

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

КРИЖАНОВСЬКА ЯНА ПАВЛІВНА

УДК 628.164; 504.062; 628.165

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЗАХИСТ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ
МІНЕРАЛІЗОВАНИМИ СТІЧНИМИ ВОДАМИ»

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

_____ Я.П. Крижановська

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович

доктор технічних наук, професор

Київ - 2024

АНОТАЦІЯ

Крижановська Я.П. Захист водних екосистем від забруднення мінералізованими стічними водами. – 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, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вивченню питання захисту водних екосистем від забруднення мінералізованими стічними водами. Проблема забезпечення якісною, придатною питною водою населення нашої країни стоїть гостро, особливо в теперішній час, в час війни. Складна ситуація і в східних регіонах України, де внаслідок масштабного розвитку промисловості спостерігалось значне антропогенне навантаження на водні об'єкти. Сьогодні ситуація ускладнилась внаслідок інтенсивності воєнних дій. Не менш складна ситуація на південному сході та півдні України (приморські території), де мінералізація води підвищена за рахунок природних факторів. Проблема значно загострилась через війну, що спричинила руйнування систем водокористування, руйнування Каховської ГЕС та знищення каховського водосховища.

В значній мірі забруднення природних водойм зумовлене скидами високомінералізованих шахтних вод без належного очищення, стічних вод промислових підприємств, комунальних господарств та стічних вод, що утворюються на сільськогосподарських об'єктах. Часто засолені концентрати та елюати, що утворюються при очищенні природних вод, також скидають у природні водойми без очищення.

Проблема значно ускладнюється тим, що всі відомі технології знесолення води супроводжується утворенням концентрованих сольових розчинів. А у регіонах з розвиненою металургією, на шахтах добування залізної руди, утворюються шахтні води, рівень мінералізації яких сягає 50-100 г/дм³. Такі води не можна знесолювати ні зворотнім осмосом, ні іонним обміном. Дані розчини,

як і концентрати, що утворюються при знесоленні води, утилізувати дуже складно. Процеси випаровування, виморожування та висушування надто енергозатратні. Інших ефективних технологій їх переробки на сьогодні не існує.

Таким чином, створення ефективних, досконалих та дієвих маловідходних технологій опріснення природних вод є важливим та актуальним науково-технічним завданням. Слід підкреслити важливість, саме, маловідходних технологій, які дають змогу на виході отримувати не просто очищену воду, а й корисні продукти, котрі реально можна використовувати в промислових цілях. Такий підхід дозволяє забезпечити не лише оздоровлення навколишнього природного середовища, а також дає можливість впроваджувати економічно-доцільні, менш енергозатратні та ефективні технології водоочищення та водопідготовки. А ще, використання і поступове впровадження маловідходних технологій дає змогу досить помітно заощаджувати кошти закладених бюджетів і в подальшому - вивчати та впроваджувати нові більш сучасні технології та реагенти. Без отримання корисних продуктів, реалізація яких компенсує витрати на очищення води, впровадження процесів знесолення шахтних вод є практично нереальною.

Мета даної дисертаційної роботи полягала в забезпеченні успішного впровадження сучасних технологій знесолення води за рахунок вирішення проблеми переробки засолених концентратів, що утворюється при очищенні води, з отриманням корисних продуктів, реалізація яких суттєво знизить загальні затрати на очищення та кондиціонування води.

Результати дисертаційної роботи представлена у чотирьох розділах та додатках.

У першому розділі дисертаційної роботи описано сучасні наукові методи опріснення природних вод та очищення забруднених стічних вод електрохімічними, мембранними методами, також методами концентрування та знесолення. Вивчено актуальність та важливість технологічних засад маловідходних виробництв, можливість отримання сучасних та ефективних коагулянтів, дезінфектантів, як вторинних продуктів очистки вод та їх

застосування як перспективних реагентів для водоочищення. Вивчені та описані відомі методи демінералізації води, також окреслено їх переваги та недоліки, виокремлено перспективи їх розвитку.

У другому розділі дисертації представлено об'єкти та методи досліджень, котрі включають в себе опис, характеристику, фізико-хімічні властивості тих середовищ, матеріалів та реагентів, які застосовувались та наведені в наступних розділах дисертаційної роботи. Об'єктами дослідження були Дніпровська вода, а також модельні розчини. У даному розділі описані реагентні методи очищення концентратів баромембранного опріснення води, а також електрохімічні методи переробки концентратів. Описані методики по контролю фізико-хімічних процесів та визначення концентрацій речовин у воді.

У третьому розділі дисертаційної роботи експериментально проведено, а також проаналізовано та вивчено основні засади по утилізації концентрованих відходів, що утворюються внаслідок баромембранного знесолення вод. Вивчено основні умови та аспекти ефективного реагентного очищення мінералізованих вод від сульфатів за допомогою застосування відходів глиноземного виробництва («червоного шламу», котрий має великі перспективи у використанні, як коагулянт). Експериментально досліджено умови одержання окислених сполук хлору у двокамерному електролізері, беручи до уваги вплив щільності струму та концентрації хлорид-аніонів на ефективність перебігу процесу. Показано, що в двокамерних електролізерах, розділених аніонною мембраною в анодній області відбувається утворення окислених сполук хлору при постійній лужності розчину в катодній камері. З результатів досліджень видно, що в аноліті утворюються не лише активний хлор, але і гіпохлорит натрію, хлорити і хлорати натрію. Вихід за струмом окислених сполук хлору зростає з підвищенням концентрації хлоридів. При підвищенні щільності струму значні об'єми продуктів окисленого хлору витрачаються через дегазацію активного хлору та диоксиду хлору.

Для забезпечення високих виходів гіпохлориту натрію розробили методику концентрування розчинів хлориду натрію електролізом у трикамерних електролізерах.

Вивчено умови та перебіг процесу електрохімічного отримання гіпохлориту натрію та активного хлору у герметичному двокамерному електролізері. Показано, що ефективність окислення хлоридів залежить від типу використаних мембран – дифузійної, катіонної та аніонної. Визначено залежність виходу активного хлору за струмом від концентрації розчинів, анодної щільності струму. Встановлено, що найбільш ефективним є використання катіонних мембран з відведенням активного хлору з аноліту. За даних умов досягнуто не лише отримання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію, але і ефективного очищення розчинів хлориду натрію в широкому діапазоні концентрацій вихідних розчинів.

У четвертому розділі дисертації експериментальним шляхом досліджено головні аспекти електрохімічної очистки концентратів баромембранного опріснення вод при використанні алюмінієвого аноду з отриманням алюмінієвого коагулянту $AlCl_3$. Вивчено вплив на перебіг процесу таких факторів, як сила струму, котра в свою чергу залежить від напруги та електропровідності робочого розчину. Таким чином, зазначено, що така технологія дозволяє очищувати концентрати, що містять натрію хлорид та переробляти алюмінієвий металобрухт, а на виході одержувати сучасний ефективний коагулянт, що являється корисним вторинним продуктом. Також, в четвертому розділі вивчено процеси електрохімічного очищення розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері при використанні залізного аноду. Інтенсивність перебігу процесу, ступінь очищення робочого розчину залежить від таких факторів, як концентрація вихідного робочого розчину і сили струму. Досліджено електрохімічне очищення мінералізованих розчинів з отриманням коагулянту із суміші хлоридів і сульфатів у розчині. Було показано, що електродіаліз дозволяє переробити розчини сумішей хлориду та сульфату натрію, з одержанням суміші хлоридів та сульфатів заліза, придатних для використання в якості коагулянтів. Також, експериментально дослідили процеси електролітичної переробки засолених розчинів сульфату натрію при застосовуванні залізних анодів. Процес проводили в трикамерному електролізері із застосуванням залізного аноду.

Дослідили вплив сили струму та часу процесу на ступінь очистки розчинів. Також, здійснено оцінку ефективності роботи отриманих коагулянтів, котрі одержано із відходів очищення води. Порівняли ефективність роботи нового одержаного коагулянту із існуючими на ринку, і підтвердили той факт, що їх робота є задовільною та ефективною. Виробництво коагулянтів із відходів водоочистки є перспективним, економічно вигідним та цікавим напрямком екологічної охорони навколишнього природного середовища.

Ключові слова : шахтні води, високомінералізовані води, електрохімічні процеси, мембранна очистка, маловідходні технології, катод, анод, щільність струму, електролізер, гіпохлорит натрію, активний хлор, коагулянт, іонообмінна мембрана, концентрування, червоний шлам

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до наукометричних баз

1. **Yana Kryzhanovska**, Utilization of sodium chloride solutions to obtain ferrous chlorides / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, T. Shabliy, O. Levytska // Journal of Ecological Engeneering, Vol.21 (8)., 2020, p.177-184;
2. **Yana Kryzhanovska**, Removal of sulfates from aqueous solution by using red sludge / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemistry and Technologies, Vol.30(3)., 2022, p.431-440;
3. **Yana Kryzhanovska**, The use of coagulants from industrial waste in water treatment processes / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemical Technology and Metallurgy 2023, 58(1), pp. 178–186;
4. **Yana Kryzhanovska**, Low-waste technologies of ion-exchange extraction of phosphates from solution / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemistry and Technologies, Vol.31(1)., 2023, p.61-71;

Статті у наукових фахових виданнях України

5. **Мартинюк Я.П.**, Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / **Я.П. Мартинюк**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків : НТУ «ХП», 2017, № 4, С. 66;

6. **Крижановська Я.П.**, Безвідходна технологія очистки високомінералізованих вод з отриманням коагулянту / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик // Вісник Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», №1(18) – 2019, с. 67;

7. **Крижановська Я.П.**, Електрохімічна утилізація розчинів хлориду натрію з отриманням хлоридів заліза / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, І.М. Макаренко // Вісник Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», №1(19) – 2020, с. 50-59;

8. **Yana Kryzhanovska**, Evaluation of efficiency of coagulant obtained from elaborated red sludge from alumina plant / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, Y. Radovenchuk , T. Shabliy , V. Migranova // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». № 3 (19) – 2020, с. 52-58.

9. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності процесів переробки концентрованих розчинів хлориду натрію з отриманням алюмінієвого коагулянту // **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, А.К. Вакуленко // Вісник Національного технічного університету «ХП». Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях» - №4(6) – 2020, с. – 107;

10. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності використання червоного шламу при очищенні води від сульфатів / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Вісник Національного технічного університету України «Київський

політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». № 1 (20) – 2021, с. 55-62;

11. **Крижановська Я.П.**, Концентрування розчинів хлориду натрію при переробці концентратів зворотньоосмотичного опріснення води / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». № 3 (23) – 2023, с. 85-93.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференції

12. **Крижановська Я.П.**, Утилізація розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик, А.К. Вакуленко // XXI Міжнародна науково-практична конференція «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» : Освіта-Наука-Виробництво – м. Харків, 18-20 квітня 2018 – с. 124;

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

14. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності використання коагулянтів різного походження при очищенні води р. Дніпро / **Я.П. Крижановська**, Я.В. Радовенчик, А.К. Вакуленко // Інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» 12 – 20 листопада 2018 р. – Національний університет ДФС України. – Ірпінь, 2018. – с.248;

15. **Крижановська Я.П.**, Глобальні ідеї екологічного моделювання сталого розвитку / **Я.П. Крижановська**, О.В. Шаблій // Інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» 12 – 20 листопада 2018 р. – Національний університет ДФС України. – Ірпінь, 2018. – с.69;

16. **Крижановська Я.П.**, Переробка хлористого натрію з отриманням хлоридів заліза методом електролізу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // X Всеукраїнська науково-практична інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» - 2020. С. 184;

17. **Крижановська, Я.П.**, Електрохімічна переробка розчину хлориду натрію з одержанням алюмінієвого коагулянту / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Proceedings of the 8th International Scientific and Practical conference “Challenges in science of nowadays” - №48, April, 2021. Washington, USA;

18. **Крижановська Я.П.**, Реагентне очищення води від сульфатів при використанні червоного шламу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Матеріали XXII міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» - м. Київ. - 2021. С. 197;

19. **Крижановська Я.П.**, Реагентні методи очищення вод від сульфатів з використанням червоного шламу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, І.М. Трус. // MODERN RESEARCH IN WORLD SCIENCE Proceedings of XI International Scientific and Practical Conference Lviv, Ukraine 29-31 January 2023;

20. **Крижановська Я.П.**, Ефективність використання коагулянтів для видалення каламутності та знебарвлення природних вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, І.М. Трус, І.М. Макаренко // Збірник матеріалів V всеукраїнської студентської науково-практичної конференції, 13 квітня 2023 року, с. 78;

21. **Крижановська Я.П.**, Концентрування розчинів хлориду натрію при переробці концентратів, як принцип безвідходних технологій зворотньоосмотичного опріснення вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.М. Пляцук // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (9-10 листопада 2023 р., м. Київ, Україна), с. 58;

22. **Yana Kryzhanovska**, Application of low-waste technologies in the progressing of reverse osmosis water desalination concentrates / **Y. Kryzhanovska**,

M. Gomelya, O. Tereshchenko, Y. Pliatsuk // Proceedings of II International Scientific and Practical Conference Vancouver, Canada 16-18 November 2023, p. 102-109;

23. **Крижановська Я.П.**, Застосування маловідходних технологій при переробці концентратів зворотньоосмотичного знесолення вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.М. Пляцук // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції "Екологія. Людина. Суспільство" (7 грудня 2023 року, м. Київ, Україна), с. 139-142.

SUMMARY

Kryzhanovska Y.P. Protection of aquatic ecosystems from contamination by mineralized wastewater. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

The dissertation for the degree of PhD on specialty 101 "Ecology". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2024.

The dissertation work is devoted to the study of the protection of aquatic ecosystems from pollution by mineralized wastewater. The problem of providing the population of our country with high-quality, suitable drinking water is acute, especially at the present time, during the war. The situation is also difficult in the eastern regions of Ukraine, where, due to the large-scale development of industry, a significant anthropogenic load on water bodies was observed. Today, the situation has become more complicated due to the intensity of hostilities. The situation is no less complicated in the southeast and south of Ukraine (seaside areas), where water mineralization is increased due to natural factors. The problem was significantly aggravated by the war, which caused the destruction of water use systems, the destruction of the Kakhova HPP and the destruction of the Kakhova reservoir. To a large extent, the pollution of natural water bodies is caused by discharges of highly mineralized mine waters without proper treatment, wastewater from industrial enterprises, communal facilities, and wastewater generated at agricultural facilities. Often, salted concentrates and eluates formed during the purification of natural waters are also dumped into natural reservoirs without

purification. The problem is greatly complicated by the fact that all known water desalination technologies are accompanied by the formation of concentrated salt solutions. And in regions with dissolved metallurgy, mine waters are formed at iron ore mining mines, the level of mineralization of which reaches 50-100 g/dm³. Such waters cannot be desalinated either by reverse osmosis or ion exchange. These solutions, as well as concentrates formed during water desalination, are very difficult to dispose of. Evaporation, freezing and drying processes are too energy-consuming. There are currently no other effective technologies for their processing. Thus, the creation of effective, perfect and effective low-waste technologies for desalination of natural waters is an important and urgent scientific and technical task. It should be emphasized the importance of low-waste technologies, which make it possible to obtain not just purified water at the output, but also useful products that can actually be used for industrial purposes. This approach allows to ensure not only improvement of the surrounding natural environment, but also provides an opportunity to implement economically feasible, less energy-consuming and effective water purification and water treatment technologies. And also, the use and gradual introduction of low-waste technologies makes it possible to significantly save the funds of the budgets and in the further study and implementation of new, more modern technologies and reagents. Without obtaining useful products, the implementation of which compensates for the costs of water purification, the implementation of mine water desalination processes is practically impossible. The purpose of this dissertation was to ensure the successful implementation of modern water desalination technologies by solving the problem of processing salty concentrates formed during water purification, with obtaining useful products, the implementation of which will significantly reduce the total costs of water purification and conditioning. The results of the dissertation are presented in four sections and appendices.

The first chapter of the dissertation describes modern scientific methods of desalination of natural waters and purification of polluted wastewater by electrochemical, membrane methods, as well as concentration and desalination methods. The relevance and importance of technological principles of low-waste

production, the possibility of obtaining modern and effective coagulants, disinfectants as secondary products of water purification and their use as promising reagents for water purification were studied. Well-known methods of water demineralization are studied and described, their advantages and disadvantages are also outlined, and prospects for their development are highlighted. The second chapter of the dissertation presents the objects and methods of research, which include the description, characteristics, physicochemical properties of those environments, materials and reagents that were used and given in the following chapters of the dissertation. The objects of the study were Dnipro water, as well as model solutions. This section describes reagent methods for cleaning concentrates of baromembrane desalination, as well as electrochemical methods for processing concentrates. Techniques for controlling physical and chemical processes and determining the concentrations of substances in water are described.

In the third chapter of the dissertation work, the basic principles of disposal of concentrated waste produced as a result of baromembrane water desalination were experimentally conducted, as well as analyzed and studied. The main conditions and aspects of effective reagent purification of mineralized waters from sulfates using alumina production waste ("red mud", which has great prospects for use as a coagulant) have been studied. The conditions for obtaining oxidized chlorine compounds in a two-chamber electrolyzer were experimentally investigated, taking into account the influence of the current density and the concentration of chloride anions on the efficiency of the process. It is shown that in two-chamber electrolyzers separated by an anionic membrane in the anode region, the formation of oxidized chlorine compounds occurs at a constant alkalinity of the solution in the cathode chamber. The research results show that not only active chlorine is formed in the anolyte, but also sodium hypochlorite, chlorites and sodium chlorates. The current yield of oxidized chlorine compounds increases with increasing chloride concentration. When the current density increases, significant volumes of oxidized chlorine products are consumed due to degassing of active chlorine and chlorine dioxide. To ensure high yields of sodium hypochlorite, a method of concentrating sodium chloride solutions by electrolysis in

three-chamber electrolyzers was developed. The conditions and course of the process of electrochemical production of sodium hypochlorite and active chlorine in a hermetic two-chamber electrolyzer were studied. It is shown that the efficiency of chloride oxidation depends on the type of membranes used - diffusion, cationic and anionic. The dependence of the output of active chlorine on the current on the concentration of the solutions and the anodic current density was determined. It was established that the most effective is the use of cationic membranes with removal of active chlorine from the anolyte. Under these conditions, not only concentrated sodium hypochlorite solutions were obtained, but also effective purification of sodium chloride solutions in a wide range of concentrations of the original solutions.

In the fourth chapter of the dissertation, the main aspects of the electrochemical purification of baromembrane water desalination concentrates using an aluminum anode with the production of aluminum coagulant AlCl_3 were experimentally investigated. The influence of such factors as the current, which in turn depends on the voltage and electrical conductivity of the working solution, on the course of the process was studied. Thus, it is stated that this technology allows for the purification of concentrates containing sodium chloride and processing of aluminum scrap metal, and at the output, obtaining a modern effective coagulant, which is a useful secondary product. Also, the processes of electrochemical purification of sodium chloride solutions in a three-chamber electrolyzer using an iron anode are studied in the fourth chapter. The intensity of the process, the degree of purification of the working solution depends on such factors as the concentration of the initial working solution and the current strength. The electrochemical purification of mineralized solutions with the production of a coagulant from a mixture of chlorides and sulfates in the solution was studied. It has been shown that electrodialysis allows processing solutions of mixtures of chloride and sodium sulfate, with the preparation of a mixture of chlorides and iron sulfates, suitable for use as coagulants. Also, the processes of electrolytic processing of salted sodium sulfate solutions using iron anodes were experimentally investigated. The process was carried out in a three-chamber electrolyzer using an iron anode. The effect of current strength and process time on the degree of purification of solutions

was investigated. Also, the effectiveness of the obtained coagulants obtained from water treatment waste was evaluated. The performance of the new coagulant obtained was compared with the existing ones on the market, and confirmed the fact that their performance is satisfactory and effective. The production of coagulants from water treatment waste is a promising, economically profitable and interesting area of environmental protection.

