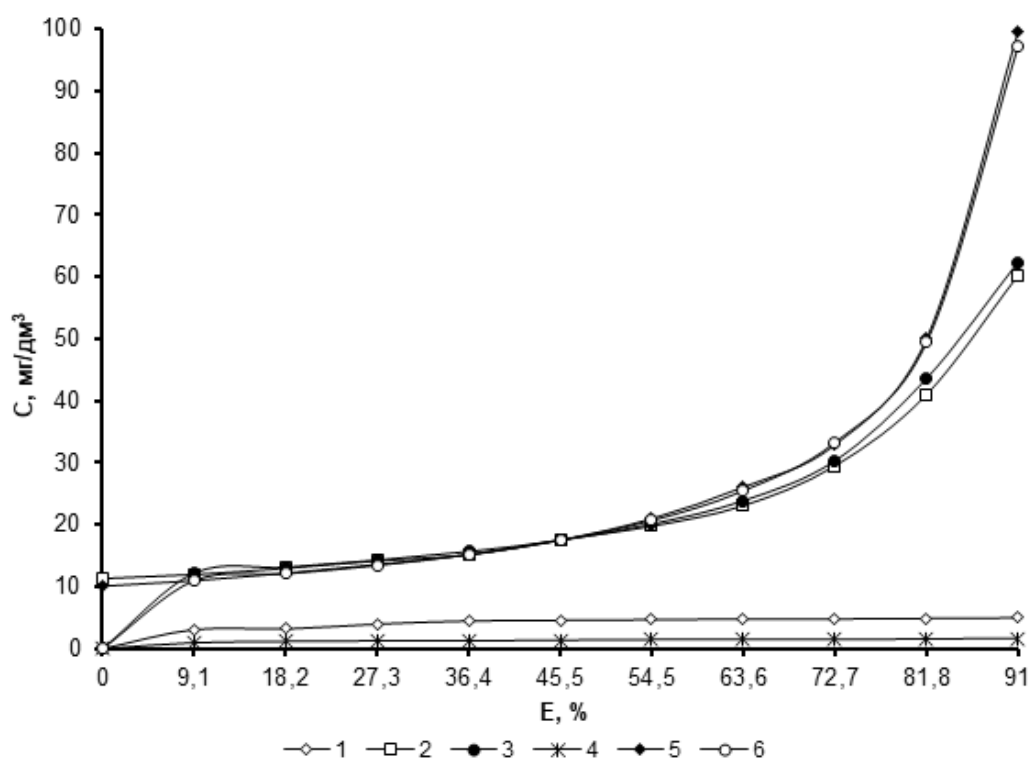


Рис. 4.4 Зміна концентрації хлоридів (1; 2; 3) у перміаті (1), концентраті (2), розрахованої у концентраті (3), сульфатів (4; 5; 6) у перміаті (4), концентраті (5), розрахованої у концентраті (6) із збільшенням ступеню відбору перміату при фільтруванні артезіанської води ($J = 8,72$ мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 6,24$ мг-екв/дм³; $L = 8,08$ мг-екв/дм³; $pH = 7,61$; $C_{Cl^-} = 11,34$ мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 10,10$ мг/дм³) через зворотньоосмотичну мембрану (об'єм води $V = 11$ дм³, об'єм проби $V_n = 1$ дм³, $P_p = 3$ атм)

У випадку хлоридів і сульфатів (рис. 4.4) подібну тенденцію не спостерігали. Очевидно, не дивлячись на високу розчинність гідрокарбонатів при $pH < 8,0$, в даному випадку спостерігалось певне висадження іонів жорсткості із концентрату. Якщо врахувати, що при цьому суттєво знижувався рівень лужності, у порівнянні із розрахованим, то цілком ймовірно висадження карбонатів кальцію і магнію. Цьому може сприяти певне підвищення pH концентрату при фільтруванні води через зворотньоосмотичний фільтр (рис. 4.5).

Підвищення pH концентрату та зниження pH перміату можливо пов'язане із кращою дифузією через мембрану протонів, у порівнянні із катіонами натрію та гідроксид аніонами.

Слід відмітити, що при зворотньоосмотичному опрісненні води відмічено зниження визначеного вмісту у концентраті в порівнянні із розрахунковими значеннями не лише іонів кальцію, але і іонів магнію (рис. 4.6). Очевидно, в даному випадку реалізовується механізм співосадження карбонатів кальцію і магнію.

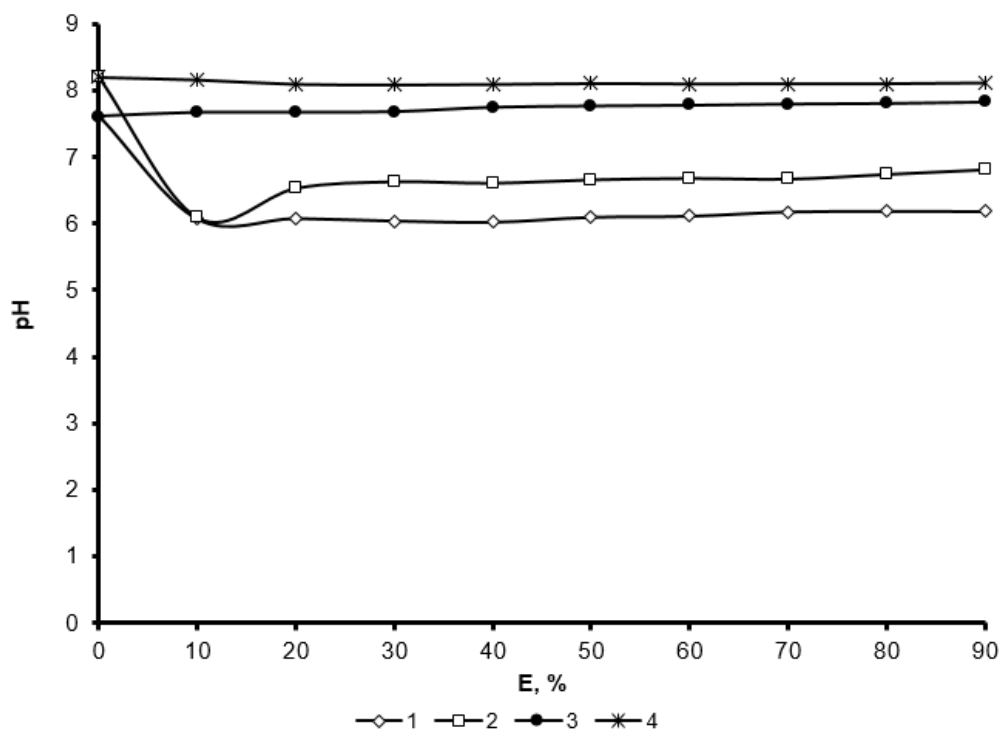


Рис. 4.5 Зміна рН (1; 2; 3; 4) у перміаті (1; 2) та концентраті (3; 4) із збільшенням ступеню відбору перміату артезіанської води (1; 3) та пом'якшеної артезіанської води (2; 4)

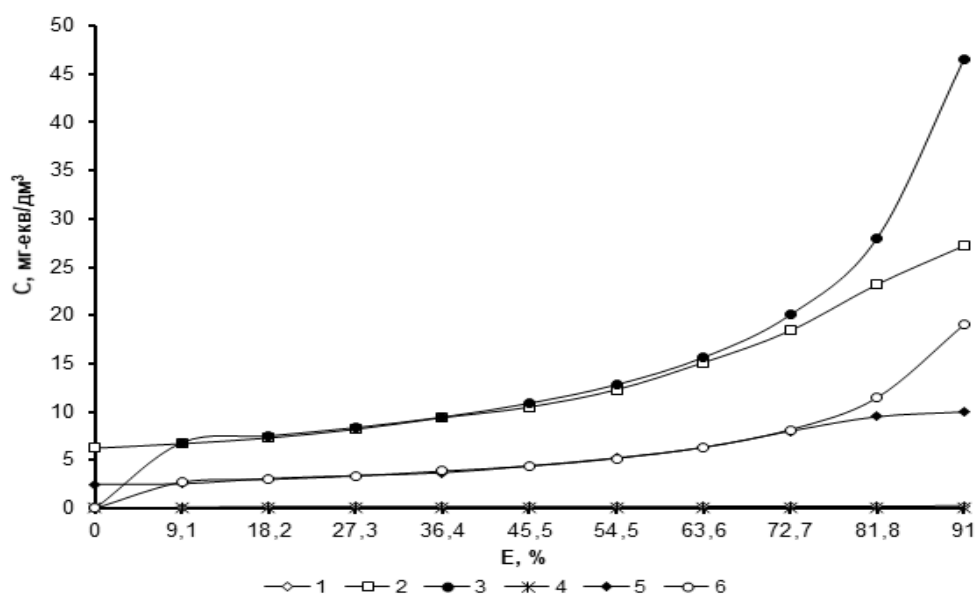


Рис. 4.6 Зміна концентрації кальцію (1; 2; 3) магнію (4; 5; 6) у перміаті (1; 4), концентраті при вимірюванні (2; 5) та розрахованої (3; 6) із зростанням

ступеню відбору перміату при фільтруванні артезіанської води через зворотньоосмотичний фільтр ($P_p = 3$ атм, $V = 11$ дм³, $V_n = 1$ дм³)

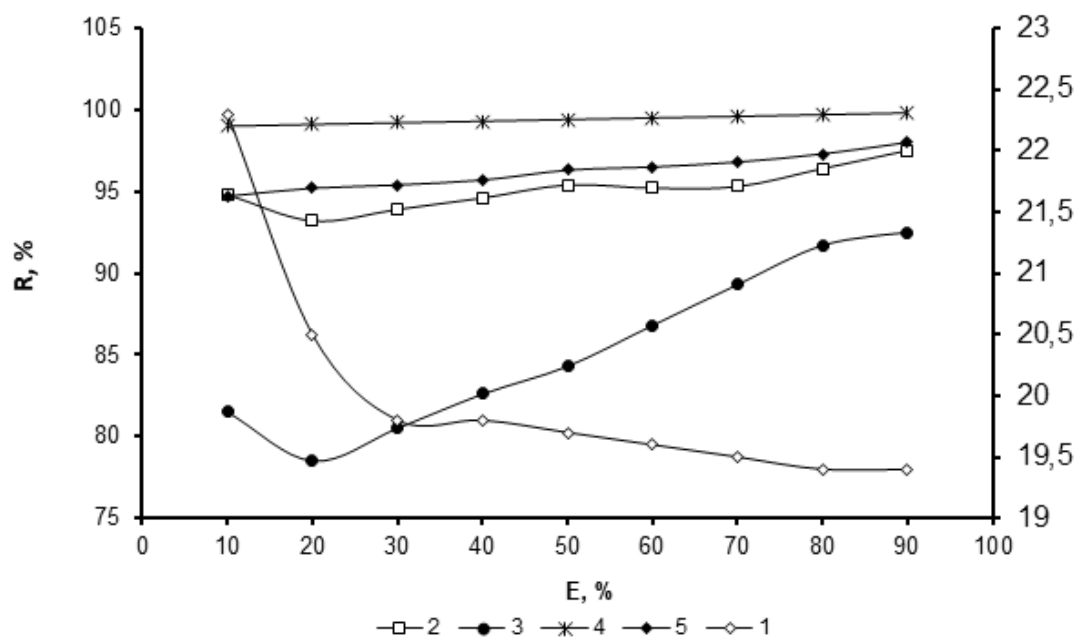


Рис. 4.7 Зміна продуктивності (1) та селективності (2; 3; 4; 5) зворотньоосмотичної мембрани по жорсткості (2), кальцію (3), магнію (4) та лужності (5) пом'якшеної артезіанської води від ступеню відбору перміату ($V = 10$ дм³, $V_n = 1$ дм³, $P_p = 3$ атм)

Із наведених результатів видно, що суттєва відмінність у визначених та розрахованих концентраціях іонів жорсткості в концентратах спостерігається лише після досягнення значень жорсткості більших 30-40 мг-екв/дм³ при ступені відбору перміату 70-90%. Очевидно, що при використанні води зі нижньою жорсткістю ймовірність утворення відкладень буде нижчою.

Так, при використанні пом'якшеної артезіанської води (рис. 4.7, рис. 4.8) спостерігалось ефективне знесолення води (рис. 4.7) при високих значеннях селективності і продуктивності мембрани при низькій ймовірності утворення на її поверхні відкладень (рис. 4.8). У цьому випадку визначені та розраховані значення жорсткості та лужності концентрату практично не відрізнялись.

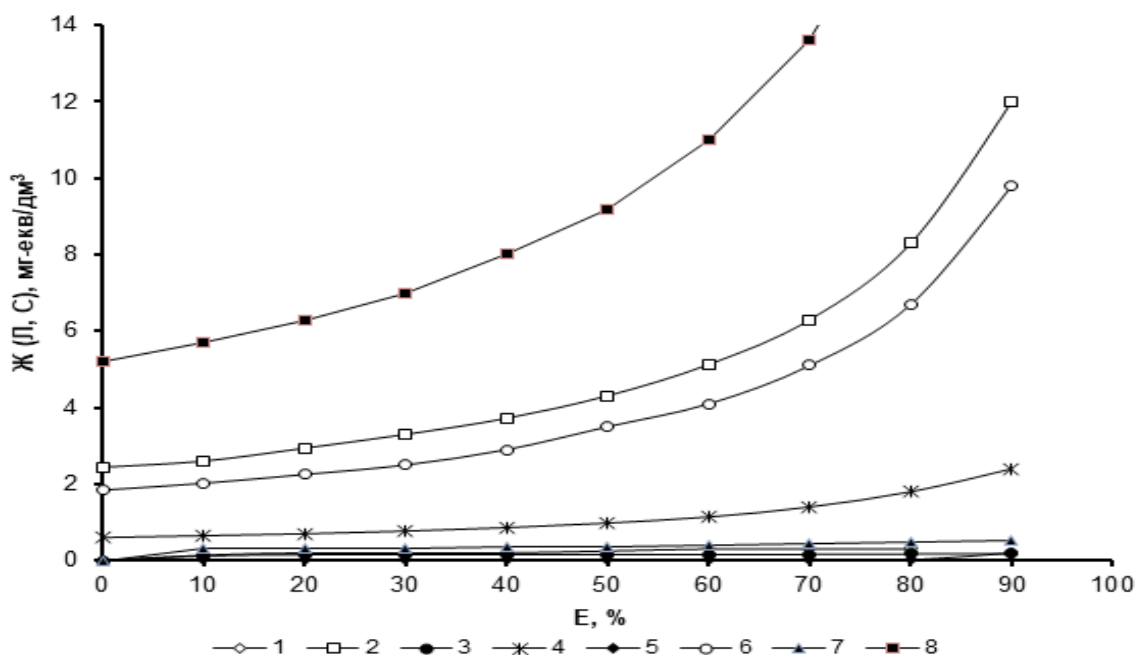


Рис. 4.8 Зміна жорсткості (1; 2) пом'якшеної артезіанської води ($J = 2,44$ мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 0,6$ мг-екв/дм³; $C_{Mg^{2+}} = 1,84$ мг-екв/дм³, $L = 5,2$ мг-екв/дм³; $pH = 8,16$) концентрації кальцію (3; 4), магнію (5; 6) та лужності (7; 8) у перміаті (1; 3; 5; 7) та концентраті (2; 4; 6; 8) при фільтруванні її через зворотньоосмотичну мембрану ($V = 10$ дм³, $V_n = 1$ дм³) (розраховані значення у концентраті, мг-екв/дм³: $J = 12,37$; $L = 26,0$; $C_{Ca^{2+}} = 2,6$; $C_{Mg^{2+}} = 10,03$)

Зрозуміло, що застосування реагентного пом'якшення перед зворотнім осмосом доцільне лише на промислових установках великої потужності. Простішим є використання іонного обміну для стабілізації обробки води перед зворотнім осмосом [128, 129]. Даний підхід є доцільним лише коли вода характеризується високою мінералізацією. В інших випадках можна обмежитись лише іонообмінним або баромембранним пом'якшенням води.

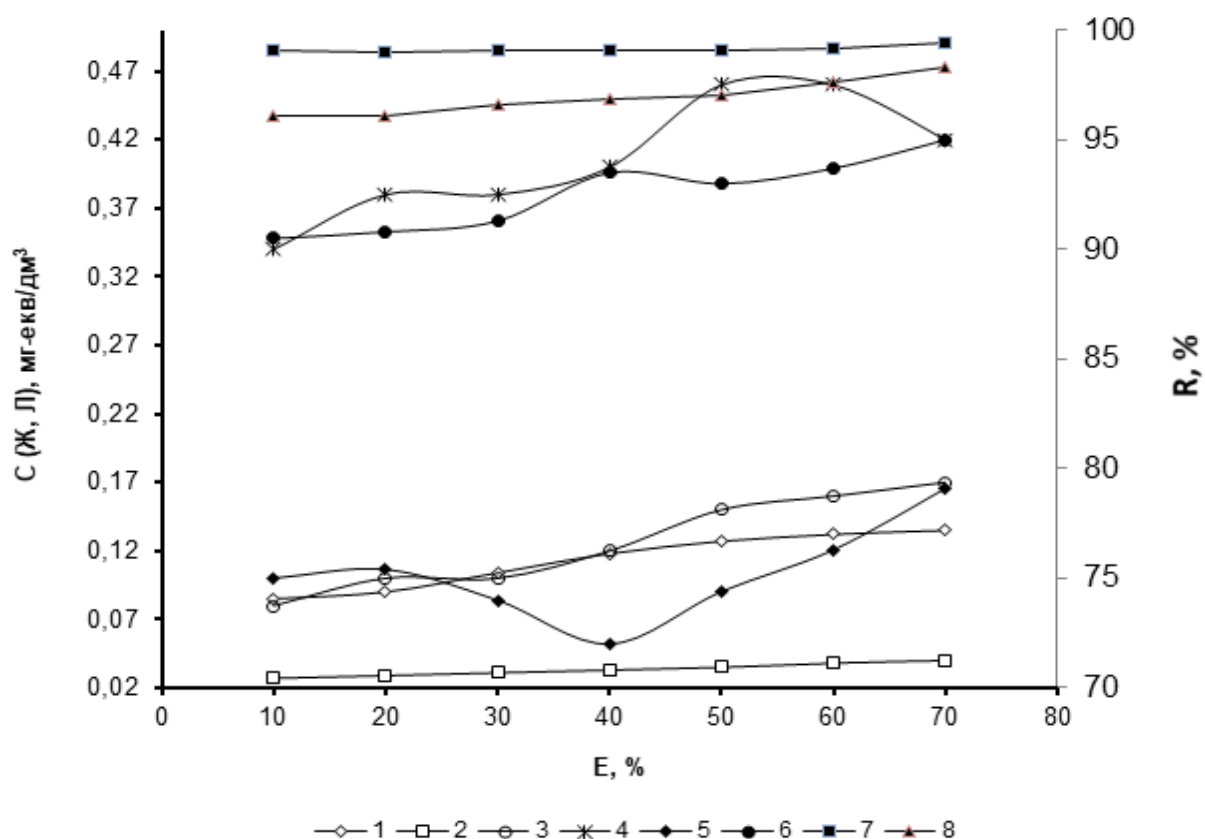


Рис. 4.9 Залежність концентрації хлоридів (1), сульфатів (2), жорсткості (3), лужності (4) перміату, селективності зворотньоосмотичної мембрани за хлоридами (5), сульфатами (6), іонами жорсткості (7) та лужності (8) від ступеню відбору перміату при фільтруванні артезіанської води

При використанні зворотньоосмотичного опріснення води для запобігання відкладенням на мембрані доцільно зменшити ступінь відбору перміату. Так, при зниженні ступеню відбору перміату до 60-70% (рис. 4.9, рис. 4.10, рис. 4.11) було досягнуто ефективного пом'якшення води. При цьому вміст іонів жорсткості і лужності у концентраті був близький до розрахованих значень. Очевидно висадження іонів жорсткості в даному випадку практично не відбулося.

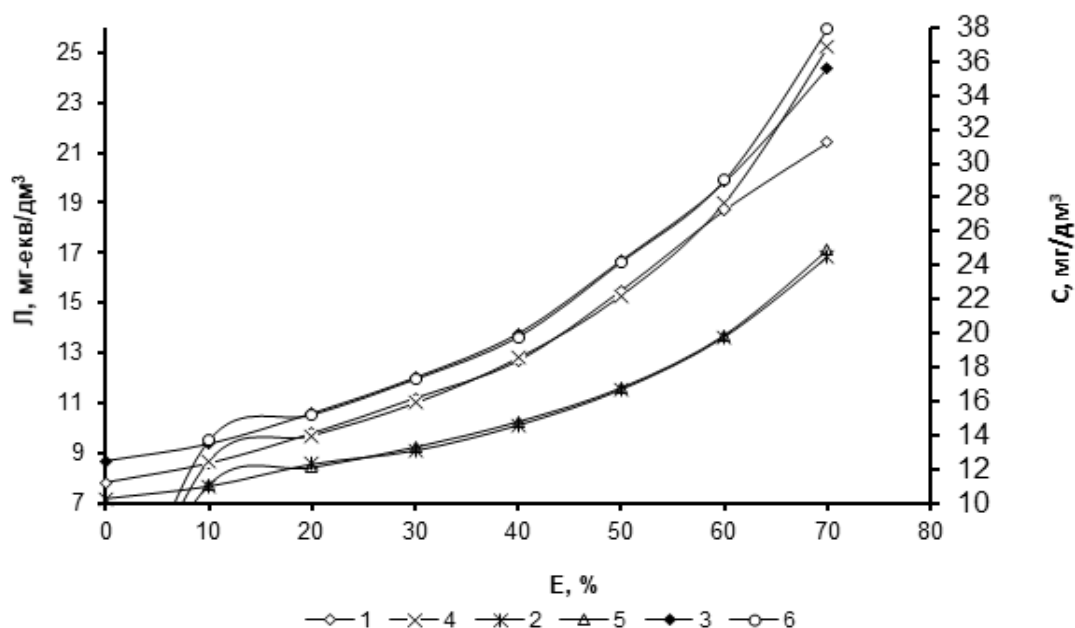


Рис. 4.10 Зміна визначених (1; 2; 3) та розрахованих (4; 5; 6) значень лужності (1; 4) концентрації хлоридів (2; 5) та сульфатів (3; 6) у концентраті із збільшенням ступню відбору перміату при зворотньоосмотичному очищенні артезіанської води ($V_p = 7 \text{ дм}^3$, $V_n = 1 \text{ дм}^3$, $P = 3 \text{ атм}$)

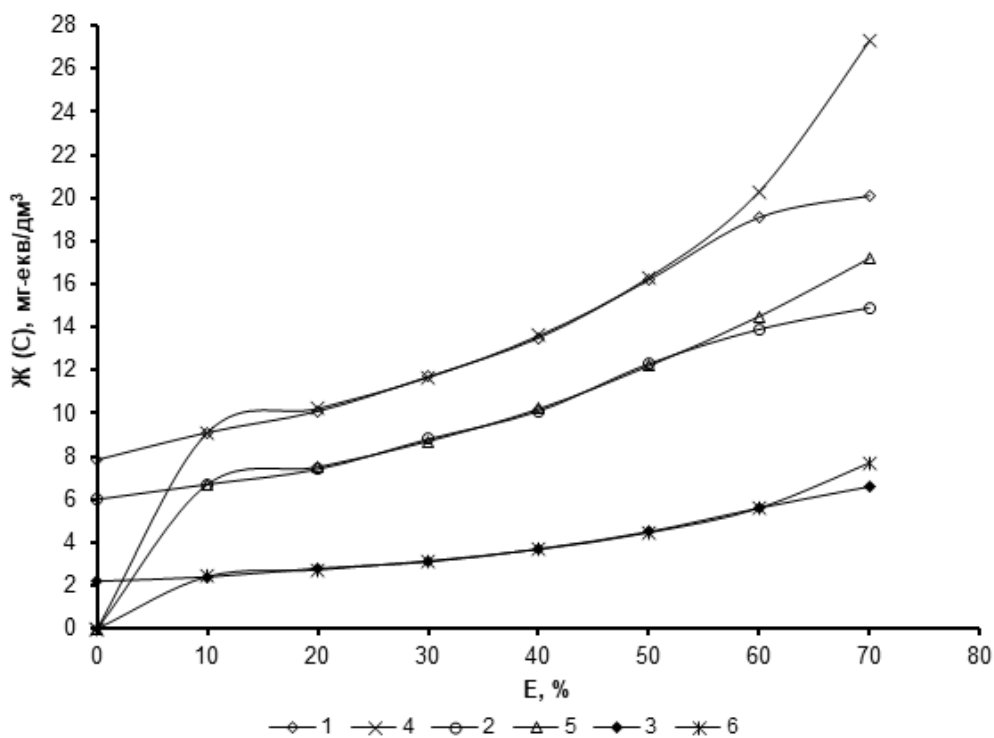


Рис. 4.11 Зміна визначених (1; 2; 3) та розрахованих (4; 5; 6) значень жорсткості (1; 4), концентрації кальцію (2; 5) і магнію (3; 6) у концентраті із збільшенням ступню відбору перміату при зворотньоосмотичному очищенні артезіанської води ($V_p = 7 \text{ дм}^3$, $V_n = 1 \text{ дм}^3$, $P = 3 \text{ атм}$)

збільшенням ступеню відбору перміату при фільтруванні артезіанської води через зворотньоосмотичний фільтр ($V = 7 \text{ дм}^3$, $V_n = 1 \text{ дм}^3$, $P = 3 \text{ атм}$) [5].

4.2. Залежність ефективності зворотньоосмотичних мембран від мінералізації води

Природні води із підвищеною мінералізацією частіше за все наряду із іонами жорсткості та гідрокарбонатами [130], забруднені хлоридами, сульфатами [131] та катіонами натрію. При підготовці води для промислових потреб, питної води та при доочищенні водопровідної води часто використовують іонообмінні установки [132]. Проте використання таких установок обмежується натрій-катіонними фільтрами у процесах знезалізнення, деманганації, пом'якшення і знесолення води [133]. В цьому випадку проблему регенерації іонообмінних фільтрів легко вирішують простою обробкою розчинами хлориду натрію. При повному знесоленні води з використанням катіонітів та аніонітів необхідно використовувати послідовно кислотну та лужну регенерацію відповідно катіонітів та аніонітів. Це супроводжується накопиченням та переробкою кислотно-лужних стоків.

Значно простіше реалізувати процеси баромембранного опріснення води [134]. В разі невисокої мінералізації води та незначного вмісту хлоридів краще використовувати нанофільтрування [135]. Дані процеси характеризуються високою продуктивністю, застосуванням відносно невисоких тисків та меншою енергозатратністю [136] у порівнянні із зворотнім осмосом [137]. Але залишається невирішеним питання щодо відкладення накипу (осадів) на мембранах [138]. Варіантом подолання відповідних труднощів може бути попередня стабілізаційна обробка вода перед мембранними установками. В роботі [139] наведено результати досліджень попередньої обробки води на слабокислотному катіоніті забезпечується надійний захист мембран від карбонатних відкладень. Цей підхід є ефективним і при використанні зворотнього осмосу.

За наявності у воді у значних концентраціях хлоридів, іонів натрію та

інших однозарядних іонів необхідно використовувати зворотній осмос [140, 141]. Даний метод зараз широко використовується як на станціях водопідготовки [142], у локальних установках опріснення води, так і в фільтрах доочищення води. Але невирішеним питанням залишається проблема переробки концентратів, що утворюються. На крупних станціях водопідготовки при значній мінералізації вод утилізація концентратів є вкрай складною задачею. Це, власне, є проблемою і іонного обміну [143], і електродіалізу [144, 145] при знесоленні води. Крім утворення концентратів, проблемою при електродіалізному знесоленні води є необхідність в її глибокому пом'якшенні [146]. Варіантом подолання відповідних труднощів може бути модернізація електролізера. Так в роботі [147] при змінах в конструкції електролізера було досягнуто знесолення води електродіалізом без попереднього її пом'якшення. Електродіаліз концентрованих розчинів [148, 149], наряду з реагентними методами, використовують для переробки концентратів іонообмінного та баромембранного знесолення води [150, 151]. Проте найбільш зручним та ефективним методом очищення та доочищення води є зворотній осмос, який дозволяє наряду з пом'якшенням води досягати її ефективного знесолення.

Насамперед, зворотній осмос дозволяє видаляти з води хлориди та сульфати, іони натрію і калію, які з води практично не вилучаються при застосуванні традиційних технологій водопідготовки.

Іонообмінне вилучення даних іонів використовується лише при отриманні енергетичної води. В інших випадках технологія використовується рідко через значні проблеми з утилізацією кислих, лужних і засолених розчинів. В іонному обміні об'єми таких відходів у 2 – 3 рази перевищують об'єми концентратів, які утворюються у зворотньому осмосі.

4.2.1. Оцінка впливу початкових концентрацій солей на селективність і продуктивність мембрани

Не дивлячись на ряд переваг, які має централізоване водопостачання для

забезпечення населення водою в необхідній кількості та якості, даний підхід має серйозні недоліки. Насамперед це стосується якості води. Через використання зношених водопроводів із сталених труб великої довжини у більшості випадків якість води не відповідає існуючим вимогам до питної води по ряду характеристик. З іншої сторони, внаслідок антропогенного навантаження води ряду річок і водойм мають підвищену мінералізацію і жорсткість. При цьому традиційні методи підготовки води не дозволяють їх суттєво знижувати. Тому досить часто, особливо у старих багатоповерхівках, населення використовує локальні зворотньоосмотичні установки. Такі системи досить широко представлені на ринку і досить успішно вирішують проблеми доочищення води. Проте досить часто в окремих регіонах приморських областей водопровідні води характеризуються значними рівнями мінералізації і жорсткості. Досить гострою є проблема і при використанні артезіанських та ґрунтових вод. В цьому випадку виникає питання – наскільки придатні для доочищення води представлені на ринку локальні установки при використанні зворотньоосмотичних мембран.