Key words: mine water, highly mineralized water, electrochemical processes, membrane purification, low-waste technologies, cathode, anode, current density, electrolyzer, sodium hypochlorite, active chlorine, coagulant, ion exchange membrane, concentration, red mud

ЗМІСТ

ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВОД В УКРАЇНІ.....	26
1.1 Методи знесолення високомінералізованих вод.....	26
1.1.1 Методи очищення вод від хлорид-аніонів.....	27
1.1.2 Методи очищення вод від сульфат-аніонів.....	29
1.1.3 Методи розділення хлорид- та сульфат-аніонів.....	31
1.1.4 Електрохімічні методи знесолення вод.....	32
1.1.5 Мембранні технології очистки мінералізованих вод.....	35
1.1.6 Концентрування, як метод утилізації відходів опріснення вод.....	39
1.1.7 Кріознесолення.....	42
1.2 Електрохімічний метод отримання гіпохлориту натрію при знесоленні вод.....	44
1.2.1 Виробництво гіпохлориту натрію з мембранним поділом електродного простору.....	46
1.2.2 Виробництво гіпохлориту натрію без мембранного поділу електродного простору.....	47
1.3 Технологічні основи маловідходних виробництв, роль їх впровадження.....	50
1.3.1 Залізо- та алюмовмісні коагулянти, як продукти маловідходних технологій.....	54
1.3.2 Використання вторинної сировини для отримання реагентів водоочищення.....	59
Висновки до розділу 1.....	62
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	63
2.1 Об'єкти досліджень.....	63
2.1.1 Водні середовища.....	63
2.1.2 Реагенти та матеріали.....	63
2.2 Методи дослідження.....	64
2.2.1 Реагентне очищення водних розчинів від сульфатів.....	64

2.2.2	Електрохімічні процеси переробки розчинів солей.....	65
2.2.2.1	Вивчення процесів електрохімічного окислення хлоридів у розчинах хлориду натрію в двокамерних електролізерах.....	68
2.2.2.2	Концентрування розчинів хлориду натрію методом електродіалізу в трикамерному електролізері	69
2.2.2.3	Отримання сполук окисленого хлору електродіалізом з використанням закритих двокамерних електролізерів.....	70
2.2.2.4	Переробка розчинів хлориду натрію в замкнутому трикамерному електролізері	72
2.2.2.5	Переробка розчинів хлориду натрію з отриманням алюмінієвого коагулянту.....	72
2.2.2.6	Переробка розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері при використанні залізного аноду.....	73
2.2.2.7	Отримання розчинів солей заліза при використанні розчину суміші NaCl та Na ₂ SO ₄ та розчину сульфату натрію.....	73
2.2.3	Оцінка ефективності отриманих коагулянтів.....	74
2.3	Методика контролю процесів знесолення води та переробки рідких відходів.....	75
2.4	Прилади та обладнання, використані в роботі.....	75
2.5	Математична обробка експериментальних даних.....	76
	Висновки до розділу 2.....	77
	РОЗІДЛ 3 ПЕРЕРОБКА КОНЦЕНТРАТИВ БАРОМЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ ВОДИ.....	78
3.1	Реагентна переробка розчинів нанофільтраційного опріснення води.....	78
3.2	Отримання сполук окисленого хлору при переробці концентратів зворотньоосмотичного очищення води.....	88
3.2.1	Отримання сполук окисленого хлору в двокамерних електролізерах при концентрації хлоридів до 4 г/дм ³	89

3.2.2	Вплив концентрації хлоридів та анодної щільності струму на процеси їх окислення у двокамерних електролізерах.....	96
3.3	Концентрування розчинів хлориду натрію електродіалізом.....	99
3.4	Отримання активного хлору та гіпохлориту натрію в закритому електролізері.....	108
3.4.1	Отримання хлоридів в розчинах NaCl в двокамерному електролізері з ультрафільтраційною мембраною УПМ-20.....	109
3.4.2	Отримання гіпохлориту натрію з розчинів NaCl при використанні двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА4.....	112
3.4.3	Ефективність переробки розчинів хлористого натрію в двокамерному електролізері з катіонною мембраною.....	116
	Висновки до розділу 3.....	119
	РОЗДІЛ 4 ПЕРЕРОБКА СОЛЬОВИХ РОЗЧИНІВ З ОТРИМАННЯМ АЛЮМІНІЄВИХ ТА ЗАЛІЗНИХ КОАГУЛЯНТІВ.....	120
4.1	Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію.....	120
4.2	Переробка розчинів мінеральних солей NaCl, Na ₂ SO ₄ і їх сумішей з отриманням хлоридів та сульфатів заліза методом електролізу.....	134
4.2.1	Переробка розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері при використанні залізного аноду.....	134
4.2.2	Отримання коагулянтів із розчину суміші NaCl та Na ₂ SO ₄	150
4.2.3	Електрохімічне розчинення заліза в розчині сульфату натрію в трикамерному електролізері.....	153
4.3	Оцінка ефективності коагулянтів, отриманих із відходів очищення води.....	157
	Висновки до розділу 4.....	164
	ВИСНОВКИ.....	166
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	168
	ДОДАТОК А.....	193

ДОДАТОК Б.....	198
ДОДАТОК В.....	213

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БВВ – безвідходне виробництво

ГПХН – гіпохлорит натрію

ГОХА – гідроксохлорид алюмінію

ПОХА – поліоксихлорид алюмінію

ПОСА – поліоксисульфат алюмінію

ПХСА – поліхлорсульфат алюмінію

МГЗ – Миколаївський глиноземний завод

ТПВ – тверді побутові відходи

ХКШ – хромато-кобальтова шкала

Л – лужність

В – вихід за струмом

С – концентрація іонів у розчині

Q – кількість шламу

Kt - катод

An – анод

I – сила струму

U - напруга

j – густина струму

t – час

E - ефективність

ЗО – зворотній осмос

МА – аніонообмінна мембрана

КА – катіонообмінна мембрана

ЕД – електродіаліз

СВ – стічні води

ВСТУП

Актуальність теми. Сьогодні в Україні і не тільки існує проблема забезпечення населення якісною питною водою. Основними забруднювачами природного водного середовища є, перш за все, недостатньо очищені стічні промислові та комунально-побутові води, відходи добування корисних копалин, стоки сільськогосподарських підприємств, а також скиди шахтних вод у водойми. Важливою складовою вищеописаних процесів є не тільки використання природних вод для забезпечення основних виробничих процесів, а і безпосереднє забруднення природних водойм скидами високомінералізованих стічних вод. Особливо гостро, проблема стоїть в вододефіцитних регіонах нашої країни. Ускладнюється рішення даної проблеми військовими діями, які у вододефіцитному Донбасі тривають із 2014 року.

Забруднені шахтні води – це води з підземних гірничих і дренажних систем, що потрапляють у навколишнє природне середовища. Такі води містять значні механічні, бактеріальні та хімічні забруднення, а також мають високу мінералізацію (від 2-5 до 100 г/дм³). Частіше за все, подібні шахтні мінералізовані води скидаються у водойми без попередньої належної очистки. В такому випадку, мінералізація та концентрація забруднюючих речовин у джерелах водокористування збільшується у багато разів. З цього випливає, що поверхневі водойми, котрі забруднені шахтними водами, призводять до масштабних екологічних та матеріальних збитків.

Таким чином, стає зрозумілим, що високомінералізовані стічні води повинні піддаватися належному очищенню безкомпромісно.

Правильним рішенням даної проблеми є впровадження сучасних, ефективних технологій очищення високомінералізованих стічних та поверхневих вод задля запобігання дефіциту питної якісної води та зниження загального антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище. Але при цьому, слід пам'ятати, що багато методів очищення вод передбачають утворення концентратів, тобто рідких відходів після проходження процесу.

Таким чином, потрібно використовувати такі методи очищення вод, котрі дають можливість якісно очищувати забруднену воду, а також в результаті отримувати не відходи, а корисні продукти, котрі можна повторно використовувати в тих чи інших галузях промисловості. Тобто, слід підкреслити, що необхідною та перспективною на теренах нашої держави є розробка ефективних маловідходних технологій очищення стічних та поверхневих вод, з отриманням корисних вторинних продуктів.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в межах науково-дослідних робіт №2929-п «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (2016-2017 р.р. № держреєстрації 0116U003766); №2113 «Застосування електролізу при створенні безвідходних технологій процесів очищення води» (2018-2020 р.р. № держреєстрації 0118U002086); №25011-п «Наукові основи розширення фонду джерел водозабезпечення населення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері» (2020-2023 р.р. № держреєстрації 0122U001686).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є захист водних екосистем від забруднення мінералізованими стічними водами, котрий оснований на створенні комплексних маловідходних технологій знесолення вод, які передбачають використання реагентної та електрохімічної переробки високомінералізованих концентратів та елюатів, стічних та природних вод з отриманням корисних вторинних продуктів – будівельних матеріалів, реагентів для знезараження і дезінфекції води, алюмінієвих та залізних коагулянтів.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення науково-технічної задачі, розробки комплексних маловідходних технологій знесолення вод, які передбачають створення ефективних методів переробки відходів процесів

опріснення води з отриманням корисних вторинних продуктів були поставлені наступні завдання:

- вивчення процесів знесолення та пом'якшення концентратів нанофільтраційного знесолення води з використанням відходів виробництва глинозему;
- визначення ефективності отримання окислених сполук хлору електродіалізом у двокамерних електролізерах з використанням концентратів зворотньоосмотичного знесолення води;
- використання трикамерних електролізерів для концентрування розчинів хлориду натрію з метою їх подальшого використання для синтезу гіпохлориту натрію;
- визначення ефективності застосування герметичних електролізерів для отримання сполук окисленого хлору та водню;
- вивчення процесів електрохімічної переробки розчинів хлориду натрію з отриманням алюмінієвих коагулянтів;
- визначення ефективності електрохімічного синтезу хлориду заліза (III) із розчинів хлориду натрію при використанні залізних анодів;
- дослідження електрохімічної переробки сульфату натрію з отриманням сульфату заліза (III) в трикамерному електролізері;
- визначення ефективності електрохімічної переробки розчину суміші сульфату та хлориду натрію з отриманням залізних коагулянтів;
- визначення ефективності алюмінієвих та залізних коагулянтів, отриманих шляхом електролізу при знебарвленні та освітленні води.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека промислового водоспоживання, регулювання та процеси організації використання води в промисловості для забезпечення захисту довкілля від забруднення розчинними мінеральними домішками;

Предмет дослідження – процеси знесолення природних та стічних вод, переробки рідких відходів водоочищення з високим рівнем мінералізації з отриманням корисних продуктів.

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

Наукова новизна одержаних результатів. При проведенні комплексних досліджень при вирішенні наукової задачі знесолення стічних та природних вод з отриманням корисних продуктів було вперше:

- використано червоний шлам виробництва глинозему для очищення концентратів баромембранного знесолення води, визначено параметри процесу висадження сульфатів та іонів жорсткості з урахуванням дози шламу, витрати вапна та умов освітлення суспензії;
- визначені залежності ефективності електрохімічного знесолення концентратів зворотньоосмотичного очищення води в дво- та трикамерних електролізерах від концентрації розчинів, анодної щільності струму, часу електролізу;
- вивчено механізми та створено схему процесу концентрування розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері із отриманням знесоленої води;
- при використанні герметичного електролізера визначено залежності ефективності отримання окислених сполук хлору, знесолення розчинів, концентрування розчинів гіпохлориту натрію, отримання водню від типу використаних мембран, анодної щільності струму, концентрації електроліту, часу електролізу;
- встановлено залежності електрохімічного отримання луку та алюмінієвих і залізних коагулянтів при використанні розчинів хлориду натрію, сульфату натрію, їх сумішей від характеристик розчинів солей,

характеристик католіту і аноліту, включаючи і реакцію середовища, анодну щільність струму та час електролізу.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі визначено умови процесів переробки концентратів, що утворюються в баромембранних технологіях знесолення води з отриманням корисних продуктів, що забезпечує зниження собівартості даних технологій та сприяє їх широкому впровадженню. Розробка процесів переробки концентратів нанофільтраційного очищення води дозволяє утилізувати концентрати з отриманням осаду, придатного для використання у виробництві будівельних матеріалів та фільтрату, який легко знесолюється при повторному використанні на нанофільтраційній установці.

Створення електролізера, що забезпечує концентрування розчинів хлориду натрію, дозволяє концентрувати відпрацьовані концентрати з отриманням розчинів хлориду натрію концентрацією 100-200 г/дм³. Такі розчини придатні для отримання з високим виходом гіпохлориту натрію, який є ефективним реагентом для знезараження води. Сьогодні даний реагент практично повністю імпортується, що створює додаткові ризики при отриманні питної води. Створення трикамерного мембранного електролізера дозволяє переробляти розчини хлориду натрію різних концентрацій з отриманням концентрованого розчину гіпохлориту натрію. При цьому паралельно можна отримувати стиснутий водень, як екологічне паливо.

Особистий внесок здобувача полягає в плануванні та проведенні експериментальних досліджень, розробці конструкцій дослідних установок, отриманні, обробці та науковому аналізі отриманих результатів. На основі отриманих результатів автор підготував розділи дисертації, сформулював основні положення та висновки.

Дисертант виконав пошук науково-технічної інформації, разом з керівником вибирав напрям та розподіляв завдання досліджень. Разом з керівником проводилось планування експериментів та аналіз результатів. Експериментальні дослідження повністю були виконані автором дисертації.

Внесок автора в опублікованих у співавторстві роботах полягав в отриманні експериментальних результатів, аналізі літератури, спільному аналізі отриманих результатів, оформленні робіт.

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментально-лабораторних досліджень за темою дисертації були апробовані та представлені на: XXI Міжнародній науково-практичній конференція «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» : «Освіта-Наука-Виробництво» (м. Харків, 2018 р.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасна наука: проблеми і перспективи» (м. Київ, 2018 р); Інтернет конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2018 р); X Всеукраїнській науково-практичній інтернет конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Київ, 2020 р); Proceedings of the 8th International Scientific and Practical conference “Challenges in science of nowadays” (Washington, USA, 2021); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м.Київ, 2021 р); Proceedings of XI International Scientific and Practical Conference “Modern research in world science” (Lviv, Ukraine, 2023); V всеукраїнській студентській науково-практичній конференції « Екологічні проблеми сучасності» (м. Кам’янець Подільський, 2023 р); Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м.Київ, 2023); Proceedings of II International Scientific and Practical Conference (Vancouver, Canada, 2023); XXIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м.Київ, 7 грудня 2023 р).

Структура дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 216 сторінок. Обсяг основного тексту становить 192 сторінки, з яких 28 сторінок повністю заповнені рисунками і таблицями. Робота містить 10 таблиць, 64 рисунки, 2 додатки, об’єм бібліографії складає 200 джерел.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВОД В УКРАЇНІ І ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Проблема забезпечення населення Землі якісною питною водою є однією з найбільш актуальних та глобальних проблем сучасності. Неможливо не підкреслити, що в Україні критична ситуація з водопостачанням насамперед складається в промислових регіонах, де, поряд з дефіцитом води, спостерігається і потужне антропогенне навантаження на водні об'єкти. Відповідно, найбільш гостро та болюче ця проблема стоїть у східних та південно-східних областях України [27].

Тому для нашої країни актуальною проблемою залишається забезпечення зростаючого водоспоживання населення й промисловості, особливо в зоні бойових дій.

1.1 Методи знесолення високомінералізованих вод

Для багатьох регіонів нашої країни підвищена мінералізація поверхневих вод являється гострою проблемою. Зумовлено це факторами як природними, так і антропогенними. Більше всього це стосується районів, в котрих більш розвинена промисловість та шахтудобування, тобто це центральні та східні області України [24].

Перш за все, до таких районів варто віднести області, в котрих розташовуються потужні підприємства вуглевидобувної промисловості, також залізорудні райони, базові підприємства нафтодобувної та нафтопереробної промисловостей, звісно, металургії та інших галузей промисловостей, а також райони, де розміщені підприємства ядерної промисловості.

Насамперед, дана проблема загострюється ще і через нерівномірний розподіл водних запасів. Густо заселені райони знаходяться в маловодних

областях, це схід та південь. Проблему не можна вирішити просто згортанням підприємств та виробництв. Як наслідок, після закриття шахт та підприємств можливе падіння економіки, що для нас є недопустимим. Складність проблеми в тому, що надлишкові шахтні води просто скидаються в гідрологічну мережу і з непрацюючих шахт також. Так, сьогодні на одну тонну видобутого вугілля скидається близько 10 м³ шахтних вод. І найцікавіше є те, що по мірі закриття шахт, яке, на жаль, сьогодні є, цей показник зростає. Але не дивлячись на те, значна кількість населення нашої країни та велика кількість промислових підприємств все ж таки використовують воду із підвищеним рівнем жорсткості та високою мінералізацією. А це тому, що сучасні технології знесолення застосовуються вкрай рідко, і насамперед це зумовлено недосконалістю законодавства в області водоспоживання і відсутністю маловідходних економічно доцільних технологій знесолення води [25].

В сучасному світі існують методи знесолення високомінералізованих вод, але вони, на жаль, достатньо енергоємні, а також в свою чергу вимагають високої якості попереднього освітленої води (до 0,1-0,5 мг/дм³). До таких методів відносять електродіаліз, випарювання, зворотній осмос тощо. Поряд з цим досить складною і великою проблемою є проблема утилізації концентратів каламутних розсолів або сухих солей [26]. Без вирішення цього питання, вищезгадані технологічні методи, практично, не раціонально і неможливо застосовувати в межах нашого чинного екологічного законодавства, тому досить актуальною і перспективною є проблема розробки ефективних маловідходних процесів переробки засолених рідких відходів.

1.1.1 Методи очищення вод від хлорид-аніонів

Практично у всіх стічних та природних водах містяться хлорид-іони. У високомінералізованих шахтних водоймах, хлорид-іони є одними із основних аніонів, вміст котрих може сягати тисяч мг/дм³. Опираючись на це, стає зрозумілим, що у багатьох випадках без очищення води від хлоридів одержання

якісної придатної для пиття прісної води стає неможливим. Очищення стічних вод від хлоридів можна здійснювати за допомогою сорбційних методів, методів іонного обміну, мембранних технологій та біологічних методів, тощо [27,28]. Практично всі стічні та природні водойми містять хлорид іони. Відповідно до ДСТУ 7525:2014 гранично допустима концентрація хлоридів у питній воді складає 350 мг/дм³ [29].

Метод іонного обміну достатньо широко застосовується в практиці водоочищення, зокрема і для видалення хлорид-аніонів. Найчастіше використовується високоосновний аніоніт АВ-17-8. Коли вода, що очищується, містить хлориди та сульфати, її пропускають через іоніт АВ-17-8 в основній формі, цим самим відбувається підлужнення води, що сприяє її пом'якшенню. Ефективність очищення води від хлоридів, в цьому випадку сягає майже 90 % [32].

Чи доцільно використовувати метод іонного обміну визначається в ході очищення, саме за складом мінералізованих вод і оптимальними умовами проведення процесів сорбції та десорбції іонів десорбції, а також переробки сорбатів, що утворюються після. На першому етапі для вилучення мінеральних солей в іонообмінних процесах використовують катіоніти в кислій формі для видалення катіонів, після чого на другому етапі відбувається сорбція хлоридів та сульфатів на аніоніті а ОН⁻-формі. Кислі розчини, що утворюється після катіонообмінних фільтрів, нейтралізується на аніоніті, що знаходяться в ОН⁻-формі. В роботі [33] описано процеси опріснення та пом'якшення води, при обробці на аніонітах в основних формах.

Також, досить часто для очищення води від хлоридів використовують мембранні технології очищення [34]. Ефективність очищення, при застосуванні цього методу, може коливатися в межах від 82 % до 96% [35]. Така розбіжність пов'язана з початковими характеристиками води, котру очищують.

Важливо підкреслити, що хлориди можна вилучати з води і сорбційними методами. Тип сорбенту, що застосовується в процесі, насамперед, буде впливати

на ефективність процесу. В якості сорбентів, для видалення з води хлоридів, використовують активоване вугілля або кліноптолїт [36].

Ще, в якості сорбенту, можна використовувати вуглецевий аерогель в процесі електросорбції. Метод електродіалізу також використовують для очищення води від хлорид іонів. Зниження вмісту хлоридів, і сульфатів, і жорсткості забезпечується оцінкою можливості економічної ефективності використання процесів електродіалізу для знесолення. Якщо стічні води містять хлориди, то при використанні електрохімічного методу, після їх очищення, хлориди перетворюються в активний хлор чи гіпохлорит натрію або інші окислені сполуки хлору. Ці сполуки дуже широко застосовуються в якості дезінфікуючих засобів в різних галузях промисловості [37].

1.1.2 Методи очищення від сульфат-аніонів

В таких галузях промисловості України, як гірничодобувна, нафтогазова та хімічна промисловість, на підприємствах чорної та кольорової металургії, теплоенергетики та, звісно ж, комунальних господарствах досить актуальною є проблема очищення стічних вод від сульфатів, їх демінералізація.

Шахтні водойми характеризується такими показниками, як підвищена кислотність, висока концентрація різноманітних солей, в тому числі, високим вмістом сульфат-іонів, тому актуальною є розробка різноманітних методів очищення стічних вод від сульфатів до значень, котрі будуть менші від гранично допустимих концентрацій. В роботі [38] описується, що при вапнуванні сульфатовмісних вод, концентрацію сульфатів вдалося знизити лише до 1500 мг/дм³, що в свою чергу зумовлено розчинністю гіпсу. Автори [39] описують, що при застосуванні дорогих та токсичних сполук барію, технології очищення води значно ускладнюються. Основною проблемою при застосуванні методів іонного обміну та зворотнього осмосу є утворення сульфатвмісних рідких відходів, які достатньо складно утилізувати.

До найбільш перспективних методів, котрі доцільно використовувати для вилучення сульфатів із води, можна віднести реагентний метод, котрий заснований на співосадження сульфату кальцію із алюмінатом кальцію [40-41].

Найперспективнішим методом серед реагентних, є метод, котрий заснований на виділенні сульфатів у вигляді малорозчинних гідросульфату, алюмінатів кальцію, котрі утворюються при обробці води вапном та гідроксхлоридами алюмінію [42-43], гідроксосульфатом алюмінію, алюмінатом натрію або аморфним свіже висадженим гідроксидом алюмінію [44].