Невідомо, як зміниться їх продуктивність, селективність в залежності від якості водопровідної води, який тиск доцільно використовувати в тих чи інших системах. До певної міри відповіді на поставлені питання дають приведені результати.

Зворотньоосмотичні мембрани в процесах демінералізації води вивчалися у роботах [152-154]. В даних роботах увага більше акцентувалась на селективності та продуктивності мембран при відносно невисоких концентраціях солей. В даній роботі визначалась ефективність мембран при високих рівнях мінералізації води. Крім того, в роботі доводилась гіпотеза, що при використанні показників коефіцієнтів фільтрування при високих значеннях мінералізації води можна визначити робочі тиски при заданих рівнях продуктивності мембрани для певних діапазонів концентрацій солей.

В роботі досліджувались розчини сульфатів та хлоридів натрію, тому що частіше за все підвищення мінералізації відбувається саме за рахунок даних

солей. Крім того при підвищеному солемісті зі збільшенням ступеню відбору перміату осмотичний тиск у воді суттєво зростає, що значно впливає на параметри процесу очищення води.

При проведенні досліджень визначали ефективність вилучення сульфатів та хлоридів з води за залишковими концентраціями у перміаті, визначали селективність мембрани при збільшенні ступеню відбору перміату [3].

Вилучення сульфатів та хлоридів із води на мембрані Filmtac TW30-1812-50 відбувається досить ефективно (рис. 4.12, 4.13).

Результати по ефективності вилучення сульфатів та хлоридів із води на зворотньоосмотичній мембрані приведені на рис. 4.12, 4.13.

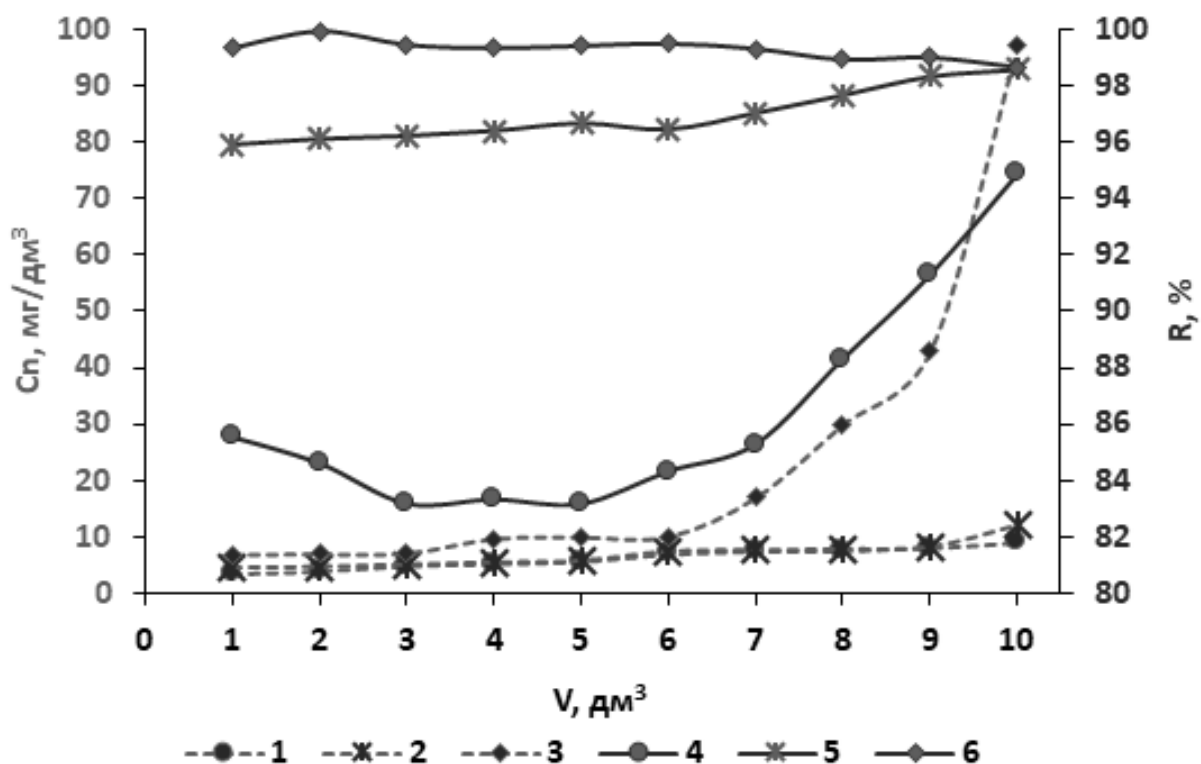


Рис. 4.12. Залежність концентрації сульфатів у перміаті (1–3), селективності мембрани по сульфатах (4–6) за об'ємів розчину 11 дм³ (об'єм проби перміату 1 дм³) від об'єму відібраного перміату при початковій концентрації сульфатів у розчинах сульфату натрію, мг/дм³: 1, 4 – 20; 2, 5 – 100; 3, 6 – 1000; при прикладеному тиску 1, 2, 4, 5 – 3,6 атм.; 3, 6 – 4,0 атм.

Як видно із рис. 4.12, вилучення сульфатів із води на вибраній мембрані відбувається досить ефективно, якщо брати до уваги процеси доочищення питної води в побутових умовах. Селективність мембрани перевищувала 80 %, а по мірі зростання концентрацій у вихідних розчинах вона зростала до 95–99 %. При цьому в розчинах з низькими вихідними концентраціями сульфатів спостерігалось зростання селективності по мірі підвищення ступеню відбору перміату.

Слід зазначити, що концентрація сульфатів у перміаті до певної міри зростала. При вихідній концентрації сульфатів 1000 мг/дм^3 зі збільшенням ступеню відбору перміату з 9 % до 90 % концентрація сульфатів у перміаті зростала із 7 мг/дм^3 до 97 мг/дм^3 при зниженні селективності з 99,33 % до 98,65 %. Це при тому, що в концентраті вміст сульфатів зріс приблизно до 7000 мг/дм^3 .

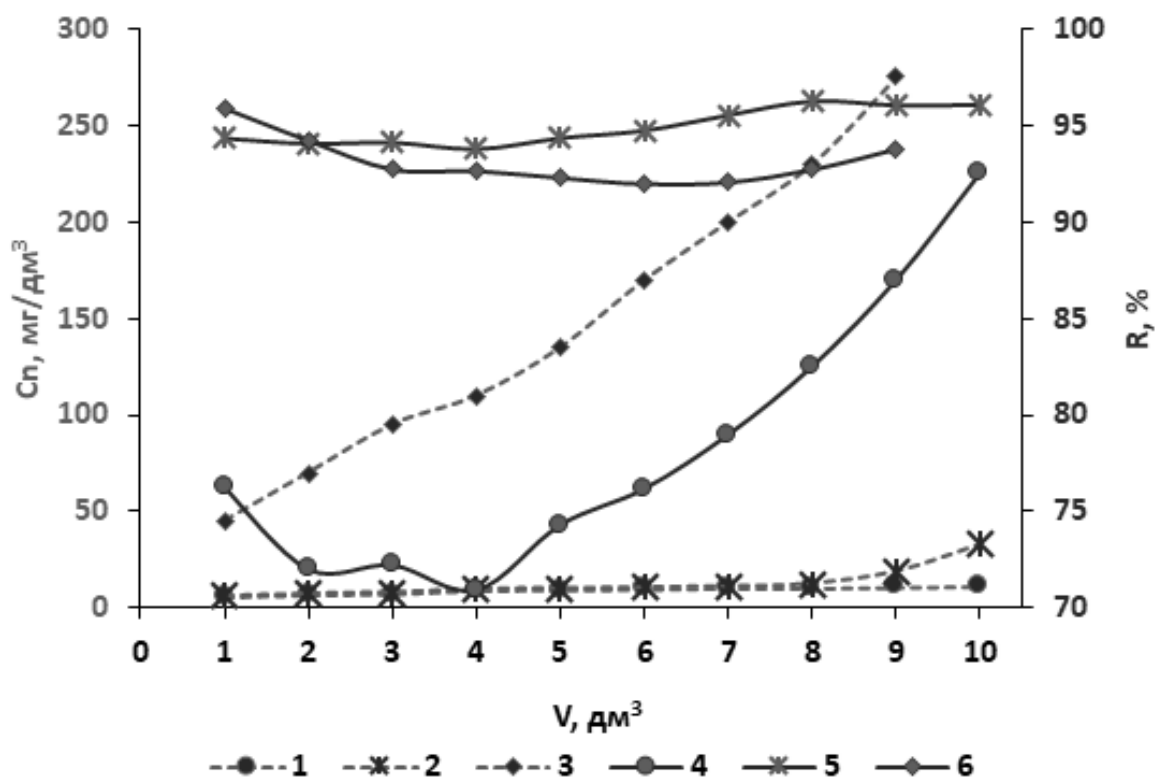


Рис. 4.13. Залежність концентрації хлоридів у перміаті (1–3) та селективності мембрани по хлоридах (4–6) за об'ємів розчину 11 дм^3 (об'єм

проби перміату 1 дм³) від об'єму відібраного перміату при фільтруванні розчинів хлориду натрію з початковими концентраціями хлоридів у вихідних розчинах, мг/дм³: 1, 4 – 20; 2, 5 – 100; 3, 6 – 1000; при прикладеному тиску 1, 2, 4, 5 – 3,6 атм.; 3, 6 – 4,0 атм.

Дещо інші залежності відмічено при знесоленні розчинів хлориду натрію (рис. 4.13). При вихідній концентрації хлоридів у робочому розчині 20 мг/дм³ концентрації хлоридів у перміаті сягають 5,6–11,0 мг/дм³, при концентрації 100 мг/дм³ – 6,0–33,0 мг/дм³. А при вихідній концентрації хлоридів у робочому розчині 1000 мг/дм³ у перміаті по мірі зростання ступеню відбору з 9,0 % до 82 % концентрація хлоридів зростає із 45 мг/дм³ до 275 мг/дм³. При цьому робочий тиск в системі за рахунок зростання осмотичного тиску концентрату знизився до значень, близьких до 0 атм., тому 10-ту пробу перміату відібрати не вдалося.

Таким чином, селективність мембрани по сульфатах сягає 95–99 % із збільшенням показника при високих вихідних концентраціях розчинів. Кардинальна зміна селективності мембрани по сульфатах при збільшенні ступеню відбору перміату відзначена для малих вихідних концентрацій сульфатів у розчині.

Щодо хлоридів, то, на відміну від результатів приведених у роботі [135], в даній роботі визначено, що мембрана забезпечує ефективне видалення хлоридів в широкому діапазоні концентрацій. При низьких концентраціях хлоридів (20–100 мг/дм³) селективність мембрани сягає 76–80 %. При збільшенні концентрацій хлоридів у концентратах до 100–800 мг/дм³ селективність сягає 94–96 %. А при концентраціях хлоридів вищих 1000 мг/дм³ селективність мембрани знижується до 95–93 %. Слід відмітити, що залишкова концентрація сульфатів у перміаті не перевищує 120 мг/дм³, а хлоридів 275 мг/дм³, що суттєво нижче допустимого рівня у питній воді [155].

4.2.2 Встановлення залежності зміни концентрацій солей та тисків у системі зворотньоосмотичного опріснення води від ступеню відбору перміату

Особливістю мембранного знесолення води при використанні зворотньоосмотичних мембран є те, що при селективності 80–99 % при збільшенні ступеню відбору перміату до 80–90 % суттєво зростає вміст солей у концентратах. Це призводить до збільшення осмотичного тиску розчинів та зниження робочого тиску (рис. 4.14, 4.15).

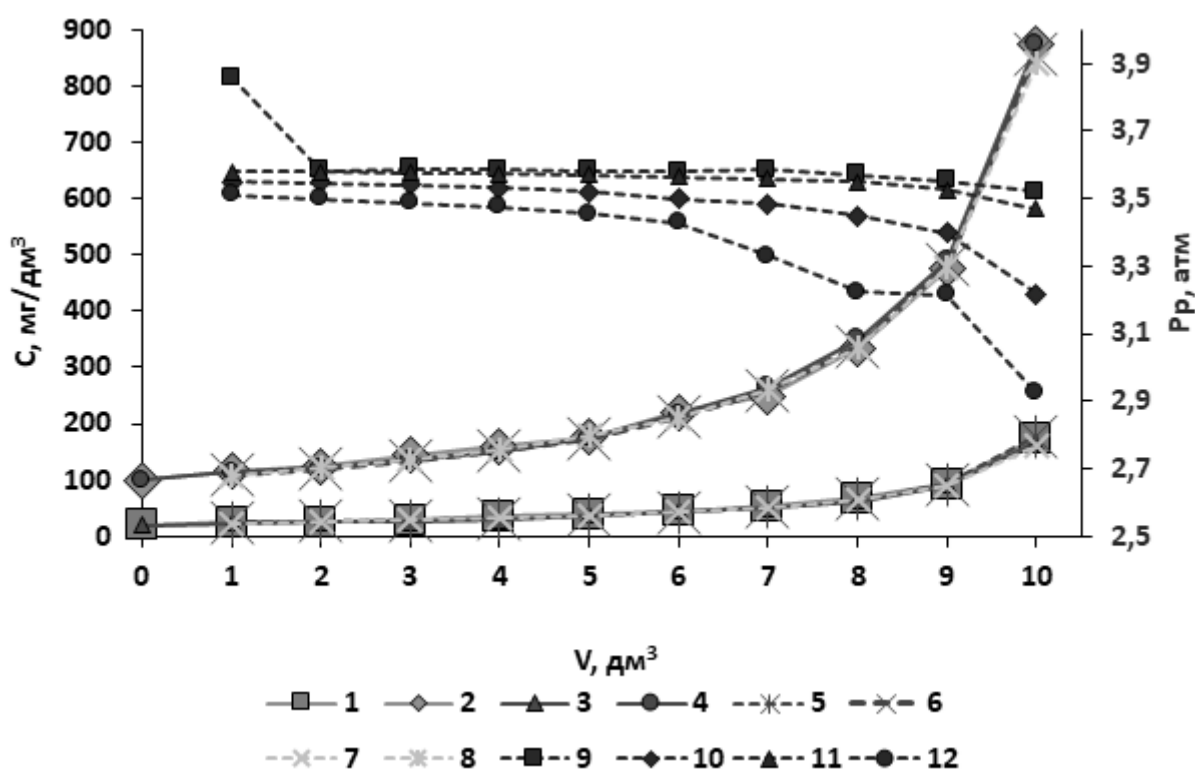


Рис. 4.14. Зміна виміряної (1–4) та розрахованої (5–8) концентрації сульфатів (1, 2, 5, 6) та хлоридів (3, 4, 7, 8) у концентратах, робочого тиску (P_p) (9–12) при зовнішньому тиску 3,6 атм в залежності від об'єму відібраного перміату при фільтруванні розчинів 1, 2, 5, 6, 9, 10 – сульфату натрію, 3, 4, 7, 8, 11, 12 – хлориду натрію з початковою концентрацією сульфатів та хлоридів 1, 3, 5, 7, 9, 11 – 20 мг/дм³ та 2, 4, 6, 8, 10, 12 – 100 мг/дм³

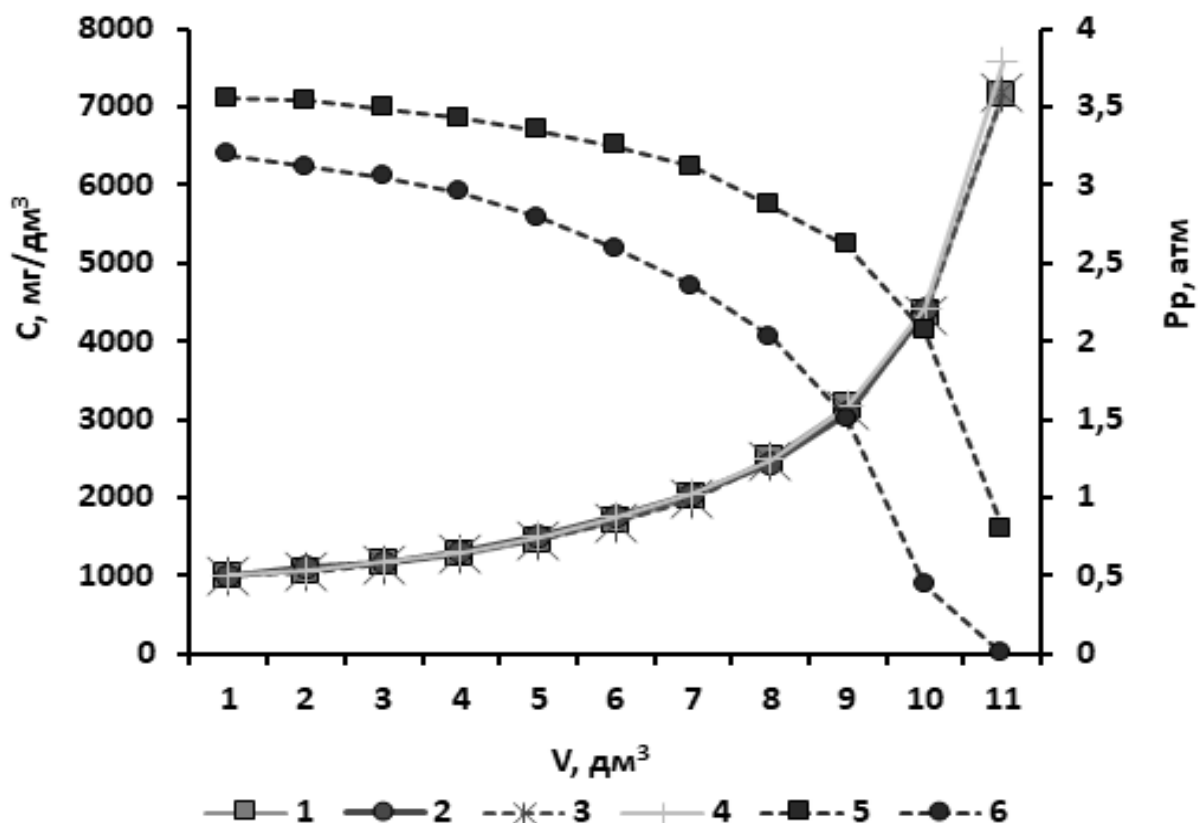


Рис. 4.15. Зміна виміряної (1, 2) та розрахованої (3, 4) концентрації сульфатів (1, 3) та хлоридів (2, 4) у концентратах, робочого тиску (P_r) (5, 6) в залежності при зовнішньому тиску 4 атм. від об'єму відібраних проб перміату при фільтруванні розчинів 1, 3, 5 – сульфату натрію та 2, 4, 6 – хлориду натрію з початковою концентрацією сульфатів та хлоридів 1000 мг/дм^3

Як видно з рис. 4.14, при концентрації хлоридів $100\text{--}875 \text{ мг/дм}^3$ при тиску в системі 4 атм. робочий тиск знижується із 3,5 атм. до 2,9 атм. При тих же концентраціях сульфатів у воді робочий тиск знижується з 3,6 атм. до 3,2 атм.

При концентрації хлоридів $1000\text{--}4420 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 4.15) робочий тиск знижується з 3,195 атм. до 0,441 атм., тоді як для сульфатів в тому ж діапазоні концентрацій робочий тиск знижується з 3,554 атм. до 2,064 атм. При концентрації сульфатів приблизно 7000 мг/дм^3 осмотичний тиск сягає 3,2 атм., а робочий тиск знижується до 0,8 атм. Для хлоридів при концентрації 7000 мг/дм^3 розрахований осмотичний тиск сягає 5,6 атм., що вище тиску в

системі – 4 атм. Тому за таких концентрацій хлориду натрію фільтрування не проходить.

Зростання концентрації солей у робочому розчині призводить до зниження робочого тиску, а значить і до зниження продуктивності мембрани (рис. 4.16).

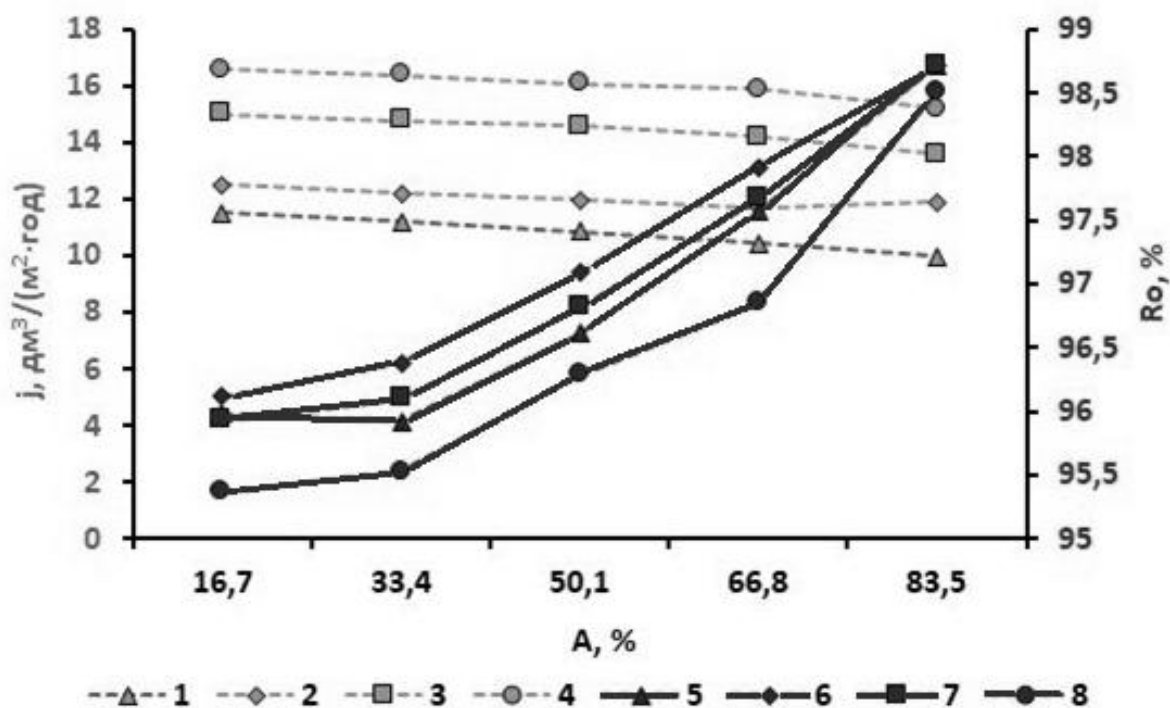


Рис. 4.16. Залежність продуктивності (j) (1–4) та селективності R_o (5–8) мембрани по вилученню сульфатів при початковому об'ємі розчину 3 дм³ від ступеню відбору перміату (A , %) при фільтруванні розчину сульфату натрію ($[\text{SO}_4^{2-}] = 100 \text{ мг/дм}^3$) при тисках (P), атм.: 1, 5 – 4; 2, 6 – 6; 3, 7 – 8; 4, 8 – 10

Як видно з рис. 4.16, при концентраціях сульфату натрію (100–600 мг/дм³) при тиску у системі 10 атм. спостерігається зниження продуктивності з 16,6 дм³/(м²·год) до 15,2 дм³/(м²·год) при зростанні селективності з 95,4 % до 98,5 %. При інших тисках (від 4 атм. до 8 атм.) спостерігаються такі ж тенденції.

Відомо, що такий показник мембрани, як продуктивність, змінюється в

широкому діапазоні в залежності від прикладеного тиску. Більш стабільним є коефіцієнт фільтрування мембрани, який розраховується як відношення продуктивності мембрани до робочого тиску. Це підтверджують дані, приведені на рис. 4.17, 4.18.

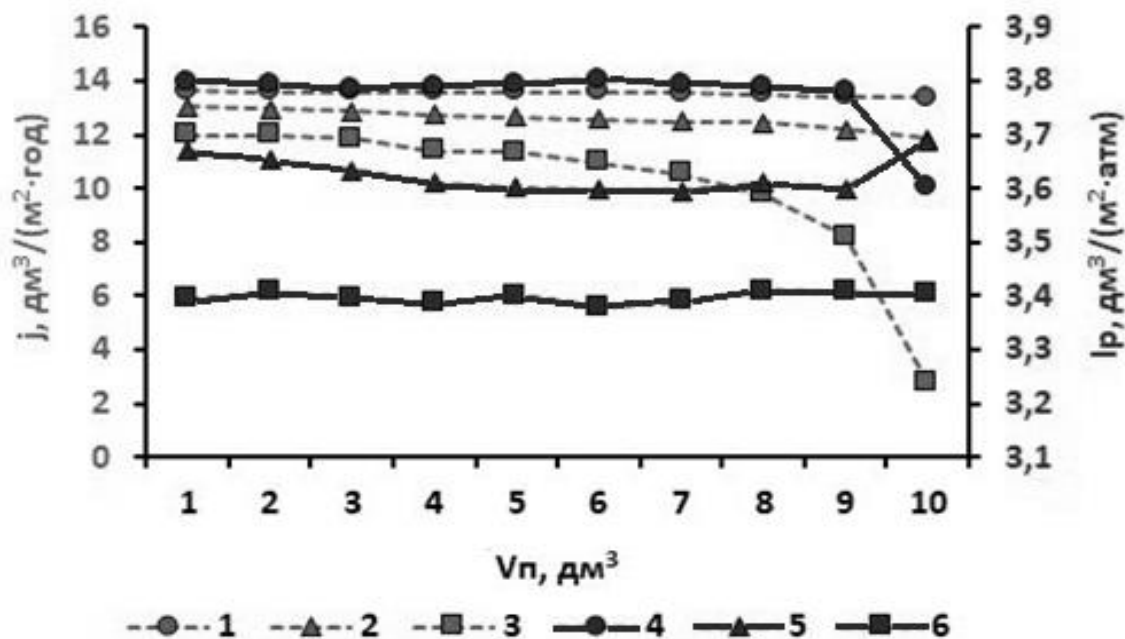


Рис. 4.17. Зміна продуктивності мембрани (j) (1–3) та коефіцієнту фільтрування (l_p) (4–6) в залежності від об'єму відібраного перміату при фільтруванні розчинів сульфату натрію з вихідними концентраціями по сульфатах, мг/дм³: 1, 4 – 20; 2, 5 – 100; 3, 6 – 1000. Загальний об'єм фільтрованих розчинів 11 дм³, об'єм проб перміату 1 дм³

Із рис. 4.17, 4.18 видно, що мембрана Filmtex TW30-1812-50 характеризується не тільки вищою селективністю по сульфатах, в порівнянні із хлоридами, але й вищою продуктивністю.

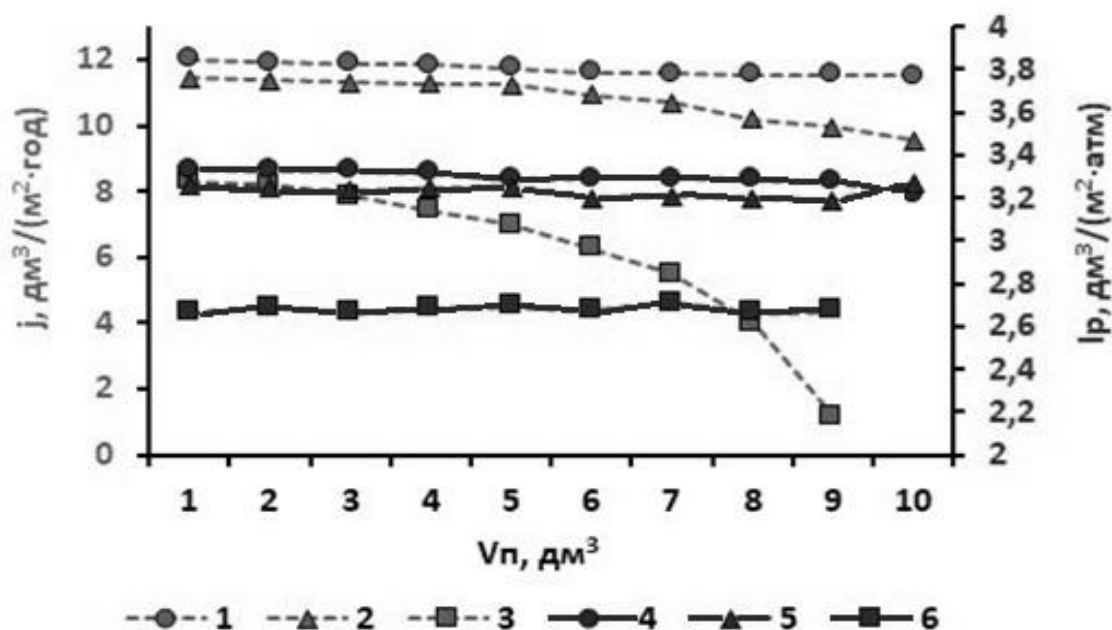


Рис. 4.18. Зміна продуктивності мембрани (j) (1–3) та коефіцієнту фільтрування (l_p) (4–6) в залежності від об'єму відібраного перміату при фільтруванні розчинів хлориду натрію з вихідними концентраціями по хлоридах, мг/дм³: 1, 4 – 20; 2, 5 – 100; 3, 6 – 1000. Загальний об'єм фільтрованих розчинів 11 дм³, об'єм проб перміату 1 дм³

При цьому в усіх розглянутих випадках спостерігається зниження продуктивності при підвищенні концентрації розчинів та при збільшенні відбору перміату.

Слід відмітити, що кожному діапазону концентрацій розчинів сульфату і хлориду натрію відповідають близькі значення коефіцієнтів фільтрування. При цьому спостерігається певне зниження коефіцієнту фільтрування при значному зростанні концентрації солі.