Важливим недоліком застосування алюмінату натрію та хлориду або гідроксхлориду алюмінію є вторинне забруднення води іонами натрію або хлоридами. В разі застосування гідроксиду сульфату алюмінію, дозування вапна та коагулянту зростає більш ніж на 70 %. Так відбувається через необхідність вилучення сульфатів, котрі вносяться разом з коагулянтном.

У випадку використання аморфного свіжо-висадженого гідроксиду алюмінію можливе суттєве ускладнення процесу. Автори [45] це пояснюють, що через необхідність гідролізу солей алюмінію при отриманні його гідроксиду та відділення останнього з водного розчину. Окрім того, виникає нова проблема, а саме утилізація засолених розчинів, котрі утворюються при отриманні аморфного гідроксиду алюмінію.

Найбільшою перевагою даного описаного методу перед іонним обміном, дистиляцією, електродіалізом чи баромембранними методами є те, що він дозволяє видаляти сульфати з води у вигляді малорозчинного осаду, чого не можна сказати про інші випадки, коли в результаті їх використання утворюються відходи у вигляді концентратів солей [46-48].

Ефективність очищення води від сульфат-аніонів підвищується із підвищенням дози алюмінату. Збільшення ж дози вапна мало б сприяти підвищенню ефективності вилучення сульфатів, проте в свою чергу призводить до певного збільшення лужності води. Залишкова лужність вже очищеної води, обумовлена витратою алюмінату натрію та початковим вмістом сульфату натрію в очищувачій воді.

Це підтверджується і в роботі [49], де автори підкреслюють, що при очищенні води від сульфат-аніонів за допомогою гідроксоалюмінату натрію та вапна ефективність очищення залежить не тільки від витрат реагентів, але і від складу води, а саме від вмісту сульфату натрію.

З результатів проведених експериментальних досліджень в роботі [49] ми можемо побачити, що при очищенні стічних вод від сульфат-аніонів, коли концентрація сульфатів вища, ніж 30 мг-екв/дм^3 , при використанні вапна та алюмінієвого коагулянту на ефективність процесу впливає саме висадження сульфату кальцію. Це дає можливість достатньо скоротити витрату коагулянту і вапна при очищенні води.

Також, зазначено взаємний вплив алюмінатів та 3 та 2/3 гідроксохлориду алюмінію на ступінь ефективності очищення води від сульфатів та пом'якшення при обробці її вапном. Вияснили, що за певних співвідношень можливо досягти досить високого ступеню очищення води і без обробки її на останній стадії вуглекислотою.

В роботі [45] авторами описано процеси очищення води від сульфатів з паралельним її пом'якшенням при обробці її вапном та металевим алюмінієм. Вони описують, що ефективність процесу підвищується при підвищенні надлишку вапна та алюмінію, а також при виділенні залишку вапна за допомогою вуглекислого газу. В експериментальних лабораторних умовах встановили, що лімітуючою стадією процесу є перехід розчину до поверхні металу, а ступінь вилучення сульфатів досягає великого значення саме при температурі 20 градусів °C. Це не залежить від початкової їх концентрації у воді.

1.1.3 Методи розділення хлорид- та сульфат-аніонів

Традиційно, при підготовці води для котлів та парогенераторів здійснюється знесолення води з видаленням сульфатів та хлоридів. На сьогоднішній день залишається актуальною проблема по вилученню хлоридів та сульфатів і при підготовці води для водооборотних систем охолодження. Якщо

циркуляційна вода має високий вміст аніонів і спричиняє підвищення її корозійної активності, а води, що використовується для підживлення водоциркуляційних систем, часто характеризується високим вмістом сульфатів та хлоридів [50].

При застосуванні методу іонного обміну для вилучення з води хлоридів та сульфатів вода спочатку проходить через катіоніт в кислій формі. Після проходження через катіоніт в кислій формі відбувається заміна катіонів металів на протони, тому на аніонування надходить вода, котра містить кислоти. Найчастіше в природних водах містяться і хлориди і сульфати. Тому, таким чином, вода, що поступає на аніонообмінні смоли, містить соляну і сірчану кислоти. В роботі [51] описується, що дані кислоти відділяють за допомогою низькоосновного аніоніту в основній формі.

Також в роботі [52] вивчено процеси іонного розділення сульфатів та хлоридів і на високоосновних аніонітах в Cl^- -формі, котрий використовується при ефективній пеперобці регенераційних розчинів для повторного використання.

При подальшій реагентній обробці регенераційних розчинів хлоридом кальцію, з сульфатами відбувається процес висадження сульфату у вигляді нерозчинного гіпсу, котрий в свою чергу після сушіння та прокалювання можна сміливо використовувати для виготовлення будівельних матеріалів. Також, експериментально підтверджений факт багаторазового використання відновлених регенераційних розчинів аніоніту АВ-17-8 в Cl^- -формі. Воду, котра містить у своєму складі хлориди, іони жорсткості та гідрокарбонати, катіони натрію досить доцільно очищувати зворотнім осмосом.

1.1.4 Електрохімічні методи знесолення вод

За останні роки, знову і знову все ширшого розповсюдження набувають електрохімічні методи очищення стічних вод на промислових підприємствах. Така актуальність даного методу перш за все пов'язана із подорожчанням хімічних реагентів, таких як відновники, окисники, луги, кислоти, флокулянти,

коагулянти. Також застосування методу електродіалізу пояснюється зниженням вторинного забруднення очищеної води катіонами та аніонами солей реагентів. Такий розвиток подій достатньо позитивно впливає на ситуацію екологічної безпеки підприємств; можливість повторного використання очищеної води у виробництвах; можливість комплексного очищення мінералізованих багатокомпонентних вод різних за якісно-кількісним складом; зменшення кількості або повна відмова від застосування хімічних реагентів, а також простотою обслуговування та компактністю водоочисних установок [53].

Найбільш поширеним методом серед різновидів електрохімічного очищення є метод електрокоагуляції. Даний метод передбачає введення у воду коагулюючих катіонів, алюмінію або заліза шляхом іонізації металевих анодів під дією постійного електричного струму. При взаємодії катіонів металу із молекулами води, в результаті утворюються гідроксиди, котрі мають високі сорбційні властивості до важких металів, органічних сполук, інших компонентів стічних вод, а також згідно експериментальних досліджень в роботі [53], сприяють вилученню аніонів хлору та сульфату в середньому від 10 до 30 %.

Іонізація залізних електродів з утворенням двовалентного заліза розширює галузь використання електрокоагуляції як для відновлення шестивалентного хрому, так і для коагуляції інших забруднюючих домішок. Забруднюючими домішками виступають як нафтопродукти, мастила, поверхнево-активні речовини, так і інші органічні домішки [53].

Першою суттєвою перевагою методу електрокоагуляції є достатнє зменшення дози лужного реагенту для підлучення стічної води. Другою перевагою є просте регулювання дози іонів металів необхідної для коагуляції, що в свою чергу, досягається лише за рахунок регулювання величини електричного струму. Але поруч із таким конструктивним питанням і технологічним удосконаленням водоочисних установок електрохімічного очищення повинні проводитися і комплексні аналізи їхньої безпечної експлуатації та приведення їх до умов нормативно-правових актів [53].

Одним із основних небезпечних чинників, котрі виникають під час роботи та експлуатації установок електрохімічного очищення води, є можливість ураження електричним струмом, виділення електролізних газів, таких як хлор, утворення вибухонебезпечних сумішей електродіалізних газів, до прикладу водню, з повітрям та киснем. Іншими словами, можливість утворення вторинних небезпечних речовин внаслідок взаємодії продуктів електродіалізу з компонентами стічних вод.

Під час процесу на нерозчинних анодах виділяються різні гази. Найчастіше це кисень та хлор. Величина їхнього утворення характеризується таким показником як вихід за струмом. Вихід за струмом показує долю струму, котра витрачається на виділення кожного газу. Найбільш небезпечним газом, що виділяється під час електролізу, є хлор, небезпека котрого полягає в задушливій дії. При потраплянні хлору на слизові оболонки людини здійснюються подразнюючі дії, оскільки при розчиненні у волозі, утворює сильний окисник, хлорноватиста кислота. При концентрації хлоридів у воді до 100 мг/дм³, вихід за струмом газоподібного хлору не перебільшує 10-15 %, а вже при високих концентраціях хлоридів досягає значно більших величин. Особливістю електролізного водню є те, що він може утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям, з киснем і повітрям. Найбільшу вибухонебезпечність має при об'ємному відношенню водню і кисню як 2;1, або водню і повітря наближено 2:5.

При електрохімічних процесах на аноді відбувається електрохімічне окислення, а на катоді – електрохімічне відновлення [54].

Реакція, що відбувається на катоді:



Реакція, що відбувається на аноді:



При процесі електролізу через розчин електролітів струм проходить таким чином, що потік електронів, котрий переміщується від полюса, що має негативний заряд, до полюса з позитивним зарядом і є електричним струмом у металевих провідниках. Під час процесу з'єднання полюсів джерела струму металевим провідником джерело струму буде “засмоктувати” електрони крізь полюс із позитивним зарядом і далі буде виштовхувати ці ж електрони у провідник крізь полюс вже з негативним зарядом. Загальна кількість іонів, що були перенесені через мембрану, прямо пропорційні електричному струму або, так званій, густині струму [55].

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

1.1.5 Мембранні технології очистки мінералізованих вод

Сьогодні в Україні, перед багатьма промисловими виробництвами стоїть одна основна проблема - це ефективна водоочистка та водопідготовка. Щоб такої проблеми позбутися швидко і якісно, потрібно мати надійну, вірну технологію і обладнання. На даний час все більш широко в народному господарстві і побуті використовують мембранні методи очищення води [56]. Мембранні технології мають ряд переваг перед іншими фізико-хімічними методами фільтрації:

- Високий ступінь очищення води в одну стадію, немає необхідності в послідовному застосуванні різноманітних технологічних ланцюгів, тобто ступенів;
- Незалежно від зміни вхідного складу на виході стабільна якість фільтрату; для процесу мембранної очистки не потрібні хімічні реагенти;
- Мембранна технологія дозволяє отримати величезну кількість чистої води з вхідного потоку. Таким чином вирішується два найважливіших

природоохоронних завдання - це скорочення використання вихідних ресурсів, при цьому значному зменшенні кількості скиду;

- Очистка стічних вод із застосуванням мембран дає змогу використовувати безвідходні технології очистки води;
- Високу економічну ефективність процесу отримують через високий рівень ККД технології та низькі енергетичні затрати;
- Всі типи мембран є довговічними, так як виконані з полімерних і корозійно-стійких матеріалів.

Мембранні технологічні установки займають мінімальні площі, мають повну атоматизацію і не потребують постійного обслуговування з боку людини. Отож, сучасні мембранні методи очистки давно цікавлять спеціалістів через широкий перелік переваг над іншими відомими процесами очищення вод [57].

Все більше у системах водопідготовки використовують мембранні технології очистки, котрі дозволяють отримати воду практично будь-якого складу з найвищим ступенем очищення (приблизно 100 %). Рушійною силою мембранного процесу-є різниця по обидва боки мембрани концентрацій розчиненої речовини; в діалізі, в електродіалізі-електричних потенціалів, в баромембранних процесах – робочого тиску (зворотній осмос, нанофільтрування, ультрафільтрування, мікрофільтрування), в мембранній дистиляції – парціального тиску водяної пари.

Автори [58] описують, що для опріснення засоленої води найчастіше використовують електродіаліз. Однією із головних переваг електродіалізу, в порівнянні з іншими методами, є відсутність фазового перетворення води, котре проходить під час виморожування, дистиляції чи застосування газогідратного способу. Але варто і не пропустити недоліки:

- утворення осадів карбонату кальцію, гіпсу та гідроксиду магнію в разі роботи в умовах поляризації;
- отруєння мембран, катіонообмінних – залізом, манганом, а аніонообмінних – органічними речовинами;

-висока вартість процесу, у разі роботи установки на струмі з граничною густиною, нижчою за оптимальні значення;

Значні питомі капітальні та експлуатаційні затрати, як наслідок відсутності апаратів великої одиничної потужності [58];

Ультрафільтрування використовують для розділення систем, в котрих молекулярна маса компонентів більша за масу розчинника (води).

Нанофільтрування застосовують для розділення речовин при робочих тисках 1-2 мПа, з молекулярною масою 300-500 D. Також використовують для очищення стічних і природних вод. Можна використовувати і замість коагуляції і фільтрування, і для пом'якшення води також. Якщо застосовувати для води, із вмістом солей до 1000 мг/дм³, кольоровість води може зменшитись на 96 %, кількість сульфатів – на 96 %, а вміст карбонатів – на 84 %. Нанофільтрування можливо застосовувати і для підготовки питної води без звичайного фізико-хімічного оброблення.

Мікрофільтрування використовують для виокремлення завислих та колоїдних часточок, розміром 0,1 – 10 мкм. Рушійна сила – різниця сила з обох боків мембрани. Діаліз – відбувається за допомогою непористих мембран для розділення речовин, що різняться за молекулярною масою. За допомогою цього методу можна очищувати розчини від низькомолекулярних електролітів та інших сполук. Відомо, що діаліз характеризується низькою продуктивністю та великими витратами, тому його раціонально застосовувати після ультра- або мікрофільтрувального концентрування розчинів високомолекулярних сполук або колоїдів.

Метод мембранної дистиляції використовують для одержання чистої води з різним вмістом розчинних молей; очищення стічних вод, котрі в своєму складі містять нелеткі неорганічні електроліти та органічні речовини; Концентрування солей з відпрацьованих технологічних процесів; концентрування розбавлених розчинів нелетких мінеральних кислот, лугів, біологічно активних речовин [59]. Недоліком мембранної дистиляції є невелика продуктивність, в порівнянні з

баромембранними процесами, та неможливість її застосування для очищення вод, котрі містять леткі і поверхнево-активні речовини.

За допомогою непористих мембран вилучають із води домішки органічних речовин (спиртів, бензолу, толуолу, ацетону, хлорпохідних аліфатичних вуглеводнів) використовуючи перворацію [58]. Автором [58] описується, що для видалення різних компонентів використовуються різні методи, котрі зазвичай обмежуються деякими діапазонами концентрацій, обумовлені технічними міркуваннями. Процес перворації досить ефективно може розділяти водно-органічні суміші, а також суміші органічних речовин.

Зворотній осмос є найбільш популярним методом очищення вод від усіх видів забруднення. Якщо порівнювати із мембранами ультрафільтрації – то структура зворотньоосмотичної мембрани набагато щільніша. Для видалення розчинених речовин, позбавлення від каламутності, азбесту, свинцю та інших токсичних металів, метод зворотнього осмосу є досить ефективним методом.

Перевагами ЗО є: ефективне видалення від усіх видів забруднення; відсутність фазових перетворень під час процесу очищення; енергія витрачається лише на створення підвищеного тиску над розчином та його продавлювання крізь мембрану. Але є і недоліки: технологія очищення дуже водозатратна; в дренаж скидається до 75 % води, а на виході користувач отримує лише 25-30 %, також вилучаються і корисні речовини, як кальцій і магній [60,61]. Не можемо не підкреслити перевагу нанофільтрування, котра полягає в тому, що нанофільтрувальна мембрана здатна видаляти все: бактерії і віруси, суспензії, колоїди, катіони важких металів і частинки високомолекулярних органічних сполук. Також, під час цього процесу очищення відбувається ефективно зниження жорсткості, солевмісту та лужності вихідної води [62]. Високоєфективна очистка відбувається за допомогою мембрани мікрофільтрації, під час якої мінеральний склад води не змінюється [63,64].

Отож, після вивчення літератури, було визначено, що мембранні методи очищення води є одними із найпрогресивніших технологій водопідготовки та водоочищення. Мембранні методи включають в себе, такі типи мембран як для

мікрофільтрації, нанофільтрації, ультрафільтрації і зворотнім осмосом. Також, можемо стверджувати, що із зазначених найефективнішим є зворотній осмос. Важливо те, що при застосуванні цього методу відбувається ефективне очищення, шляхом пропускання крізь напівпроникну мембрану. Дана мембрана блокує потрапляння всього, окрім молекул води.

Сучасна екологічна тенденція у світі сприяє впровадженню мембранних технологій очищення води, так як підвищуються вимоги до якості питної води. Сучасні мембрани забезпечують високу ефективність та універсальність. Також мембрани володіють і іншою позитивною рисою – «екологічною чистотою», що означає, відсутність хімічних реагентів, що в свою чергу стає безпечним для навколишнього природного середовища, так як відсутні скиди та осади, а також проблеми утилізації.

Але разом з тим, нажаль, сучасні мембранні установки – зворотньоосмотичні, ультрафільтраційні, мікрофільтраційні, нанофільтраційні, електродіалізні, мембранної дистиляції не завжди виконують основні вимоги ефективної очистки води [65].

В роботі [66] було проведено аналіз літературних джерел, в котрих описуються вже існуючі технології очищення стічних вод. Вивчено, що серед поширених мембранних технологій високоефективними та економічно доцільними методами є коагуляція, що включає в себе флокуляцію та біологічну системоочистку. Також в роботі [66] вивчено та описано алгоритм розрахунку доцільної економічної ефективності по застосуванню мембранних технологій при очищенні стічних вод.

1.1.6 Концентрування, як метод утилізації відходів опріснення вод

Сьогодні в Україні і не тільки, відсутні ефективні технології переробки відходів, котрі утворюються після очищення води методами іонного обміну, електродіалізом, зворотнім осмосом тощо. Останні просто скидаються у природні водойми, або по можливості у шламосховища, що в свою чергу

абсолютно нівелює попереднє очищення, а навпаки, створює потенційну екологічну загрозу навколишньому природньому середовищу. Складно вирішувати питання з новоутвореними елюатами, котрі з'являються після очищення води, що містять у своєму складі різноманітні луги, кислоти, хлориди натрію, тощо [67].

Реагентні методи переробки концентратів та елюатів ефективні в тому випадку, якщо компоненти розчину висаджуються у вигляді нерозчинних сполук [68]. Натомість складно вирішувати проблему з елюатами, які містять в своєму складі хлориди та сульфати натрію, кислоти, луги. Одним із перспективних напрямків по забезпеченню ефективної переробки концентратів – відходів процесів підготовки, є процес електролізу в установках електролізерах, з використанням іонообмінних мембран, після чого отримують розчини лугу та кислот [69,70].

В даному випадку, такі процеси дозволяють вирішити питання створення маловідходних технологій по знесоленню води.

Якщо використовують мембранні технології – кислоти та луг застосовуються в обмеженій кількості. Розведені розчини транспортувати недоцільно. Прямим електролізом солей достатньо важко отримати розчини кислоти чи лугу, з концентраціями більше як 5-10 % [69].

Таким чином, при створенні маловідходних технологій на станціях очищення води, до сих пір актуальною є проблема концентрування отриманих розведених розчинів лугів та кислот, котрі утворюються при електролізі. Автори роботи [71] детально описують, що виходячи з результатів експериментальних лабораторних досліджень, концентрування лугу відбувається в катодній зоні. При цьому катіони натрію переходять через катіону мембрану із анодної зони в катодну. Їх заряд компенсувався за рахунок утворення на катоді гідроксид аніонів, при відновленні води, що протікає з виділенням водню. Надлишок гідроксид аніонів в анодній зоні розкладається на аноді з виділенням кисню. Варто підкреслити, що в такому випадку, електропровідність системи зумовлена

дифузією через мембрану катіонів натрію, тому як концентрація протонів в лужному середовищі дуже низька.

Найчастіше для концентрування розчинів солей застосовують випарні установки [72], котрі в свою чергу характеризуються значним енергоспоживанням та енергозатратами. Дещо менше енергоспоживання є у процесах виморожування розчинів, але дані методи вимагають складного технологічного обладнання і ще раз підкреслимо енергозатрат [73].

Процес концентрування розчинів одна із основних властивостей електродіалізу. Саме завдяки процесу концентрування електродіаліз все ширше починає використовуватися в технологічних процесах промисловості. При цьому бажано досягти граничного концентрування, тобто максимально можливої концентрації розсолу під час знесолення слабо концентрованих розчинів. Але варто відмітити, що і в електродіалізних установках, котрі виробляються промисловістю, через камери концентрування, як і через камери знесолення пропускаються вихідні розчини, що призводить до значного підвищення концентрації отриманого розсолу [74]. Сьогодні почали більше використовувати електродіалізні апарати з непроточними роздільними камерами, в яких утворення розсіяного потоку відбувається за рахунок перенесення гідратованих іонів через іонообмінні мембрани для більшого концентрування розчинів.

Як приклад вище описаного, було розглянуто експериментальне лабораторне дослідження [74], котре виконане з використанням електролізера-концентратора (ЕДК) з проточними роздільними камерами. Конструкція такого електролізера була розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України (ІКХХВ). Потрібно було 1,5 – 2 години для досягнення граничного концентрування розсолу в такому апараті. Ще одна розробка ІКХХВ – це удосконалена конструкція, де ЕДК передбачає розміщення іонообмінних мембран у ньому на відстані всього не більше як 2 міліметри. Ще раз зазначимо, перспективним та важливим напрямком по боротьбі зі накопиченням концентрованих відходів, елюатів, котрі являються відходами попередніх ступенів очистки водних середовищ, є саме їх переробка із

одержанням корисних продуктів, котрі можливо в подальшому застосовувати в інших галузях.

1.1.7 Кріознесолення

Із частки всієї очищеної води, яку одержують у світі, на частину дистиляційних знесолюючих установок припадає 71,5%, зворотно осмотичних – 19%, електродіалізних – 9,4%, заморожуючих – 0,1%. Не дивлячись на незначне розповсюдження у світі опріснюючих процесів за допомогою виморожування, багато вчених та науковців вважають їх перспективними у майбутньому застосуванні.

Метод виморожування оснований на частковому переведенні води із рідкого стану у тверду фазу, котрий супроводжується процесом відділення (виокремлення) твердих частинок від іншої рідкої фази [75]. Зазвичай, зміна фази води досягається за рахунок термічних підходів. Процес заморожування забезпечує частковий перехід води у лід, при цьому, залишаючи у вигляді рідкої фази концентрований розчин розсолу. Автором роботи [75] описано, що із водного середовища, що містить до 15 г/дм³ солей, можна одержати воду із вмістом солей 0,5 - 2 г/дм³ саме за допомогою методу виморожування. Даний метод можна вважати ефективнішим від методу перегонки, тому що багато органічних сполук – домішок переганяються разом із парою, ~~у випадку перегонки~~, що ускладнює отримання очищеної якісної води.

До переваг методу виморожування, порівнюючи з методами концентрування можна віднести:

- низьку температуру проходження процесу, що дуже знижує швидкість корозії;
- не потребує постійної заміни витратних матеріалів, як, наприклад, для зворотного осмосу;
- не супроводжується накипоутворенням;
- мінімальні енерговитрати, порівнюючи з дистиляцією (теплота кристалізації речовин у 6-8 раз нижча теплоти випаровування).

Але, не можемо не підкреслити, що метод виморожування має і певні недоліки:

- не достатньо глибокого знесолення за один цикл виморожування – плавлення;
- специфічне несерійне обладнання;
- великі початкові капітальні витрати.

Знесолення води процесом заморожування ґрунтується на різниці температур замерзання солоної і прісної води: солонa вода замерзає при нижчій температурі, ніж прісна. Тому при процесі повільного охолодження солоної води нижче за 0°C, утворюються кристали прісного льоду, які потім замерзають в агрегати [75]. Кожен агрегат є певною групою кристалів прісного льоду, поміж котрих є порожнини, котрі заповнені розсолом. Тому, вже при розтопленні цих агрегатів кристалів льоду виходить в результаті лише частково опріснена вода. Але, якщо нагрівати такий лід поступово (не відразу весь об'єм), замерзлий між кристалами прісного льоду, розсіл перейде в рідкий стан і витіче раніше, ніж розпочнуть танути кристали прісного льоду. Розсіл, що розтанув, далі стікає, лід знесолюється, і при наступному таненні утворюється прісна знесолена вода. Знесолення води може відбуватись і природним шляхом (в природних умовах) або ж штучним виморожуванням [75].

До переваг способів виморожування саме у природних умовах можна віднести:

- простоту технологічної схеми і влаштування конструкцій;
- низьку вартість матеріалів;
- малий відсоток амортизації основних споруд;
- зручність експлуатації, відсутність потреби в кваліфікованому обслуговуванні.

Нажаль, при всіх позитивних особливостях методу виморожування, цей метод не привернув увагу та зацікавленість у накової світової спільноти.

На сьогоднішній час вважається найбільш раціональним і перспективним впровадження методів виморожування саме у природних умовах для водопостачання невеликих селищ та містечок. Для великого міського і промислового масштабів водопостачання найбільш підходящим є все ж штучне виморожування.

Проводячи аналіз одержаних автором [75] даних експериментально-лабораторних результатів з небагатьма літературними даними (особливо тих, що представлені у патентах), можна зробити висновок; що перевагою технології виморожування є вплив конструкції фрізера на якість очищення води. Скоріше за все, що статичне заморожування частини неочищеної води у побутовому холодильнику з послідуєчим розмороженням льоду не може бути ефективним методом очищення.

Таким чином, за один етап заморожування – плавлення можна зменшити концентрацію розчинених солей майже вдвічі. Але ж навпаки, проводячи процес повільної кристалізації води в умовах, що не дають можливості кристалам льоду злипатися разом, і постійно відмиваючи ці кристали новими порціями вихідної води з наступним фільтруванням льодяної фази, можна за один етап зменшити солевміст у 5-10 разів.

1.2 Електрохімічний метод отримання гіпохлориту натрію при знесоленні вод

Розчини гіпохлориту натрію часто використовують для знезараження питної води, комунальних стічних вод, також для відбілювання волокон у легкій промисловості, дезінфекції і детоксикації, очищення стічних вод від органічних домішок, як ефективний антисептичний засіб [76].

Гіпохлорит натрію (ГПХН) є достатньо сильним окислювачем і знаходить своє впровадження при очищенні стічних вод від органічних домішок, як ефективний антисептичний засіб з метою дезінфекції, наприклад, на пивоварних заводах, в пральнях, тощо. Варто зазначити, що з великим успіхом застосовується

для обробки охолоджувальної води на електростанціях, а також на бортах океанських кораблів, які використовують морську воду для потреб обслуговування судна, так як ГПХН перешкоджає росту морських організмів, обростання труб, таким чином захищає і спрощує роботу устаткування. Процес дезінфекції ГПХН вже очищеної води можна вважати завершальною стадією на водоочисній станції, де значимість процесу дезінфекції полягає в знищенні хвороботворних різноманітних мікроорганізмів для захисту людей від захворювань, наприклад таких як поліомієліт, гепатит А та холера, тобто при підготовці води для споживання власне населенням [77].

Окрім того, у світлі масштабної пандемії одним з ключових секторів, що показував величезні продажі, була саме промисловість дезінфікуючих засобів. ГПХН є одним з основних видів сировини, вживаного компаніями з усього світу, при розробці сучасних гігієнічних і дезінфікуючих засобів.

ГПХН більш активний, ніж хлор, він малотоксичний, в 13 разів безпечніший в експлуатації і простіший в застосуванні. Доставка реагенту у вигляді саме технічного гіпохлориту не являє серйозної небезпеки для навколишніх середовища та територій. Через те, що ГПХН доставляється, зберігається і застосовується в рідкому вигляді, утилізувати його в разі витoku також значно простіше, ніж газоподібний хлор [78,79].

Таким чином, можемо зробити висновки, що достатньо економічно вигідним було б виготовлення такого цінного та актуального продукту, саме з відходів водоочищення, в результаті впровадження безвідходних процесів очистки мінералізованих вод.

Виробництво ГПХН відбувається методом електролізу розчину хлористого натрію NaCl. При цьому, застосовують 2 шляхи одержання кінцевого продукту:

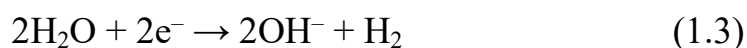
- із застосуванням мембранного поділу катодного та анодного (електродного) простору електролізера;
- без поділу катодного і анодного простору в електролізері

В залежності від обраного принципу виробництва, одержання ГПХН відбувається за різними схемами.

1.2.1 Виробництво ГПХН з мембранним поділом електродного простору

У мембранній електролізній установці анодний і катодний простір відокремлюються один від одного катіон-проникною мембраною. У анодну камеру подається розчин натрій хлориду, а катодну камеру – вода.

На катоді вода (H_2O) під впливом електричного струму розкладається на іони гідроксиду (OH^-) та водень (H_2):



На аноді - хлориди (Cl^-) окислюються до молекулярного хлору (Cl_2):



Під впливом електричного струму катіони натрію (Na^+) дифундують через мембрану, переходять у катодний простір (католіт) і взаємодіють з аніонами OH^- , утворюючи при цьому їдкий натрій (NaOH) [79].

З електролізера аноліт, що містить молекулярний хлор і частини хлориду натрію, який не розклався на аноді, прямує до сепаратора для відділення з нього хлору. Після відокремлення хлору в сепараторі відбувається вимірювання щільності аноліту і за допомогою насоса-дозатора додається необхідна кількість насиченого розчину кухонної солі.

Виділений з аноліту хлор подається в реактор, де він вступає в реакцію з католітом, який містить їдкий натрій і водень, утворюючи ГПХН, який збирають в приймальну ємність. Водень з реактора скидається на «свічку» або в атмосферу

при багаторазовому розведенні повітрям. Для зниження енерговитрат у схемі встановлюють два рекупераційні теплообмінники.

1.2.2 Виробництво ГПХН без мембранного поділу електродного простору

Виробництво ГПХН прямим електролізом розчину хлориду натрію (без мембранного поділу електродного простору) є більш простим та поширеним методом. У цьому випадку електролізер виконується у вигляді деякої ємності (реактора), в якій розміщуються електроди (катод та анод) [80].

При прямому електролізі розчину хлориду натрію відбуваються наступні реакції:

на катоді:



на аноді:



Гідрооксид натрію, що виходить в результаті реакції, взаємодіє з хлорною і хлорноватистою кислотами, утворюючи відповідно хлорид і гіпохлорит натрію. Сумарну реакцію можна записати так:



Основним показником процесу електролізу є вихід за струмом цільового продукту (ГПХН), що виражається в %,

$$h = (G / G_T) \cdot 100, \%$$

де G і G_T – кількість продукту, кг, фактично та теоретично отримана при процесі електролізу.

Кількість продукту G_T , кг, що теоретично має виділитися на аноді при електролізі, може бути визначена за законом Фарадея:

$$G_T = A \cdot I \cdot n \cdot t / 1000,$$

де A – електрохімічний еквівалент, г/(А•год)

I – повний струм через електролізер, А

n - число працюючих анодів

t – тривалість роботи електролізера, година

Величина виходу за струмом (h) є основним показником будь-якого процесу електролізу. Чим вище його значення, тим ефективніше протікає процес електролізу, тим нижчі енергетичні витрати на одержання одиниці готового продукту. При високих значеннях h можна зменшити необхідну площу робочої поверхні електродів для досягнення заданої продуктивності, застосувати компактніші установки і знизити витрати на їх виготовлення. І хоча цільовим продуктом процесу електролізу в нашому випадку є ГПХН основним показником процесу треба вважати вихід за струмом хлору [80].

Ще одним фактором, що впливає на процес електролізу розчину хлориду натрію і зниження виходу за струмом гіпохлориту натрію, є утворення на катодах відкладень (найчастіше відкладень солей жорсткості):

- щільності струму та часу поляризації – зі збільшенням щільності струму та часу, поляризація катода відбувається інтенсивніше;
- хімічного складу розчину – зі збільшенням жорсткості вихідної води та застосування в якості вихідної сировини неочищеної (технічної) кухонної солі швидкість утворення катодних відкладень зростає;

- стану поверхні електродів – швидкість «налипання» відкладень знижується при застосуванні електродів з більш гладкою поверхнею. Найкращі результати досягаються при використанні полірованих катодів.

Механізм утворення відкладень, ймовірно, наступний: в катодному просторі первинним продуктом електрохімічного процесу є луг, що утворюється в результаті розкладання води [80]. За наявності в розчині катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} відбувається утворення відповідних гідроксидів, а в присутності аніонів CO_3^{2-} карбонатів. Спочатку на катоді з'являються тонка плівка і окремі кристали, кількість яких значно збільшується, і вся поверхня катода поступово покривається осадам. Товщина осаду безперервно зростає, і, зрештою, між електродний простір забивається відкладеннями, знижується сила струму, що проходить через електролізер, і зменшується продуктивність установки.

Існує кілька технічних прийомів, застосування яких запобігає росту осадів на катодах:

- створення високої лінійної швидкості руху рідини відносно електродів;
- механічне очищення поверхні катодів;
- періодична кислотна обробка поверхні катодів;
- «сколювання» осадів з катодів шляхом короткочасної зміни полярності електродів;
- зміна характеру руху електроліту;
- підбір матеріалу анодів;

Дуже істотне значення має характер руху електроліту. Якщо прианодний шар електроліту не порушується, то в ньому знаходиться переважно слабо дисоційована хлорновата кислота, а утворення гіпохлориту натрію відбувається на деякій відстані від анода [81]. У цьому випадку іони ClO^- можуть надходити до аноду з глибини розчину тільки завдяки дифузії та електропереносу, тому за відсутності перемішування природного шару в розчині може накопичуватися гіпохлорит натрію більш високої концентрації. З усього перерахованого слід зазначити, що необхідно уникати механічного перемішування розчину [82].

Якщо в якості катодного матеріалу можуть використовуватися звичайна сталь, графіт, титан, то до анодів пред'являються спеціальні вимоги.

По-перше, аноди працюють в умовах безпосереднього контакту з хімічно активними речовинами, тому основною вимогою до матеріалу анода є їх хімічна стійкість.

По-друге, для проведення процесу електролітичного отримання ГПХН з мінімальними енергетичними витратами велике значення має матеріал анода. Матеріал анода повинен сприяти розряду іонів Cl^- , тобто перенапруга виділення хлору на ньому повинна бути найменшою.

До 70-х років попереднього століття для електролітичного виробництва ГПХН найбільш широко застосовували графітові електроди, у яких головним недоліком є те, що вони руйнуються в процесі електролізу, особливо в розчинах хлоридів з невисокою концентрацією. Термін служби графітових анодів в установках отримання гіпохлориту становить не більше 3-4 місяців [81-82].

Тому графітові аноди стали замінюватися на титанові з активним покриттям з діоксидів рутенія і титану, у яких термін служби більше 12 місяців.

1.3 Технологічні основи маловідходних виробництв, роль їх впровадження

Загальною науковою проблемою є створення таких оптимальних технологій, при яких на виході можна буде одержувати не лише очищену воду, а цінний і, головне, продукт з високим попитом, який можна повторно використовувати. Сьогодні, питання ефективного використання природних водних ресурсів навколишнього середовища підводяться до розробки безвідходних технологій [83,84].

Раціональне використання ресурсів навколишнього природного середовища та його охорона від шкідливих антропогенних та техногенних факторів і процесів набирає все більших обертів. Головна причина екологічної кризи заключається зовсім не в швидкому розвитку науки і техніки, а навпаки –

в недосконалості створених технологій. Більша частина технологічних установок сформувалася в умовах повної зневаги до взаємодії з навколишнім природним середовищем. Вихолячи з цього – широка екологічна недосконалість існуючих виробництв. І позбутися цієї недосконалості можна, використовуючи досягнення сучасної науки й техніки [85].

Під технологією розуміється науковий опис методів і засобів виробництва в певній галузі промисловості. До прикладу, методи і засоби виготовлення машин і апаратів, вони є предметами технологій машинобудування та ін. Всі технології поділяють на механічні і хімічні. Процеси механічної технології ґрунтуються здебільшого на механічній дії, котра змінює свій зовнішній вигляд або фізичні властивості оброблюваних речовин, але ніяк не впливає на їх хімічний склад. Хімічна ж технологія впливає на процеси перетворення саме складу, властивостей і внутрішньої структури речовин, в основі котрих є складні за своєю природою хімічні і фізико-хімічні явища. Такий розподіл у певній мірі досить умовний, адже при зміні виду матеріалу часто міняються його склад і хімічні властивості [86].

У ширшому вигляді значення «безвідходної технології» було сформульовано на загальноєвропейській нараді, котра вивчала співпрацю в галузі охорони навколишнього середовища (Женева, 1979 г.): «Безвідходна технологія – це практичне використання знань, методів і засобів для того, аби в межах потреб людей забезпечити якомога більш раціональне застосування природних ресурсів та енергії і захистити при цьому навколишнє природне середовище». Це пояснення мало перш за все, декларативний характер. Розвиток наших уявлень про довкілля і навколишнє середовища та відповідно про раціональне природокористування, і звісно ж практичні завдання привели людину до необхідності описати нове визначення безвідходної технології, котре було прийняте на семінарі Європейської економічної комісії (Ташкент, 1984 р.) [87-90].

Під визначенням безвідходних технологій розуміється такий принцип організації виробництв, при якому найбільш раціонально і комплексно

використовуються певна сировина та енергія в циклі «сировинні ресурси – виробництво – споживання – вторинні сировинні ресурси» так, що будь-які дії та поводження з довкіллям не порушували б його нормального природнього функціонування, іншими словами екологічної рівноваги. У визначенні, передусім, зазначається необхідність застосування сировинних ресурсів на етапі, що включає в себе і сферу споживання, а це означає, що замкнутим цикл може бути тільки в визначених межах територіально-виробничого комплексу (ТВК). Таким чином, можемо окреслити, що безвідходне виробництво (БВВ) має бути майже замкнутою системою, організованою подібно до природних екологічних систем. Так, в природних системах продукти життєдіяльності одних організмів споживаються іншими організмами і в таким саме чином, відбувається процес саморегулюючого біогеохімічного кругообігу речовин [91].

Перш за все, основу БВВ становить свідомо організований і керуваний людиною техногенний кругообіг сировини, продукції та відходів.

Наступним основним положенням БВВ є строге включення у виробництво і вжиток всіх компонентів сировини. При цьому, повинно бути забезпечено максимально імовірне використання всього потенціалу енергетичних ресурсів, звичайно, обмежене другим законом термодинаміки. Тут звісно ж проходить прямопропорційна аналогія з природними екосистемами, які, є практично замкнутими, не є ізольованими, адже через них проходить потік енергії, яку екосистеми отримують від Сонця, потім поглинають, трансформують і зрештою, випромінюють в космічний простір. Тож, і БВВ є практично замкнутим, але ніяк не ізольованими.

І, врешті, останньою складовою частиною концепції, ідеї БВВ є збереження сформованої екологічної рівноваги, так як причинена виробництвом шкода навколишньому природньому середовищу, не повинна перевищувати допустимий рівень. Під шкодою, власне, розуміються фактичні і ймовірні втрати, в результаті певних негативних змін в навколишньому середовищі, які зумовлені антропічними факторами. Згідно напрямів безвідходності технологій, відходи (що утворюються після) виробництва застосовуються як вторинні матеріальні

ресурси, котрі після збору та спеціальної обробки знову потрапляють у виробництво, але вже як вторинна сировина[92-95].

До останньої належать:

- залишки сировини і матеріалів, що створюються в процесах виготовлення продукції;
- продукти фізико-хімічної переробки сировини;
- продукти, котрі одержують в наслідок видобування й збагачення корисних копалин;
- вироби і предмети, що вийшли з ужитку або, іншими словами, морально застаріли;
- продукти очищення газових викидів і стічних скидів;
- відпрацьована та побічна (вторинна) теплота, енергетичний потенціал якої може бути застосований в інших процесах (використання вторинних енергетичних ресурсів – ВЕР).

За певними даними, щорічні об'єми промислових відходів у США сягають більше 1 млрд. т, у цей же час у країнах Європейського Союзу – близько 0,5 млрд. т, як у Японії – близько, 300 млн т. На сучасному етапі практично повністю переробляються металобрухт, склобій, макулатура та вироби з вовни, текстилю, частково – вироби з пластмас, гуми, шкіри тощо. Таким чином, рекуперація відходів – це основа раціонального правильного використання певної сировини. Беручи до уваги, що виснаження деяких резервів первинної сировини, то закономірно, дедалі більшого значення по світі набиратиме обертів проблема застосування вторинної сировини. До прикладу, промислове виробництво паперу з макулатури, натомість деревини, потребує енергії на 60 % менше, знижує забруднення повітря на 15 % і води на 60 %. Сталь, котра виготовлена з металобрухту, аж на 70 % дешевша від добутої з руди. При цьому всьому.ю на кожній тонні сталі економиться 1,5 т руди і 0,2 т коксу, знижується величезна кількість відходів, що скидаються у відвали.

Таким чином, важливо зрозуміти, що велику роль у сучасному світі відіграє не лише екологічна складова, а і економічна, адже хтось попросту забагачується,

не задумувались про наслідки для навколишнього природного середовища. Одним із таких ефективних безвідходних методів є електрохімічний метод [96-101].

1.3.1 Залізо- та алюмовмісні коагулянти, як продукти маловідходних технологій

Необхідність збільшити асортимент реагентів для коагуляційного очищення природних та стічних вод, вже ніяк не викликає сумнівів та роздумів. Тенденції в розвитку виробництва неорганічних нових коагулянтів описуються в оглядах, що часто з'являються з аналізом сучасного стану та обґрунтування потреб у широкому діапазоні коагулянтів, котрі досить ефективно працюють у великому діапазоні температур, рН та інших умов [102]. Для очистки природних вод найбільш ефективними сьогодні вважаються поруч з традиційним сульфатом алюмінію, основні солі алюмінію гідроксохлориди та гідроксосульфати алюмінію.

Одним з найефективніших, доступніших і найпоширеніших методів освітлення і знебарвлення води є метод коагуляція. Сама ефективність процесу освітлення визначається коагулянтом і вірно підбраною дозою тощо[103].