В роботі для контролю за стабільністю розчинів концентратів визначали вміст солей у них після кожної відібраної проби перміату та розраховували даний показник теоретично. Як правило, в роботах по зворотньоосмотичному очищенню води такий підхід не використовують [140, 141]. По відповідності експериментальних та розрахункових значень можна судити про те,

відбувається чи не відбувається осадкоутворення у концентратах. Крім того, виходячи з рівня мінералізації концентрату, можна визначити його осмотичний та робочий тиск при заданому тиску у системі. Як видно з рис. 4.14, 4.15, склади концентратів за вмістом сульфатів і хлоридів, визначені експериментально та розраховані теоретично, дуже близькі для усіх випадків. Це свідчить про їх стабільність в усьому діапазоні використаних концентрацій при підвищенні ступеню відбору перміату від 10 до 90 %. За вмістом хлоридів та сульфатів у концентратах було розраховано зміну осмотичного тиску у них при збільшенні ступеню відбору перміату до 90 %. При цьому розчини хлориду натрію характеризуються вищими значеннями осмотичного тиску та більшим зниженням робочого тиску, ніж розчини сульфату натрію (рис. 4.14, 4.15).

Як видно з рис. 4.14, 4.15, зростання концентрації солей у концентратах призводить до зниження робочого тиску. З цієї причини відбувається зниження продуктивності мембрани, що відповідає літературним даним [134, 137].

Про вплив тиску в системі на характеристики мембрани можна судити по результатах, приведених на рис. 6. Як видно з рис. 6, продуктивність мембрани суттєво зростає з підвищенням тиску. Відмічено незначне зниження робочого тиску при збільшенні ступеню відбору перміату, що відповідає існуючим уявленням [137]. Проте селективність мембрани при підвищенні тиску змінювалась неоднозначно. При зростанні тиску з 4 до 6 атм селективність мембрани зростала, а при подальшому збільшенні тиску до 10 атм – знижувалась.

Розрахунок осмотичних тисків у розчинах сульфатів та хлоридів різних концентрацій дав можливість порівняти залежності продуктивності мембрани та коефіцієнту фільтрування за різних значень ступеню відбору перміату (рис. 4.17, 4.18). При цьому спостерігали зниження продуктивності мембрани з підвищенням концентрації розчинів та збільшенням ступеню відбору перміату, що обумовлено зростанням осмотичного тиску розчинів солей при

збільшенні їх концентрацій. За даних умов для розчинів хлориду натрію осмотичний тиск більший у порівнянні з аналогічними концентраціями розчинів сульфату натрію. Обумовлене це вищим ступенем дисоціації для хлориду натрію, у порівнянні із сульфатом натрію [3].

4.2.3 Визначення необхідних тисків у системах знесолення води з використанням зворотньоосмотичних мембран

Якщо врахувати приведені в роботі результати, то можна сказати, що використана мембрана задовольняє вимогам щодо якості видалення сульфатів та хлоридів в широкому діапазоні концентрацій. Проблеми при видаленні солей пов'язані із зниженням продуктивності мембрани при низьких тисках. Виходячи з того, що при концентраціях сульфатів та хлоридів коефіцієнти фільтрування мають стабільні значення, то робочий тиск можна визначити за рівнянням (2.20).

Таблиця 4.1 – Залежність робочого (P_p), осмотичного (π) тиску та тиску в системі (P) від концентрації сульфату натрію у воді при заданій продуктивності установки (q) при ступені відбору перміату 50 %

№ п/п	j , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	q , $\text{дм}^3/\text{год}$ ($\text{дм}^3/\text{добу}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$, $\text{г}/\text{дм}^3$	π , атм.	P_p , атм.	P , атм.
1	8,93	2,08 (50)	1,0	0,892	2,628	3,160
2			2,0	1,784	2,628	4,052
3			3,0	2,676	2,628	4,944
4			4,0	3,518	2,628	5,786
5			5,0	4,460	2,627	6,728
6			6,0	5,352	2,637	7,620
7			7,0	6,244	2,627	8,512
8			8,0	7,036	2,627	9,298
9			9,0	8,028	2,627	10,548
10			10,0	8,920	2,627	11,547
11	13,77	4,17 (100)	1,0	0,892	4,052	4,944
12			2,0	1,784	4,052	5,836

13			3,0	2,676	4,052	6,728
14			4,0	3,518	4,052	7,570
15			5,0	4,460	4,052	8,512
16	20,83	6,25 (150)	1,0	0,892	6,131	7,023
17			2,0	1,784	6,131	7,915
18			3,0	2,676	6,131	8,807
19			4,0	3,518	6,131	9,645
20			5,0	4,460	6,131	10,591
21	27,77	8,33 (200)	1,0	0,892	8,172	9,064
22			2,0	1,784	8,172	9,956
23			3,0	2,676	8,172	10,878
24			4,0	3,518	8,172	11,690
25			5,0	4,460	8,172	12,632

Таблиця 4.2 – Залежність робочого (P_p), осмотичного (π) тиску та тиску в системі (P) від концентрації хлориду натрію у воді при заданій продуктивності локального фільтру (q) при ступені відбору перміату 50 %

№ п/п	j , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	q , $\text{дм}^3/\text{год}$ ($\text{дм}^3/\text{добу}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$, $\text{г}/\text{дм}^3$	π , атм.	P_p , атм.	P , атм.
1	8,93	2,08 (50)	1,0	1,610	3,325	4,935
2			2,0	3,220	3,325	6,545
3			3,0	4,831	3,325	8,156
4			4,0	6,441	3,325	9,766
5			5,0	8,051	3,325	11,835
6			6,0	9,662	3,325	12,987
7			7,0	11,918	3,325	15,243
8			8,0	12,882	3,325	16,207
9			9,0	14,492	3,325	17,817
10			10,0	16,103	3,325	19,428
11	13,77	4,17 (100)	1,0	1,610	5,128	6,738
12			2,0	3,220	5,128	8,348
13			3,0	4,831	5,128	9,959
14			4,0	6,441	5,128	11,569
15			5,0	8,051	5,128	13,179
16	20,83	6,25 (150)	1,0	1,610	7,758	9,368
17			2,0	3,220	7,758	10,978
18			3,0	4,831	7,758	12,598
19			4,0	6,441	7,758	14,199
20			5,0	8,051	7,758	15,809
21	27,77	8,33 (200)	1,0	1,610	10,342	11,954

22			2,0	3,220	10,342	13,562
23			3,0	4,831	10,342	15,173
24			4,0	6,441	10,342	16,783
25			5,0	8,051	10,342	18,393
26			10,0	16,103	10,342	26,445

Як видно із табл. 4.1, для досягнення продуктивності 200 дм³/добу при вихідній концентрації сульфатів 1–5 г/дм³ робочий тиск (P_p) повинен бути на рівні 8,172 атм., а тиск у системі повинен бути не нижче 12,632 атм.

При знесоленні розчину із вмістом сульфатів 10 г/дм³ при ступені відбору перміату 50 % осмотичний тиск сягає 8,92 атм., а тиск в системі повинен бути на рівні 11,547 атм. при продуктивності 50 дм³/добу.

По очищенню води від хлоридів (табл. 4.2) отримали подібні закономірності, але значення тисків в системі відповідають більшим показникам. Так при продуктивності 200 дм³/добу при ступені відбору перміату при вихідній концентрації хлоридів 10 г/дм³ тиск в системі повинен бути не менше 26,445 атм. В усіх інших випадках тиск у системі може бути в межах 4,935–19,428 атм.

Слід відмітити, що дані про коефіцієнт фільтрування для зворотньоосмотичних мембран практично відсутні у численних публікаціях. Даний показник, на відміну від продуктивності мембрани, мало залежить від робочого тиску і може мати стабільні значення за певних концентрацій розчинів. Це видно із даних, приведених на рис. 4.17, 4.18. Найбільш близькими були значення коефіцієнту фільтрування для сульфатів і хлоридів в діапазоні концентрацій розчинів 1000–7500 мг/дм³. Це має важливе значення тому, що дає можливість за формулою (2.20) розрахувати робочі тиски зворотньоосмотичного очищення води в залежності від концентрацій хлоридів або сульфатів у воді при використанні мембран певного типу.

Виходячи з отриманих результатів, за формулою (2.20) були розраховані необхідні значення робочого тиску та тиску в системі при концентраціях сульфатів або хлоридів від 1 до 10 г/дм³ при продуктивності картриджу із

даною мембраною з площею $0,2 \text{ м}^2$ 50–200 $\text{дм}^3/\text{добу}$. Враховуючи високу селективність мембрани по сульфатах і хлоридах, відносно невисокі їх концентрації у перміаті, локальні установки можна використовувати для отримання питної води. Дані установки будуть ефективні навіть при концентраціях даних солей до 5 г/дм^3 при ступені відбору перміату до 70 %. Обмеження можливе по тиску води у водопровідній мережі. Мінімальний тиск може бути 5 атм. Вразі необхідності досягнення більшої продуктивності при концентрації солей більше 5 г/дм^3 необхідно використовувати насос з напором не менше 30 атм. За інших вихідних даних можна розрахувати інші граничні тиски при розрахунку системи. Даний підхід дозволяє врахувати вимоги до знесоленої води, вміст солей у водопровідній або артезіанській воді, робочий і номінальний тиск у зворотньоосмотичній системі в залежності від необхідної продуктивності установки.

Отже, на основі результатів досліджень показано, як, виходячи із концентрацій солей, розрахувати параметри роботи зворотньоосмотичної установки, що забезпечить задовільні результати. Тобто, виходячи із концентрації солі, можна визначити продуктивність установки, осмотичний тиск, робочий тиск та тиск у системі, який необхідно підтримувати на заданому ступені відбору перміату. Під час експлуатації установки користувач може регулювати лише тиск у системі, який обов'язково повинен бути вище за осмотичний тиск.

Більше того, якщо врахувати, що згідно рисунку 4.17 коефіцієнт фільтрування в межах концентрацій сульфатів у концентраті 1000 – 10000 г/дм^3 є постійною величиною і дорівнює $\sim 3,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{год}$, а для хлоридів при тих же концентраціях даних показник також є стабільним і дорівнює $\sim 2,65 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{год}$, то скориставшись формулами 2.16 та 2.20, а також враховуючи, що робочий тиск (P_p) залежить від тиску в системі (P) та осмотичних тисків сульфатів або хлоридів натрію в концентраті та перміаті і розраховується за формулою:

$$P_p = P - \Delta\pi, \quad (4.1)$$

де $\Delta\pi$ – різниця між осмотичним тиском у концентраті та перміаті, то можна розрахувати залежність тиску в системі (P) від заданої продуктивності мембрани (j) з урахуванням її селективності:

$$P = \frac{1}{l_p} j + \frac{\varphi RTC [1-2(1-R^I)]}{9,60665 \cdot 10^4} = \frac{j}{l_p} + \frac{\varphi RTC [1-2(1-R^I)]}{9,60665 \cdot 10^4} = \frac{j}{l_p} + \frac{\varphi RTC (2R^I-1)}{9,60665 \cdot 10^4}, \quad \text{атм} \quad (4.2)$$

де l_p – коефіцієнт фільтрування, $[\frac{\text{дм}^3}{\text{год} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{атм}}]$;

j – продуктивність мембрани $[\frac{\text{дм}^3}{\text{год} \cdot \text{м}^2}]$;

C – концентрація розчину солі $[\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}]$;

R – універсальна газова стала $(8,31446261815 [\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}])$;

T – абсолютна температура, K;

φ – осмотичний коефіцієнт;

R^I – селективність мембрани в долях одиниці, $R^I = \frac{R, \%}{100}$.

Для даної мембрани для сульфатів $l_p = 3,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{год}$ (рис. 4.17), $R^I \geq 0,955$ (рис. 4.16), для хлоридів $l_p = 2,65 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{год}$ (рис. 4.18), $R^I \geq 0,925$ (рис. 4.13)

4.3 Оцінка ефективності зворотньоосмотичного очищення шахтних вод

З часом все більше природних водних екосистем зазнають суттєвого негативного впливу промисловості. До найбільш небезпечних впливів можна віднести підвищення мінералізації природних водойм. Для маловодних регіонів гостро стає проблема забезпечення населення та і промисловості якісною водою. На сьогодні значна частина населення України (Донбас, Приазів'я, Причорномор'я, ряд областей центральної та західної України) споживають неякісну воду як питну. Часто вода, що подається населенню через централізовані системи водопостачання має мінералізацію > 1500

мг/дм³, а жорсткість > 8 – 15 мг-екв/дм³. В окремих випадках мінералізація сягає 2-3 г/дм³, а мінералізація – 20 – 30 мг-екв/дм³.

В той же час, значні об'єми шахтних вод, що скидаються у поверхневі водойми (~ 550 млн м³/рік), придатні для отримання питної при використанні зворотньоосмотичних технологій. Їх мінералізація не перевищує 3000 мг/дм³, а часто сягає 1500 – 2000 мг/дм³.

У 2008 р. у м. Алчевськ був побудований завод питної води продуктивністю 12 тис. м³/добу. В основі технології було використання нанофільтраційної установки. В якості вихідної води використовували воду із Ісакиївського водосховища, що на 90% заповнюється шахтними водами. Характеристики вихідної води та очищеної води приведені в табл. 4.3.

Проте, в подальшому дана тенденція ні на Донбасі ні в інших регіонах України не поширювалась.

На заводі в Алчевську використовували воду з відносно низькою мінералізацією. Отримані нами результати показують, що зворотньоосмотичне опріснення води перспективне при знесоленні більш мінералізованих шахтних вод.

Таблиця 4.3 – Ефективність очищення води із Ісакиївського водосховища нанофільтруванням

Показник	Одиниці вимірювання	Вихідна вода	Пермеат	ВОЗ	СанПін України 2010 р.
Запах	Бал	3	0	—	2
Кольоровість	град	29	0	15	20
Каламутність	мг/дм ³	2,4	< 0,05	1,0	0,5
рН	од.	7,7	7,6	—	6,5 – 8,5
Залізо	мг/дм ³	1,0	0,05	0,3	0,3
Жорсткість	мг-екв/дм ³	8,4	2,8	—	7,0
Марганець	мг/дм ³	0,018	< 0,01	0,5	0,1

Сульфати	мг/дм ³	439,8	82,7	250	250
Сухий залишок	мг/дм ³	961	368	—	1000
Хлориди	мг/дм ³	53,6	51,8	250	250
Цинк	мг/дм ³	< 0,005	< 0,005	3,01	—
Алюміній	мг/дм ³	< 0,001	< 0,001	0,2	0,2
Азот амонійний	мг/дм ³	0,6	< 0,05	1,5	2,0
Азот нітритний	мг/дм ³	0,16	< 0,003	3,0	3,3
Азот нітратний	мг/дм ³	3,0	2,0	50,0	45,0
Окислюваність	мгО ₂ /дм ³	6,1	0,62	—	4,0
Загальне мікробне число	од.	190	2	—	100
Е-колі	од.	50000	—	—	—

Так, при очищенні води із шахти «Тарновська» на зворотньоосмотичному фільтрі з мембраною Filmtech TW30 – 1812 – 50, було отримано високі результати при ступені відбору перміату до 90% (рис. 4.19) [5].

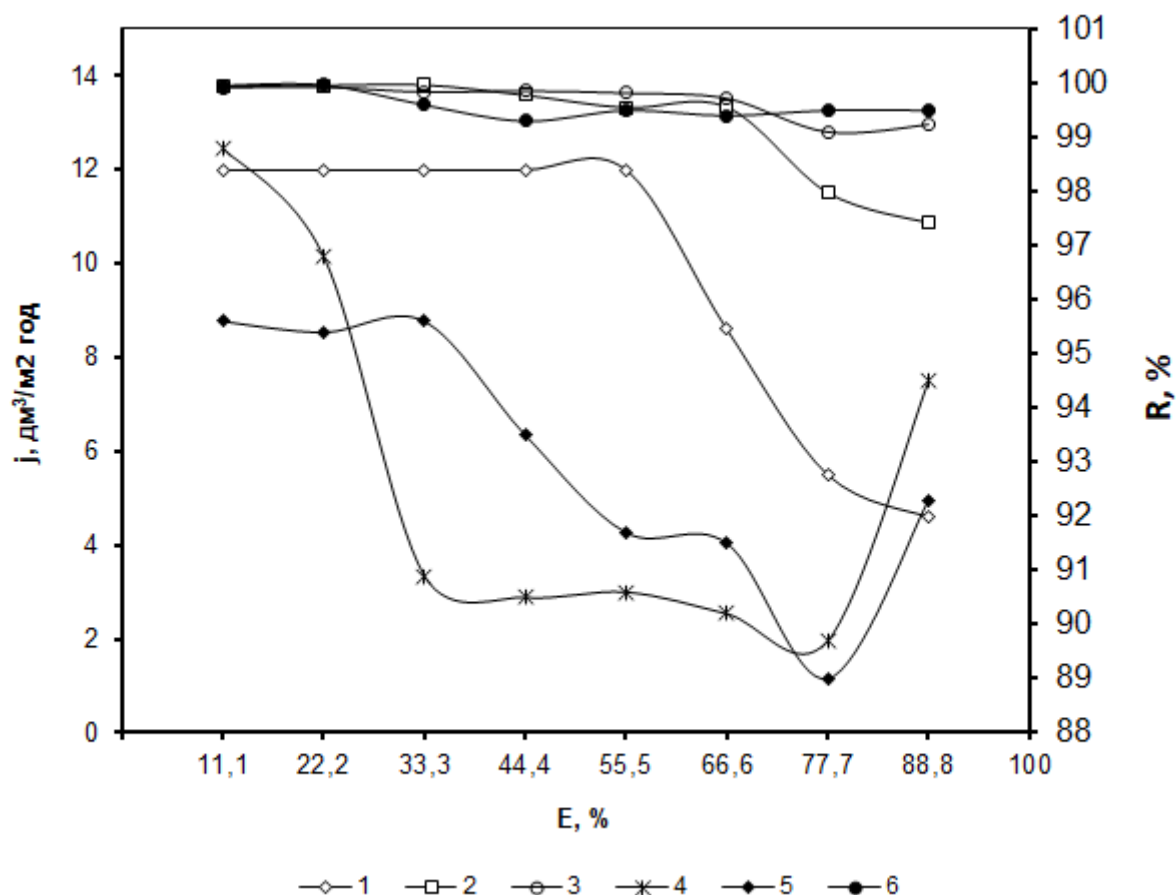


Рис. 4.19 Залежність продуктивності (1) зворотньоосмотичної мембрани Filmtech TW30-1812-50, її селективності по іонах жорсткості (2), кальцію (3), лужності (4), хлоридах (5), та сульфатах (6) від ступеню відбору перміату при фільтруванні води із шахти «Тарновська»

При досягненні ступеню відбору перміату на рівні 55% продуктивність мембрани знизилась до 8,6-4,6 $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{год}$. Селективність по всіх компонентах, за винятком хлоридів та гідрокарбонатів була досить високою – на рівні 98-99%. По гідрокарбонатах селективність змінювалась від 90 до 98%, по хлоридах – від 89 до 95%. А коли у концентраті вміст хлоридів постійно зростає, то навіть при високій селективності мембрани концентрація хлоридів у перміаті була досить значною (таблиця 4.4). Як видно з таблиці, по іонах жорсткості, лужності, концентрації сульфатів, мінералізації ефективність очищення була високою до ступеню відбору перміату 89%. По хлоридах – до

ступеню відбору перміату 78%. Це досить висока ефективність очищення та знесолення води, якщо врахувати незначний робочий тиск та задовільну продуктивність мембрани.

Слід відмітити, що при знесоленні шахтної води суттєва різниця між визначеною і розрахованою жорсткістю у концентраті спостерігалась уже при ступені відбору перміату 22-33%. При ступені відбору перміату $\sim 88\%$ спостерігалось також зниження вмісту сульфатів у концентраті, в порівнянні із розрахованим. Це можна пояснити тим, що при концентрації сульфатів 46 мг-екв/дм^3 і концентрації кальцію $\sim 100 \text{ мг-екв/дм}^3$ можливе осадження сульфату кальцію. В даному випадку доцільно застосувати попереднє пом'якшення води перед іонним обміном [128, 129]. Можливе використання антискалантів. Без сумніву, в даних умовах необхідно проводити періодично кислотну промивку мембрани.

Таблиця 4.4. Залежність характеристик перміату та параметрів процесу від відібраного об'єму перміату при очищенні 9 дм^3 води із шахти «Тарновська» ($J = 21 \text{ мг-екв/дм}^3$, $M = 2,1 \text{ г/дм}^3$, $L = 7,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = 12,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $C_{\text{Mg}^{2+}} = 8,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $C_{\text{Cl}^-} = 1100 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 250 \text{ мг/дм}^3$; $\text{pH} = 7,922$) ($P = 5 \text{ атм}$) на зворотньоосмотичній мембрані

V_n , дм^3	E , %	J , мг-екв / дм^3	$C_{\text{Ca}^{2+}}$, мг-екв / дм^3	$C_{\text{Mg}^{2+}}$, мг-екв / дм^3	L , мг-екв / дм^3	C_{Cl^-} , мг / дм^3	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$, мг / дм^3	Мінералізація, M , г/дм^3	pH	Час відбору проби, хв.
0	0	21,0	12,5	8,5	7,5	1100	250	2,1	7,922	-
1	11,1	0,01	0,01	0	0,1	3,02	0,1	0,178	6,078	25
2	22,2	0,01	0,01	0	0,3	3,2	0,1	0,214	6,397	25
3	33,3	0,05	0,03	0,02	1,0	3,5	1,3	0,238	6,342	25
4	44,4	0,08	0,03	0,05	1,5	4,2	2,9	0,305	6,418	25
5	55,6	0,15	0,05	0,10	1,5	10,5	3,1	0,371	6,533	25
6	66,7	0,30	0,10	0,20	2,0	23,08	4,4	0,506	6,805	35
7	77,8	2,0	0,50	1,50	3,0	47,93	5,9	0,827	7,011	55
8	88,9	2,3	0,8	1,50	3,0	62,13	10,0	1,000	7,136	65

Таблиця 4.5 Зміна характеристик концентрату, виміряних (I) та розрахованих (II), параметрів процесу від відібраного об'єму перміату при очищенні 9 дм³ води із шахти «Тарновська» при використанні картриджу із зворотньоосмотичною мембраною (P = 5 атм)

Vп, дм ³ (E, %)	Ж, мг-екв / дм ³		C _{Ca²⁺} , мг- екв / дм ³		C _{Mg²⁺} , мг- екв / дм ³		Л, мг-екв / дм ³		Мінералізація, М, г/дм ³		pH	C _{Cl⁻} , мг / дм ³		C _{SO₄²⁻} , мг / дм ³	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	I	II	I	II
0	21,0	-	12,5	-	8,5	-	7,5	-	2,1	-	7,922	1100	-	250	-
1 (11,1)	22,0	23,63	13,0	14,0	9,0	9,5	8,0	8,4	2,2	2,3	7,630	1210	1231	270	281
2 (22,2)	23,0	27,0	15,0	16,0	10,0	10,9	10,0	9,6	2,4	2,6	7,604	1400	1398	315	321
3 (33,3)	24,0	31,5	19,0	18,8	13,0	12,75	12,0	11,0	2,6	3,0	7,621	1610	1619	380	375
4 (44,4)	25,0	37,8	20,1	22,5	14,0	15,3	13,0	13,0	3,1	3,6	7,599	1920	1918	445	449
5 (55,5)	37,0	47,25	22,3	28,1	17,0	19,1	16,0	15,8	3,8	4,5	7,705	2355	2349	565	561
6 (66,6)	40,0	63,0	25,0	37,4	18,2	25,5	22,0	20,4	4,5	5,9	7,736	3060	3055	751	746
7 (77,7)	74,0	94,50	48,0	55,5	19,5	37,9	25,0	29,1	5,3	8,4	7,728	4340	4342	1020	1116,0
8 (88,8)	90,0	189,0	60,0	109,4	40,0	80,0	25,0	55,2	6,5	17,24	7,774	8075	8064	1454	2222

Проте, якщо судити по характеристиках перміату, приведених у табл. 4.4, то можна сказати, що по всіх виміряних параметрах вода відповідала якості питної води при ступені відбору перміату на рівні 88,9%.

При переробці концентрату, отриманого в даному випадку при обробці його вапном та 2/3 – гідроксохлоридом алюмінію, досягли досить значного видалення з розчину сульфатів та пом'якшення води (табл. 4.6). Концентрацію сульфатів вдалось знизити до 130 – 164 мг/дм³, жорсткість знизили з 90 мг-екв/дм³ до 2,2 – 2,8 мг-екв/дм³.

Таблиця 4.6 – Залежність ефективності вилучення сульфатів (A) та пом'якшення (D) концентрату зворотньоосмотичного очищення води [$C_{SO_4^{2-}} = 30,0$ мг-екв/дм³, Ж = 90,0 мг-екв/дм³, $C_{Cl^-} = 8075$ мг/дм³, Л = 25,0 мг-екв/дм³] від витрати вапна та 2/3 гідроксохлориду алюмінію

Доза СаО, мг- екв/дм³	Доза Al(OH)Cl₂, ммоль/дм³	pH	Ж	Л (гідр.заг.)	C _{Cl⁻} , мг/дм³	C _{SO₄²⁻} , мг/дм³	A, %	D, %
			мг-екв/дм³					
47,19	4,5	7,4	7,5	0,0; 4,4	8282,1	1121,3	13,6	91,7
47,19	6,8	7,5	18,0	0,0; 6,7	8308,2	602,4	53,7	80,0
76,05	4,83	7,5	3,4	0,0; 9,5	8291,7	800,3	42,5	96,2
87,65	4,83	7,7	2,2	0,0; 12,5	8307,9	578,4	58,5	97,6
99,25	4,83	8,9	2,4	0,0; 17,0	8293,5	433,2	68,8	97,3
110,85	4,83	9,7	11,7	4,8; 21,5	8294,7	486,9	65,5	87,0
122,45	4,83	11,3	20,0	5,8; 34,0	8295,3	515,1	68,0	77,8
134,05	4,83	11,4	27,0	11,0; 37,0	8294,6	425,3	69,5	70,0
99,25	5,32	9,1	2,8	0,0; 16,5	8292,4	481,5	65,4	96,9
99,25	5,80	8,7	3,0	0,0; 17,0	8291,9	330,0	76,3	96,7
99,25	6,28	7,9	3,7	0,0; 11,0	8297,0	385,0	72,3	95,8
99,25	6,77	7,8	4,5	0,0; 7,0	8298,5	500,0	64,1	95,0
99,25	7,25	7,6	6,0	0,0; 8,5	8305,0	340,0	75,0	93,3
76,05	7,25	7,9	5,0	0,0; 9,0	8307,0	476,0	21,0	94,4
87,65	7,25	7,8	6,0	0,0; 9,0	8311,0	512,0	63,2	93,3
99,25	7,25	7,7	8,0	0,0; 8,0	8312,5	328,0	76,4	91,1
110,85	7,25	7,8	11,0	0,0; 9,0	8314,0	195,0	86,0	87,8
122,45	7,25	7,9	12,0	0,0; 9,0	8315,0	130,0	90,7	86,7
134,05	7,25	7,9	15,0	0,0; 10,0	8318,0	164,0	88,2	83,3

В цілому, після обробки отримали розчин хлориду натрію з домішками сульфатів та іонів жорсткості. Такі розчини, після певного доочищення, можна використовувати для отримання гіпохлориду натрію. Їх також можна використовувати для отримання алюмінієвого коагулянту.

Це підтверджено результатами електролізу розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері [9].

Трикамерний електролізер з катіонною та аніонною мембранами дає можливість переробляти розчини хлориду натрію різної концентрації з отриманням розчинів лугу та активного хлору. Проте, на відміну від сульфату натрію [156, 157], де в католіті концентрується луг, а в аноліті сірчана кислота, при електролізі хлориду натрію в аноліті можливе утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти.

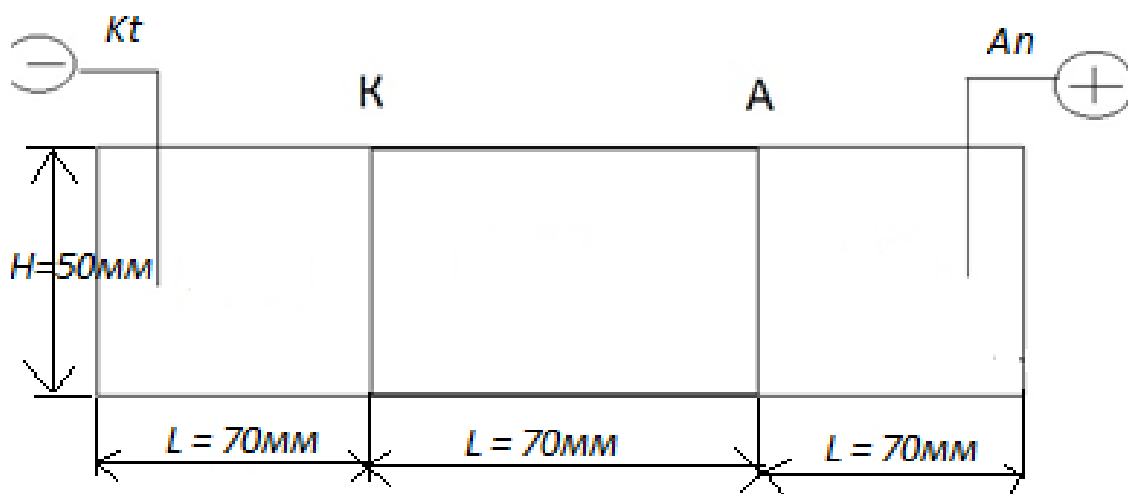


Рисунок 4.20 - Трикамерний електролізер: Kt - катод із легованої сталі 12X18H10T; An-анод із алюмінію, A – аніонообмінна мембрана МА-41, К - катіонообмінна мембрана МК-40, $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2$, $J = 4.17 \text{ А/дм}^2$

При цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації Cl_2 та ClO_2 . Вирішити дану проблему можна за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Іншим цікавим варіантом є отримання стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, отримувати хлориди алюмінію при використанні алюмінієвого аноду. В цьому випадку при розміщенні розчину хлориду натрію в центральній робочій камері, в катодній камері буде концентруватись луг за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область і утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню.

В анодній області буде утворюватись розчин хлориду алюмінію при розчиненні металевого алюмінію та за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область [158].

Для запобігання пасивування алюмінію в нейтральному середовищі за рахунок утворення не електропровідної оксидної плівки в аноліт додавали соляну кислоту в концентрації 0,5 мг-екв/дм³. При цьому рН розчину був на рівні 3,1.