Гідроксохлориди алюмінію (ГОХА) широко застосовуються в розвинутих країнах світу. В Україні проблеми покращення якості очищення води за допомогою застосування ГОХА не вирішуються, тому що наявні технології отримання гідроксохлоридів, котрі розроблені на сьогоднішній день засновані або на використанні складного обладнання або на застосуванні металевих алюмінію, що робить процес досить дорогим [104]. До переваг гідроксохлоридів в порівнянні з іншими відомими реагентами відносять:

- можливість використання ГОХА при низьких температурах,
- менші дози реагентів і низькі залишкові концентрації алюмінію,
- збільшення фільтраційного циклу,
- кращі значення показника стабільності води,
- збільшення знезаражуючої дії.

Проблема виробництва високоефективних реагентів – ГОХА для процесів водоочищення, котрі описані в роботі [105], є досить актуальною проблемою. Також важливою є потреба в створення технологій синтезу високоосновних алюмінієвих коагулянтів з застосуванням доступної сировини – це напівпродукти промислового виробництва гідроксиду алюмінію, а також з відходів обробки та переробки алюмінію.

Найбільш поширеного при отриманні ГОХА мають два підходи:

-розчинення металевого алюмінію в соляній кислоті до необхідної основності, плюс нейтралізація розчинів хлориду алюмінію основними реагентами [105]. Ще можливе розчинення свіжевисадженого гідроксиду алюмінію в соляній кислоті [105]. Металевий алюміній і хлорид алюмінію - це дорога сировина для отримання коагулянтів. При одержанні гідроксохлоридів із сульфату і хлорсульфату алюмінію, в результаті утворюються досить великі об'єми осадів сульфату кальцію, котрі потрібно виділяти з розчинів гідроксохлоридів алюмінію [106]. Отримання свіжевисадженого гідроксиду алюмінію супроводжується створенням значних об'ємів рідких відходів.

У роботі [107] для синтезу ГОХА застосовували технічний аморфний гідроксид алюмінію – це напівпродукт виробництва металевого алюмінію. Під час процесу його нагрівання із соляною кислотою, при перемішуванні за температури 95–100 °C протягом 4-5 годин, розчиняється до 70-80 % гідроксиду алюмінію. Надлишок соляної кислоти в новому одержаному розчині складає 10-20 %. Основним продуктом реакції, імовірно, є хлорид алюмінію, але можливе утворення і гідроксохлоридів, колоїдні розчини котрих стабільні в соляній кислоті. Ці кислі розчини нераціонально використовувати як коагулянти. Для збільшення виходу продукту в даній реакції потрібно підвищувати температуру. А для підвищення основності отриманої солі алюмінію, доцільно застосовувати надлишок гідроксиду алюмінію. Кращі результати одержано при проведенні процесу при невеликому надлишку тиску (0,05 МПа) та при температурі 160-180 °C [82]. Співвідношення реагентів складено таким чином, щоб процес

відбувався з утворенням $1/3$ ГОХА, а маса гідроксиду алюмінію, що не розчинилась в розчині, складала 10-25 % від маси вихідного реагенту [108].

В роботі [109] описується, що в даний період випускаються три групи коагулянтів, такі як: поліоксихлориди алюмінію ПОХА - $Al_2(OH)_aCl_b$, поліоксисульфати алюмінію ПОСА - $Al_2(OH)_a(SO_4)_c$, поліхлорсульфати алюмінію ПХСА - $Al_2Cl_b(SO_4)_c$, де, відповідно, $a + b$, $a + c$ і $b + c$ дорівнює 6, з діапазоном основності від 26 до 89%.

До найбільш перспективних коагулянтів для очищення як природних, так і стічних вод можна віднести солі заліза, а також і змішані алюмозалізні коагулянти [110].

Наша країна має величезний сировинний потенціалну базу для їх виробництва. Це і сульфати заліза - відходи виробництв оксиду титану (IV) ПАТ «Суміхімпром», і шлами Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ). Розвинуто методи одержання на їх основі сульфатів заліза (III) [111], гідроксосульфатів заліза [94,95], хлоридів заліза [96], алюмозалізних коагулянтів [112-113]. В сучасний період існують певні передумови – і теоретичні, і економічні, і, звісно ж, екологічні - для масштабного застосування залізовмісних коагулянтів для реагентної обробки природних і стічних вод.

В літературних джерелах вивченню питань з приводу ефективності застосування коагулянтів на основі оксидів заліза приділялась і по теперішній день приділяється багато уваги. Авторами робіт [117-119] було вивчено залежність ступеню очищення каламутних та кольорових природних вод від концентрації розчину сульфату заліза (III), котрий застосовували, так як рекомендації з приводу оптимальної концентрації коагулянту у різних науковців виявилися досить суперечливими - від 1 до 10-12% за безводним продуктом.

Науковцями було досліджено, що впровадження концентрованих робочих розчинів (10-13% по солі) дозволяє достатньо збільшити ступінь очищення води за такими показниками, як колірність та швидкість осідання, що дає можливість скоротити витрату реагенту. Це явище пояснюється тим, що в більш концентрованих розчинах коагулянту ступінь гідролізу солі зменшується, а

створення гідроксиду заліза повністю відбувається у вихідній воді на початку, що позитивно впливає на його адсорбційну властивість.

Досліджено ефективність використання у водопідготовці сульфату заліза (III) та гідрокосульфату заліза з модулем основності (молекулярним співвідношенням $\text{SO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$), котрий дорівнює 2,5 [120-121]. Коагуляцію проводили на модельній системі, що повністю імітує воду р. Десни. Гарна седиментація обидвох коагулянтів має місце в діапазоні значень рН 7-9. Переміщення в кислу та лужну зони (рН 6 та рН 10, відповідно) призводили до підвищення вмісту залишкового нефільтрованого заліза, що зв'язано із підвищенням або позитивного, або негативного заряду частинок гідроксиду заліза, що в свою чергу заважає їх агрегації до вже більш укрупнених пластівців, а також зі збільшенням в цій системі розчинних продуктів процесу гідролізу. Спільне використання сульфатів заліза та активної кремнієвої кислоти (АКК) забезпечує поліпшення показників очищення за мутністю і залишковим залізом на 25%. Приділяється велика увага на чималий вплив режиму перемішування коагулянту з водою.

Досить поширене застосування хлорне залізо мало в якості коагулянту в процесі очищення промислових і комунальних стічних вод. Якщо порівнювати з іншими, до прикладу з коагулянтами на основі алюмінію, даний хімічний реагент має вагому перевагу – хлорид заліза має високу швидкість осадження різноманітних домішок. У наслідок процесу гідролізу утворюється малорозчинний гідроксид заліза. Під час його утворення захоплюються ним же різноманітні органічні і неорганічні завислі частки, утворюючи при цьому видимі пластівці, які з легкістю видаляються за допомогою фільтрації.

В сьогоdnішній час є інформація, як про досить позитивний, так і про не дуже добрий досвід застосування залізовмісних коагулянтів при процесах очищення природних вод та при водопідготовці. В багатьох роботах, котрі були виконані методом порівняльних пробних випробувань залізовмісних коагулянтів і сульфату алюмінію, варто підкреслити досвід і підхід до вибору і впровадження коагулянту фірми "Дегремона" (Франція) [122]. Принцип роботи наступний:

практичне тестування води на здатність її до коагуляційно-флокуляційної взаємодії полягає саме в пошуку такого виду і доз, котрі найбільш є підходящими для реагентів (коагулянту і флокулянта), і звісно ж оптимальних умов для їх застосування (такі показники, як градієнт швидкості, тривалість коагуляції і флокуляції, величина рН). Методика самого тестування описана в «Технічному довіднику по воді» відомої компанії «Дегремона». Витрату коагулянту визначають власне побудовою кривих зміни дзета-потенціалу, котра залежить від дози. Для вихідної води, котра характеризується достатньою колоїдною забрудненістю є така витрата коагулянту, що гарантує зниження дзета-потенціалу до 3-4 мВ. При чималій забрудненості води планктоном чи іншими органічними забруднювачами, доза коагулянту мусить забезпечувати досягнення саме нульового потенціалу. Найкраща величина дзета-потенціалу залежить лише від вихідної води і пріоритетності завдань її обробки.

Автори роботи [123] описали вдалий досвід застосування коагулянтів на основі тривалентного заліза для водопідготовки, фірми «Кеміра Кемикалс» (Фінляндія). Нові сучасні реагенти на основі тривалентного заліза, котрі не містять марганець, марки Р1Х-322 були експериментально випробувані в кількох містах Фінляндії. У Гельсінкі впровадження Р1Х-322 для очистки води оз. Пейянне, з пониженими показниками каламутності, лужності і завислих речовин дало змогу збільшити на 25%, якщо порівнювати із сульфатом алюмінію, видалити органічні речовини і поліпшити роботу освітлювачів і піщаних фільтрів. Тестування даного коагулянту, котрі проведені в Тампере на станції Руско в лабораторних умовах і на пілотній установці флотації, показують його більшу перевагу перед сульфатом алюмінію, навіть і без коригування рН і фільтрування. Перехід на коагулянти, що основані на тривалентному залізі дозволяє досягти інших, також позитивних ефектів:

- можливості скиду осадів водоочищення в каналізацію;
- ефективніше зневоднення осадів-коагулятів, котра пов'язана з їх властивістю ліпше віддавати воду [123].

1.3.2 Використання вторинної сировини для отримання реагентів водоочищення

За останній період, у зв'язку з утворенням і все більшим накопиченням величезної (без перебільшення) кількості промислових, і не тільки, відходів, а також необхідністю вирішувати екологічні проблеми по зростанню їх комплексної утилізації. Посеред об'єктів навколишнього природного середовища, на котрі відбувається найбільший регулярний та інтенсивний негативний вплив різноманітними підприємствами хімічної та суміжних галузей промисловості, є і водні ресурси [108].

В нашій країні, кожного року накопичується понад 12 млн. тонн твердих побутових відходів (ТВП), а вже разом із промисловими відходами – майже 1 млрд тонн. За останні періоди часу, їх об'єми складають майже 25 млрд. тонн, що у перерахунку на одного мешканця – близько 400 тонн. Площі, що зайняті відходами, складають більше 130 тис га, що є рівною площі Люксембургу [83]. Такі відходи з алюмінієвої галузі промисловості методом Байєра в Україні мають 25- 30 млн. т., що являє надто серйозну екологічну загрозу для оточуючого населення та середовища, внаслідок їх високої основності та тонкодисперсного розміру часток [84,85]. Широко відомо, що сировиною для виробництва алюмінію є боксити, котрі складаються з гіббсіту ($\text{Al}_2(\text{OH})_3$), босміту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ разом з гостітом і гематитом (оксидами заліза), каоліном і маленькими кількостями анатазу TiO_2 . Властивості бокситу та хімічного процесу отримання алюмінію з нього, мають залежність від самого виду родовища та країни, де його видобували. Відповідно до цього склад “червоного шламу” (шлам одержав таку назву), котрий утворюється при виготовленні алюмінію, змінюється від типу бокситової руди та технологічних особливостей її переробки [85,86]. Таким чином, для кожного окремого родовища та виробництва алюмінію, потрібно проводити дослідження та обґрунтування з приводу особливостей переробки відходів у вигляді “червоного шламу” в корисні продукти, що в подальшому можна застосовувати повторно.

Як наслідок того, що в процесі алюмінієвого виробництва, за методом Байєра застосовують велику кількість гідроксидів, “червоний шлам”, що утворюється, не дивлячись на промивання, є сильноосновним та досить корозійно активним [87]. Ми знаємо, що тонкодиспергований “червоний шлам” має середній розмір частинок. Щороку в світі утворюються понад 80-120 мільйонів тон шламів або 0,8-2,5 т на кожен тону алюмінію [91-92]. Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу є полютантом 4 рівня небезпеки, що містить оксиди заліза, титану та алюмінію, тому його утилізація, а також повторне використання несе поліпшення екології промислових регіонів.

“Червоний шлам” має достатні перспективи ефективного застосування в технологіях водоочищення, котрі можна застосовувати для видалення токсичних важких металів, неорганічних аніонів, металоїдних іонів, а також і для органічних речовин, наприклад як барвники, фенольні сполуки, бактерії.

Важливою перевагою “червоного шламу” є його різносторонність при використанні, котра може бути реалізована шляхом різноманітних підходів до переробки або активації первинного свіжого шламу. Активацію свіжого шламу використовують для оптимізації його властивостей для видалення різних забруднювачів і мінімізації негативного впливу на навколишнє середовище. Число накопиченого “червоного шламу” в нашій країні, його серйозна екологічна небезпечність і ймовірність утилізації в корисні продукти для водоочищення, в залежності від технологій активації й зумовлює значимість майбутнього розвитку подібних досліджень в напрямку, котрий пропонується. Комплексний підхід до замінюванні вторинної сировини дозволяє витягати й застосовувати досить цінні і дефіцитні для України кольорові метали й забезпечувати збільшення екологічної безпеки технологій.

Авторами роботи [124], на ТОВ "Карпатнафтохім" на різноманітних стадіях технологічного процесу виробництва продукції застосовують каталізatori. У більшості – це каталізatori на носіях, у котрих активний компонент нанесений на «підложку». Так і при виготовленні вінілхлориду, на етапі оксохлорування етилену реакція проходить в киплячому шарі каталізатора,

в якості котрого застосовують купрум(II) хлорид, котрий нанесений на алюмінію оксид. Каталізатор описується високорозвиненою пористою структурою, і великою питомою поверхнею і площею, що контактує. Масова доля CuCl_2 складає 4,5-5,5%, а решта – алюміній оксид. Під час процесу експлуатації каталізатора зменшується тільки масова частка купрум(II) хлориду, а вміст Al_2O_3 лишається незмінним. Таким чином, виникла зацікавленість у використанні відпрацьованого каталізатора як сировини для одержання алюмінію гідроксохлоридів [124]. Після попереднього видалення міді з вже відпрацьованих каталізаторів було експериментально одержано коагулянт (% мас): алюміній - 16,27, хлориди -18,34. Згідно одержаних результатів і проведених експериментальних розрахунків визначили формулу одержаної сполуки – $\text{Al}_6(\text{OH})_{13}\text{Cl}_5$. Для підтвердження можливості застосування його для водоочищення було проведено експериментальні дослідження [125-126].

Одержаний $\text{Al}_6(\text{OH})_{13}\text{Cl}_5$ відрізняється високим вмістом основної речовини, що дає можливість за нижчої, порівняно з іншими коагулянтами, витрати реагенту, отримувати максимальної коагуляції [127]. Експериментальне тестування ефективності нового одержаного коагулянту показує, що найкращі результати процесу знебарвлення досягають при введенні у воду 1%-ого розчину коагулянту, так як через добу відбувалось майже повне освітлення води. При додаванні 2%-ого і 5% ого розчину ступінь осадження зменшився відповідно тільки до 94,6% і 85,3%. Не ефективне освітлення при застосуванні розчинів може бути пов'язано з перезарядженням частини колоїдних речовин в наслідок великої концентрації коагулянту [129].

Науковцями розроблено новий метод отримання коагулянту, що дає можливість отримати коагулянти, властивості котрих можна адаптувати для різних джерел водопостачання в залежності від мінерального складу і вимог до якості освітленої води. Для одержання коагулянтів планується застосовувати відходи виробництва, котрі до цього знешкоджувались і утилізувались з величезними економічними затратами. Крім того, застосування вторинної

сировини дає можливість покращити екологічний стан навколишнього природного середовища [129].

Висновки до розділу 1

1. В першому розділі дисертаційної роботи детально розглянуто сучасні методи знесолення високомінералізованих вод України. Акцентовано вивчені методи очищення мінералізованих вод від хлорид-аніонів, сульфат-аніонів та методів їх розділення, що являється досить поширеною проблемою при водоочистці та водопідготовці.

2. Також, вивчені широковідомі методи очищення вод, такі як електрохімічні – котрі включаються в себе електроліз та електродіаліз, сучасні мембранні методи демінералізації. Проаналізували ефективність застосування таких методів, перспективність та доцільність.

3. Досліджено методи концентрування та кріознесолення. Обґрунтовано доцільність застосування даних методів, як шлях утилізації відходів на попередніх етапах знесолення забруднених вод.

4. Вивчено основні принципи по виробництву гіпохлориту натрію. Здійснено аналіз деталей виробництва, з врахуванням мембранного поділу електродного простору та без мембранного поділу електродного простору. Підкреслено ключові переваги по впровадженню електрохімічного методу очищення мінералізованих вод з отриманням гіпохлориту натрію. Зазначено основні сфери використання ГПХН.

5. Розглянуто питання технологічних основ маловідходних виробництв. Здійснено оцінку можливості впровадження таких сучасних технологій на теренах нашої країни, з отриманням корисних вторинних продуктів, котрі можна повторно застосовувати на виробництвах. Ознайомлені з основними принципами безвідходних виробництв. Вивчена роль БВВ на загальний стан та екологічну атмосферу навколишнього природного середовища.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

2.1.1 Водні середовища

Як водні середовища при проведенні досліджень використовували модельні розчини сульфату магнію концентрацією 18,3 та 38,5 мг-екв/дм³; сульфату магнію; сульфату натрію, концентрацією 979 та 2361 мг-екв/дм³ та хлористого натрію концентрацією від 61 мг-екв/дм³ до 3418 мг-екв/дм³.

2.1.2 Реагенти та матеріали

Як реагенти в роботі використовували сульфат магнію, сульфат алюмінію, хлорид натрію, сірчану, соляну кислоти, луг, реагенти, що використовувались в стандартних методиках визначення концентрацій хлоридів, сульфатів, лужності води, жорсткості води, концентрації активного хлору.

Як реагенти для очищення води від сульфатів використовували червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ). Характеристики шламу приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад червоного шламу Миколаївського глиноземного заводу

Маса оксидів, %					Вміст елементів-домішок (г/т)								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Cu	Be	B	S	Ga	Sc	La	Ce	Mo
5-10	14-18	40-55	5-10	2-4	5	10	50	4	30	30	20	30	20

За ступенем помелу в шламi наявні такі фракції 0,005 – 0,01 мм (45 %), 0,01-0,05 мм (17%), 0,05-0,1 мм (30,1 %). Фракція з розмірами часток більше 0,1 мм становить 7,9 %.

В процесах електрохімічної переробки регенераційних розчинів використовували аніонообмінну мембрану МА-41 та катіонообмінну мембрану МК-40 (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Властивості гетерогенних іонообмінних мембран

Показник	МК-40 КУ-2	МА-41 АВ-17-8
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 розмірів при набряканні, %:		
По довжині	8±2	8±2
По товщині	30±5	30±5
Вміст води, %, не більше	40±5	40±5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г, по 0,1Н НСl (чи NaOH)	2,6±0,3	2,0±0,3
Електричний опір в 0,6Н NaCl, не більше:		
Поверхневий, Ом	12	20
Питомий, Ом×см	220	350
Число переносу в 0,01 – 0,2Н NaCl, частки, не менше	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 Реагентне очищення водних розчинів від сульфатів

Процеси очищення води проводили при використанні модельних розчинів з концентраціями сульфату магнію 18,3 та 38,5 мг-екв/дм³. Більш концентровані розчини використовувати недоцільно, так як при використанні сполук кальцію

концентрацію сульфатів можна знизити до 31 мг-екв/дм³ (розчинність гіпсу) [130-134].

При проведенні лабораторного дослідження у розчин сульфату магнію, об'ємом 200 см³, додавали шлам у кількостях від 1 до 50 г/дм³.

Після додавання шламу, при поступовому перемішуванні повільно додавали суспензію вапна у воді у кількості від 1 до 12 мг-екв/дм³ для розчинів з концентрацією сульфатів 18,3 мг-екв/дм³. А для розчинів сульфату магнію концентрацією 38,5 мг-екв/дм³ додавали у кількості від 12 до 40 мг-екв/дм³ суспензії вапна у воді [131].

Наступним етапом було відстоювання суспензій протягом 2,5 годин. Після відстоювання суспензію фільтрували на фільтрі «синя стрічка». В очищеній воді визначали залишковий вміст сульфатів та рН середовища. Ступінь очищення води розраховували за формулою (2.1):

$$E = \frac{C_p - C_z}{C_p} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

де C_p – початкова концентрація сульфатів у воді, мг-екв/дм³;

C_z – залишкова концентрація сульфатів у очищеній воді, мг-екв/дм³;

Обмінну ємність шламу по сульфатах розраховували за формулою (2.2):

$$OE_{ш} = \frac{(C_p - C_z) \cdot V_p}{M_{ш}}, \text{ мг/г} \quad (2.2)$$

де C_p - початкова концентрація сульфатів у воді, мг-екв/дм³;

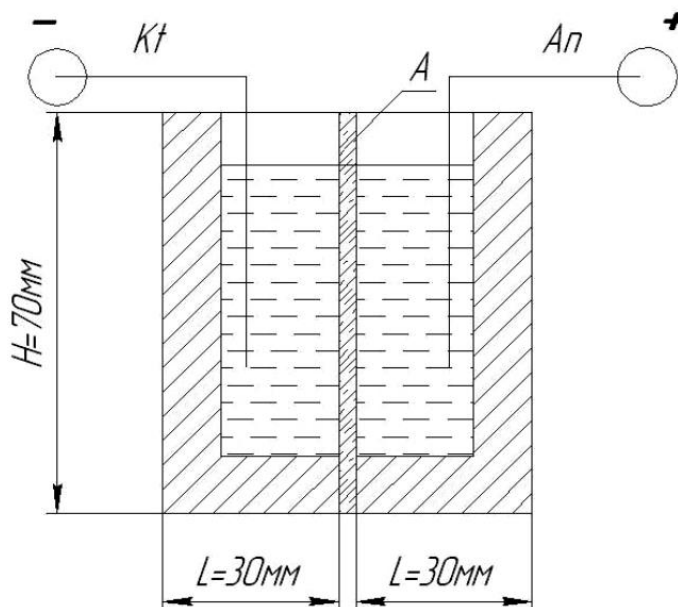
C_z – залишкова концентрація сульфатів у очищеній воді, мг-екв/дм³;

V_p – об'єм проби очищеної води, дм³;

$M_{ш}$ – маса шламу, доданого у дану пробу води, г.

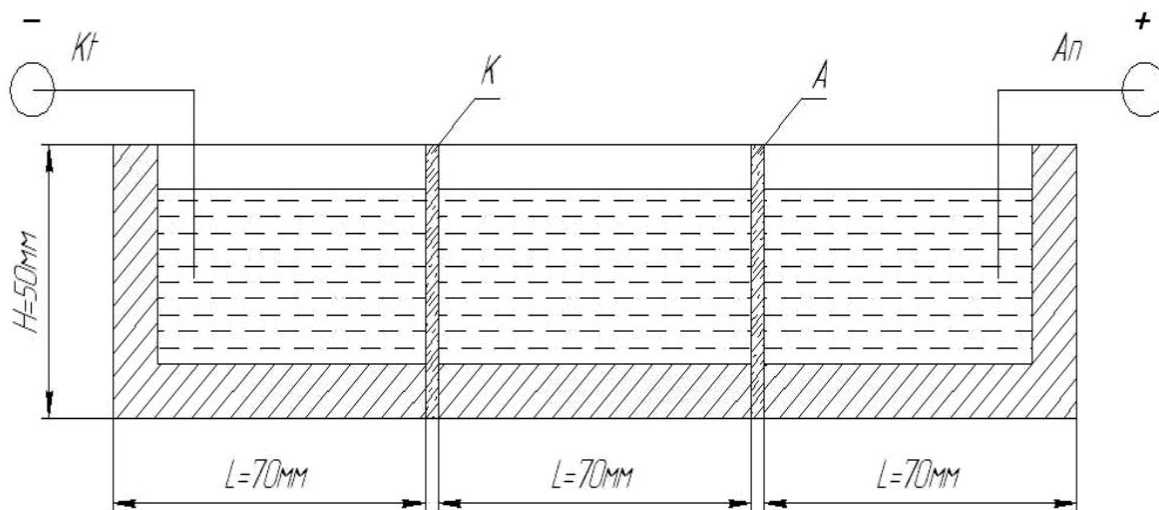
2.2.2 Електрохімічні процеси переробки розчинів солей

При проведенні досліджень електрохімічного очищення сольових розчинів використовували дво- та трикамерні відкриті та герметично закриті електролізери (рис. 2.1 – рис.2.4) [132]



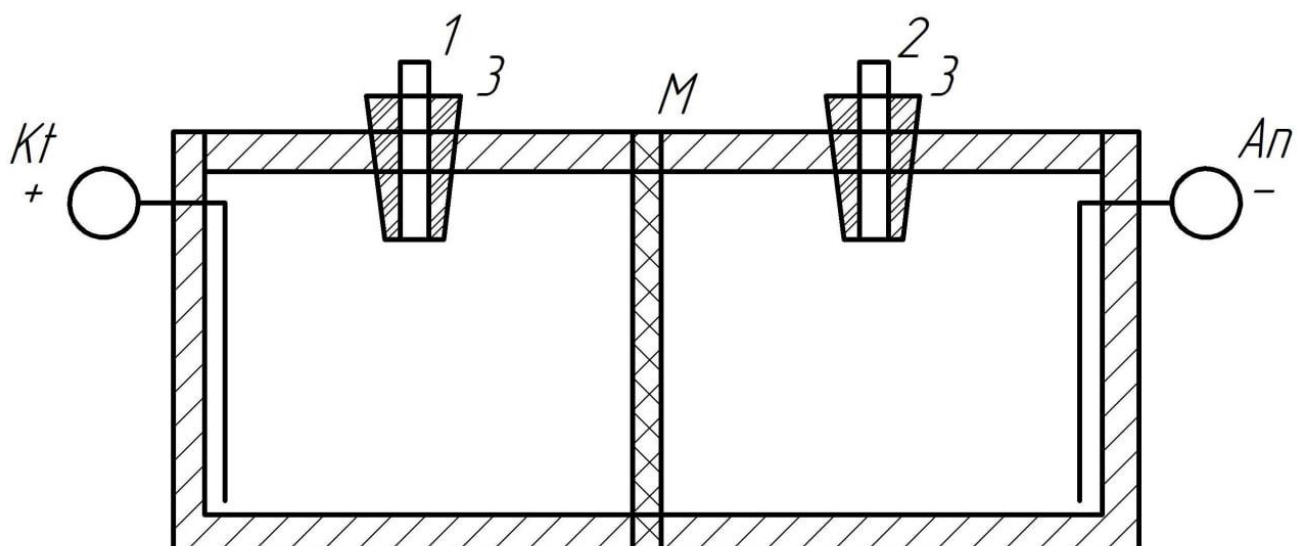
Kt – катод із легованої сталі 12X18H10T; *An* – анод із титану з покриттям оксидом рутенію; *A* – аніонообмінна мембрана МА-41, $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2$

Рисунок 2.1 – Двокамерний відкритий електролізер



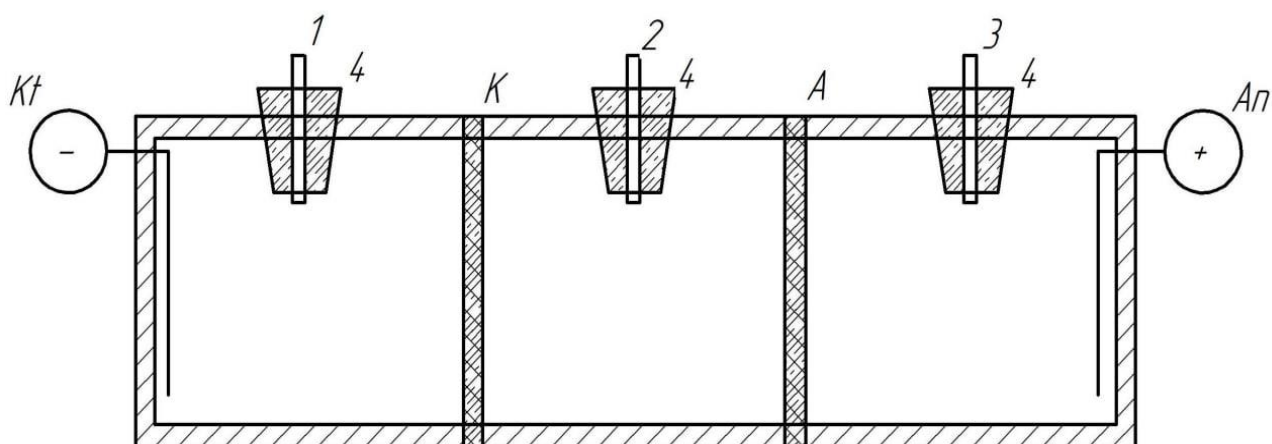
Kt – катод із легованої сталі 12X18H10T; *An* – анод із алюмінію чи титану з покриттям оксидом рутенію, *A* – аніонообмінна мембрана МА-41, *K* – катіонообмінна мембрана МК-40, $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2$

Рисунок 2.2 – Трикамерний відкритий електролізер



Kt – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; An – анод із титану покритий оксидом рутенію, M – мембрана, $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2$, 1 – труба для відведення водню, 2 – труба для відведення окислених сполук хлору, 3 – прокладка

Рисунок 2.3 – Двокамерний закритий електролізер



Kt – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; An – анод із титану покритий оксидом рутенію, K – катіонна мембрана, A – аніонна мембрана, 1 – труба для відведення водню, 2 – відбір проб води, 3 – відведення окислених сполук хлору; 4 – прокладка

Рисунок 2.4 – Трикамерний закритий електролізер

2.2.2.1 Вивчення процесів електрохімічного окислення хлоридів у розчинах хлориду натрію в двокамерних електролізерах

Електроліз проводили при використанні розчинів хлориду натрію з концентрацією хлоридів від 59 до 1725 мг-екв/дм³. Крім того, використовували концентрати зворотньоосмотичного опріснення води із концентраціями хлориду натрію 110 та 470 мг-екв/дм³.

Хлориди аналізували методом Мора [151], жорсткість та лужність за стандартними методиками [151], концентрацію окислених сполук хлору визначали методом йодометрії [136-138]. В даному випадку, використовували аніонообмінну мембрану МА-41 (рис. 2.1). Катод був виготовлений із легованої сталі 12Х18Н10Т, анод – із титанової пластини, покритої оксидом рутенію. Площа електродів $S_a = S_k = 12 \text{ см}^2$. Силу струму змінювали в межах від 0,2 А до 2 А.

Катодну камеру заповнювали 0,05Н розчином NaOH; анодну область – робочим розчином хлориду натрію. При заданій силі струму процес електролізу проводили 2-8 годин, контролюючи періодично лужність в католіті, вміст хлоридів та активного хлору в аноліті. Вихід за струмом (В,%) визначали за формулою (2.3) як відношення кількості отриманої або перенесеної речовини до теоретично можливої кількості (за Законом Фарадея):

$$B = \frac{q_p}{q_t} \cdot 100 = \frac{m_{\phi}}{m_t} \cdot 100, \quad (2.3)$$

q_p – кількість електрики для реально перенесеної, або окисленої чи відновленої речовини;

q_t – теоретично розрахована кількість електрики;

m_{ϕ} – кількість фактично перенесеної речовини, г-екв;

m_t – теоретично можлива кількість перенесеної речовини, г-екв.

Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об'єму розчину.

Теоретично можливу кількість перенесеної речовини (г-екв) визначали за формулою (2.4) та (2.5):

$$m_{\phi} = (C_{\Pi} - C_3) \cdot V_p \quad (2.4)$$

де C_{Π} - початкова концентрація сульфатів у воді, мг-екв/дм³;

C_3 – залишкова концентрація сульфатів в період часу у очищеній воді, мг-екв/дм³;

V_p – об'єм проби очищеної води, дм³;

$$m_T = K_E \cdot I \cdot t \quad (2.5)$$

де K_E – електрохімічний еквівалент (0,03731 г-екв/(А·год));

I – сила струму, А; t – час, год.

Ефективність очищення води від хлоридів (E , %) розраховували за формулою (2.1).

2.2.2.2 Концентрування розчинів хлориду натрію методом електродіалізу в трикамерному електролізері

Для отримання розчинів хлориду натрію концентрацією > 100 г/дм³ використовували розчини хлориду натрію концентрацією $340 - 360$ мг-екв/дм³ [139;140]. В трикамерному електролізері розмістили розчин хлорид натрію концентрацією 360 мг-екв/дм³ в катодній, робочій та анодній камері. В анодній камері лужність доводили до 500 мг-екв/дм³. В катодній камері було розміщено катод із легованої сталі (12Х18Н10Т), в анодній – анод із титанової пластини, покритої оксидом рутенію. Процес проводили при щільності струму $4,17$ А/дм² ($I=0,5$ А).

Електроліз проводили до тих пір, поки лужність в анодній камері знижувалась до $5 - 10$ мг-екв/дм³. При цьому контролювали лужність і концентрацію хлоридів в католіті, аноліті і робочому розчині. При зниженні лужності в аноліті до $5 - 10$ мг-екв/дм³, концентрації хлоридів в робочій камері до $1 - 5$ мг-екв/дм³ електроди міняли місцями. При цьому лужність в католіті сягала 450 мг-екв/дм³ (після заміни електродів - в аноліті). В робочій камері знесолену воду замінювали на робочий розчин хлориду натрію.

Процес продовжували до тих пір, поки концентрація хлориду натрію в католіті і аноліті перевищувала 100 г/дм³ [141-142].

Ефективність знесолення води в робочій камері визначали за формулою (2.1). Вихід дифузії хлоридів і іонів натрію за струмом рахували за формулою (2.3).

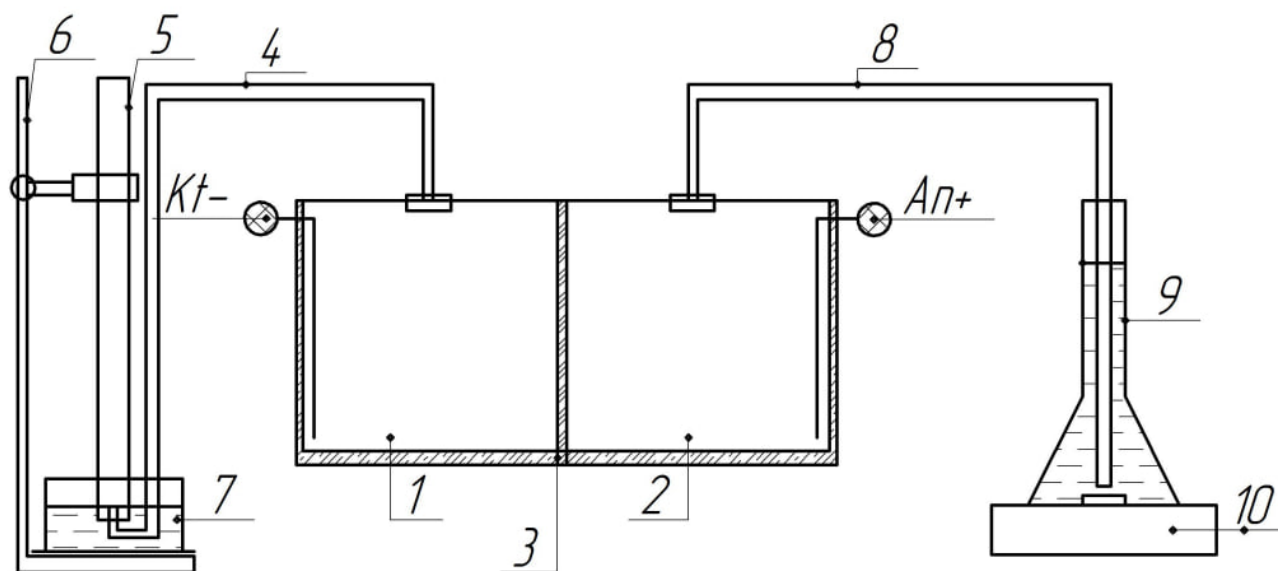
2.2.2.3 Отримання сполук окисленого хлору електродіалізом з використанням закритих двокамерних електролізерів

а) Використання електролізу з дифузійною мембраною

Електроліз проводили з використанням розчинів хлориду натрію концентрацією $150 - 200$ г/дм³. Як дифузійну мембрану використовували ультрафільтраційну мембрану УМП-20. В даному випадку катодна і анодна камери були заповнені розчином NaCl [143]. Схема електролізера представлена на рис.2.3. Водень із катодної камери відводили в мірний циліндр заповнений водою, для визначення об'єму водню, що виділився в процесі електролізу. Схема пристрою для уловлювання водню та активного хлору приведена на рис.2.5. На цьому ж рисунку показано абсорбер для уловлювання активного хлору та диоксиду хлору.

Електроліз проводили при щільності струму $4,17 - 12,5$ А/дм². Періодично в процесі електролізу вимірювали в робочому розчині концентрацію хлоридів та сполук окисленого хлору, в абсорбері – концентрацію сполук окисленого хлору. Абсорбер заповнено 100 см³ 20 %-го розчину NaOH. Для покращення абсорбції

розчин лугу перемішували магнітною мішалкою. Ефективність вилучення хлоридів із води розраховували за формулою (2.1). Вихід окислених сполук хлору за струмом розраховували за формулою (2.3) [144].



1 – катодна камера; 2 – анодна камера; 3 – мембрана; 4 – гнучка труба для відведення водню; 5 – мірний циліндр для уловлювання водню; 6 – штатив; 7 – ємність з водою; 8 – гнучка трубка для відведення сполук окисленого хлору; 9 – абсорбер (мірна колба) для уловлювання хлору та ClO_2 ; 10 – магнітна мішалка; K_t – катод; A_n – анод (титан, покритий оксидом рутенію)

Рисунок 2.5 – Схема установки для отримання окислених сполук хлору з розчинів хлориду натрію

б) Електроліз з аніонною мембраною МА-41

При використанні аніонної мембрани в двокамерному закритому електролізері анодну камеру заповнювали робочим розчином, катодну – 1Н розчином лугу. Концентрація хлориду натрію від 30 до 120 г/дм³.

При проведенні електролізу контролювали лужність в католіті, рН, вміст хлоридів, активного хлору в аноліті, концентрацію активного хлору в абсорбаті.

Ефективність вилучення хлоридів розраховували за формулою (2.1), а вихід активного хлору за струмом – за формулою (2.3).

в) Застосування двокамерного закритого електролізера з катіонною мембраною

Для забезпечення ефективного знесолення води концентратів – розчинів NaCl використовували двокамерний електролізер з катіонною мембраною МК-40. При цьому в анодній камері розміщали робочий розчин NaCl з концентрацією від 25 до 150 г/дм³. В катодній камері був розчин NaOH концентрацією 50 мг-екв/дм³. Електроліз проводили при щільності струму 6,67 А/дм² та 12,5 А/дм². При електролізі контролювали лужність в католіті, концентрацію хлоридів і активного хлору в аноліті, концентрацію активного хлору в абсорбаті. Як і в попередніх дослідях ефективність вилучення хлоридів розраховували за формулою (2.1), вихід продуктів за струмом за формулою (2.3) [145].

2.2.2.4 Переробка розчинів хлориду натрію в замкнутому трикамерному електролізері

Схему трикамерного електролізера приведенного на рис.2.4. Водень та активний хлор уловлювали, як показано на рис.2.5. В даному випадку катодна камера була заповнена 0,05N NaOH. В робочій камері поміщали розчини хлориду натрію концентрацією від 20 до 100 г/дм³. В аноліті знаходився розчин хлориду натрію концентрацією 100 г/дм³. Електроліз проводили при анодній щільності струму від 1,67 А/дм² до 16,67 А/дм². В процесі проведення електролізу контролювали концентрацію луку в католіті, концентрацію хлоридів в робочій камері, та концентрацію сполук окисленого хлору в аноліті та абсорбаті [146].

Як і в попередньому досліді ефективність вилучення хлоридів та вихід за струмом розраховують за формулами (2.1) та (2.3).

2.2.2.5 Переробка розчинів хлориду натрію з отриманням алюмінієвого коагулянту

Процес електролізу розчинів хлориду натрію з отриманням розчинів солей алюмінію та луку проводили в трикамерному електролізері, схема якого

представлена на рис.2.2. В якості аноду використовували алюмінієві пластини з алюмінію АД – 31. Катод був із легованої сталі [146]. Процес проводили при щільності струму $2,08 \text{ А/дм}^2$ – $8,64 \text{ А/дм}^2$. В електролізері катодна область заповнена $0,05 \text{ мг-екв/дм}^3$ лугу, робоча камера розчинами NaCl концентрацією від 100 мг-екв/дм^3 до 1700 мг-екв/дм^3 , в анодній камері – підкислений розчин NaCl концентрацією 10 мг-екв/дм^3 , з кислотністю $8,5 \text{ мг-екв/дм}^3$.

При електролізі контролювали лужність в католіті, лужність та концентрацію хлоридів у робочій камері, концентрацію хлоридів та алюмінію – в аноліті.

Вихід за струмом розраховували за формулою (2.3). Ступінь вилучення хлоридів за формулою 2.1 [148].

2.2.2.6 Переробка розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері при використанні залізного аноду

Процес переробки розчинів хлориду натрію з використанням трикамерного електролізера при застосування залізного аноду проводили аналогічно, описаному в досліді 2.2.2.5 [149]. В катодній камері використовували розчини $0,05\text{N NaOH}$, в робочій камері розчини NaCl, концентрацією від 167 мг-екв/дм^3 до 3400 мг-екв/дм^3 ; в анодній камері – поміщали розчин NaCl концентрацією 10 мг-екв/дм^3 та кислотністю $0,5 (1,5) \text{ мг-екв/дм}^3$. В процесі контролювали лужність католіту, лужність і вміст хлоридів в робочій камері та вміст хлоридів, заліза і pH в анодній камері. Процес проводили при щільності струму від $1,67$ до $8,34 \text{ А/дм}^2$.

2.2.2.7 Отримання розчинів солей заліза при використанні розчину суміші NaCl та Na_2SO_4 та розчину сульфату натрію

Процес проводили, як описано в методиці 2.2.2.6. При цьому в робочій камері поміщали розчин суміші хлориду та сульфату натрію з концентрацією хлоридів 1050 мг-екв/дм^3 та сульфатів 590 мг-екв/дм^3 , або з концентрацією

хлоридів 1750 мг-екв/дм³ та сульфатів 980 мг-екв/дм³. Анодну щільність струму змінювали в межах 4,07 – 8,34 А/дм² [150].