Електроліз проводили при силі струму 1 А, за щільності струму 8.33 А/дм³. За даних умов електропровідність робочого розчину була високою протягом тривалого часу, тому вихід за струмом по утворенню лугу був досить високим - на рівні 90-94 % протягом перших 7 годин електролізу. Надалі вихід за струмом знижувався до 87-65 %. Це можливо і тому, що по мірі зростання лужності в катодній області зростала швидкість дифузії протонів з робочої камери в катодну. Обумовлено це також тим, що електропровідність мембрани по протонах вища, як по іонах натрію.

В подальшому розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок його розчинення при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. В результаті концентрація алюмінію в аноліті досягла 2278 мг-екв/дм³ при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм³. Це говорить про те, що основним продуктом процесу в даному випадку, наряду з хлоридом алюмінію ($AlCl_3$) є 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)Cl_2$). Даний продукт є високоефективним коагулянтom при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод. В цілому було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130.85 г/дм³ тобто 13.085 %.

По Al_2O_3 концентрація коагулянту сягала 11,62 %. В кращих зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які є на ринку, концентрація Al_2O_3 не перевищує 16 %. Вміст Al_2O_3 , в очищеному сухому сульфаті алюмінію сягає 15 %. Тому для визначення межі концентрування розчину отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу

проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камері після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері.

Дифузія хлоридів із робочої в анодну камеру відбувалась кількісно (вихід за струмом сягав 100 %). А от розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Тому вихід за струмом сягав 129-150 %. Це говорить про те, що майже на 1/3 алюміній поступає в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо судити по співвідношенню хлоридів та алюмінію у аноліті, то в даному випадку можна сказати, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію (Al(OH)Cl_2) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію ($\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$).

Результати проведених експериментів показали, що при переробці розчинів хлориду натрію (аналогів концентратів зворотньоосмотичного знесолення води) електродіалізом в трикамерному електролізері з використанням алюмінієвих анодів процес проходить з утворенням хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію в анодній області та концентруванням луку в катодній області при знесоленні розчину NaCl в робочій камері. Сила струму в даному процесі залежить від напруги та електропровідності робочого розчину, що обмежує рівень його знесолення. Алюмінієвий анод розчиняється як за рахунок електрохімічних процесів так і при взаємодії з водою, що призводить до утворення гідроксохлоридів алюмінію.

Як змінювалися концентрації іонів алюмінію та хлоридів у аноліті від часу електролізу хлориду натрію представлено на рисунку 4.21.

Таблиця 4.7 – Залежність параметрів процесу електролізу розчину хлориду натрію (1900 мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (мембрани МК-40, МА-41) від часу електролізу при використанні алюмінієвого аноду ($I=0,5\text{ A}$, $S_a=S_k=0,12\text{ дм}^2$, $V_{к.к.}=V_{а.к.}=V_{р.к.}=100\text{ см}^3$, $j=4,17\text{ A/дм}^2$)

t, год	Л, мг-екв/дм ³		[Cl ⁻], мг-екв/дм ³		[Al ³⁺], мг-екв/дм ³	В, %			pH, АК	I, А	U, В
	КК	РК	РК	АК		Л, КК	Al ³⁺ , АК	Cl ⁻ , АК, РК			
0	50,0	0	1900	35	---	---	---	---	2,20	0,5	3
1	193,0	15,6	1725	210	180,0	76,9	96,8	94,0	2,21	0,5	3
2	351,8	37,0	1551	384	367,4	85,4	100,2	93,5	2,21	0,5	3
3	514,6	59,3	1375	560	563,4	87,5	105,4	94,6	2,22	0,5	3
4	681,6	79,8	1197	738	768,7	88,7	110,4	95,7	2,24	0,5	3
5	848,6	94,7	1020	915	968,1	89,8	111,5	95,2	2,25	0,5	3
6	1016,6	105,8	840	1095	1157,8	90,3	110,2	96,8	2,35	0,5	3
7	1184,7	118,8	665	1270	1366,7	90,4	112,3	94,1	2,46	0,5	3
8	1300,3 (50)	138,5	497	1438	1579,5	81,2	114,4	90,9	2,68	0,5	5
9	189,5	106,1	347	1588	1784,8	75,4	109,2	80,6	2,93	0,5	7
10	323,7	98,7	212	1723	1963,4	72,1	96,0	72,5	3,05	0,5	10
11	453,6	75,3	92	1843	2127,6	70,4	88,3	64,5	3,15	0,5	30
12	580,1	45,4	10	1925	2255,0	68,5	68,5	44,1	3,20	0,5	50

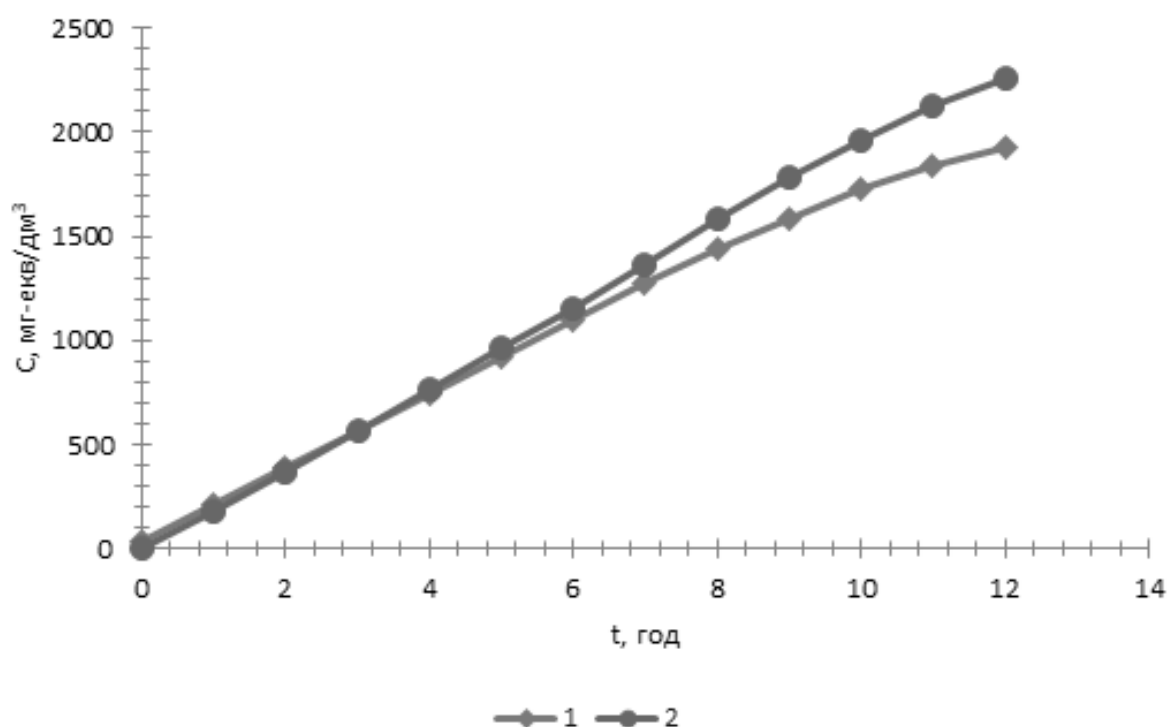


Рисунок 4.21 – Залежність концентрації іонів алюмінію та хлоридів у аноліті від часу електролізу хлориду натрію ($C_{Cl^-} = 1900$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (мембрани МК-40, МА-41) від часу електролізу при використанні алюмінієвого аноду ($I=0,5$ А, $S_a=S_k=0,12$ дм²,

$V_{к.к.}=V_{а.к.}=V_{р.к.}=100 \text{ см}^3$, $j=4,17 \text{ А/дм}^2$), де 1 – залежність концентрації іонів хлоридів у аноліті від часу електролізу хлориду натрію; 2 - залежність концентрації іонів алюмінію у аноліті від часу електролізу хлориду натрію.

4.4 Принципова технологічна схема опріснення слабомінералізованих вод зворотнім осмосом

Відомо, що при застосуванні зворотньоосмотичного знесолення води виникають дві складних проблеми. Це – необхідність ефективного освітлення, знебарвлення та пом'якшення води перед зворотньоосмотичним фільтром та переробка концентратів із високим вмістом солей. При цьому в процесі зворотнього осмосу утворюється у 2 – 4 рази менше сольових відходів, як в іонному обміні.

Необхідність у механічному очищенні води та її пом'якшенні виникає через можливе забруднення мембрани завислими та колоїдними домішками, а також утворення відкладів на мембрані. Усе це призводить до значного зниження продуктивності мембрани, збільшення опору фільтруванню води та підвищення енергозатрат.

Проблема видалення механічних та колоїдних домішок легко вирішується застосуванням ультрафільтрування. Складніше видаляти іони жорсткості, а при наявності і іони заліза та марганцю, які розчинні у воді. Найнадійнішим способом є застосування катіонообмінного фільтру у Na^+ формі, що забезпечує ефективне вилучення дво- та тризарядних катіонів з води перед зворотньоосмотичною мембраною. Розроблену принципову схему знесолення мінералізованих вод зворотнім осмосом представлено на рисунку 4.22.

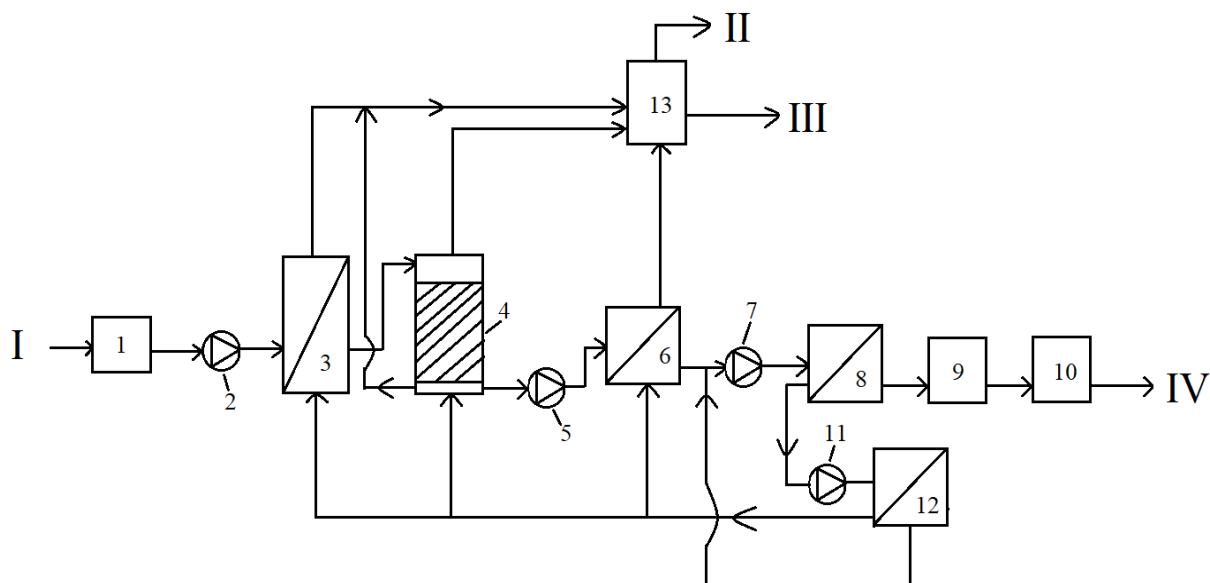


Рис. 4.22 Принципова технологічна схема підготовки питної води із мінералізованих вод

1 – приймальна камера; 2,5,7,11 – насоси; 3 – мікрофільтр; 4 – катіонообмінний фільтр; 6 – ультрафільтраційна установка; 8 – зворотньоосмотичні фільтри 1-го ступеню; 9 – мінералізатор; 10 – резервуар чистої води; 12 – зворотньоосмотичний фільтр другого ступеню; 13 – реактор для вилучення сульфоалюмінату кальцію та гідроксиду магнію; I – подача води; II – відведення осаду на виробництво будівельних матеріалів; III – відведення розчину NaCl на виробництво гіпохлориту натрію; IV – подача води до споживача.

Як видно зі схеми (рис. 4.22) мінералізована вода (природна або шахтна) подається в приймальну камеру (1), а далі проходить через мікрофільтр (3) та катіонообмінний фільтр (4), заповнений сильнокислотним катіонітом в Na^+ -формі. На мікрофільтрі (3) затримуються механічні домішки. На катіонообмінному фільтрі (4) сорбуються катіони кальцію і магнію і, якщо присутні у воді, іони заліза та марганцю. Можливо і інші двовалентні катіони. На ультрафільтраційній мембрані фільтру (6) з води вилучаються повністю колоїдні домішки та мікроорганізми, бактерії, віруси. На зворотньоосмотичному фільтрі (8) відділяються хлориди, сульфати, нітрати,

іони натрію та калію, залишки іонів жорсткості. Концентрат із фільтру (8) подається на зворотньоосмотичний фільтр другого ступеню. Тут при тиску 50 – 80 атм відбувається знесолення концентрату. Його мінералізація зростає із 10 – 15 г/дм³ до 30 – 40 г/дм³. Перміат із фільтру (12) подається на зворотньоосмотичний фільтр першого ступеню, а концентрат направляється на промивку фільтрів (3) та (6) і регенерацію катіонообмінного фільтру (4). Всі промивні розчини збираються в реакторі (13), де після обробки їх вапном, гідроксоалюмінатом натрію та гідроксохлоридом алюмінію, з них висаджуються катіони жорсткості та сульфати у вигляді гідроксиду магнію та сульфогідроксоалюмінату кальцію. Концентрований розчин NaCl після освітлення направляється на синтез гіпохлориту натрію.

Знесолена на фільтрі (8) вода подається в мінералізаторі (9), де коригується її мінеральний склад. Крім того з реагентами додається гіпохлорит натрію для консервування уже знезараженої води. Із резервуару (10) вод подається до споживача.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено процеси пом'якшення води на зворотньоосмотичній установці і показано, що продуктивність і селективність мембрани в незначній мірі змінюються із підвищенням ступеню відбору перміату. Але при підвищенні ступеню відбору перміату до 90% розраховані показники по жорсткості та лужності у концентраті не відповідають тим, що були визначені реально, що свідчить про часткові відкладення осаду за даних умов. Вдосконалено методи зворотньоосмотичного пом'якшення та знесолення води з урахуванням осадовідкладень на мембрані при корегуванні рН середовища та ступеню відбору перміату.

2. Визначено вплив мінералізації на ефективність зворотньоосмотичних мембран. На прикладі хлориду і сульфату натрію показано, що селективність по сульфатах значно вище, ніж по хлоридах. Разом з тим, при збільшенні концентрацій до критичних суттєво зростає осмотичний тиск, що в цілому

призводить до зниження робочого тиску.

3. Виведено рівняння, за рахунок якого можна визначити необхідний тиск в системі, оперуючи визначеними показниками по селективності та коефіцієнту фільтрування при заданій продуктивності установки.

4. Досліджено процеси знесолення шахтних вод зворотньоосмотичним методом. Показано, що ефективність очищення по іонах жорсткості, лужності, концентрації сульфатів, мінералізації ефективність очищення була задовільною до ступеню відбору перміату 89%. По хлоридах – до ступеню відбору перміату 78%. Встановлено, що ефективність очищення та знесолення води була досить високою, враховуючи невеликий робочий тиск.

5. Визначено ефективність переробки розчинів хлориду натрію методом електролізу з використанням алюмінієвих анодів. В процесі електролізу отримано хлорид та гідроксохлорид алюмінію в анодній області та концентрат лугу в катодній області. Даний процес є основою технології утилізації концентратів зворотньоосмотичного знесолення води.

6. Визначено ефективність алюмінієвих коагулянтів, отриманих із відходів промислових виробництв, включаючи і переробку хлористого натрію електролізом.

7. Розроблено принципову технологічну схему, яка забезпечує освітлення, знебарвлення, пом'якшення води, опріснення води методом зворотнього осмосу та переробку концентратів із високим вмістом солей.

РОЗДІЛ 5

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЗВОРТНЬОГО ОСМОСУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД НІТРАТІВ, ФОСФАТІВ ТА ХРОМАТІВ

Проблема захисту водойм від сполук біогенних елементів – азоту та фосфору стоїть досить гостро і на сьогодні детально вивчається у багатьох наукових центрах в усьому світі. Відомо, що забруднення природних водойм фосфатами та нітратами спричинє їх бурхливе цвітіння (евтрофікацію) у теплу пору року. В свою чергу евтрофікація водойм спричиняє інтенсивний перехід важких металів та радіонуклідів із донних відкладів у воду у вигляді розчинних та колоїдних сполук. Якщо враховувати, що застарілі методи підготовки питної води не забезпечують ефективного вилучення даних надзвичайно токсичних речовин із води, а існуючі лабораторії контролю їх концентрацій не забезпечені необхідними високоточними приладами аналізу, то цілком зрозуміло, що населення у періоди евтрофікації споживає питну воду із значним перевищенням вмісту важких металів. Тому проблема захисту природних водойм від забруднення фосфатами та нітратами є надзвичайно важливою.

Гостро стоїть проблема захисту природних водойм від забруднення хроматами. На відміну від катіонів важких металів, які в значній мірі вилучаються із води найбільш поширеним реагентним методом при вапнуванні води, хромати такими методами з води не виділяються. Вони добре розчинні у воді у всьому діапазоні рН середовища – від 0 до 14. Для їх відновлення необхідно рН води знижувати до 1 – 2, що створює проблему її закислення.

В усіх згаданих випадках досить перспективним може бути використання зворотнього осмосу – як при очищенні стічних вод, так і при доочищенні питної води у побутових умовах.

5.1 Вилучення із води нітратів

Нітрати часто присутні у природних та стічних водах. Основними джерелами надходження нітратів у природні води є агрохімічні виробництва, природні процеси нітрифікації, комунально-побутові та промислові стічні води. У промисловості нітрати, наряду із фосфатами та хроматами, потрапляють у стічні води гальванічних виробництв, де їх використовують у ваннах освітлення та пасивації гальванічних покриттів.

Допустима концентрація нітратів у питній воді регламентується вимогами нормативних документів [159, 160]. І для більшості країн, у тому числі і в Україні, не повинна перевищувати 45 мг/дм³.

Складність видалення нітратів із води полягає у тому, що вони є стабільними, добре розчинними у воді аніонами з низькою здатністю до висадження чи адсорбції. Вибір методу видалення нітратів визначається конкретними умовами і ситуацією [161].

Для видалення з води нітратів при використанні мембранних процесів найчастіше використовують зворотній осмос [162, 163], нанофільтрування [164, 165] та електродіаліз [166].

Досить часто для видалення нітратів використовують сорбційні методи. При чому в якості сорбентів зазвичай використовують природні матеріали [167-168]. Більш широко використовують іонний обмін [169-170]. Для очищення великих об'ємів стічних вод від нітратів використовують біологічні методи очищення води [171-172]. Для видалення нітратів із стічних вод також часто використовують різні методи їх відновлення [173-174].

5.1.1 Вилучення нітратів методом зворотнього осмосу

Мембранні процеси очищення води від нітратів проводили при використанні касет із зворотно-осмотичною мембраною TW30-1812-50 [2].

Результати по ефективності очищення водних розчинів нітрату натрію при концентраціях нітратів 18–100 мг/дм³ представлені на рис. 5.1. та рис. 5.2.

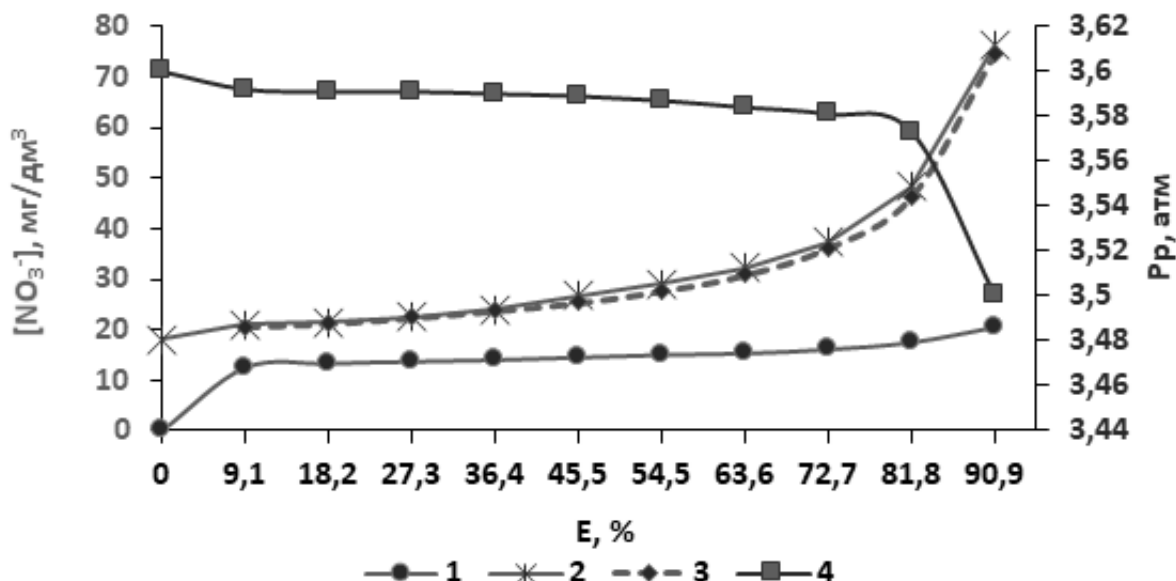


Рисунок 5.1 - Зміна концентрацій нітратів у перміаті (1), реальної (2) і розрахованої (3) їх концентрації у робочому розчині (концентраті), робочого тиску (Pr) в системі (4) від ступеню відбору перміату (E, %) при фільтруванні розчину нітрату натрію з початковою концентрацією нітратів 18 мг/дм³ при тиску в системі 3,6 атм. через зворотньоосмотичну мембрану Filmtec TW30-1812-50

Як видно з рис. 5.1, навіть при використанні розчину з концентрацією нітратів 18 мг/дм³ ефективність їх видалення на мембрані Filmtec TW30-1812-50 була низькою. При збільшенні ступеню відбору перміату з 9 % до 90 % вміст нітратів у перміаті зростав з 12,5 мг/дм³ до 20,5 мг/дм³. При цьому вміст нітратів у концентраті зростав приблизно до 75 мг/дм³. За таких низьких концентрацій нітратів у концентраті та відносно високих їх значень у перміаті зниження робочого тиску, за рахунок зростання осмотичного тиску, було незначним і складало всього 0,1 атм. при ступені відбору перміату 90 %. Цей показник був дещо вищим при вихідних концентраціях нітратів 50 та 100 мг/дм³ (рис. 5.2). При концентрації нітратів 50 мг/дм³ спостерігалось зниження робочого тиску при ступені відбору перміату 90 % на 0,2 атм., для 100 мг/дм³

– на 0,3 атм. Це обумовлено низькою ефективністю затримання нітратів на мембрані та незначним зростанням їх вмісту у концентраті. При вихідній концентрації нітратів 50 мг/дм³ їх вміст у фільтраті зростав з 13 мг/дм³ до 57 мг/дм³ при збільшенні ступеню відбору перміату з 9 % до 90 %, а при вихідній концентрації нітратів 100 мг/дм³ їх вміст у фільтраті зростав з 33 мг/дм³ до 99,5 мг/дм³. При цьому (рис. 5.2) за концентрації нітратів 18 мг/дм³ селективність мембрани була на рівні 38–73 %, при 50 мг/дм³ селективність становила 67–81 %, а при 100 мг/дм³ вона була в межах 57–78 %.

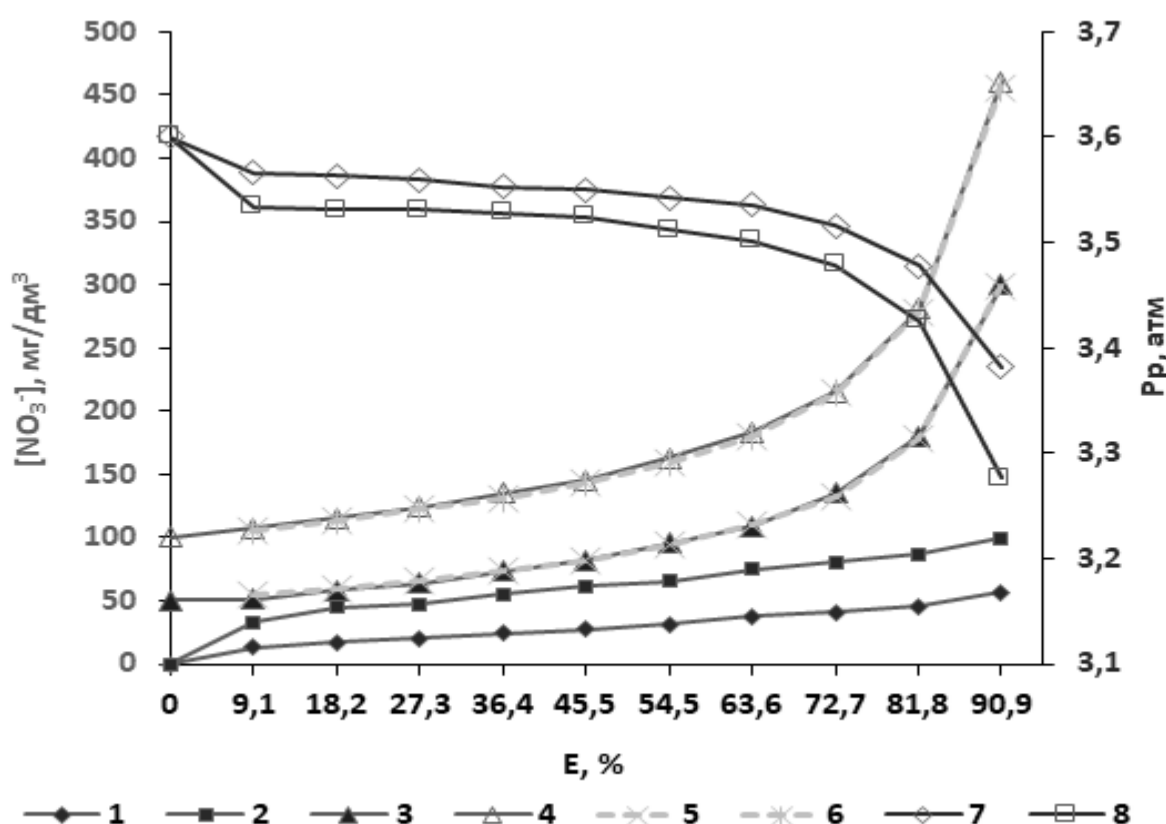


Рисунок 5.2 - Залежність концентрації нітратів у перміаті (1, 2), реальної (3, 4) та розрахованої (5, 6) їх концентрації у робочому розчині (концентраті), робочого тиску у системі (7, 8) від ступеню відбору перміату (E, %) при фільтруванні розчинів нітрату натрію з вихідними концентраціями нітратів (мг/дм³): 50 (1, 2, 3) та 100 (2, 4, 6) при тиску в системі 3,6 атм.

Можна сказати, що до певної міри селективність мембрани зростає із збільшенням концентрації нітратів у розчині. Проте, у кожному випадку при

збільшенні ступеню відбору перміату спочатку відзначалось зниження селективності мембрани, а потім зростання. Найвищі показники по селективності мембрани відмічено при початковій концентрації нітратів 50 мг/дм³. При подальшому зростанні вмісту нітратів у воді цей показник знижувався. Можливо це обумовлено явищем концентраційної поляризації на мембрані.

Враховуючи невисокий рівень концентрацій нітратів у воді у розглянутих дослідях, продуктивність мембрани була високою (рис. 5.3). Певне зниження даного показника спостерігалось при зростанні концентрацій нітратів у воді, що, в свою чергу, спричиняло зниження робочого тиску (рис. 5.1, рис. 5.2).

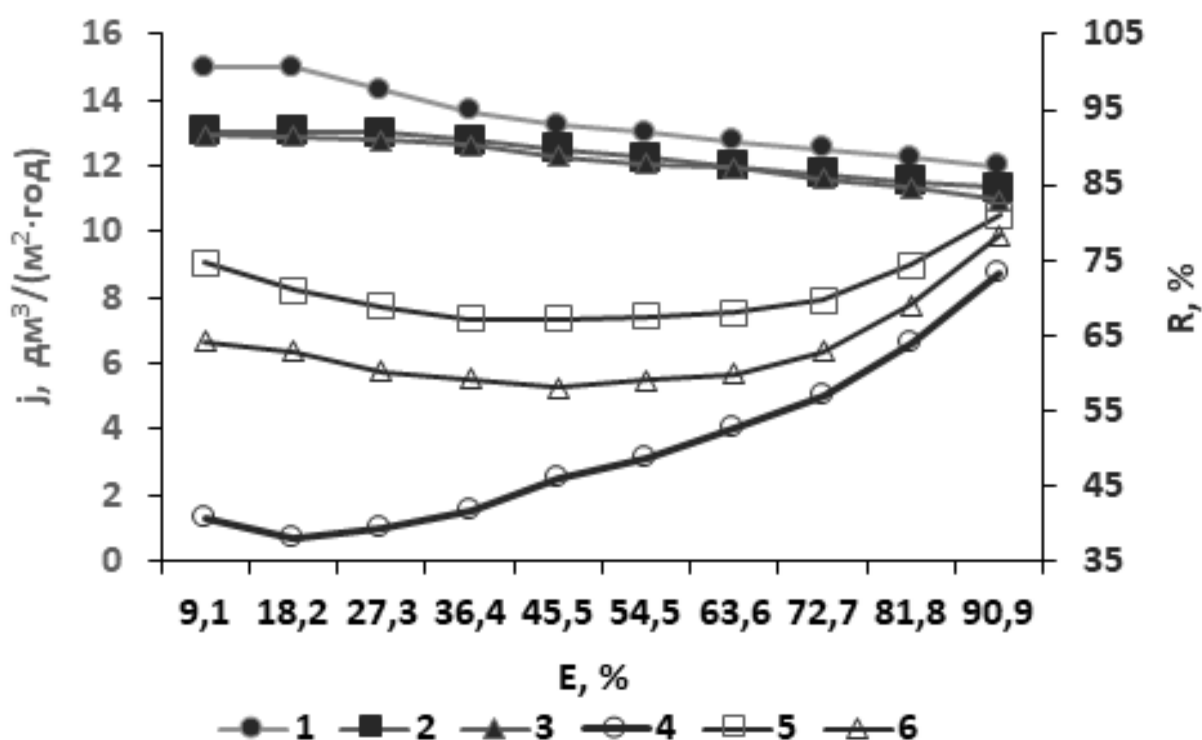


Рисунок 5.3 - Залежність продуктивності (1, 2, 3) та селективності (4, 5, 6) мембрани Filmtec TW30-1812-50 від ступеню відбору перміату (E , %) при фільтруванні розчинів нітрату натрію з вихідними концентраціями нітратів (мг/дм³): 18 (1, 4), 50 (2, 5) та 100 (3, 6) при тиску в системі 3,6 атм., об'єм розчинів 11 дм³, об'єм проби перміату 1 дм³

Отримані результати, які свідчать про низьку ефективність мембрани Filmtec TW30-1812-50 при очищенні води від нітратів, добре погоджуються з результатами, отриманими авторами [163, 175] при використанні зворотньоосмотичних мембран. У роботі [175] показано, що при використанні мембрани ESPA-1 при концентраціях нітратів у воді 200–1000 мг/дм³ та при ступені відбору перміату 10–90 % концентрація нітратів у фільтраті сягала 2,4–276,0 мг/дм³. Дещо кращі результати отримано при використанні полікатіонітів для зв'язування нітратів при зворотньоосмотичному їх видаленні із води [176]. Проте додавання полікатіонітів значно ускладнює технологію, і робить неможливим використання зворотньоосмотичних фільтрів у побуті.

При проведенні досліджень по зворотньоосмотичному очищенню води від нітратів було визначено динаміку зміни рН середовища у фільтраті та концентраті із зростанням ступеню відбору перміату (рис 5.4). В усіх випадках відмічено певне зниження рН у перміаті та підвищення рН у концентраті. Можливо, це пов'язано з вищою селективністю мембрани по відношенню до катіонів натрію у порівнянні з протонами.

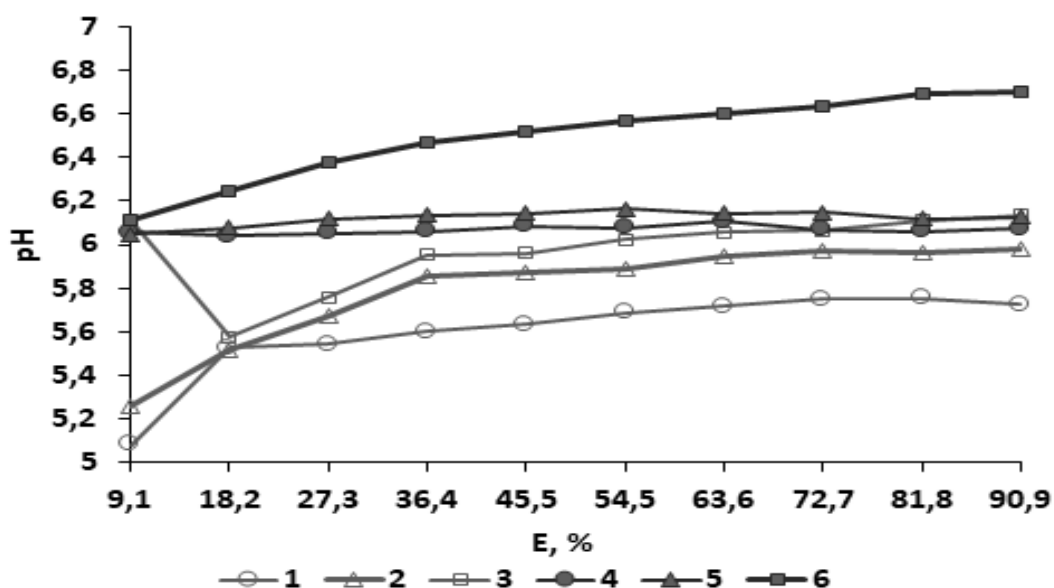


Рисунок 5.4 - Зміна рН середовища у перміаті (1, 2, 3) та концентраті (4, 5, 6) із збільшенням ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів

нітрату натрію через зворотньоосмотичну мембрану Filmtec TW30-1812-50з при вихідних концентраціях розчинів по нітратах (мг/дм³): 18 (1, 4), 50 (2, 5) та 100 (3, 6)

5.1.2 Вилучення нітратів іонообмінним методом

Якщо врахувати незадовільні результати, отримані при очищенні води від нітратів мембранними методами, включаючи і електродіаліз [166], то слід визнати, що більш перспективним є іонообмінне вилучення нітратів із води.

У роботах [169, 177, 178] було показано, що при використанні аніонітів з води можна ефективно виділяти нітрати навіть у присутності хлоридів та сульфатів. Так, в роботі [177] показано, що аніоніт АВ–17–8 має значні ємності по нітратах навіть у присутності хлоридів (табл.5.1).

Таблиця 5.1 – Залежність ОДЄ аніоніту АВ–17–8 від складу розчинів, що містять хлориди та нітрати [177]

Концентрація, мг/дм ³		ОДЄ, мг-екв/дм ³		ПОДЄ, мг-екв/дм ³
NO ₃ ⁻	Cl ⁻	до проскоку [NO ₃ ⁻]<1 мг/дм ³	до проскоку, [NO ₃ ⁻]<40 мг/дм ³	
500	0	1008	1572	1703
500	100	806	1492	1593
500	500	605	927	986
500	1000	403	564	735
1000	0	1129	1455	1700
1000	100	810	1451	1677
1000	500	720	887	1233
1000	1000	480	885	1152
1500	0	720	1456	1650
1500	100	615	1210	1643
1500	500	480	1089	1520
1500	1000	345	847	1408

Проте в усіх випадках при вивченні процесів сорбції нітратів на аніонітах використовували розчини з концентраціями нітратів більше 200 мг/дм³. Тому в даній роботі було досліджено іонообмінне вилучення нітратів на аніоніті АВ–17–8 в хлоридній та сульфатній формі за концентрації нітратів 62 мг/дм³ та 125 мг/дм³. Результати приведено на рис. 5.5.

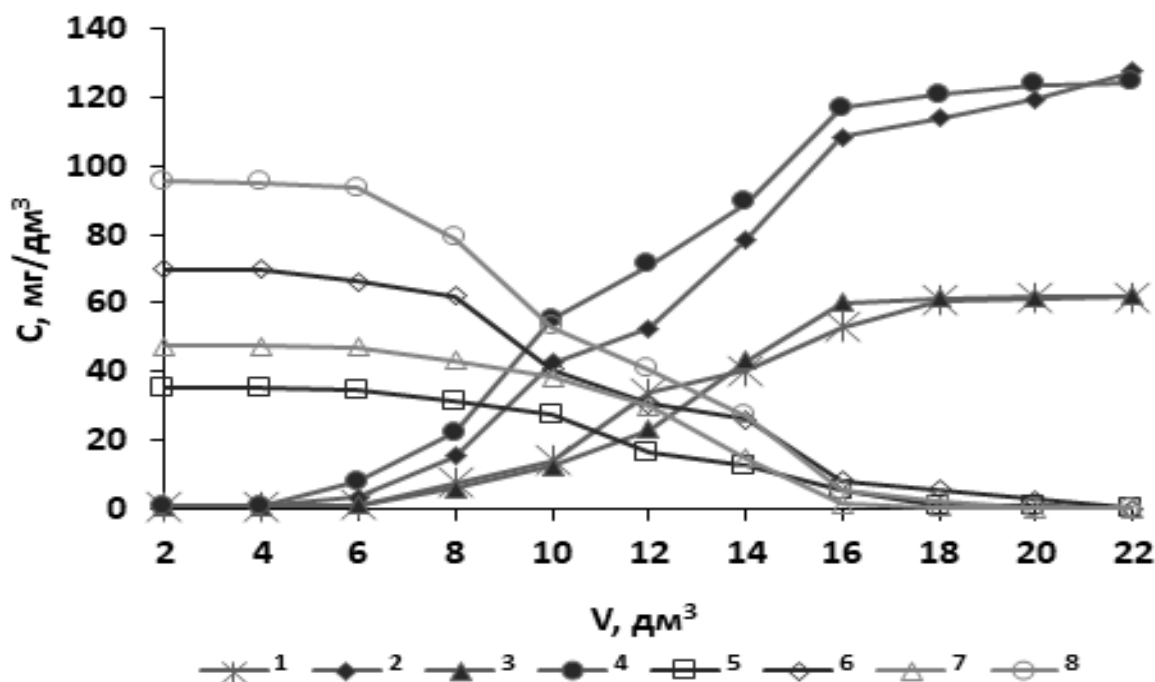


Рис. 5.5. Залежність концентрації нітратів (1, 2, 3, 4), хлоридів (5, 6) та сульфатів (7, 8) при фільтруванні розчинів нітрату натрію з вихідними концентраціями нітратів, мг/дм³: 62 (1, 3, 5, 7), 125 (2, 4, 6, 8) через аніоніт АВ–17–8 ($V_i=20$ см³) в Cl^- (1, 2, 5, 6) та SO_4^{2-} (3, 4, 7, 8) формі (ПОДС₁=826 мг-екв/дм³, ПОДС₂=1138 мг-екв/дм³, ПОДС₃=833 мг-екв/дм³, ПОДС₄=1025 мг-екв/дм³)

Як видно з рисунку 5.5, ефективність сорбції нітратів при невисоких їх концентраціях у розчинах дещо нижча, у порівнянні з концентрованими розчинами. ПОДС по нітратах для вихідної концентрації 62 мг/дм³ сягає 830 мг-екв/дм³, для вихідної концентрації 125 мг/дм³ вона становить 1138 мг-екв/дм³. При цьому обмінна ємність по нітратах в меншій мірі залежить від форми іоніту (хлоридна чи сульфатна) і в більшій мірі залежить від концентрації нітратів. Ємність до проскоку в даному випадку сягає приблизно 300 мг-екв/дм³ для вихідної концентрації нітратів 62 мг/дм³, і 420 мг-екв/дм³ для вихідної концентрації 125 мг/дм³.

При розрахунку обмінної динамічної ємності до проскоку враховували об'єм фільтрату з концентраціями нітрату до 1 мг/дм³. В разі, коли за

контрольну концентрацію брали 45 мг/дм^3 по нітратах, то обмінна динамічна ємність при концентраціях 62 мг/дм^3 сягала 623 мг-екв/дм^3 , а при концентраціях 125 мг/дм^3 становила 895 мг-екв/дм^3 .

В усіх випадках (рис. 5.6) при концентраціях нітратів у розчинах 62 мг/дм^3 та 125 мг/дм^3 при використанні аніоніту в хлоридній та сульфатній формах в перших пробах відібраного фільтрату ступінь очищення сягав 97–99 %. По мірі вичерпання ємності іоніту даний показник знижувався.

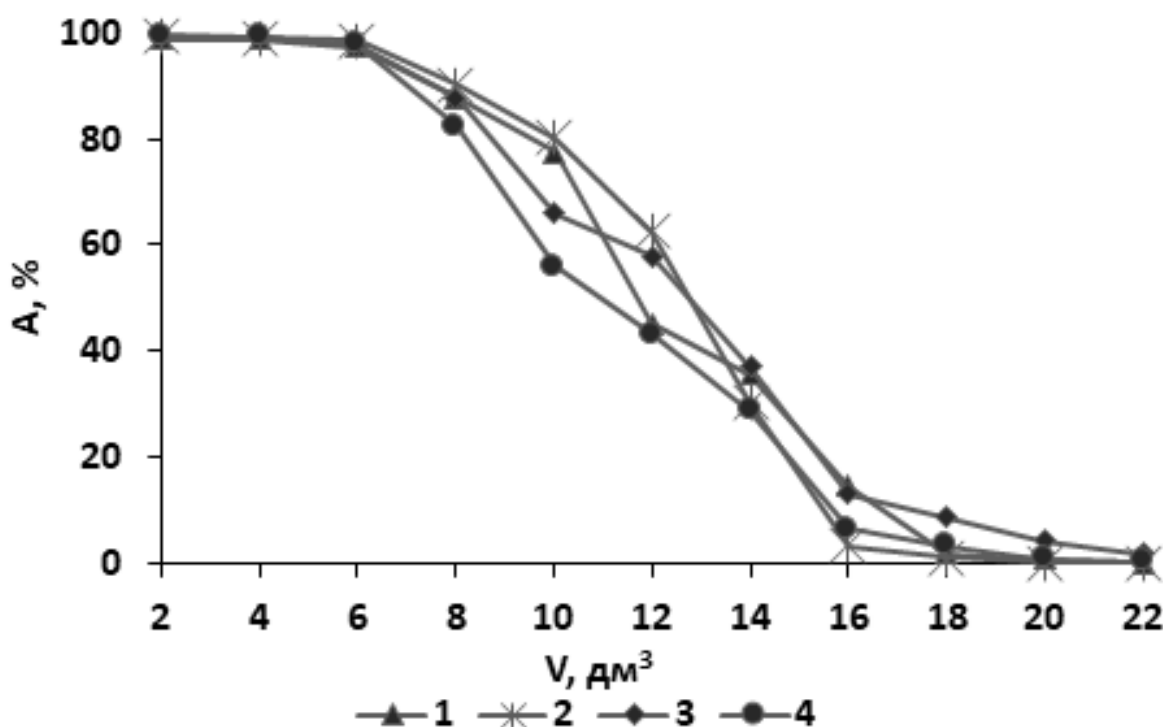


Рис. 5.6. Зміна ступеню вилучення нітратів (A) із води (1, 2, 3, 4) при фільтруванні розчинів нітрату натрію через аніоніт АВ–17–8 в хлоридній (1, 2) та сульфатній (3, 4) формі ($V_i=20 \text{ см}^3$) при початкових концентраціях нітратів, мг/дм^3 : 62 (1, 3) та 125 (2, 4)

Для регенерації аніоніту в нітратній формі використовували 2Н розчини хлориду натрію, сульфату натрію, сульфату амонію (рис. 5.7).

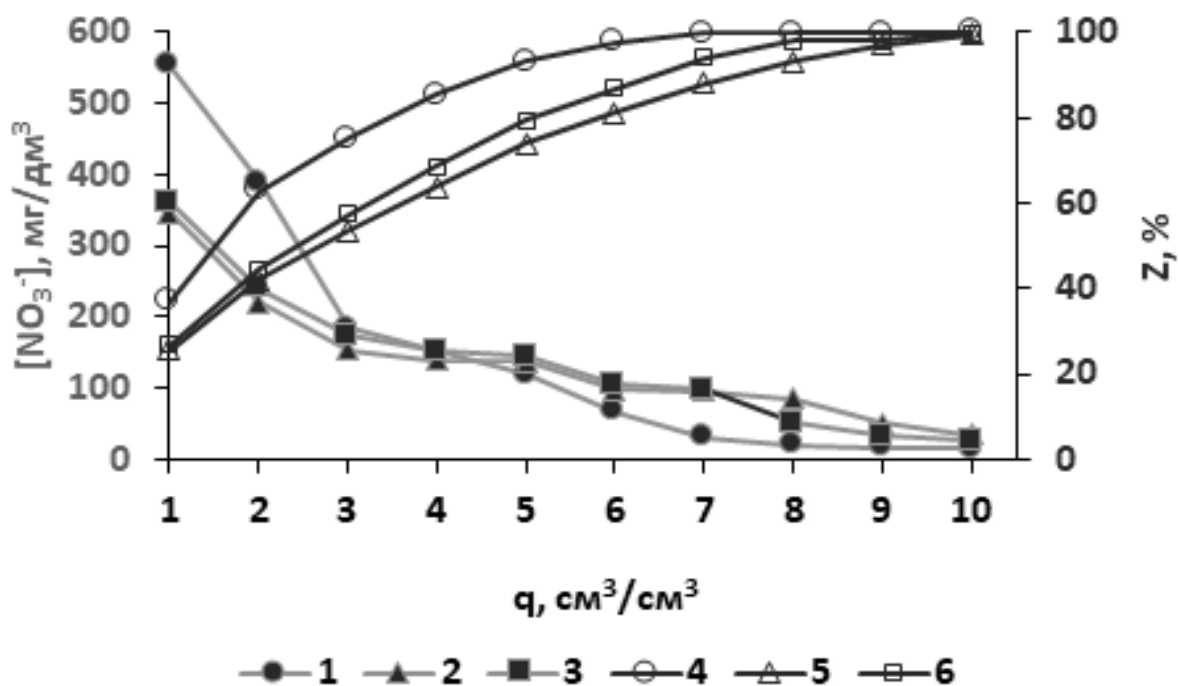


Рис. 5.7. Залежність вихідної концентрації нітратів (1, 2, 3) та ступеню їх десорбції з аніоніту АВ–17–8 в нітратній формі (4, 5, 6) від питомої витрати розчину хлориду натрію (1, 4), сульфату натрію (2, 5) та сульфату амонію (3, 6) в концентраціях 2 г-екв/дм³

Як видно з рисунку 5.7, найкращі показники при регенерації аніоніту забезпечив розчин хлориду натрію. При питомій витраті цього розчину 5 см³ на 1 см³ іоніту ($q=5 \text{ см}^3/\text{см}^3$) ступінь регенерації досягнув 93 %. Високу ефективність регенерації забезпечували розчини сульфату натрію та сульфату амонію. Це важливо при використанні іонообмінної установки на станціях водоочищення середньої та великої потужності. В даному випадку при регенерації аніоніту сульфатом амонію відпрацьовані регенераційні розчини будуть містити, в основному, сульфат та нітрат амонію, які є основою для виготовлення рідких добрив. Ці розчини не будуть містити хлоридів, що небажано для рідких добрив. В побутових умовах аніоніт можна регенерувати і розчином хлориду натрію, враховуючи незначні його об'єм.

При підготовці питної води та очищенні стічних вод в багатьох випадках для вилучення нітратів достатньо використовувати лише іонообмінну установку [2].

5.2 Вилучення фосфатів методом зворотнього осмосу

Фосфор належить до біогенних елементів, який має особливе значення для розвитку організмів, включаючи і сільськогосподарські виробництва.

На відміну від сполук вуглецю кисню чи азоту, які можуть потрапляти в ґрунти чи водойми з атмосфери, сполуки фосфору постійно вносяться із ґрунтів чи водойм у світовий океан і повертаються в дуже обмежених кількостях.

Разом з тим забруднення питної чи стічної води, вод у природних водоймах сполуками фосфору є небажаним явищем. Сьогодні значна кількість природних водойм потерпає від надмірного вмісту фосфатів, значна частина яких попадає туди зі стічними водами, особливо із комунально-побутовими стічними водами забрудненими поверхнево-активними речовинами на основі фосфатів.

Не дивлячись на велику кількість публікацій, щодо очищення води від фосфатів, основна маса стічних вод очищається від фосфатів, наряду з іншими біогенними елементами на класичних біохімічних очисних спорудах [179, 180]. При цьому біологічні методи постійно вдосконалюються [181]. Проте біологічні методи краще застосовувати при великих витратах стічних вод на рівні цехів, промислових підприємств та цілих міст. Іншим недоліком біохімічного очищення стічних вод від фосфатів є недостатня ефективність. При цьому недостатньо очищені води скидаються у поверхневі водойми, що спричиняє ряд негативних наслідків, включаючи і значне зниження якості води в джерелах питного водопостачання.

Для доочищення стічних вод рядом авторів рекомендується застосовувати алюмінієві або залізні коагулянти [182, 183]. Велика кількість робіт присвячена доочищенню води від фосфатів на сорбентах [184, 185].

Недоліком процесів коагуляції є їх недостатня ефективність [186], а при сорбції утворюються значні об'єми відходів сорбентів, які важко утилізувати. Тому останнім часом розроблено велику кількість процесів електрокоагуляції, які характеризуються високою ефективністю при вилученні із води фосфатів у широких діапазонах концентрацій [187, 188]. Опубліковано ряд робіт, де описано процеси вилучення фосфатів із води з використанням сталевих шлаків [189, 190], методом магнітної сепарації [191].

Більшість із згаданих методів направлені на зв'язування фосфатів у водонерозчинні органічні і неорганічні сполуки. Методами, які дозволяють їх концентрувати є повторно використовувати є іонний обмін [192] та баромембранні процеси [193, 194]. Дані процеси дозволяють вилучати та переробляти фосфати в корисні продукти [193, 195]. Проте, якщо розглядати технології водопідготовки, або доочищення питної води, то перевага тут на стороні мембранних методів, які зручно використовувати як на промислових установках, так і у побуті. Проте застосування зворотнього осмосу для доочищення питної води від фосфатів вивчене недостатньо.

При вивченні баромембранних процесів очищення води від фосфатів використовували касету із зворотньоосмотичною мембраною Filnites TW30-1812-50 [4].

Результати по очищенню води від фосфатів на зворотньоосмотичній мембрані приведені на рис. 5.8 та рис. 5.9. Як видно з рис. 5.8 продуктивність мембрани суттєво залежить від концентрації фосфатів у модельному розчині. Очевидно, що зниження продуктивності мембрани при підвищенні концентрації фосфатів у вихідних розчинах та при збільшенні ступеню відбору перміату обумовлена як зростанням осмотичного тиску розчинів при підвищенні концентрації компоненту, так і явищами концентраційної поляризації на поверхні мембрани, вклад яких у процес зростає при зростанні ступеню відбору перміату до 70-90%.

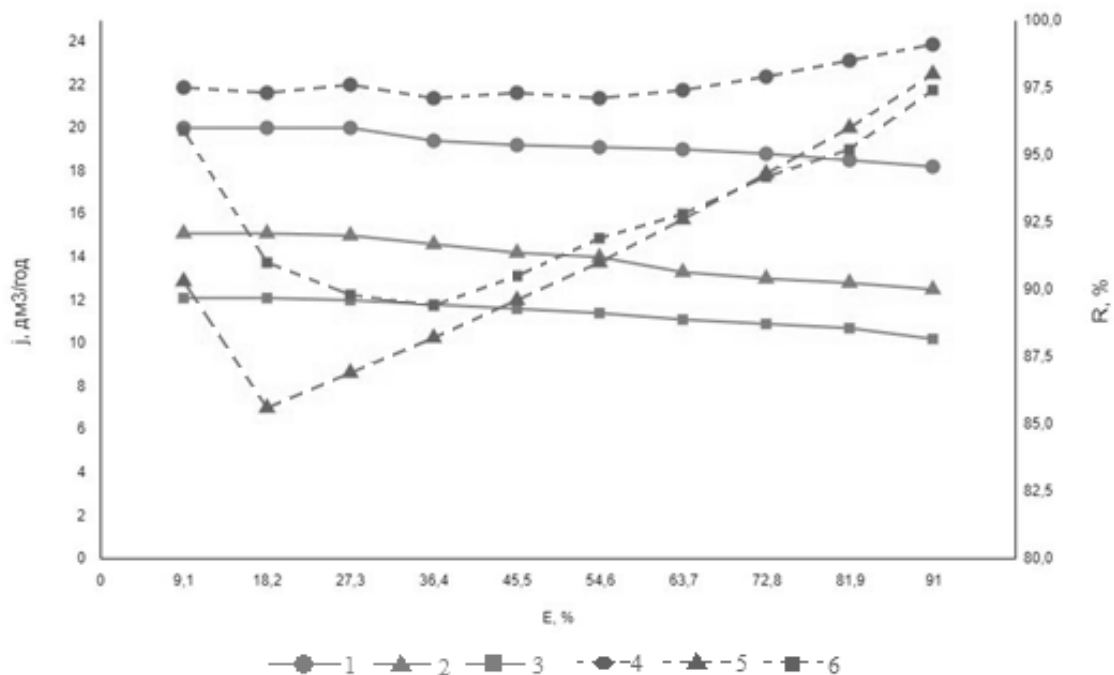


Рисунок 5.8 - Зміна продуктивності (1, 2, 3) та селективності (4, 5, 6) зворотньоосмотичної мембрани від ступеню відбору перміату при фільтруванні розчинів ортофосфату натрію з концентраціями по фосфатах, мг/дм³: 18,5 (1; 4), 98 (2; 5); та 1100,5 (3; 6) при тиску в системі 4 атм. Об'єм розчинів – 11 дм³, об'єм проби перміату – 1 дм³.

Селективність мембрани була найвищою при мінімальній вихідній концентрації фосфатів (18,5 мг/дм³), всупереч твердженню авторів [196]. Підвищення селективності мембрани спостерігали при зростанні концентрації фосфатів з 98 до 1100 мг/дм³. Цікавою в даному випадку є особливість мембрани ефективно затримувати фосфати за низьких концентрацій, (рис. 5.9) коли вміст фосфатів у перміаті не перевищував 2 мг/дм³ навіть при ступені відбору перміату 90%. Це нижче допустимого рівня фосфатів у питній воді [197, 198]. Високу ефективність вилучення фосфатів із води на зворотньоосмотичній мембрані спостерігали і автори роботи [196] при вихідній концентрації фосфатів ~ 9 мг/дм³. Значно більші концентрації відмічено у перміаті при зростанні вихідної концентрації фосфатів у воді до

значень $> 100 \text{ мг/дм}^3$. Це видно і по рис. 5.9 і по даних, приведених у роботі [194].

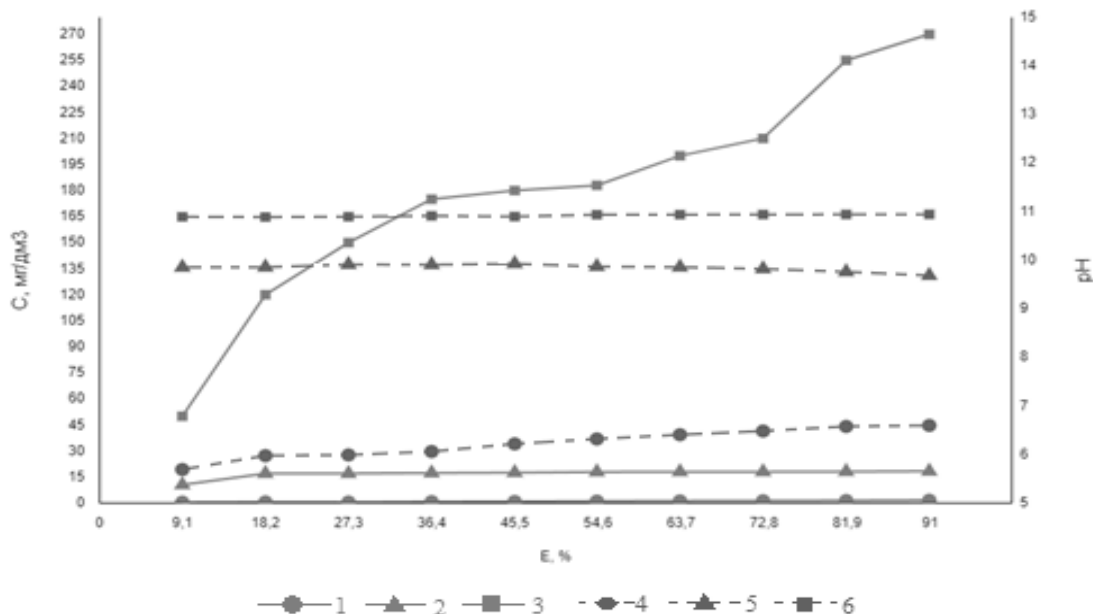


Рисунок 5.9 - Зміна концентрації фосфатів (1; 2; 3) та рН середовища (4; 5; 6) у перміаті із збільшенням ступеню відбору перміату при фільтруванні через мембрану розчинів ортофосфату натрію концентрацією, мг/дм³: 18,5 (1;4); 98 (2; 5); 1100,0 (3; 6).

Ще більше зростає концентрація фосфатів у перміаті при підвищенні вихідної їх концентрації у модельному розчині до $\sim 1000 \text{ мг/дм}^3$. В даному випадку вміст фосфатів у перміаті сягає $50\text{-}270 \text{ мг/дм}^3$. Якщо врахувати, що при концентрації фосфатів до 20 мг/дм^3 рН розчину не перевищує 7,523, то при концентраціях фосфатів $\sim 100 \text{ мг/дм}^3$ рН = 10.890 (рис. 5.10). Очевидно, що таке зростання рН суттєво впливає на гідратацію фосфат аніонів у воді і відповідно на їх здатність затримуватись мембраною. При підвищенні рН за рахунок гідролізу ортофосфату натрію погіршуються умови гідратації частково гідролізованих фосфат аніонів. За нейтральних значень рН

середовища фосфат аніони найбільш гідратовані, і тому добре затримуються мембраною.