При електролізі розчинів сульфату натрію в робочій камері поміщали розчини Na₂SO₄ концентрацією 70,5 та 170 г/дм³. Процеси електролізу проводили при щільності струму від 1,67 до 8,38 А/дм².

В процесах електролізу контролювали лужність в католіті, концентрацію хлоридів та сульфатів, або лише сульфатів в робочій камері і аноліті, та концентрацію заліза в аноліті.

2.2.3 Оцінка ефективності отриманих коагулянтів

Для проведення експериментального дослідження по визначенню ефективності коагулянтів використовували модельні розчини бентоніту з концентрацією 100 мг/дм³, гумату натрію з концентрацією 16,8 мг/дм³ та коаліну з концентрацією 100 мг/дм³ та власне воду із річки Дніпро.

Для обробки води використовували синтезовані коагулянти. Для порівняння із синтезованими використовували відомий коагулянт – сульфат алюмінію (Al₂(SO₄)₃·18 H₂O).

Для зменшення каламутності модельної суспензії бентоніту та суспензії коаліну, а також для зниження кольоровості модельної суспензії гумату натрію до проби води, об'ємом 200 см³ додавали різні дози коагулянту, інтенсивно перемішували 2-3 хвилини, після чого відстоювали 2 години. Дози коагулянтів були розраховані по Al₂O₃ та Fe₂O₃.

Після процесу відстоювання визначали каламутність та кольоровість в пробах. Відстояну пробу фільтрували через піщаний фільтр. Фільтрування, як і відстоювання застосовували для освітлення води, тобто затримання завислих частинок, які знаходяться у товщі води, котрі не завжди видно неозброєним оком. В якості основного фільтруючого матеріалу використовують пісок. Об'єм заправки піщаного фільтру становив 50 см³. Після пропускання кожної проби проводили ретельну промивку фільтру. Після пропускання проби через

механічний фільтр у відібраній пробі визначали каламутність та кольоровість. Каламутність, що виражається у масі SiO_2 на 1 дм^3 води, визначали фотоколориметричним методом [151], а кольоровість – в градусах хромато-кобальтової шкали (ХКШ), також фотоколориметричним методом.

2.3 Методика 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 [151].

Концентрацію кальцію контролювали методом трилонометрії із індикатором мурексид. Концентрацію магнію визначали за різницею між значеннями жорсткості та кальцію [151].

Лужність та кислотність визначали методом кислотно-основного титрування із індикатором метилоранж [152].

Концентрацію сульфатів визначали фотометричним методом із іонами барію [152]. Визначення концентрації хлорид-іонів проводили за допомогою аргентометричного методу Мора [151].

Концентрацію активного хлору визначали йодометричним методом [152].

Визначення концентрації алюмінію проводили при використанні фотометричного методу із індикатором алюмініон [153]. Визначення концентрації заліза проводили за методикою [153].

2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміну рН середовища визначали універсальним іономіром ЕВ-74, іономіром лабораторним И-160МИ;
- Зміну оптичної густини розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;

- Зміну сили струму – амперметр М330;
- Зміну напруги – вольтметр М330;
- Заміри маси речовини – ваги аналітичні електронні Radwag AS 110/C та ваги технічні Jadever ЖКН-1000.

В якості джерела струму був використаний генератор постійного струму Б5-21.

2.5 Математична обробка експериментальних даних

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

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} X_i; \quad (2.6)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}; \quad (2.7)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;
- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;
- розраховували середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.8)$$

- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{sn}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum(\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.9)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X_i = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.10)$$

- знаходили відносну похибку:

$$E_X = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

Висновки до розділу 2

В розділі наведено відомості про методи та об'єкти експериментального дослідження. Також наведені характеристики мембран, котрі були впроваджені в дисертаційній роботі. Наведені методики за котрими здійснювалися дослідження. Описані прилади, що були використані в роботі. Також приведені методи математичної обробки результатів експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ 3

ПЕРЕРОБКА КОНЦЕНТРАТІВ БАРОМЕМБРАННОГО ОПРІСНЕННЯ ВОДИ

Дефіцит ресурсів прісних вод в Україні останнім часом компенсується використанням артезіанських вод, поверхневих вод та шахтних вод із підвищеною мінералізацією. Використання таких вод в комунальних господарствах, промисловості можливе лише після її опріснення. Головним методом опріснення таких вод є зворотній осмос та нанофільтрування. Застосування баромембранних методів в значній мірі обмежується складністю переробки та утилізації концентратів, що утворюються при очищенні води.

На сьогодні, нажаль, концентровані сольові розчини практично не переробляються. Їх скидають, у більшості випадків у поверхневі водойми, що суттєво погіршує стан водних екосистем України. Ситуація погіршується тим, що значна частина шахтних вод придатних для використання, через проблему утилізації концентратів не використовується, а скидається у довкілля після розведення, або, навіть, без розведення та очищення [4].

Саме тому, проблема переробки концентратів баромембранного очищення була метою досліджень даної роботи.

3.1 Реагентна переробка розчинів нанофільтраційного опріснення води

В Україні одним із найскладніших та найсерйозніших питань щодо захисту природних водойм від забруднення мінеральними сполуками, є її очищення, переробка та утилізація шахтних вод, котрі, нажаль, у великих об'ємах просто скидаються у природне середовище частково (або повністю) без очищення. Залежно від складу забруднених стічних вод, рівня їх мінералізації, для очищення та опріснення шахтних вод використовують метод іонного обміну [4],

методи баромембранного очищення, включаючи зворотній осмос і нанофільтрування [152-154], також електродіаліз [156]. Але, наряду із очищенням виникає питання утилізації новоутворених елюатів (регенераційних розчинів) та концентратів. Така ж проблема існує і при застосуванні методу електродіалізу. Але, у випадку останнього, досить клопітким та відповідальним завданням є вибір стійких анодів та катодів, а також присутні значні затрати електроенергії. Тому, сьогодні, досить перспективним є застосування реагентних методів, а особливо при процесах пом'якшення води та вилучення сульфатів.

Після вивчення та аналізу наукової літератури за напрямком, що вивчає питання демінералізації та вилучення сульфатів, ми визначили основні аспекти. Переконались, що очищення та доочищення води від іонів сульфатів найчастіше використовується реагентні методи [157-160]. Із проведених лабораторних досліджень видно, що метод очищення води за допомогою вапна CaO є не дуже ефективним, що нажалі, не дозволяє зменшити концентрація сульфатів менше, ніж до 1500 мг/дм^3 (31 мг-екв/дм^3). Таке явище зумовлене саме розчинністю гіпсу.

Але, процеси, котрі ґрунтуються на висадженні сульфатів у вигляді сульфоалюмінатів кальцію є більш ефективними [161].

Найчастіше, при проведенні процесу висадження, при вапнуванні, як алюмінієвий коагулянт використовують гідроксоалюмінат натрію [162], гідроксосульфат алюмінію [163]. В роботі [164], описані процеси висадження алюмінату кальцію із застосуванням металевого алюмінію, котрий в свою чергу в присутності вапна взаємодіє з водою утворенням гідроксоалюмінату кальцію.

Слід підкреслити, що чималою перевагою реагентних методів у нашому випадку є одночасне вилучення сульфат-аніонів та іонів жорсткості із води у вигляді нерозчинних осадів. Цього не можна сказати про баромембранні процеси [152], іонний обмін [154], а також електродіаліз [156], при реалізації котрих, відбувається утворення рідких елюатів та концентратів, які досить складно утилізувати і котрі створюють величезну загрозу навколишньому природному середовищу.

На перевагу попереднім методам, осади, що залишаються при реагентному очищенні води від сульфат-аніонів при її вапнуванні та пом'якшенні, є повністю нетоксичними, а навпаки придатними для застосування у виробництві будівельних матеріалів, тощо [165].

Однією із головних та важливих проблем, з котрою стикаються при реалізації цих методів, нажаль, є економічна складова, а саме висока вартість алюмінієвих коагулянтів – гідроксохлоридів алюмінію та алюмінату натрію. Також, якщо звернути увагу на те, що існує необхідність опріснення елюатів і концентратів із відносно високим вмістом сульфатів-аніонів. В такому випадку, витрати цих же коагулянтів будуть великими. Такий ймовірний перебіг, суттєво підвищує витрати на реалізацію даної технології [4].

Тому, при проведенні експериментальних досліджень нами була поставлена наступна задача: визначити за яких умов можливе застосування відходів виробництва алюмінію – червоного шламу, у процесі очищення води від сульфатів, методом вапнування, що передбачає заміну дорого вартісних алюмінієвих коагулянтів на доступний економічно-доцільний матеріал.

В ході своєї роботи ми використовували модельні розчини сульфату магнію, концентрацією 18,3 та 38,5 мг-екв/дм³. Більш концентровані розчини використовувати недоцільно, так як при висадженні сульфатів сполуками кальцію концентрацію гіпсу можна знизити до 31 мг-екв/дм³. Дана концентрація гіпсу є межею його розчинності. Як відходи, або шлам ми використовували відходи Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), що утворюються при виробництві глинозему (Al_2O_3) методом Байєра. Склад даного шламу (відходів) приведено в таблиці 2.1 [10].

Відомо, що сульфати у більшості випадків, висаджуються із води у такому вигляді, як гідроксосульфаталюмінатів кальцію, загального складу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [10].

Як ми бачимо із таблиці 3.1, червоний шлам в основному складається із сполук заліза, котрі присутні у вигляді оксидів та гідроксидів, кристали останніх включають іони алюмінію [10]. Цей шлам майже повністю нерозчинний у воді ,

а при його змішуванні з водою утворюються стійкі суспензії, при цьому підвищується рН до 9-10. Якщо зазначити, що в осаді присутні оксид алюмінію у невеликій кількості 15–18 % та оксид кальцію - 5–10 %, то можна вважати, що цей червоний шлам, що утворюється в концентрованих розчинах гідроксоалюмінату натрію, цілком ймовірно містить алюмінат кальцію. Звісно, алюмінат кальцію практично нерозчинний у воді, тому важко надіятись, що при видаленні сульфатів із води у розчині утворюється сульфоалюмінат кальцію. Мабуть, сульфат-аніони потрапляють до поверхні осаду і в свою чергу, сорбуються на його поверхні, вклинюючись у структуру алюмінату кальцію. Тому, найбільш вірогідно, відбувається активована адсорбція із включенням у кристалічну решітку фрагментів сульфоалюмінату кальцію [9].

Варто зазначити, що при додаванні у наші модельні розчини сульфату магнію просто шламу, саме без обробки цих суспензій вапном, то утворюється осад, відділення якого від розчину простим фільтруванням неможливе, навіть при використанні такого паперового фільтру «синя стрічка» або ж мікрофільтраційних мембран. Ці суспензії настільки дрібнодисперсні, що фільтрувальні пори забиваються і забруднюються, тим самим втрачаючи здатність до елементарного пропуску воду.

При обробці суспензій вапном, відбувається процес укрупнення всіх завислих частинок, ймовірно, за рахунок руйнування гідратних шарів на їх поверхні. Окрім цього, при додаванні вапна утворюються умови для укрупнення осаду сульфоалюмінату кальцію, що в свою чергу сприяє сорбції сульфатів із розчину, а також укрупненню частинок суспензії. Очевидно, при одночасній присутності вапна та сульфатів у одному розчині, ці сполуки можуть реагувати із частинками оксиду алюмінію, що міститься в шламі з утворенням в результаті малорозчинного гідроксоалюмінату натрію. При цьому, ефективність зв'язування сульфатів залежить від співвідношення кількості шламу та вапна у водному середовищі. Це все підтверджують отримані нами результати експериментальних досліджень, котрі приведені на рисунку 3.1 [10].

Отож, при дозі шламу всього 1 г/дм^3 , мінімальної концентрації сульфатів досягли при витраті вапна 3 мг-екв/дм^3 . При дозі шламу вже 5 г/дм^3 - найменшу концентрацію сульфатів вдалось отримати при витраті вапна 12 мг-екв/дм^3 . Найкращим і найефективнішим результатом було зменшення концентрації сульфатів до 236 мг/дм^3 , при дозуванні шламу 10 г/дм^3 та вапна 12 мг-екв/дм^3 . Далі, при збільшенні дозування шламу не дало ніяких результатів, а навпаки взагалі ніяк не сприяло вилученню сульфатів із води. Вже при дозі шламу 20 г/дм^3 , вдалось знизити концентрація сульфат-аніонів лише до рівня 33 мг/дм^3 . Те саме відбувалось і при дозі шламу 50 г/дм^3 , адже концентрація сульфатів впала лише до 368 мг/дм^3 , і це при максимальній витраті вапна [10].

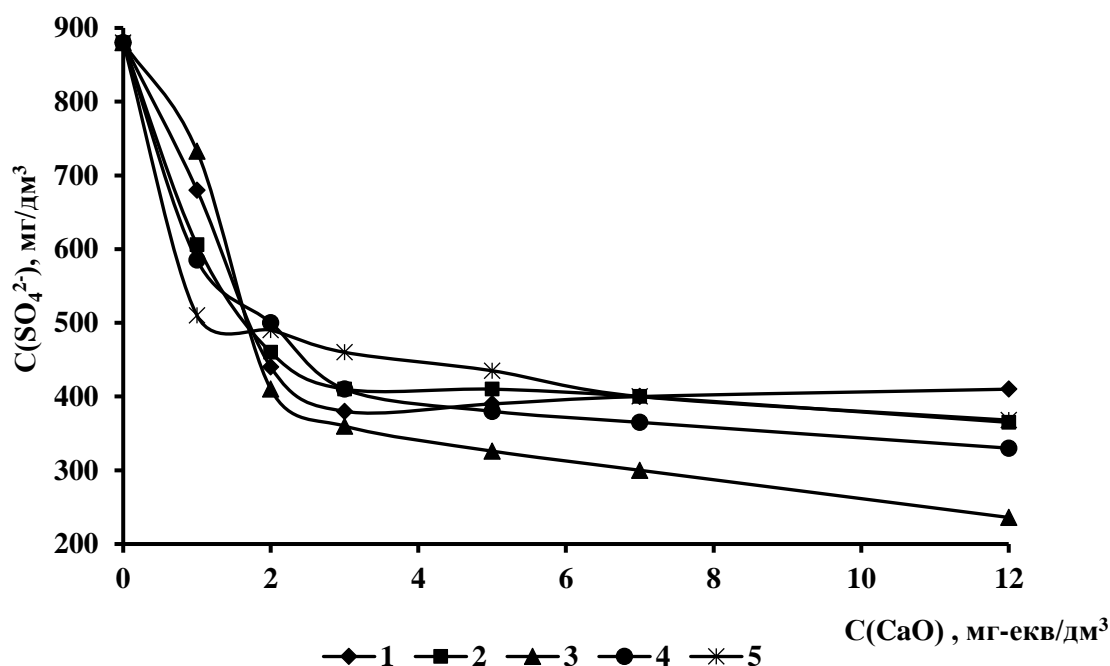
Із таблиці 3.1 ми бачимо, що незалежно від дозування шламу і вапна, рН середовища у вже очищеній воді не перевищував 11. В загальному, рН середовища був 10,4-10,9 [10].

Як ми можемо побачити з результатів у таблиці 3.2, найбільший ступінь очищення води від сульфат-аніонів складає 73,1 %. Поруч із тим, при мінімальному дозуванні шламу та витраті вапна всього 3 мг-екв/дм^3 ступінь очищення води від сульфатів досягав 56,7 %, а концентрація сульфатів в такому випадку сягала $7,91 \text{ мг-екв/дм}^3$.

У випадку, якщо б сульфати виділились із води шляхом фізичної адсорбції на поверхні поділу фаз частинок шламу, варто було б надіятись на значне пониження значень сульфатів, але це при збільшенні дози шламу, або ж збільшенні ємності сорбенту, при підвищенні концентрації сульфатів у воді. Але, як ми бачимо з рисунку 3.1, збільшення дозування шламу не дає підвищення очищення води від сульфатів.

Як видно з рисунку 3.1, підвищення витрати шламу не супроводжувалось значним підвищенням ефективності очищення води від сульфатів.

З іншого боку, при застосуванні розчину сульфату магнію з концентрацією $38,54 \text{ мг-екв/дм}^3$ не було відмічено великого збільшення сорбційної ємності шламу по сульфат-аніонах (рис.3.2, табл.3.3) [10].



1 – I; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

Рисунок 3.1 – Зміна залишкової концентрації сульфат-іонів у розчині магнію сульфату ($[\text{SO}_4^{2-}] = 880 \text{ мг/дм}^3$) з витратою вапна при різному дозуванні шламу (г/дм^3)

Таблиця 3.1 - Зміна залишкової концентрації сульфат-аніонів, ступеню вилучення сульфатів, рН середовища від витрати вапна з використанням шламу в кількості : 1(I), 5(II), 10(III), 20(IV) та 50(V) г/дм^3

CaO, мг-екв/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг-екв/дм ³					pH					Z, %				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
0	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1	14,16	12,63	15,27	12,19	10,62	10,6	10,6	10,5	10,4	10,4	22,6	31	16,6	33,4	42
2	9,17	9,58	8,54	10,42	10,42	10,7	10,7	10,7	10,5	10,4	49,9	47,6	53,3	43,1	43,1
3	7,91	8,54	8,54	8,54	9,58	10,6	10,6	10,6	10,7	10,5	56,7	53,3	53,3	53,3	47,6
5	8,13	8,54	6,79	7,92	9,58	10,7	10,7	10,7	10,8	10,7	55,6	53,3	62,9	56,7	47,6
7	8,33	8,33	6,25	7,6	8,33	10,6	10,6	10,7	10,7	10,6	54,5	54,5	65,8	58,4	54,6
12	8,54	7,6	4,91	6,88	7,67	10,9	10,9	10,9	10,9	11,0	53,3	58,4	73,1	62,4	58,0

В такому випадку, найбільше зменшення сульфатів відмічаємо при дозуванні шламу всього 1 г/дм^3 і витраті вапна 30 мг-екв/дм^3 . Подальше збільшення дозування шламу та доз вапна не сприяло збільшенню ефективності вилучення сульфатів. Найменші концентрації сульфатів при витраті вапна 30 мг-екв/дм^3 складали - $550\text{--}830 \text{ мг/дм}^3$ при всіх дозуваннях шламу [10].

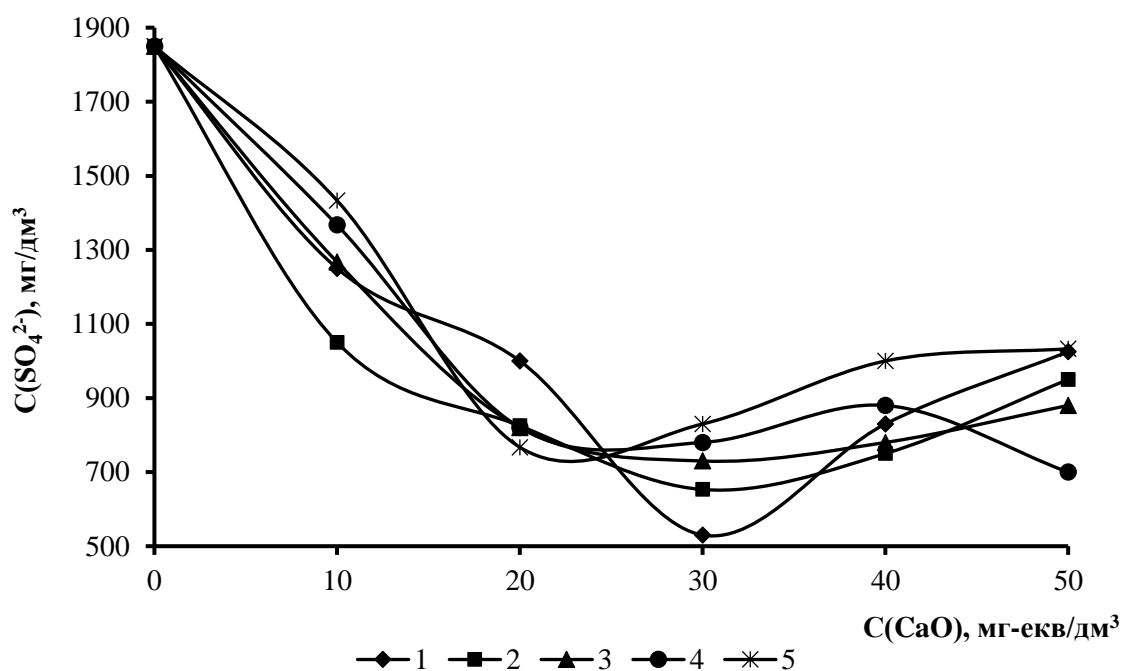
Ефективність очищення зменшувалась при подальшому підвищенні витрати вапна, так само як зменшувалась ефективність очищення від сульфатів при підвищенні дозування шламу понад 1 г/дм^3 . При проведенні повторного ряду експериментів, в разі повторної обробки розчину з концентрацією сульфатів 530 мг/дм^3 , дозуванні шламу 1 г/дм^3 та витратою вапна 3 мг-екв/дм^3 , нами було досягнуто зменшення вмісту сульфатів до значень 240 мг/дм^3 .