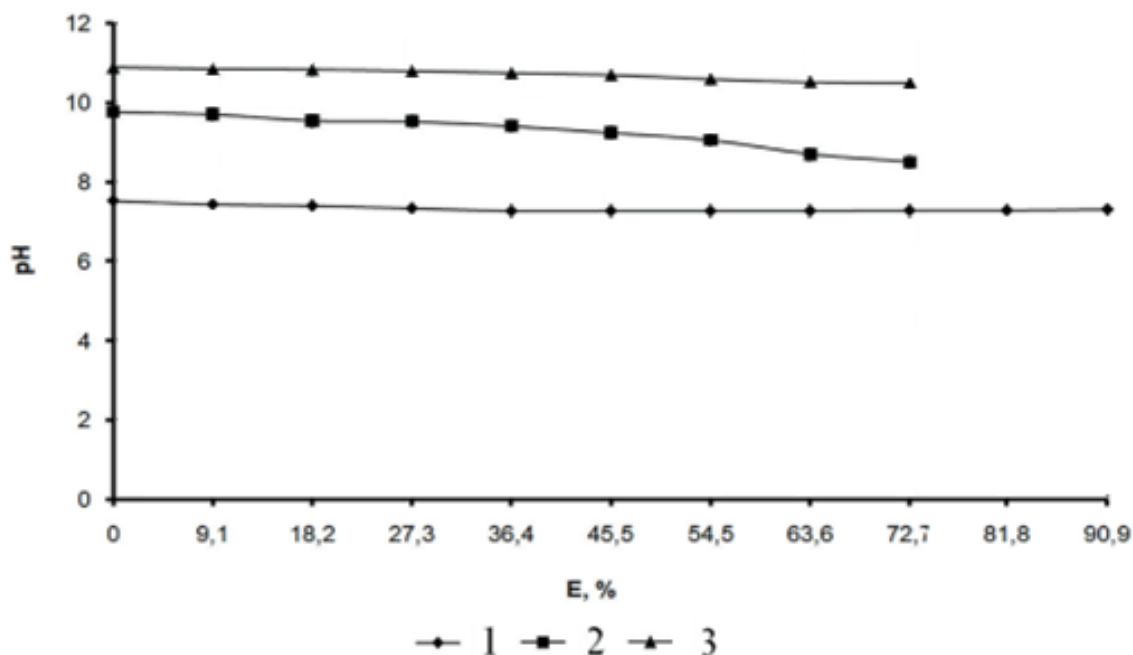


Рисунок 5.10 - Залежність рН середовища в концентраті від ступеня виділення пермеату під час фільтрації через мембрану розчинів ортофосфату натрію з концентрацією мг/дм³ : 18,5 (1), 98 (2) і 1100 (3)

При підвищенні рН даний ефект послаблюється, що спричиняє зниження ефективності очищення води від фосфатів. До того ж не слід недооцінювати концентраційний фактор, який призводить до збільшення впливу концентраційної поляризації на ефективність видалення фосфатів [194].

Якщо оцінювати вплив рН на процес зворотньоосмотичного вилучення фосфатів із води, то необхідно звернути увагу на наступне. При концентрації фосфатів у воді до 20 мг/дм³ спостерігалось зниження рН у перміаті та підвищення рН у концентраті (рис. 5.9; рис. 5.10). Однак при концентраціях ≥ 100 мг/дм³ навпаки, спостерігалось підвищення рН перміату, порівнюючи з концентратом, хоча вміст фосфатів у концентратах у другому випадку зростав до високих значень.

Очевидно при високих значеннях рН, коли вміст гідроксил аніонів був значним, їх дифузія через мембрану була кращою, в порівнянні з фосфатами. У нейтральному середовищі навпаки спостерігалась краща дифузія протонів у порівнянні із катіонами натрію [4].

Якщо розглядати зворотньоосмотичні установки як надійні засоби підвищення якості питної води, то у випадку видалення фосфатів води вони є цілком перспективними, тому що вміст фосфатів у водопровідній, артезіанських та ґрунтових та поверхневих водах практично ніколи не перевищує концентрацію 10 мг/дм³. А проведені дослідження з використанням розчинів фосфатів у артезіанській воді показали високу ефективність методу при очищенні води не лише від сульфатів, але і інших компонентів води (рис. 5.11). Практично всі присутні компоненти ефективно видалялись із води і їх концентрації у перміаті були значно нижчими, за допустимі рівні для питної води.

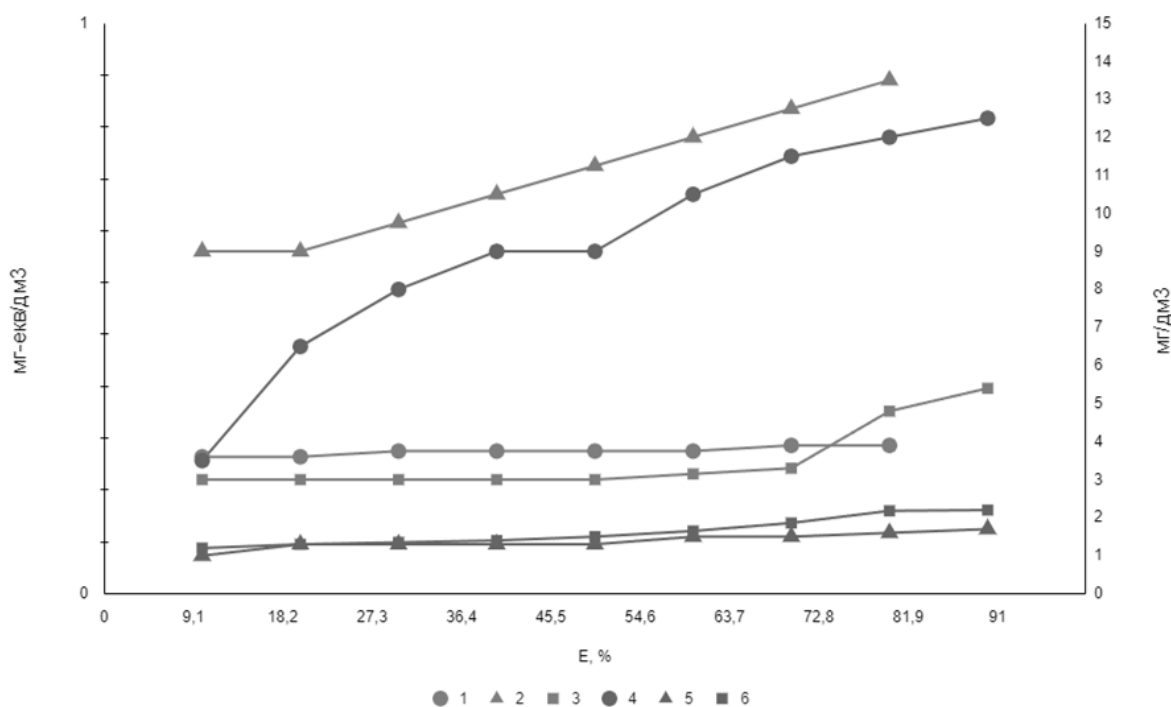


Рисунок 5.11 - Залежність жорсткості (1), лузності (2), концентрації іонів кальцію (3) (мг-екв/дм³), хлоридів (4), сульфатів (5) та фосфатів (6) (мг/дм³) у перміаті отриманому при фільтруванні через зворотньоосмотичну

мембрану розчину ортофосфату натрію у артезіанській воді ($J = 7,8$ мг-екв/дм³, $L = 7,6$ мг-екв/дм³, $C_{Ca^{2+}} = 6,0$ мг-екв/дм³, $C_{Cl^-} = 31,0$ мг/дм³, $C_{SO_4^{2-}} = 20$ мг/дм³; $C_{PO_4^{3-}} = 22,5$ мг/дм³; $pH = 7,65$) від ступеню відбору перміату

Продуктивність мембрани була достатньо високою (рис. 5.12). А селективність була відносно низькою лише при видаленні хлоридів. Хоча, як відомо, вона зростає із підвищенням їх концентрації [194]. Крім того допустимий вміст хлоридів у питній воді є досить високим.

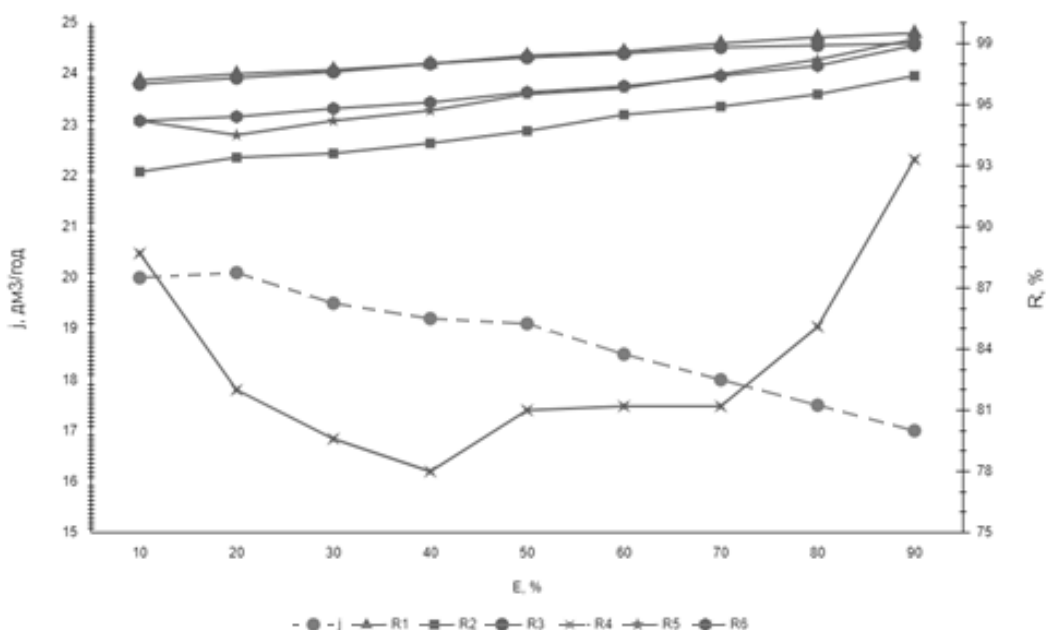


Рис. 5.12 Зміна продуктивності (1) та селективності (2; 3; 4; 5; 6; 7) зворотньоосмотичної мембрани по жорсткості (2), лужності (3), іонах кальцію (4), хлоридах (5), сульфатах (6) та фосфатах (7) твід ступеню відбору перміату при фільтруванні розчину ортофосфату натрію ($C_{PO_4^{3-}} = 22,5$ мг/дм³) у артезіанській воді

Слід відмітити, що у даному випадку розраховані і визначені концентрації хлоридів та сульфатів у воді є відносно невисокими, що допускає скид концентрату в каналізацію (рис. 5.13). В даному випадку також спостерігалось незначне підкислення перміату в порівнянні з концентратом,

що, мабуть, обумовлено кращою дифузією протонів через мембрану, в порівнянні з іонами натрію.

Відомо, що основна маса комунально-побутових та промислових стічних вод, з якими у природні водойми поступає відповідно 75 та 19% сполук фосфору [194] головним чином очищаються на міських та очисних спорудах, очисних спорудах крупних підприємств біохімічним методом [179, 180]. Даний метод очищення характеризується високою продуктивністю (від сотень тисяч до мільйонів м³/добу).

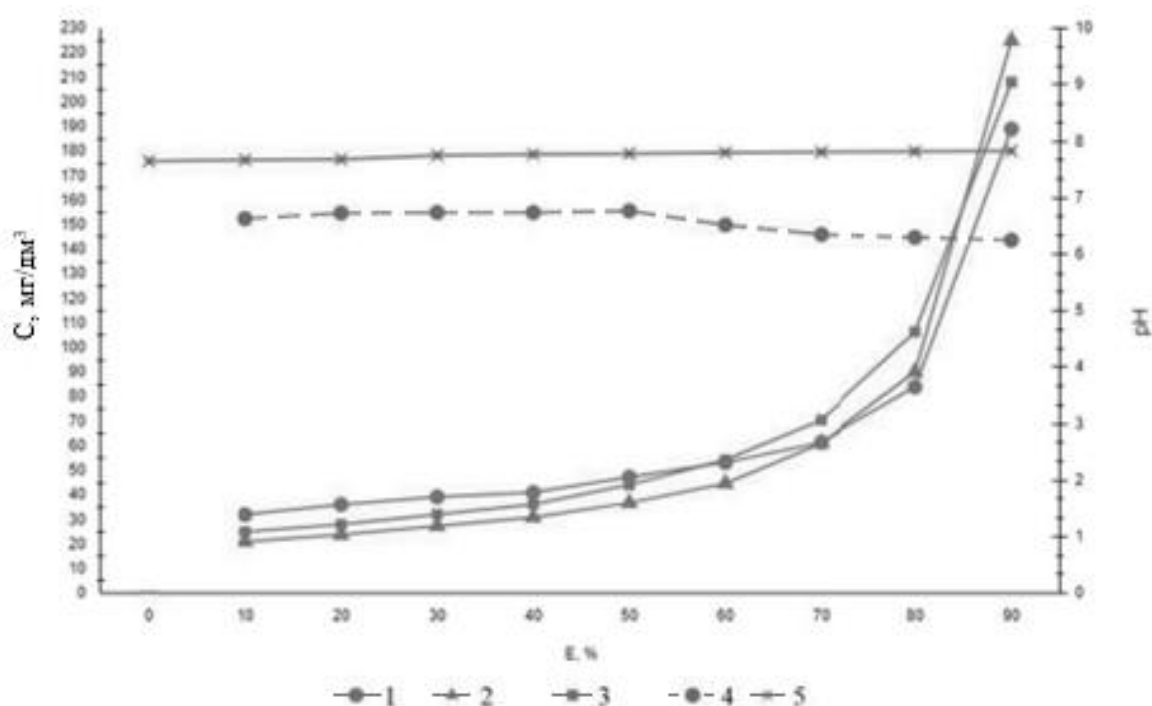


Рис. 5.13 Зміна вмісту хлоридів (1), сульфатів (2), фосфатів (3) у концентраті, рН середовища у перміаті (4) та концентраті (5) із збільшенням ступеню відбору перміату при фільтруванні розчину ортофосфату натрію ($C_{\text{PO}_4^{3-}} = 22,5 \text{ мг/дм}^3$) у артезіанській воді через зворотньоосмотичну мембрану (розраховані для концентрату кінцеві значення вмісту, мг/дм³: Cl^- - 190,7; SO_4^{2-} - 226,5; PO_4^{3-} - 210,4)

Тому для доочищення таких вод від фосфатів доцільно використовувати реагентні, сорбційні, іонообмінні методи. Дані методи не вимагають особливої

попередньої підготовки води, як зворотній осмос [196, 199] і можуть бути застосованими при значних витратах води. А іонний обмін [192] дозволяє уловлювати фосфати і нітрати та використовувати їх як добрива. Проте зворотній осмос має ряд переваг перед згаданими методами, коли йдеться про підготовку питної води. Традиційні методи водопідготовки забезпечують коригування каламутності, кольоровості води, її знезараження. Проте вони не ефективні при вилученні хлоридів, сульфатів, нітратів, фосфатів, при зниженні жорсткості і мінералізації води.

Із приведених результатів видно (рис. 5.8; 5.9), що навіть при використанні зворотньоосмотичних мембран можна ефективно вилучати фосфати, за умови, що їх вихідна концентрація не перевищує 20 мг/дм^3 . При цьому відомо, що навіть у стічних водах, вміст фосфатів не перевищує 10 мг/дм^3 . Тому очевидно, що зворотній осмос цілком вирішує проблему очищення або доочищення води до якості питної. Більше того, проведення дослідів з використанням розчину фосфатів у артезіанській воді (рис. 5.11; 5.12) було показано, що зворотньоосмотична мембрана забезпечує ефективне пом'якшення води, зниження її лужності, а також вилучення з води не лише фосфатів, але і хлоридів і сульфатів. При цьому ступінь відбору перміату сягав 90%.

В цілому, на прикладі зворотньоосмотичної мембрани TW30-1812-50 показано, що за відносно невисоких концентрацій фосфатів у нейтральному водному середовищі зворотній осмос забезпечує ефективне очищення води від фосфатів.

5.3 Оцінка ефективності зворотнього осмосу при вилученні із води хроматів

Хромати відносяться до високотоксичних сполук хрому, які важко виділяти із води. Хромати та біхромати розчинні у воді при $0 \leq \text{pH} \leq 14$. Перевести їх у нерозчинний стан досить важко. Відновлення сполук хрому Cr^{6+} до Cr^{3+} ефективно проходить лише при підкисленні води до $\text{pH} \leq 2$. Разом з тим проблема забруднення води хроматами стоїть досить гостро. На Україні

більше 2000 підприємств машинобудівної, приладобудівної, металообробної, чорної та кольорової металургії широко використовують технології, які пов'язані з хімічною та електрохімічною обробкою металів, яка є основним постачальником стічних вод забруднених важкими металами. Хромати використовуються як у процесах хромування так і в процесах освітлення та пасивування гальванічних покриттів.

Слід відмітити, що хромати є не лише токсичними, але і дорогими реагентами. Повертати їх у виробництво досить складно. Відомо, що високоосновні аніони добре сорбують хромати. Проте десорбувати їх із високоосновних аніонітів досить складно. Навіть при використанні розчинів лугу з концентрацією 200 г/дм³ процес десорбції хроматів проходить досить повільно і ступінь десорбції не перевищує 60% [200]. Такі розчини містять великий надлишок лугу і вилучати хромати з нього надзвичайно складно. Тому більш перспективним методом може бути вилучення хроматів зворотнім осмосом. При фільтруванні води із ванни промивки деталей можна отримати перміат, який можна повертати для промивки деталей та концентрат, який можна використовувати для коригування ванн освітлення та пасивування гальванічних покриттів.

При вивченні процесів баромембранного очищення води від хроматів використовували розчини біхромату калію із концентрацією по Cr⁶⁺ від 31 до 45 мг/дм³. рН середовища змінювали від 4,400 до 10,446. Дослідження проводилися на мембрані Organic 75 GPD, так як дана мембрана більш стійка до дії окисника.

Результати по очищенню розчинів з початковими значеннями рН 4,400 та 5,120 приведені на рис. 5.14.

Як видно з рисунку 5.14 залишкові концентрації хрому (VI) у перміаті в обох випадках були досить значними. При рН 4,400 концентрації хрому (VI) зростали з 4,168 мг/дм³ до 22,083 мг/дм³ при ступені відбору перміату від 9,1% до 91,7% (відбирали з 11 дм³ розчину від 1 до 10 дм³). З підвищенням

вихідного рН до 5,120 концентрації Cr^{6+} в перміаті зростали з 2,070 мг/дм³ до 11,857 мг/дм³ при відборі від 1 до 10 дм³ розчину.

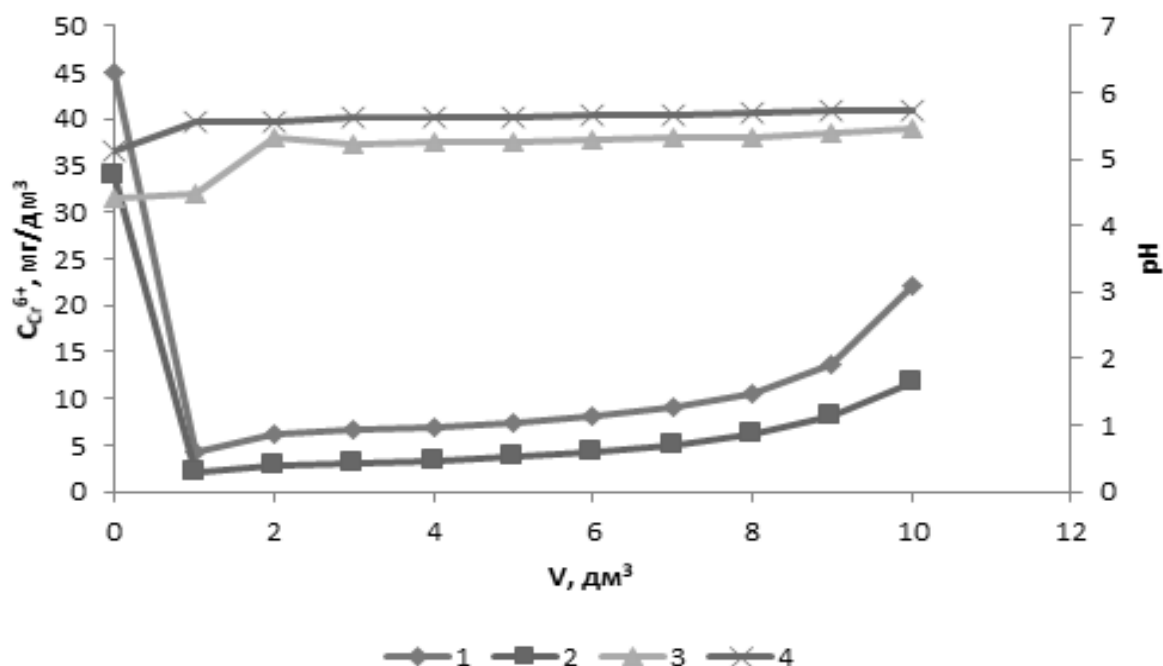


Рисунок 5.14 – Залежність концентрації хроматів у перміаті (1;2), рН перміату (3;4) від об'єму пропущеного розчину біхромату калію з початковою концентрацією по Cr^{6+} , мг/дм³: 45,00 (1;3); 34,00 (2;4) при початковому рН 4,40 (1;3) та 5,12 (2;4) через зворотньоосмотичний фільтр

В обох випадках відмічено зростання рН перміату. У першому випадку із 4,400 до 5,450, у другому випадку із 5,120 до 5,722. Результати не зовсім зрозумілі. Адже при зниженні рН хромати переходять у біхромати, розміри яких удвічі більші як хроматів. Аніони біхроматів двозарядні. Очевидно, що біхромати менш гідратовані за хромати, тому вони гірше затримуються на зворотньоосмотичній мембрані. При зниженні концентрації біхроматів у перміаті, в порівнянні із робочим розчином, вони частково розпадаються на хромати. При цьому катіони калію затримуються краще, як протони, що призводить до незначного підлужнення перміату і до підкислення концентрату (рис. 5.15).

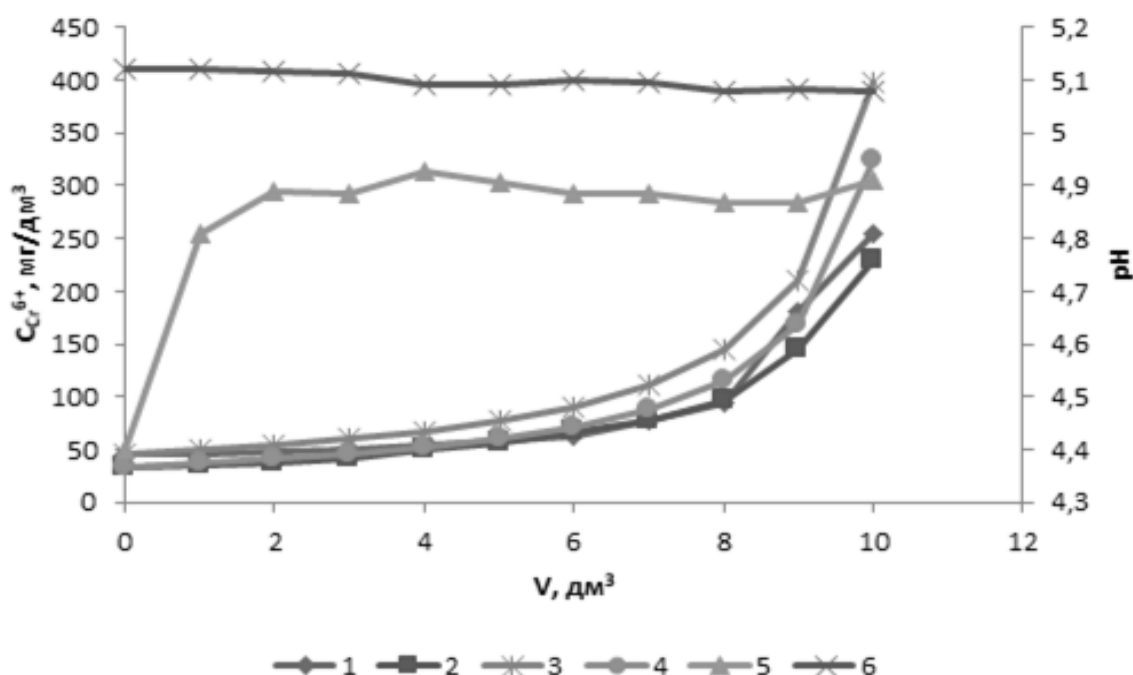


Рисунок 5.15 - Залежність концентрації хроматів (Cr^{6+}) у концентраті визначених (1;2) та розрахованих (3;4), рН середовища у концентраті (5;6) від об'єму пропущеного розчину хромату через зворотньоосмотичний фільтр при початкових рН розчину 4,40 (1;3;5) та 5,12 (2;4;6) при початкових концентраціях хроматів, мг/дм^3 (по Cr^{6+}): 45,00 (1;3;5); 34,00 (2;4;6)

Відмічено також суттєву відмінність розрахованих та визначених концентрацій Cr^{6+} у робочих розчинах (концентратах), яка зростала по мірі відбору перміату. Розраховані концентрації були вищими, як визначені експериментально. Різниця зростала із зниженням вихідного рН та із збільшенням ступеню відбору перміату. Можливо це пов'язано із відновленням хроматів при контакті із органічними мембранами. При зниженні рН окислювальна здатність хроматів зростає.

Слід відмітити, що селективність процесу значно зростає при переході до розчину з нейтральним середовищем ($\text{pH} = 7,999$). Концентрації в перміаті (табл. 5.2, рис. 5.16) Cr^{6+} знижується до $0,2692 \text{ мг/дм}^3$ при ступені відбору перміату 9,1% і підвищується до $2,7856 \text{ мг/дм}^3$ при ступені відбору перміату 91,7%. Селективність при цьому сягає $99,17 \div 99,46\%$. При підвищенні рН до

10,446 селективність процесу не змінюється, як і концентрації Cr^{6+} у перміаті (0, 1197 – 3,818 мг/дм³) (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Залежність селективності зворотньоосмотичної мембрани, концентрації хроматів у перміаті від початкового значення рН розчину, від об'єму та ступеню відбору перміату

V, дм ³	A, %	$\text{C}_{\text{Cr}^{6+}}$, мг/ дм ³				R, %			
		рН/ $\text{C}^0_{\text{Cr}^{6+}}$				рН/ $\text{C}^0_{\text{Cr}^{6+}}$			
		4.40/4	5.12/3	7.999/3	10.446/4	4.40/4	5.12/3	7.999/3	10.446/4
		5	4	1	5	5	4	1	5
1	9.1	4.168	2.070	0.2692	0.1197	90.72	94.32	99.21	99.76
2	18.2	6.265	2.770	0.3040	0.498	88.34	93.24	99.35	99.09
3	27.3	6.614	2.945	0.3092	0.585	88.90	93.55	99.37	99.04
4	36.7	6.964	3.381	0.3392	0.594	89.62	93.47	99.39	99.33
5	45.8	7.488	3.731	0.345	0.673	90.28	93.75	99.43	99.27
6	55.0	8.187	4.168	0.374	0.760	90.98	94.12	99.29	99.30
7	64.2	9.061	5.042	0.4788	0.848	91.86	94.23	99.46	99.38
8	73.3	10.459	6.090	0.7584	1.197	92.76	94.68	99.32	99.34
9	82.5	13.605	8.187	1.3176	2.071	93.52	95.11	99.26	99.24
10	91.7	22.083	11.857	2.7856	3.818	94.48	96.32	99.17	99.30

Очевидно, що такі зміни обумовлені насамперед переходом біхроматів у хромати. Вони добре гідратовані, тому добре затримуються на мембрані.

Змінилась тенденція щодо залежності рН від ступеню відбору перміату. У перміаті рН спочатку знизилась до 6,020, а потім поступово зростала до 6,500 (рис. 5.16).

Очевидно, при високій селективності процесу у воді залишалось мало хромату калію, щоб суттєво впливати на рН. Крім того, протони легко проходять у перміат, як катіони калію, що спричинило на початку процесу незначне підкислення перміату. Це підтверджується тим, що у концентраті на початку процесу рН = 7,571 і в подальшому знижувалось (рис. 5.17).

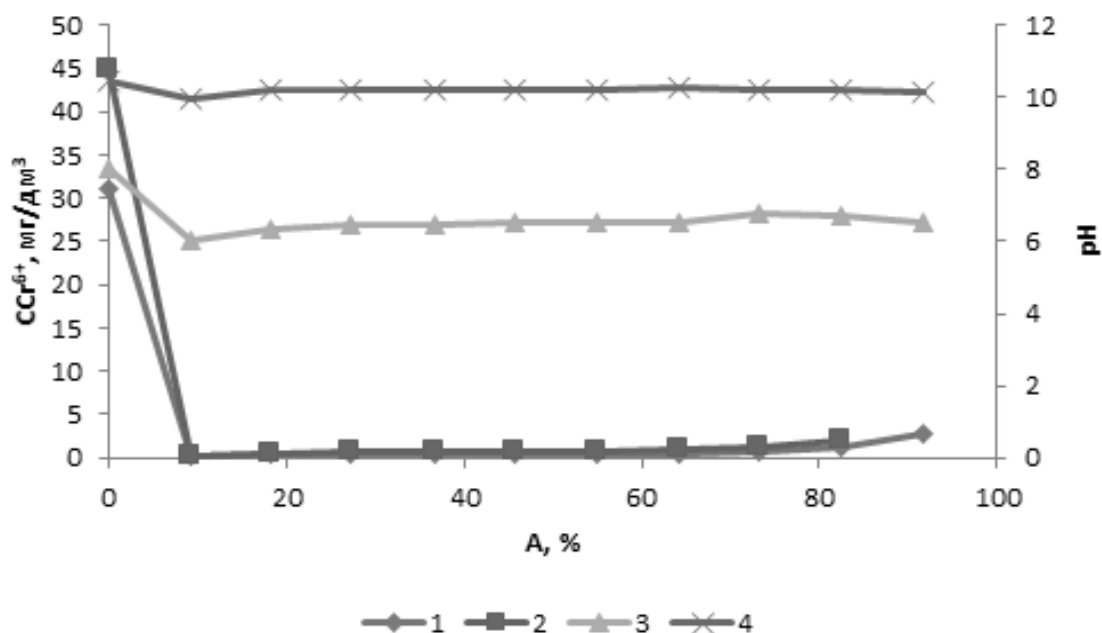


Рисунок 5.16 – Зміна концентрації хроматів у перміаті (1;2), рН перміату (3;4) із збільшенням ступеню відбору перміату із розчинів хроматів з початковими рН 7,999 (1;3 та 10,446 (2;4) та концентраціями хроматів, мг/дм³: 31 (1;3) та 45 (2;4)

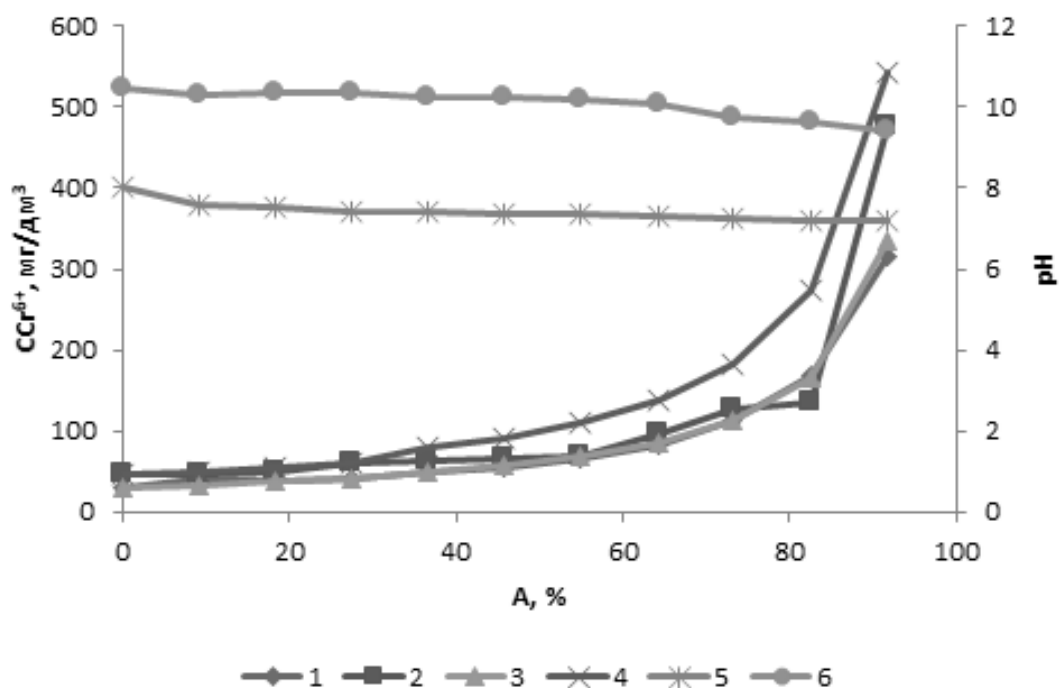


Рисунок 5.17 - Залежність концентрації хроматів (Cr^{6+}) у концентраті визначених (1;2) та розрахованих (3;4), рН середовища у концентраті (5;6) від ступеню відбору перміату при фільтруванні через зворотньоосмотичну

мембрану при початкових рН розчину 7,999 (1;3;5) та 10,446 (2;4;6) при початкових концентраціях хроматів, мг/дм³ (по Cr⁶⁺): 31,00 (1;3;5); 45,00 (2;4;6)

Очевидно, різниця концентрації протонів у перміаті і концентраті сповільнювала дифузію протонів і сприяла дифузії катіонів калію. Це сприяло підвищенню рН у перміаті та зниженню даного показника у концентраті. При проведенні очищення розчину з рН = 10,446 тенденція було подібною. На початку рН знижувався у перміаті до 9,9340, а у концентраті – до 10,296. Потім, по мірі відбору перміату рН зростає у перміаті і постійно знижувався у концентраті аж до 9,404.

Подібні зміни рН, можливо, викликані зміною селективності мембрани по протонах та катіонах калію.

Слід відмітити, що при вищих значеннях рН відмічено зростання вмісту хроматів у концентратах. Це обумовлено вищою селективністю мембрани по хроматах при рН > 7,999. При цьому зменшилась різниця між розрахованим вмістом хроматів у концентратах та визначених експериментально. Скоріше за все, що у нейтральному та лужному середовищах хромати мають значно нижчу окислювальну здатність. Певні різниці у концентраціях, можливо, пов'язані із сорбцією хроматів на поверхні мембрани та підкладки, інших пластикових елементах системи.

В цілому, проведені дослідження показали, що хромати у нейтральному та у слаболужному середовищах ефективно затримуються зворотньоосмотичною мембраною, що дозволяє ефективно очищувати промивні води гальванічних виробництв від хроматів.

Висновки до розділу 5

1. Проведено порівняльний аналіз ефективності зворотнього осмосу та іонного обміну при вилученні нітратів з води. Показано більш високу ефективність очищення води від нітратів іонним обміном, так як даний метод

повністю забезпечує очищення води від нітратів до заданих рівнів. Показано, що внаслідок низької селективності, яка знижується із ступенем відбору перміату, зворотньоосмотична мембрана характеризується високою продуктивністю в процесі вилучення нітратів, яка майже не змінюється при зростанні ступеню відбору перміату.

2. На прикладі використання модельних розчинів ортофосфату натрію у воді визначено, що зворотньоосмотична мембрана забезпечує високу селективність по фосфатах та продуктивність при фільтруванні розведених розчинів ортофосфату натрію у артезіанській воді. Селективність по фосфатах зростає із ступенем відбору перміату.

3. Визначено ефективність очищення води від хроматів зворотньоосмотичним методом. Відмічено, що розраховані концентрації по Cr^{6+} у робочих розчинах (концентратах) були вищими, як визначені експериментально і ця різниця збільшувалась із зниженням вихідного рН та із збільшенням ступеню відбору перміату. Доведено, що при вищих значеннях рН відмічено зростання вмісту хроматів у концентратах.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень з метою створення комплексної маловідходної технології демінералізації шахтних та природних солонуватих вод основаної на зворотньоосмотичному знесоленні води та переробці концентратів з отриманням корисних продуктів.

1. Досліджено процеси пом'якшення води на зворотньоосмотичній установці і показано, що продуктивність і селективність мембрани в незначній мірі змінюються із підвищенням ступеню відбору перміату. Але при підвищенні ступеню відбору перміату до 90% розраховані показники по жорсткості та лужності у концентраті не відповідають тим, що були визначені реально, що свідчить про часткові відкладення осаду за даних умов. Вдосконалено методи зворотньоосмотичного пом'якшення та знесолення води з урахуванням осадовідкладень на мембрані при корегуванні рН середовища та ступеню відбору перміату.

2. Визначено вплив мінералізації на ефективність зворотньоосмотичних мембран. На прикладі хлориду і сульфату натрію показано, що селективність по сульфатах значно вище, ніж по хлоридах. Разом з тим, при збільшенні концентрацій до критичних суттєво зростає осмотичний тиск, що в цілому призводить до зниження робочого тиску.

3. Виведено рівняння, за рахунок якого можна визначити необхідний тиск в системі, оперуючи визначеними показниками по селективності та коефіцієнту фільтрування при заданій продуктивності установки.

4. Досліджено процеси знесолення шахтних вод зворотньоосмотичним методом. Показано, що ефективність очищення по іонах жорсткості, лужності, концентрації сульфатів, мінералізації ефективність очищення була задовільною до ступеню відбору перміату 89%. По хлоридах – до ступеню відбору перміату 78%. Встановлено, що ефективність очищення та знесолення води була досить високою, враховуючи невеликий робочий тиск.

5. Визначено ефективність переробки розчинів хлориду натрію методом

електролізу з використанням алюмінієвих анодів. В процесі електролізу отримано хлорид та гідроксохлорид алюмінію в анодній області та концентрат луку в катодній області. Даний процес є основою технології утилізації концентратів зворотньоосмотичного знесолення води.

6. Визначено ефективність алюмінієвих коагулянтів, отриманих із відходів промислових виробництв, включаючи і переробку хлористого натрію електролізом.

7. Розроблено принципову технологічну схему, яка забезпечує освітлення, знебарвлення, пом'якшення води, опріснення води методом зворотнього осмосу та переробку концентратів із високим вмістом солей.

8. Проведено порівняльний аналіз ефективності зворотнього осмосу та іонного обміну при вилученні нітратів з води. Показано більш високу ефективність очищення води від нітратів іонним обміном, так як даний метод повністю забезпечує очищення води від нітратів до заданих рівнів. Показано, що внаслідок низької селективності, яка знижується із ступенем відбору перміату, зворотньоосмотична мембрана характеризується високою продуктивністю в процесі вилучення нітратів, яка майже не змінюється при зростанні ступеню відбору перміату.

9. На прикладі використання модельних розчинів ортофосфату натрію у воді визначено, що зворотньоосмотична мембрана забезпечує високу селективність по фосфатах та продуктивність при фільтруванні розведених розчинів ортофосфату натрію у артезіанській воді. Селективність по фосфатах зростає із ступенем відбору перміату.

10. Визначено ефективність очищення води від хроматів зворотньоосмотичним методом. Відмічено, що розраховані концентрації по Cr^{6+} у робочих розчинах (концентратах) були вищими, як визначені експериментально і ця різниця збільшувалась із зниженням вихідного рН та із збільшенням ступеню відбору перміату. Доведено, що при вищих значеннях рН відмічено зростання вмісту хроматів у концентратах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Вакуленко А.К.** Оцінка ефективності процесів переробки концентрованих розчинів хлористого натрію з отриманням алюмінієвого коагулянту / Я.П. Крижановська, М. Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, **А.К. Вакуленко** // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 2020 р., м. Харків, Україна, 2020. – С. 107 – 113.
2. **Vakulenko A.** Efficiency of Reverse Osmosis and Ion Exchange in Water Purification from Nitrates / Mykola Gomelya, Tetyana Shablii, Iryna Makarenko, **Anna Vakulenko** // Journal of Ecological Engineering, 2022. – №23(10). - P. 172 – 180.
3. **Vakulenko A.** Establishing a dependence of the efficiency of low-pressure reverse osmotic membranes on the level of water mineralization / Mykola Gomelya, **Anna Vakulenko**, Iryna Makarenko, Tetyana Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2022. – № 4/10 (118). – P. 14 – 23.
4. **Vakulenko A.** Determining the Efficiency of Reverse Osmosis in the Purification of Water from Phosphates / Mykola Gomelya, Tetyana Shablii, Iaroslav Radovenchik, **Anna Vakulenko** // Journal of Ecological Engineering, 2023. – №24(2). - P. 238 – 246.
5. **Vakulenko A.** Application of Low-Pressure Reverse Osmosis Membranes for Drinking Water Softening / Mykola Gomelya, Tatyana Shablii, Yaroslav Radovenchik, **Anna Vakulenko** // Ecological Engineering & Environmental Technology, 2023. - №24(5). - P. 154 – 162.
6. **Вакуленко А.К.** Утилізація розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / Крижановська Я.П., Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д., **Вакуленко А.К.** // XXI Міжнародна науково-практична конференція, «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2018», 18-20 квітня 2018 р., м. Харків, Україна. – С. 124-127.

7. **Вакуленко А.К.** Отримання FeCl_3 при електрохімічному очищенні води / Крижановська Я.П., **Вакуленко А.К.**, Радовенчик Я.В. // IV Міжнародна науково-практична конференція «Сучасна наука: проблеми і перспективи», 6-7 жовтня 2018 р., м. Київ, Україна. – с. 23-25.

8. **Вакуленко А.К.** Оцінка ефективності використання коагулянтів різного походження при очищенні води р. Дніпро / Крижановська Я.П., **Вакуленко А.К.**, Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. // VIII Всеукраїнська науково-практична інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 12 – 20 листопада 2018 р., м. Ірпінь, Україна. – С. 248-251.

9. **Вакуленко А.К.** Високоєфективна переробка розчинів хлориду натрію з отриманням коагулянтів на основі хлориду заліза та хлориду алюмінію / **А.К. Вакуленко**, М.Д. Гомеля // XXII Міжнародна науково-практичної конференції ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА. СУСПІЛЬСТВО, м. Київ, Україна, 2021. – с. 103- 105.

10. Gebhardt W. Behandlung industrieller Prozesswasser [Підготовка води для теплових систем] / W. Gebhardt // F und S: Filtr. und Separ. – 2008. – № 2. – Р. 76 – 78.

11. https://repository.knuba.edu.ua/bitstream/handle/987654321/9435/%d1%81%d1%82%d0%b0%d1%82%d1%82%d1%8f_%d0%95%d0%ba%d0%be%d0%bb%d0%be%d0%b3%d1%96%d1%87%d0%bd%d0%b0%20%d0%b1%d0%b5%d0%b7%d0%bf%d0%b5%d0%ba%d0%b0_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y

12. Кравченко М.В., Андрющенко І.М. Підготовка екобезпечної питної води на основі використання полімерних мембран, створених методом пошарової полімеризації, Київ, 2021. Екологічна безпека держави.

13. Calí G. Optimal design of a hybrid RO/MSF desalination system in a non-OPEC country / G. Calí, E. Fois, A. Lallai, G. Mura // Desalination. – 2008. – 228, № 1-3. –Р. 114-127.

14. Raffin M. Optimising operation of an integrated membrane system (IMS): A Box-Behnken approach / M. Raffin, E. Germain, S. Judd // *Desalination*. – 2011. – 273, №1. – P. 136-141.
15. Ippolito J.A Drinking water treatment residuals: A review of recent uses / J.A. Ippolito, K.A. Barbarick, Y.A. Elliot // *J. Environ. Qual.* – 2011. – 40, № 1. – P. 1-12.
16. <http://zwus.pollub.pl/proceedings2021.pdf#page=22> (22 сторінка, Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води І. Трус¹, М. Гомеля¹, В. Воробйова¹, М. Скиба², О. Глушко¹, Д. Бенатов¹)
17. Cheng Li-Hua. Spatial variations of DCMD performance for desalination through countercurrent hollow fiber modules / Cheng Li-Hua, Wu Ping-Chung, Kong Cho-Kai, Chen Junghu // *Desalination*. – 2008. – 234, № 1-3. – С. 323-334.
18. Jefferies Mike. Pilot filtration study to reduce fouling on Marbella seawater RO plant / Mike Jefferies, Esteban Martin Miguel, Mariana Vodnar, Stefan Rybar, Craig Bartels // *Desalination*. – 2008. – 220, № 1-3. – P. 228-238.
19. Andrews Brett. Effective scale control for seawater RO operating with high feed water pH and temperature / Brett Andrews, Bhasker Dave, Paloma LopezSerrano, Shih-Perng Tsai, Rich Frank, Mark Wilf, Erineos Koutsakos // *Desalination*. – 2008. – 220, № 1-3. – 295-304 p.
20. Koyuncu Ismail. Interferometric observations and kinetic modelling of the chemical cleaning of humic materials deposited on membranes / Ismail Koyuncu, Andreas Lüttge, Mark R. J. Wiesner // *Membr. Sci.* – 2008. – 313, № 1-2. – P. 127-134.
21. Shariff Riyaz. Lime softening clarifier modeling with artificial neural networks / Shariff Riyaz, Cudrak Andrey, Stanley Stephen / *J. Environ. Engineer and Set.* – 2004. - № 3. – P. 69-80.
22. Venkatesan Anand. Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water / Anand Venkatesan, Phillip C. Wankat // *Desalination*. – 2011. – 271, № 1-3. – 122-131 p

23. Buchta P. Betriebserfahrungen Mit ultrafiltration membrane / P. Buchta, R. Winkler // WWT:Wasserwirt. Wassertechn, 2011. - № 6. - P. 20-26.
24. Bonnélye V. UF/MF as RO pre-treatment: the real Benefit: [Conference on Desalination and Environment European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Halkidiki, 22-25 Apr., 2007]. / V. Bonnélye, L. Guye, J. Del Castillo // Desalination. – 2008/ - 222, № 1-3. – 59-65 p.
25. Довідник по властивостям, методам аналізу та очистки води / Л.А. Кульський, І.Т. Гороновський, А.М. Кагановський, М.А. Шевченко: В 2-х ч. – К: Наук. думка, 1980. - 1120 с.
26. Прокопов, В.О. Гігієнічна оцінка новітньої технології підготовки питної води з поверхневої водойми / В.О. Прокопов, Н.В. Чирська, В.М. Шевцов, В.С. Лисюк // Гігієна населених місць. - К., 2007. Вип. 50. - С 44-49.
27. Кабаков, А.С Альтернативні джерела питної води - підземні води шахт / А.С. Кабаков, А.С. Язєв // Вода і водоочисні технології - 2007. №2 (22). - С.13-21.
28. Walha Khaled. Brackish groundwater treatment by nanofiltration, revers osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison / Walha Khaled, Amar Raja Ben, Firdaous Loubna, Quemeneur Francis, Jaouen Pascal // Desalination. – 2007. – 207, № 1-3. – P. 95-106.
29. Karime Mohamed. RO membrane autopsy of Zarzis Brackish water desalination plant / Mohamed Karime, S. Bouguecha, B. Hamrouni // Desalination. – 2008. – 220, № 1-3. – P. 258-266.
30. ДСан ПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної призначені для споживання людиною» - К.: 2010. – 43 с.
31. Lia Pia. Methode zur Ermittlung des Foulingpotenzials bei der Ultrafiltration / Pia Lip, Gunther Baldauf, Birgit Hetzer // DVGW Energ. Wasser-Prax. – 2009. – 60, № 10. – P. 58-61.
32. Щербатюк М.О. Знесолення мінералізованих шахтних вод за допомогою методу зворотнього осмосу / М.О. Щербатюк, В.Г. Львов, А.І. Сердюк // Природничі науки. – 2009. – № 1. – С. 430-43.

33. Трус І.М., Гомеля М.Д. Демінералізація шахтних та інших сульфатвмісних вод реагентним методом // Збірник праць наукової конференції «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Київ. – 2013. – С. 99-101.

34. Дітнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю.И. Дытнерский. М.:Химия. – 1986. – 272 с.

35. Трус І.М. Вплив попереднього механічного доочищення води на ефективність зворотньоосмотичного опріснення води / І.М. Трус, М.Д. Гомеля, В.М. Радовенчик // вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. №9 (198) Ч.2. – с 197-202.

36. Кравченко М.В. Зворотній осмос – як метод доочистки питної води на локальному рівні / М.В. Кравченко // Актуальні проблеми, пріоритетні напрямки та стратегії розвитку України: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної онлайн конференції. – 2022. – с. 113-116.

37. Гомеля М.Д., Трус І.М., Петриченко А.І., Грабітченко В.М. Іонообмінне знесолення високомінералізованих вод // Збірка тез XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (21-23 травня 2014 р., м. Київ, Україна). – 2014. – С. 84.

38. Рисухін В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми іоніту на ефективність його регенерації / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2012. № 34. – С. 137-145.

39. Bochenek Roman. Design of continuous ion exchange process for the wastewater treatment / Roman Bochenek, Robert Sitarz, Dorota Antos // Chem. Eng. Sci. – 2011. – 66, №23. – P.6209-6219.

40. Platt. S. Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow / S. Platt, M. Nystrom // Desalination. – 2007. - № 208, 1-3. – P. 19-33.

41. Кульський Л.А. Теоретичні властивості і технологія кондиціонування води. Київ, Наукова Думка, 1983 р. – С. 392 – 393.
42. Тихонова І. Проблема використання іонообмінних матеріалів у цеху водопідготовки промислових підприємств / І. Тихонова, О. Мацієвська // Ринок інсталяцій. – 2004. - №9. – с. 22-23.
43. Рисухін В.В., Переробка концентратів з підвищено мінералізацією / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. - №3/6(57). – С. 16-20.
44. Носачова Ю.В. Маловідходна технологія регенерації сильнокислотних іонітів Na-катіонного пом'якшення води / Ю.В. Носачова, А.В. Овсяник // Екотехнол. та ресурсозбереження. – 2008. - №2. – С. 44-47.
45. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8 // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2013. - №2/11 (62). – С. 35-38.
46. Dron Julien Comparison of adsorbtion equilibrium models for the study of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} removal from aqueous solution by an anion exchange resin // Dron Julien, Dobi Alain // J. Hazardous Mater. – 2011. – 190, № 1-3. – P. 300-307.
47. Shariff Riyaz. Lime softening clarifer modeling with artificial neural networks / Shariff Riyaz, Cudrak Andrey, Stanley Stephen // J. Environ. Engineer and Set. – 2004. - № 3. – С. 69-80.
48. Журба М. Управління процесами коагуляції води основаної на теорії ДЛФО / / М. Журба, З. Магомадов, Є. Лебедева , Водочистка. – 2008. - № 10. – С. 31-39.
49. Макаренко І.Н. Використання гідроксоалюмінату натрія при кондиціонуванні води для систем охолодження в промисловості та енергетиці / І.Н. Макаренко, Т.А. Шаблій, Т.В. Крисенко // Хімія і технол. води. – 2009. – 31, №5. – С. 542-551.
50. Verhinderung und Auflosung von Kalkablagerungen in Wasserkreislaufen // Galvanotechnik. - 2003. - 94. - №12. – P. 3111.

51. Заявка 2846322 Франція, МПК7 С 02 F 5/02. Precede de detartage rapide de citcuits d'eau chaude sanitaire en milieu pH neuter / Jegou du Laz Olivier water Treatment International Ltd. - № 0213443; заявл. 28.10.2002; опубл. 30.04.2004.

52. 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.

53. Грабітченко В.М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні. ди. на здобуття наук ступеня канд. техн. наук: 21.06.01 Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017, 234 с.

54. Гомеля М.Д. Очистка води від сульфатів вапнуванням при додаванні реагентів, що містять алюміній / М.Д. Гомеля, І.Н. Трус, Ю.В. Носачова // Хімія і Технологія Води. – 2014. - №2. – С. 129-137.

55. 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.- С.77-79.

56. Трус І.М., Гомеля М.Д., Грабітченко В.М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для видалення сульфат-іонів та солей жорсткості із мінералізованих стічних вод // Матеріали сьомої міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» - Миколаїв. – 2012. – С. 13-16.

57. Трус І.М., Гомеля М.Д. Демінералізація шахтних та інших сульфатвмісних вод реагентним методом // Збірник праць наукової конференції «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – Київ. – 2013. – С. 99-101.

58. Zhonglian Y. Effect of $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ and Si/Al molar ratio on the coagulation performance and residual Al speciation during surface water treatment with polyaluminum-silicate-chloride (PA-SiC) / Yang Zhonglian, Baoyu Gao, Weiyang Xu, Baichuan Cao, Yue Qinyan. J. / Hazardous Mater. – 2011. – 189, № 1-2. – P. 203-210.

59. Zhang Qinghua. Numerical simulation of barium sulfate precipitation process in a continuous stirred tank with multiple-time-scale turbulent mixer model / Zhang Qinghua, Mao Zai-Sha, Yang Chao, Zhao Chengjun // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2009. – Т. 48, №1. – С. 424-429.

60. Пат. 2449996 Великобритания, МПК С 02 F 9/04 (2006.01), С 02 F 1/66 (2006.01). A treatment method of Effluent / Dargue Andy, Grainger Philip; Integrated Effluent Solutions Ltd. - № 08103640; заявл. 06.06.2008; опубл. 10.12.08.

61. 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.

62. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.:Либідь, 1993. – 540 с.

63. Gabrielli C. Electrochemical water softening: principle and application / C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T.T. M. Tran, M. Tlili // Desalination. – 2006. – 201, № 1-3. – P. 251-260.

64. Raeva Olesya V/ Electrochemical method of discharged waters cleaning with of alternating current / Olesya V. Raeva, Ivan Ya. Shestakov // Ж. Сиб. Федер. у-та. техн. и технол., 2011 – 4 №3. – С. 348 – 355.

65. Xu Feina. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / Xu Feina, Innocent Christophe, Pourelly Gerald // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 43, №1. – P. 17-24.

66. Bazinet Laurent. Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling / Laurent Bazinet, Monica Araya-Farias // J. Colloid and Interface Sci. – 2005. – 286, №2. – P. 639-646.

67. Shridang P.C. Effect of Suspended Substances on Membrane Clogging during Filtering of Various Suspensions in the Treatment of Natural and Waste Waters / P.C. Shridang, C. Wisniewski, S. Odnier, A. Grasmick // *Water and ecol.: prob. and solutions.* – 2009. - №1. – С. 62-70.

68. Araya-Farias Monica. Effect of calcium and carbonate concentration on anionic membrane fouling during electrodialysis/ Monica Araya-Farias, Laurent Bazinet // *J. Colloid and Interface SCi.* – 2006. – 296, №1. – P. 242-247.

69. Ayala-Bribiesca Erik. Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis / Erik Ayala-Bribiesca, Gerald Pourcelly, Laurent Bazinet // *J. Colloid and Interface SCi.* – 2007. – 308, №1. – P. 182-190.

70. Platt S. Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow / S. Platt, M. Nystrom // *Desalination.* – 2007. – №208, 1-3. – P. 19-33.

71. Zeppenfeld Kai Electrochemical removal of calcium and magnesium ions from aqueous solutions / Kai Zeppenfeld // *Desalination.* – 2011. – 277, № 1-3. – P. 99-105.

72. Gabrielli C. Electrochemical water softening: principle and application / C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T.T.M. Tran, M. Tlili // *Desalination.* – 2006. – 212, №1-3. – P. 251-260.

73. Wisniewski Jacek. Donnan dialysis for hardness removal from wster before electrodialytic desalination / Jacek Wisniewski, Agnieszka Rozanska // *Desalination.* – 2007. – 212, №1-3. – P. 251-260.

74. Шаблій Т.А. Переробка відпрацьованих лужних та нейтральних регенераційних розчинів іонообмінного пом'якшення води методом електролізу / Т.А. Шаблій // *Енерготехнології та ресурсозбереження.* – 2010. - №6. – С. 63-66.

75. Нові високоефективні апарати глибокої очистки води методом електродіалізу // *Технол.: політика та стратегія.* – 2002. - №1. – С. 29.

76. Wisniewski Jacek. Donnan dialysis for hardness removal from water before electrodialytic desalination / Jacek Wisniewski, Agnieszka Rozanska // Desalination. – 2007. – 212 № 1-3. – P. 251-260.
77. Ata N. The electrochemical investigation of salts partition with ion exchange membranes / N. Atam Z. Yazicigilm Y. Oztekin // J. Hazardous Mater. – 2008. – 160, № 1. – P. 154-160.
78. Casas S. Modelling sodium chloride concentration from seawater reverse osmosis brine by electrodialysis: preliminary results / S. Casas, N. Bonet, C. Aladjem, J. Cortina, Larrotcha., L.V. Cremandes. // Solv. Extr. And. Ion Extr. – 2011. – 29№3. – P. 488-508.
79. Xu Feina. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / Xu Feina, Innocent Christophe, Poureelly Gerald // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 43, № 1. – P. 17-24.
80. Chang D.I. Foulant identification and fouling control with iron oxide adsorption in electrodialysis for the desalination of secondary effluent / D.I. Chang, K.H. Choo, J.H. Jung, L. Jiang, J.H. Ahn, M.Y. Nam, E.S. Kim, S.H. Jeong // International membrane Science and Technology Conference, Sydney, 5 – 9 Nov., 2007. – Desalination. – 2009. – 236, №1-3. – P. 152-159.
81. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К. – Либідь, 1993. – 540 с.
82. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна – К. :Либідь, 1996. – 201 с.
83. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Інженерна екологія» [Електронний ресурс] // Донецьк, ДОННТУ. – 2008.
84. MultiLab User Guide // Fourier Systems Ltd. 2009. http://www.mokslotechnologijos.lt/images/Userfiles/MultiLab_vartotojo_gidas_EN.pdf
85. Брановицька С.В. Обчислювальна математика в хімії та хімічній технології / Брановицька С.В., Медведєв Р.Б., Фіалков Ю.А. – Київ: Вища школа, 1986. – 216 с.

86. Гомеля М.Д., Трус І.М., Грабітченко В.М., Петриченко А.І., Воробйова В.І. Реагентне очищення шахтних вод // Збірник наукових статей IV Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю. – м. Вінниця. – 2013. – С. 28-30.
87. Trus I.M., Grabitchenko V.M. Mine water treatment from sulfate // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». – м. Київ. – 2013. – с. 84.
88. Резніков Ю.Н. Використання шахтних вод Донбасу для технічного та господарсько-питного водооснащення / Ю.Н. Резніков, Є.Н. Миронов // Вода і водоочисні технології. – 2007. - №1. – С. 27-32.
89. Пилипенко А.Т. Комплексна переробка шахтних вод / А.Т. Пилипенко, І.Т. Гороновський, В.Д. Гребенюк, А.К. Запольський, Д.Д. Кучерук, В.І. Максим, А.М. Рудь, А.К. Загороднюк. – Київ.: Наук. думка, 1985. – 183 с.
90. Охотник К.К. Екологічна оптимізація систем скидання шахтних вод до річкової мережі (на прикладі басейну р. самари): Автореф. дис. к.т.н.: 21.06.01 / Держ. еколог., ін-т. – Київ. – 2008. – 20 с.
91. Алексін О.А. Основи гідрохімії. – Л.: Гідрометеовид. – 1970. – 208 с.
92. Кульський Л.А. Теоретичні основи і технологія кондиціонування води. – К.: Наук. думка. – 1980. 564 с.
93. Доліна Л.Ф. Стічні води підприємств гірських підприємств та методи їх очистки. – Дніпро. :ДНУЗТ. – 2000. – 42 с.
94. Резніков Ю.Н. Шахтні та кар'єрні води. Кондиціонування, використання, знесолення та комплексна переробка / Ю.Н. Резніков, В.Г. Львов, В.В. Кульченко. – Донецьк: Каштан. – 2003. – 242 с.
95. Абузьяров І.Н. Стан водних ресурсів Донецької області // Вода і водоочисні технології. – 1998. - №2 (5). – С. 48-50.

96. Аліпов А.Н. Водозабезпечення населення, промисловості та сільського господарства Донбасу / А.Н. Аліпов, Д.Д. Мягкий, Е.В. Янковська // Вода і водоочисні технології. – 2007. - №4. – С. 17-22.

97. Бичін Н.А. Дослідження електролітичних методів очистки шахтних вод (на прикладі Донецького вугільного басейна) : Автореф. дис. к.т.н.: 05.17.01 / Ін-т колоїдної хімії і хімії води. – Київ. – 1973. – 24 с.

98. Павленко В.В. Водні ресурси Донеччини // Аква-Україна = 2006: матер, наук.практ.конф. VI Міжнар. водного форуму (19-21 вересня 2006 р.). – Київ. – 2006. – С. 85-88.

99. Довідка про стан виконання водного законодавства на підприємствах вугільної промисловості Донецької області.

100. Довідник по властивостям, методам аналізу та очистки води / Л.А. Кульський, І.Т. Гороновський, А.М. Кагановський, М.А. Шевченко: В 2-х ч. – Київ. – Наук. думка. – 1980. – 1120 с.

101. Повх В.Н. Вищі водні рослини як фактор біологічної очистки шахтних стічних вод: Автореф. дис... к.б.н.: 03.00.16 / ДОТКЗГУ. – Дніпро. – 1986. – 14 с.

102. Пилипенко А.Т. Комплексна переробка шахтних вод / А.Т. Пилипенко, і.Т. Гроновський, В.Д. Гребенюк – Київ.:техніка. – 1985. – 184 с.

103. Євграшкіна Г.П. Закономірності зміни гідрогеологічних умов в зоні впливу ставків-накопичувачів скинутих шахтних вод у Західному Донбасі / Г.П. Євграшкіна, Н.Н. Харитонов // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2007. - №1. – С. 16-20.

104. Соболева І.М. Шахтні води північно-східної частини Донбасу, їх очистка та використання в народному господарстві: Автореф. дис. д.т.н. / КІСІ. – 1966. – 36 с.

105. Статистична інформація Державного комітету статистики України [Електронний ресурс]. – Режим доступу – https://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2021/zb/11/Dovk_20.pdf

106. Яценко Л.Д. Обґрунтування індикаторів стану екологічної безпеки України / Л.Д. Яценко, С.П. Іванюта // Стратегічні пріоритети. - №1. – 2013. – С. 134-138.
107. Качинський А.Б.. Безпека, загрози і ризик: наукові коцнепції та математичні методи / А.Б. Качинський. – К.: ІПНБ, НАСБУ, 2004. – 472 с.
108. Луньова О.В. Моделювання сценаріїв розвитку техноекосистем // Геотехнічна механіка: міжвід. зб.ю наук. праць. Дніпро. – 2019. - №142.
109. Луньова О.В. Оцінка екологічних ризиків техноеосистем на прикладі районів вугільних родовищ Донбасу [Електронний ресурс]. - Режим доступу - <http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2019/4/9.pdf>.
110. Павличенко А.В. Ідентифікація екологічних ризиків, що виникають на різних етапах функціонування вугледобувних підприємств / А.В. Павличенко // [Електронний ресурс]. - Режим доступу - <http://dspace.nbuu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/135966/26-Pavlychenko.pdf?sequence=1>
111. Попович І.Н. Стан та перспективи розвитку вугільної промисловості України / І.Н. Попович // вугіль України. – № 10. – 2013. – с. 3-6.
112. Амоша О.І. Стан, основні проблеми і перспективи вугільної промисловості України / О.І. Амоша, Л.Л. Стариченко, Д.Ю. Череватський // наукова доповідь. – НАНУ, Інститут економіки промисловості – Донецьк: 2013.- 44 с.
113. Gorova. A. Ecological problems of post-industrial mining ares / A. Gorova, A. Pavlychenko, S. Kulyna // Geomechanical processes during underground mining. Leiden, The Netherlands : CRC Press / Balkema: 2012. – P. 35-40.
114. Визначення основних антропогенних навантажень та їхній вплив на стан поверхневих вод (методичні рекомендації) / О. Ярошевич, Е. Осійський, М. Скоблей та ін. Київ. – 2018. – 58 с.

115. Derzhavniy Vidnyi Kadastr. Rozdil «Vodokorystuvannia» Shchorichnyk vodokorystuvannia. Basein Donu. [State Water Cadastre Section «Water Use» Yearbook of Water Use. Don Basin]. (in Ukr.)
116. Електронний носій – Режим доступу - <https://population-hub.com/ua/ua/population-of-sloviansk-6184.html>.
117. Електронний носій – Режим доступу - https://consult.e-dem.ua/uploads/consultation/files/313/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B0%D0%BC%D0%B0_%D0%9C%D0%A1%D0%9F.pdf.
118. ДСанПін 2.2.4-171-10. гігієнічні вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною № 400 від 12.05.2010 р.
119. Директива 98/83 ЄС від 3.11.1998 р. Про якість води, призначеної для поживання людиною.
120. Пилипенко А.Т. Методи попередження накипоутворення при опрісненні солоних вод / А.Т. Пилипенко, І.Г. Вахник, В.І., Максін, З.А. Самченко // Хімія і технологія води. – 1991, Т.13. - № 11. – с. 996-1013.
121. Макаренко І.М. Маловідходні технології опріснення води / І.М. Макаренко // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. - №2. – с. 84-89.
122. Lubavina E.A. Використання слабокислотного катіоніту для кондиціювання води / E.A. Lubavina, V.G. Mykhaylenko, V.S. Parykin // Праці Одеського політехнічного університету. – 2007. – № 1(27). – С. 239 – 241.
123. Шаблій Т.О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Є.М. Панов // Екологія и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 33 – 38.
124. Носачова Ю.В. Маловідходна технологія регенерації сильнокислотних катіонітів Na-катіонного пом'якшення води / Ю.В. Носачова, А.В. Овсяник // Екотехнологія та ресурсозбереження. – 2008. - №2. – с. 44-47.
125. Fleysher A. Utilization of the residues obtained during the process of chemical purification of water as cement hardening accelerators / A. Fleysher, I.

Trus, M. Gomelya, V. Tokarchuk // American Journal of Scientific and Educational Research. - 2014. - №1(4). - p. 542-546.

126. Гончарук В.В. Ультрафільтрація та нанофільтрація – пріоритетні напрямлення в технології підготовки питної води з поверхневих джерел / В.В. Гончарук, А.А. Кавицька, М.Д. Осильська // Хімія і технологія води. – 2009. – 31 №2. – с. 198-266.

127. Гомеля М.Д. Нанофільтраційне опріснення слабо мінералізованих стічних вод / М.Д. Гомеля, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // Вопросы химии и химической технологи. – 2014. - №1. – с. 98-102.

128. Макаренко І.М. Застосування катіонітів для кондиціювання води в процесах її баромембранного знесолення / І.М. Макаренко, О.В., Глушко, В.В. Рисухін, О.М. Терещенко // Восточно-Европейский журнал передових технологий. – 2013 – № 3/6 (63). – С. 48 – 52.

129. Гомеля М.Д. Вплив стабілізаційної обробки води на слабокислотному катіоніті в кислій формі на якість нанофільтраційного опріснення шахтної води / М.Д. Гомеля, І.Н. Трус, Я.В. Радовенчик // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2014. – № 5. – С. 100 – 105.

130. Gomelya, M., Hrabitchenko, V., Trokhymenko, A., Shablii, T. (2016). Research into ion exchange softening of highly mineralized waters. Easten-Europen journal of Enterprise Technologies, 4/10 (82), 4–9. <https://pdfs.semanticscholar.org/302c/a136688183d3188070f20cf42077d62d9451.pdf>

131. Julien, D., Alain, D. (2011). Comparison of adsorption models for study of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} removal from aqueous solutions by anion exchange. Journal of Hazardous Materials, 1–3, 300–307. <https://europepmc.org/article/med/21497015>

132. Darracq, G., Joyeux, J. (2014). Kinetic and isotherm studies on perchlorate sorption by ion-exchange resins in drinking water treatment. Journal of Water Process Engineering, 3, 123–131.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714414000506?via%3Di%20hub>

Di hub

133. Lazar, L., Bandrabur, B., Tataru-Fărnuș, R-E., Drobotă, M., Bulgariu, La., Gutt, G. (2014). FTIR analysis of ion exchange resins with application in permanent hard water softening. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13 (9), 2145 – 2152.

http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol13/no9/3_185_Lazar_14.pdf

134. Naidu, L., Saravanan, S., Chidambaram, M., Goel, M., Das, A., Sarat, J., Babu, C. (2015). Nanofiltration in transforming surface water into healthy water: comparison with reverse osmosis. *Journal of Chemistry*, 2015, 1–6. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2015/326869/>

135. Гомеля, М. Д., Трус, І. М., Грабітченко, В. М. (2014). Нанофільтраційне опріснення слабомінералізованих вод. *Вопросы химии и химической технологии*, 1(1), 98–102. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2014/1/23.pdf>

136. Goncharuk, V., Kavitskaya, A., Skil'skaya, M. (2011). Nanofiltration in drinking water supply. *Water Treatment and Demineralization Technology*, 33, 37–54. <https://link.springer.com/article/10.3103/S1063455X11010073>

137. Prodanovic, J., Vasic, V. (2013). Application of membrane processes for distillery wastewater purification (a review). *Desalination and water treatment*, 51(16–18), 3325–3334. https://www.researchgate.net/publication/271759025_Application_of_membrane_processes_for_distillery_wastewater_purification-a_review

138. Curcio, E. E., Ji, X., Quazi, A. M. (2010). Hybrid Nano filtration membrane crystallization system for the treatment of sulfate wastes. *Journal of Membrane Science*, 360 (2), 493 – 498. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-30caf5a1-a8de-33cb-a7fb-bcd2063e6be9>

139. Гомеля, М. Д., Трус, І. М., Радовенчик, Я. В. (2014). Вплив стабілізаційної обробки води на слабокислотному катіоніті в кислій формі на

якість нанофільтраційного опріснення шахтної води. Науковий вісник Національного Чернігівського університету, 5, 100–105.

140. Altaee, A., Zaragoza, G., Tonningen, R. (2014). Comparison between forward osmosis-reverse osmosis and reverse osmosis processes for seawater desalination. Desalination, 336, 50–57. <https://daneshyari.com/article/preview/623647.pdf>

141. Sayyad, S., Kamthe, N., Sarvade, S. (2022). Design and simulation of reverse osmosis process in a hybrid forward osmosis-reverse osmosis system. Chemical Engineering Research and Design, 183, 210–220. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876222002167>

142. Brika, B., Omran. A., Greesh, N., Abutartour, A. (2019). Reuse of reverse osmosis membranes – case study: Tajoura reverse osmosis desalination plant. Iranian Journal of Energy and Environment, 10 (4), 269–300. <https://www.semanticscholar.org/paper/Reuse-of-Reverse-Osmosis-Membranes-Case-Study%3A-Brika-Omran/8854de7cba2b33d7bacaa2c6ca81b826a2d018ab>

143. Hunter, R., Dvorak, B. (2012). Brine reuse in ion-exchange softening: salt discharge, hardness leakage, and capacity tradeoffs. Water Environment Research, 84 (6), 535–543. <https://www.jstor.org/stable/42569284>

144. Akhter, M., Habib, G., Qamar, S. (2018). Application of electrodialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance. Journal of Membrane Science & Technology, 8(2), 1–8. <https://www.walshmedicalmedia.com/open-access/application-of-electrodialysis-in-waste-water-treatment-and-impact-of-fouling-on-process-performance-2155-9589-1000182.pdf>

145. Hilal, N., Kochkodan, V., Abdulgader, H., Mandale, S., Al-Jlil, S. (2015). A combined ion exchange–nanofiltration process for water desalination: I. sulphate–chloride ion-exchange in saline solutions. Desalination, 363, 44–50. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916414006079?via%3Dihub>

146. Lakehal, A., Bouhidel, K. (2017). Optimization of the

electrodeionization process: comparison of different resin bed configurations. *Desalination and Water Treatment*, 86, 96–101. https://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_86/86_2017_96.pdf

147. Гомеля, М. Д., Трус, І. М., Шаблій, Т. О. (2014). Електродіалізне опріснення розчинів з високим вмістом іонів жорсткості. *Вісник Чернігівського державного технічного університету*, 1 (71), 50–55.

148. Trus, I., Hrabitchenko, V., Gomelya, M. (2014). Electrochemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine. *British journal of science, education and culture*, 21, 103–108.

149. Chen, Y., Davis, J., Nguyen, C., Baygents, J., Farrell, J. (2016). Electrochemical ion-exchange regeneration and fluidized bed crystallization for zero-liquid-discharge water softening. *Environmental Science and Technology*, 50 (11) 5900 – 5907. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05606>

150. Трус, І. М., Грабітченко, В. М., Гомеля, М. Д. (2012). Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при її пом'якшенні. *Східно-європейський журнал передових технологій*, 6/10, 13–17. <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/5600/5040>

151. Шаблій, Т. О., Рисухін, В. В., Гомеля, М. Д. (2011). Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та її пом'якшення. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*, 43, 31–38. <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/15034>

152. Гомеля, М. Д., Трус, І. М., Радовенчик, В. М. (2014). Оцінка ефективності зворотньоосмотичного опріснення води після її пом'якшення на слабокислотному катіоніті. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, 3, 32–36. <https://visnyk.vntu.edu.ua/index.php/visnyk/article/view/926/925>

153. Balakina, M. N., Kucheruk, D. D., Bilyk, Yu. S., Osipenko V. O., Shkavro, Z. N. (2013). Wastewater treatment from biogenic elements. *Journal of water chemistry and technology*, 35, 5, 386–397. <https://link.springer.com/article/10.3103/S1063455X13050044>

154. Ієвлева, О. С., Гончарук В. В., (2015). Розрахунок матеріального

балансу технологічної схеми для вилучення нітрат-іонів із водних розчинів баромембранними методами. Наукові вісті НТУУ "КПІ", 5, 113–118.

<http://bulletin.kpi.ua/article/view/65073>

155. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10).

156. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод // Збірник наукових праць СНУАЕтаП. – 2012. Т. 1, №41. – С. 138-163.

157. Гомеля М.Д., Красильникова Т.Н., Яцюк Л.А. Отримання та оцінка ефективності нових алюмінієвих коагулянтів в процесах знебарвлення води // Екотехнології та ресурсозбереження. – 2006. № 3. – С. 51-55.

158. Гомеля М.Д., Радовенчик Я.В., Мартинюк Я.П. Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2007. - № 4. – С. 66.

159. Dsan Pin 2.2.4.-400-10. Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. Approved by the Order of the Ministry of Health of Ukraine dated 12.05.2010. (In Ukrainian).

160. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

161. Yanhao Z., Fohua Z., Siqing X., Xuejiang W., Jixiang L. 2009. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 1, 203–209.

162. Hayrynen K., Pongracz E., Vaisanen V., Pap N., Manttari M., Langwaldt J., Riitta L. K. 2009. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration. *Desalination*, 240, 1–3, 280–289.

163. Goncharuk V.V., Osipenko V.O., Kucheruk D.D., Balakina M.N. 2013. Water purification of nitrates by reverse osmosis low-pressure. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 35, 2, 125–131. (In Russian).

164. Kombo Mpindou G. O. M. 2015. Experimental study of the removal of nitrates by nanofiltration: application to the determination of transport models. Valencia, 319 p. (In Spanish).
165. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. 2015. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme. *Chemical Engineering Journal*, 279, 372 – 378.
166. Osipenko V.O., Balakina M.N., Kucheruk D.D. 2015. Purification of nitrate containing brackish waters with obtaining of ammonium fertilizers by electrodialysis. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 37, 2, 75–84. (In Russian).
167. Xu X., Bao-Yu G., Qian-Qian Z., Qin-Yan Y., Qian L. 2011. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 2, 206–211.
168. Dong-Wan C., Chul-Min C., Byong-Hun J., Yongje K., Ali K. M., Hocheol S. 2010. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron. *Chemosphere*, 2, 611–616.
169. Gomelya M., Trokhymenko A., Shabliy T. 2016. Low-waste ion exchange technology of extraction of nitrogen compounds from water. *Easten-Europen journal of Enterprise Technologies*, 4/10 (82), 4–9.
170. Primo O., Rivero M. J., Urtiaga A. M., Ortiz I. 2009. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1, 389–393.
171. Pradhan S., Fana L., Roddicka F. A., Shahsavarib E., Ballb A. S. 2016. Impact of salinity on organic matter and nitrogen removal from a municipal wastewater RO concentrate using biologically activated carbon coupled with UV/H₂O₂. *Water Research*, 94, 103–110.
172. Ayyasamy P. M., Rajakumar S., Sathishkumar M., Swaminathan K., Shanthi K., Lakshmanaperumalsamy P., Lee S. 2009. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes. *Desalination*, 242, 1–3, 286–296.

173. Dehghani M., Hoseini M., Fath-Aabaadi M.-K. F., Elhamiyan Z., Shamsedini N., Ghanbarian M., Shahsavani S., Baghani A. N. 2016. Optimizing Electrocoagulation Process for the Removal of Nitrate from Aqueous Solution. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 8, 1, 2–5.
174. Ghanbari F., Moradi M., Mohseni-Bandpei A., Gohari F., Mirtaleb Abkenar T., Aghayani E. 2014. Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 1653–1660.
175. Balakina M.N., Kucheruk D.D., Bilyk Yu. S., Osipenko V.O., Shkavro Z.N. 2013. Wastewater treatment from biogenic elements. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 35, 5, 386–397. (In Russian).
176. Ievleva O.S., Goncharuk V.V. 2015. Calculation of the material balance of the technological scheme for the extraction of nitrate ions from solutions by baromembrane methods. *Scientific News of NTUU "KPI"*, 5, 113–118. (In Ukrainian).
177. Gomelya M., V.M Grabitchenko, Trus I.M. 2015. Estimation of the influence of chlorides on ion exchange purification of water from nitrates. *Ecology and Industry*, 1, 61–65. (In Ukrainian).
178. Gomelya M.D., Hrabitchenko V.M., Trokhymenko G.G. 2016. Nitrates Removal from Water by Ion-Exchange Purification in the Presence of Chlorides and Sulfates. *Energy technologies and resource saving*, 1, 57–65.
179. Ayrapetyan T.S. 2014. Synopsis of lectures on the discipline "Special course on wastewater treatment". KhNUMG, Kharkiv (in Ukrainian).
180. Gautam R.K., Banerjee S., Gautam P.K., Chattopadhyaya M.C. 2014. Remediation technologies for phosphate removal from wastewater. *Adv. Environ. Res.*, V. 36, 177-200.
181. Podorvan N.I., Globa L.I., Kulisov N.I., Gvosdyak P.I. 2004. Removal of phosphonic compounds from wastewater. *Chemistry and water technology*, 26 (6), 591-616.
182. Tolkou A.K., Zouboulis A.I. 2014. Review of recent patents on

coagulation/flocculation (C/F) process: methods and applications with emphasis on phosphates removal. *Recent Patents on Materials Science*, V. 7, № 2, 151-163.

183. Zhao Y., Zhang L.Y., Ni F., Xi B., Xia X., Peng X., Luan Z. 2011. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal. *Desalination*, V. 273, № 2, 414-420.

184. Zhao Y., Zhang L.Y., Ni F., Xi B., Xia X., Peng X., Luan Z. 2011. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal. *Desalination*, V. 273, № 2, 414-420.

185. Zhang Q., Du Q., Jiao T., Pan B., Zhang Z., Sun Q., Gao F. 2013. Selective removal of phosphate in waters using a novel of cation adsorbent: Zirconium phosphate (ZrP) behavior and mechanism. *Chemical engineering journal*, 221, 315-321.

186. Petrychenko A.I., Gomelya N.D., Radovenchyk Y.V. 2018. Removal of phosphates from water by chemical and electrolytic precipitation method. *Scientific notes of V.I. Vernadskyi Tavri National University. Series "Technical Sciences"*, 4 (68), 106-110.

187. Nguyen D.D., Yoon Y.S., Bui X.T., Kim S.S., Chang S.W., Guo W., Ngo H.H. 2017. Influences of operational parameters on phosphorus re-moval in batch and continuous electrocoagulation process performance. *Environmental Science and Pollution Research*, V. 24, № 32, 25441-25451.

188. Franco D., Lee J., Arbelaez S., Cohen N., Kim J.Y. 2017. Removal of phosphate from surface and wastewater via elec-trocoagulation. *Ecological Engineering*, V. 108, 589-596.

189. Barca C., Gerente C., Meyer D., Chazarenc F., Andres Y. 2012. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water research*, V. 46, № 7, 2376-2384.

190. Han C., Wang Z., Yang W., Wu Q., Yang H., Xue X. 2016. Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxy-gen furnace slag. *Ecological engineering*, V. 89, 1-6.

191. Xiong J., He Z., Mahmood Q., Liu D., Yang X., Islam E. 2008.

Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials*, V. 152, № 1, 211-215.

192. Gomelya M.D., Petrychenko A.I., Troxymenko G.G., Martynyk Y.P. 2017. Research of anionites application in low-waste water purification processes from phosphates. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3/10 (87), 36-41 (in Ukrainian).

193. Balakina M.N., Kycheryk D.D., Bilyk Y.S., Osypenko V.O., Goncharyk V.V. 2013. Wastewater treatment from biogenic elements. *Chemistry and water technology*, 35 (5), 386-397 (in Russian).

194. Seminska O.O., Kycheryk D.D., Balakina M.N., Goncharyk V.V. 2015. Reverse osmosis and nanofiltration for wastewater treatment from phosphates. *Reports of the Ukraine National Academy of Sciences*, 7, 150-156 (in Russian).

195. Sperlich A., Warschke D., Wegmann C., Ernst M., Jekel M. 2010. Treatment of membrane concentrates: phosphate removal and reduction of scaling potential. *Water Science and Technology*, V. 61, № 2, 301-306.

196. Seminska O.O., Balakina M.N., Kycheryk D.D., Goncharyk V.V. 2016. Basics of water dephosphating by reverse osmosis. *Chemistry and water technology*, 38 (1), 67-76. (in Russian).

197. SSNR 2.24-171-10, Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. Order of Ukraine Ministry of Health № 400 of 12.05.2010. (in Ukrainian).

198. Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

199. Seminska O.O., Balakina M.N., Kycheryk D.D., Kykishenko A.E., Goncharyk V.V. 2017. Selection of the most effective preliminary treatment of urban wastewater for subsequent reverse osmosis processing. *Chemistry and water technology*, 39 (1), 36-45 (in Russian).

200. Гомеля М.Д. Іонообмінне очищення води від хроматів / М.Д. Гомеля, О.В. Глушко, Є.П. Желібо, В.М. Радовенчик // «Хімія і технологія води» - 2003, Т. 25. - № 5. – С. 438-446.

ДОДАТОК А

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»



В.О. Кленін

«12» травня 2023 р.

АКТ

**Дослідно-промислових випробувань процесів баромембранного
знесолення та пом'якшення води**

Ми, що нижче підписалися, представники КПІ 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: $\text{pH} = 7,65$; $\text{Ж} = 15,94 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Л} = 9,84 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 1,235 \text{ г/дм}^3$; $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,890 \text{ г/дм}^3$.

При фільтруванні води без доведення рН середовища на установці з низько-осмотичною мембраною Filmtec TW-30-1812-50 при тиску 8 атм при конверсії води 70% отримали перміат з характеристиками: $\text{pH} = 7,15$; $\text{Ж} = 0,48 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Л} = 0,8 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 17,5 \text{ мг/дм}^3$; $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,3 \text{ мг/дм}^3$.
Характеристики концентрату: $\text{pH} = 7,95$; $\text{Ж} = 52,0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Л} = 30,93 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 4,076 \text{ г/дм}^3$; $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,964 \text{ г/дм}^3$.

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

ДОДАТОК Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджу- ється	Одиниці вимі- рювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,026	0,645
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,234	4,326
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,025	1,657
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,136	4,268
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,064	2,645
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,059	5,265
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,029	4,216
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,116	5,326
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,031	1,569
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,023	0,756
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,081	0,983
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,063	0,525
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,021	0,237
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,028	3,852
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,095	2,834
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,115	0,951
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,024	0,759
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,053	5,267
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,031	4,113
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,083	0,985
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,151	3,951
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,059	0,457
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,023	0,264
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,063	2,597
Табл. 4.1.	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,113	4,379
Табл. 4.2	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,031	0,754
Табл. 4.2	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,235	4,297
Табл. 4.2	$[SO_4^{2-}]$	г/дм ³	0,028	0,245

Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,011	0,459
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,064	2,617
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,037	4,139
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,075	4,294
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,013	0,516
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,117	4,216
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,027	0,257
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,023	0,241
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,264	4,512
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,053	2,571
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,010	0,457
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,115	4,316
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,015	0,615
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,045	0,465
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,051	0,647
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,116	4,312
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,027	0,267
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,114	4,105
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,012	0,134
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,064	3,852
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,102	3,845
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,014	5,320
Табл. 4.2	[SO ₄ ²⁻]	г/дм ³	0,085	1,964
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,098	3,752
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,032	4,034
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,026	0,264
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,115	1,754
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,026	1,124
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,094	1,534
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,077	3,846
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,213	0,845
Табл. 4.4	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,029	1,245
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,047	3,216
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,164	4,216
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,095	2,314
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,106	0,456
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,047	3,216
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,135	3,215
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,072	1,965
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,036	4,031
Табл. 4.4	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,112	2,164
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,134	2,315
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	0,369

Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,648	5,321
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	1,236
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,113	2,315
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,048	0,398
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,026	1,264
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,045	0,485
Табл. 4.4	Лужність	мг-екв/ дм ³	0,120	3,214
Табл.4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,026	0,246
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,114	0,645
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,164	1,264
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,035	2,648
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,046	0,648
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,135	2,315
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,057	3,645
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,014	0,648
Табл. 4.4	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,132	2,645
Табл.4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,135	2,316
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,014	0,645
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,134	2,645
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,012	0,354
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,250	4,365
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,154	3,216
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,026	2,164
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,019	3,210
Табл. 4.4	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,011	0,365
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,214	2,315
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,126	3,214
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,013	0,256
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,154	4,216
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,059	3,021
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,014	0,645
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,015	0,948
Рис. 4.19	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,123	5,214
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,142	3,514
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,012	0,254
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,054	1,201
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,026	1,264
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,542	3,265
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,421	2,145
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,012	2,345
Рис. 4.19	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,121	0,654
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,021	2,345
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,245	4,216

Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,042	2,365
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,214	3,457
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	0,657
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,029	0,978
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,123	3,214
Рис. 4.19	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	0,369
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,214	2,324
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,025	2,314
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,165	4,025
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,075	2,369
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,015	2,036
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,265	3,657
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,017	0,657
Рис. 4.19	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,214	0,998
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,142	2,345
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,025	0,685
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,014	0,126
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,148	2,318
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,026	0,396
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,124	2,314
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,214	3,785
Рис. 4.19	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,019	0,348
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,093	3,155
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,037	3,034
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,056	1,264
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,159	2,554
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,096	1,624
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,091	0,534
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,017	1,846
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,262	2,845
Табл. 4.5	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,029	3,245
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,047	1,216
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,124	2,216
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,195	4,314
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,126	0,457
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,047	3,243
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,135	2,215
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,072	2,965
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,166	4,031
Табл. 4.5	[Ca ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,132	4,164
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,134	3,315
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,124	1,369
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,038	0,321

Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	1,236
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,113	2,315
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,048	0,398
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,026	1,247
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/дм ³	0,015	0,285
Табл. 4.5	Лужність	мг-екв/ дм ³	0,129	2,214
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,156	0,346
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,064	1,645
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,194	0,264
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,025	2,748
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,041	0,248
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,113	1,315
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,077	2,545
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,024	0,348
Табл. 4.5	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,132	2,245
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,165	1,316
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,024	0,145
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,174	2,045
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,042	0,254
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,270	3,365
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,124	2,416
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,146	1,264
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,067	2,210
Табл. 4.5	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,017	0,465
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,093	3,155
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,077	2,545
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,024	0,348
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,132	2,245
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,165	1,316
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,024	0,145
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,017	1,846
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,174	2,045
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,042	0,254
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,270	3,365
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,124	2,416
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,146	1,264
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,067	2,210
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,174	2,045
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,042	0,254
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,017	1,846
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,064	1,645
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,194	0,264
Табл. 4.6	Жорсткість	мг-екв/дм ³	0,025	2,748

Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,041	0,248
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,113	1,315
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,077	2,545
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	1,236
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,113	2,315
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,048	0,398
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,026	1,247
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,015	0,285
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/ дм ³	0,129	2,214
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,134	3,315
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,124	1,369
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	0,645
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,314	4,265
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,068	2,314
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,147	2,369
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,011	0,354
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,016	0,325
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/ дм ³	0,129	2,214
Табл. 4.6	Лужність	мг-екв/ дм ³	0,129	2,214
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,156	0,346
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,064	1,645
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,194	0,264
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,025	2,748
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,041	0,248
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,124	2,154
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,097	3,214
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,102	2,167
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,123	2,147
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,014	0,645
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,314	4,265
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,068	2,314
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,147	2,369
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,124	2,154
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,113	1,315
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,077	2,545
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,029	0,348
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,132	2,245
Табл. 4.6	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,156	0,346
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,165	1,316
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,024	0,145
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,174	2,045
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,042	0,254
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,270	3,365

Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,124	2,416
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,146	1,264
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,067	2,210
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,017	0,465
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,045	0,485
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,120	3,214
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,026	0,246
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,114	0,645
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,164	1,264
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,035	2,648
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,046	0,648
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,135	2,315
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,015	0,465
Табл. 4.6	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,017	0,465
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,014	2,154
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,245	2,314
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,017	0,645
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,324	5,648
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,025	2,644
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,029	0,645
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,156	1,648
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,068	2,461
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,112	2,347
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,142	1,354
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,012	0,648
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,045	0,378
Табл. 4.7	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,241	5,648
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,016	2,647
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,123	2,154
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,017	0,248
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,089	4,214
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,112	2,368
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,025	1,234
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,014	1,324
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,014	2,168
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,067	2,364
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,214	4,317
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,124	2,154
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,097	3,214
Рис.4.21	[Cl ⁻]	мг-екв/дм ³	0,102	2,167
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,123	2,147
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,014	0,645
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,314	4,265

Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,068	2,314
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,147	2,369
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,011	0,354
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,016	0,325
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,137	2,347
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,014	0,574
Табл. 5.2	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,164	1,246
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,042	2,657
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,301	0,247
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,089	2,176
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,124	2,458
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,034	1,325
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,213	4,617
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,026	0,647
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,024	2,168
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,167	3,647
Рис. 5.16	[Cr ⁶⁺]	мг/дм ³	0,043	1,642