У загальному, видно із отриманих даних результати таблиці 3.2, процес вилучення сульфатів в певній мірі залежить від такого фактору, як співвідношення концентрацій сульфатів, вапна і шламу [10]. Це, скоріше за все, впливає на процес зв'язування сульфатів на поверхні шламу, з утворенням сульфоалюмінату кальцію. За початкової концентрації сульфатів 880 мг/дм^3 , при дозуванні шламу 1 г/дм^3 його сорбційна ємність складає 500 мг/г [10].

Таких високих значень ємності, нажаль, досягти за рахунок фізичної сорбції неможливо. Імовірніше, що на поверхні частинок шламу проходить утворення осаду гідроксосульфоалюмінату кальцію. З огляду складу осаду – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, з 1 молем Al_2O_3 може зв'язуватись 3 молі сульфатів.

Таким чином, на $180 \text{ мг Al}_2\text{O}_3$, що перебуває в 1 г шламу, може сорбуватись 508 мг сульфатів, але при цьому потрібно використати 6 молів (12 мг-екв) кальцію [10].

У шламі кількість CaO складає 10% , тобто 100 мг/г ($3,57 \text{ мг-екв}$). Найбільш ефективна доза кальцію у такому випадку складала 3 мг-екв/дм^3 . Таким чином, процес зв'язування сульфатів відбувається дещо по іншому, більш складнішому механізму [2].



1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

Рисунок 3.2 – Зміна залишкової концентрації сульфатів у розчині сульфату магнію ($[\text{SO}_4^{2-}] = 1850$ мг/дм³) з витратою вапна при різному дозуванні шламу (г/дм³)

Таблиця 3.2 - Залежність сорбційної ємності шламу по сульфат-іонах від початкової концентрації сульфатів, витрати вапна та шламу

$[\text{SO}_4^{2-}]$, мг/дм³	$[\text{CaO}]$, мг- екв/дм³	СЄ, мг/г				
		$Q_{\text{шламу}}$, Г/дм³				
		1	5	10	20	50
880	1	220,0	54,8	14,7	14,8	7,4
	2	440,0	84,0	47,0	19,0	7,6
	3	500,0	94,0	47,0	23,5	8,4
	5	490,0	94,0	55,4	25,0	8,4
	7	480,0	96,0	58,0	25,8	9,6
	12	470,0	103,0	64,4	27,5	10,2
1850	10	600,0	160,0	58,3	24,15	8,34
	20	700,0	205,0	103,0	51,5	21,7
	30	1314,0	250,4	112,0	53,5	20,4
	40	1020,0	220,0	107,0	48,5	17,0
	50	825,0	180,0	97,0	57,5	16,34

В даному випадку, в сорбційному об'ємі не строго витримується співвідношення $3\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2:3\text{CaSO}_4$. Так, при підвищенні концентрації сульфатів до 1850 мг/дм^3 ($38,5 \text{ мг-екв/дм}^3$) при витраті вапна 30 мг-екв/дм^3 та дозуванні шламу 1 г/дм^3 вдалось зменшити їх концентрації до 530 мг/дм^3 , а сорбційна ємність досягла 1314 мг/г . Скоріше за все, шлам в даному випадку виконував роль центру кристалізації гіпсу, тим самим переводячи його в нерозчинний стан. При таких умовах, розчинність гіпсу зменшувалась до $10,8 \text{ мг-екв/дм}^3$. Частинки алюмінату кальцію, мабуть, були центрами кристалізації. При пониженні концентрації сульфатів, нажаль, описаний процес проходив неефективно. Тому було відзначено, що при підвищенні витрати шламу ефективність очищення знижувалась, а сорбційна ємність шламу по сульфатах різко зменшувалась. В усіх випадках при дозуваннях шламу $10\text{--}50 \text{ г/дм}^3$ концентрація сульфатів не знижувалась нижче $650\text{--}800 \text{ мг/дм}^3$ [10].

Виходячи із даних, отриманих експериментальним шляхом і описаних вище, ми можемо припустити, що механізми видалення сульфат-аніонів при різних співвідношеннях шлам:сульфати досить відрізняються. При співвідношенні концентрації сульфатів до витрати шламу більш як $850 \text{ мг/дм}^3:1 \text{ г/дм}^3$, очевидно, відбувається процес висадження гіпсу та комплексів сульфоалюмінату кальцію. При підвищенні дози шламу до $10\text{--}50 \text{ г/дм}^3$ і при таких же концентраціях сульфатів відбувається процес активної адсорбція сульфат-аніонів на часточках червоного шламу [2].

Ми можемо припустити, що за невисоких доз шламу і при достатній концентрації вапна проходить процес вилуговування сполук алюмінію із шламу з подальшим поєднанням їх із вапном та сульфатами у нерозчинні сполуки.

При підвищенні дози шламу на порядок і більше за використаних раніше доз вапна, лужність недостатня для вилуговування сполук алюмінію із поверхні, що, в свою чергу, супроводжується зв'язуванням сульфатів на поверхні частинок червоного шламу.

У більшості випадків ми бачимо (результати на таблиці 3.2 і рисунок 3.3), що ступінь очищення від сульфат-аніонів не перевищує $50\text{--}60 \%$, і це відбувається

незалежно від того, який саме механізм вилучення сульфатів при реалізації в цих процесах [2].

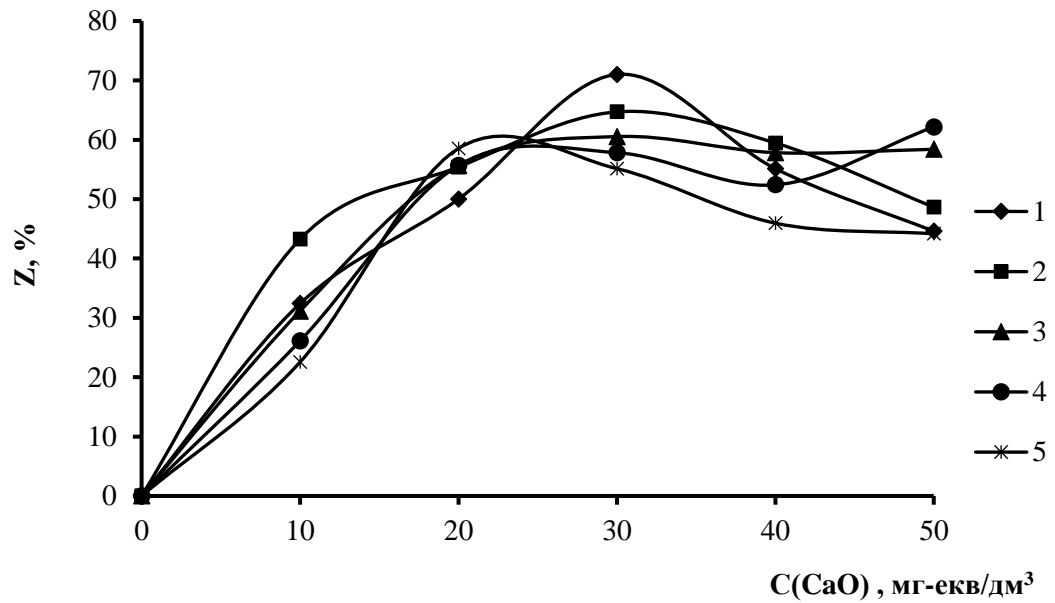
Тільки у двох випадках, ми досягли ступеню по вилученню сульфатів, котрий дорівнював 70 %. Але підкреслюємо, що незалежно від витрати вапна залишкові рН розчинів були на рівні 10,4–10,9 (табл. 3.1, табл. 3.3) [10]. Скоріше за все, шлам в описаних процесах відіграв роль буфера наряду з іонами магнію, які в свою чергу гідролізуються при $\text{pH} > 11,0$.

Таблиця 3.3 - Зміна рН розчину магнію сульфату ($[\text{SO}_4^{2-}] = 1850 \text{ мг/дм}^3$) в залежності від витрати вапна при витраті шламу, г/дм^3 : 10 (I), 20 (II), 30 (III), 40 (IV), 50 (V)

[CaO], мг-екв/дм ³	рН				
	I	II	III	IV	V
10	10,04	10,40	10,50	10,20	10,27
20	10,40	10,53	10,63	10,43	10,48
30	10,39	10,67	11	10,67	10,69
40	10,41	10,62	10,62	10,60	10,60
50	10,55	10,63	10,63	10,73	10,81

В певній мірі, неоднозначність отриманих нами результатів експериментальних досліджень, обумовлена неоднорідністю червоного шламу, як по ступеню дисперсності, так і по хімічному складу. Не викликає питань лише той аспект, що шлам забезпечує видалення сульфатів при одночасному проведенні процесу вапнування води [10].

Отож, у результаті проведених нами лабораторних досліджень по застосуванню червоного шламу, що є відходом на глиноземному виробництві, видно, що при його застосуванні в очищення в кількості 1–50 г/дм^3 під час процесу вапнування розчинів сульфату магнію відбувається очищення води від сульфатів. Ступінь очищення води дорівнює 50–70 % [2]. Ми встановили, що ефективність видалення сульфатів досить суттєво залежить від дозування вапна і мало зростає при збільшенні дози шламу понад 1 г/дм^3 .



1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

Рисунок 3.3 – Залежність ступеню видалення сульфат-аніонів із розчину магнію сульфату ($[\text{SO}_4^{2-}] = 1850 \text{ мг/дм}^3$) від витрати вапна при різному дозуванні шламу (г/дм^3)

Вивчено, залежність ефективності видалення сульфатів з води також від їх вихідної концентрації і показано, що за початкової концентрації сульфатів (880 мг/дм^3) і за дози вапна - $3\text{--}12 \text{ мг-екв/дм}^3$, залишкова концентрація сульфатів знижується до рівня $236\text{--}460 \text{ мг/дм}^3$, а при концентрації сульфатів на рівні 1850 мг/дм^3 - їх концентрація знижується до $550\text{--}830 \text{ мг/дм}^3$ при витраті вапна 30 мг-екв/дм^3 незалежно від дози шламу.

3.2 Отримання сполук окисленого хлору при переробці концентратів зворотньоосмотичного очищення води

Застосування процесів електролізу для отримання активного хлору, гіпохлориту натрію та інших окислених сполук хлору при переробці відходів водоочищення концентратів, що містять хлориди натрію є перспективним напрямком. На сьогодні, виробництво активного хлору, гіпохлориту натрію для

зnezараження води в Україні є досить обмеженим. Крім того, очищена сіль – хлорид натрію, є продуктом, який потрібно отримувати або закуповувати. Відходи ж концентратів є не лише безплатними, а за їх утилізацію потрібно платити. Проблемою при такому підході є необхідність використання при отриманні активного хлору розчинів хлориду натрію з концентрацією не менше 100 г/дм^3 . Реальні ж концентрати зворотньоосмотичного опріснення води містять солі в концентраціях від 5 до 40 г/дм^3 .

Тому нами були використані модельні розчини хлориду натрію близькі за складом до концентратів баромембранного опріснення води.

3.2.1 Отримання сполук окисленого хлору в двокамерних електролізерах при концентрації хлоридів до 4 г/дм^3

Для окислення хлоридів використовували двокамерні електролізери з аніонною мембраною МА-41. Застосування такої мембрани захищає катод від отруєння іонами жорсткості. Крім того, дана мембрана пропускає гідроксид-аніони з катодної камери, забезпечуючи підтримання нейтрального середовища в аніоніті, зв'язування активного хлору та двооксиду хлору. Результати по окисленню розчинів хлориду натрію концентрацією 61 мг-екв/дм^3 представлені на рисунку 3.4 та 3.5.

З рис. 3.4 та 3.5 видно, що інтенсивність окислення хлоридів зростає із підвищенням анодної щільності струму. Особливістю процесу є те, що при щільності струму $0,83$ та $1,67 \text{ А/дм}^2$ спостерігається підвищення концентрації окислених сполук хлору до $75\text{--}85 \text{ мг-екв/дм}^3$. При анодній щільності струму $1,17 \text{ А/дм}^2$ спостерігається підвищення концентрації окислених сполук хлору до 65 мг-екв/дм^3 , а потім її зниження до 50 мг-екв/дм^3 . Подібну залежність спостерігали і при щільності струму $8,33 \text{ а/дм}^2$. При цьому за 30 хвилин концентрація окислених сполук хлору сягала 115 мг-екв/дм^3 , а потім знизилась до 70 мг-екв/дм^3 при часі електролізу 60 хв. Цікавою є залежність між кількістю сполук окисленого хлору і кількістю відновлених хлоридів.

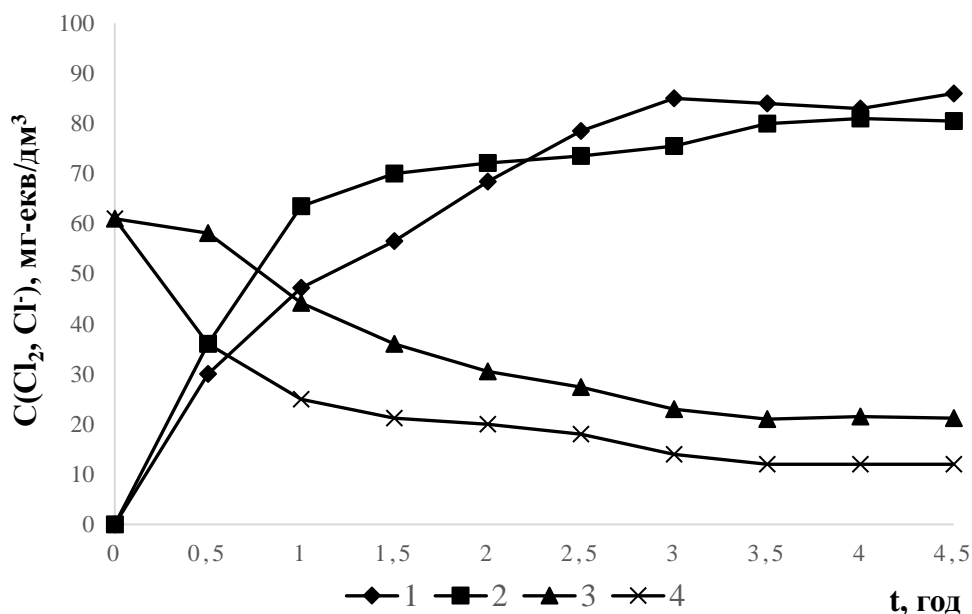


Рисунок 3.4 – Залежність концентрації сполук окисненого хлору (1; 2) та хлоридів (3; 4) від часу електролізу при щільності струму А/дм²: 0,83 (1; 3) та 1,67 (2; 4) в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана МА-41) при концентрації хлоридів в анодній камері 61 мг-екв/дм³ та лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм³

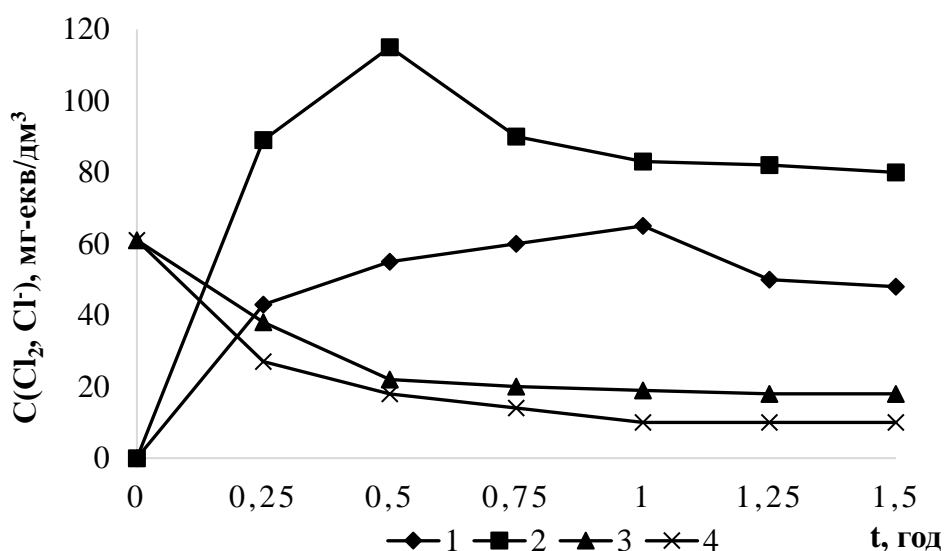
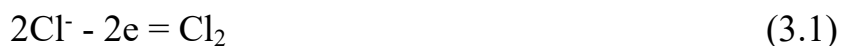


Рисунок 3.5 – Зміна концентрації сполук окисненого хлору (1 ;2), хлоридів (3; 4) в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана-МА-41) з часом електролізу при концентрації хлоридів в анодній камері 61 мг-екв/дм³, лужності католіту 200 мг-екв/дм³, при анодній щільності струму, А/дм² : 4,17 (1; 3) та 8,33 (2; 4)

Так при щільності струму $0,83 \text{ А/дм}^2$ (рис.3.4) при зниженні концентрації хлоридів на 40 мг-екв/дм^3 , концентрація сполук окисленого хлору зросла до 86 мг-екв/дм^3 . При щільності струму $1,67 \text{ мг-екв/дм}^3$ ці показники були на рівні 49 мг-екв/дм^3 та $80,5 \text{ мг-екв/дм}^3$.

При щільності струму $4,17 \text{ А/дм}^2$ (рис.3.5) при зниженні концентрації хлоридів на 39 мг-екв/дм^3 концентрація сполук окисленого хлору зросло до 60 мг-екв/дм^3 , а при щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ при зниженні концентрації хлоридів на 38 мг-екв/дм^3 концентрація сполук окисленого хлору зросла до 115 мг-екв/дм^3 .

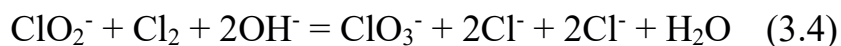
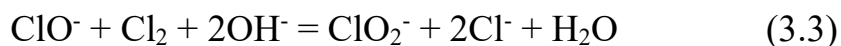
Пояснити ці явища можна тим, що у даних умовах відбувається не лише утворення активного хлору за реакцією :



Очевидно, що при цьому протікають процеси подальшого окислення хлору:



Гіпохлорит окислюється активним хлором за реакціями (3.3 та 3.4):



Крім того, при взаємодії активного хлору з хлорат-аніоном утворюється леткий диоксид хлору:



Очевидно, що дані процеси відбуваються за рахунок як утвореного активного хлору, так і гідроксид-аніонів, які мігрують з катодної камери. В

катодній камері підтримується лужність на рівні 200 мг-екв/дм³. По мірі окислення утворення активного хлору на аноді, на катоді утворюється водень і гідроксид-аніони.

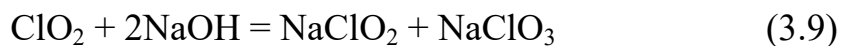


Активний хлор із водою утворює хлорноватисту кислоту та хлористий водень:

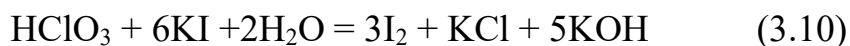


У присутності лугу вони переходять у хлорид натрію та гіпохлорит натрію.

Диоксид хлору з водою утворює хлоритну та гіпохлоритну кислоту, а в присутності лугу утворюється хлорит та хлорат натрію:



Утворення окислених сполук - гіпохлоритину, хлориту та хлорату натрію добре пояснює перевищення концентрації сполук окисленого хлору в порівнянні із зниженням концентрації окислених хлоридів. Адже одна молекула гіпохлоритної кислоти може визначатись як три молекули активного хлору:



Власне, зниження концентрації сполук активного хлору у випадку анодної щільності струму 4,17 та 8,33 А/дм². Обумовлено тим, що утворений по реакції (3.5) диоксид хлору легко виділяється за рахунок дегазації із розчину в анодній камері. Особливо при рН середовища в ній на рівні 7-8.

Не дивлячись на міграцію гідроксид-аніонів через аніонну мембрану в анодній області вони зв'язуються з утвореними кислотами – HCl, HClO, HClO₂,

HClO_3 , тощо. Якщо ж рН у аноліті зростає, то він легко знижується за рахунок окислення гідроксидів на аноді:



Очевидно, що утворення сполук окисленого хлору із ступенем окислення +1 до +5 є причиною того, що ступінь вилучення хлоридів у цих процесах відносно невеликий (рис. 3.6 та 3.7). При анодній щільності струму від 0,83 до 8,33 А/дм² ступінь вилучення хлоридів сягає 60-82 %. Вихід за струмом знижується із підвищенням анодної щільності струму та із часом електролізу по мірі зниження концентрації хлоридів в анодній області електролізера.

Подібні результати отримали при електролізі концентрату зворотньоосмотичного опріснення води (рис.3.8) з концентрацією NaCl 100 мг-екв/дм³. Кращі результати були отримані при анодній щільності струму 1,67 А/дм², при якій було відмічено найвищі показники по виходу окислених сполук хлору за струмом (рис.3.9).

Очевидно, що при підвищенні сили струму більша частина енергії тратиться на побічні процеси – насамперед електроліз води. У даному випадку концентрація окислених сполук хлору досягла 183 мг-екв/дм³ при окисленні всього 42 мг-екв/дм³ хлоридів.

Зменшення у розчинах при вищих значеннях анодної щільності струму (4,17 та 8,33 А/дм²) концентрації окислених сполук хлору можна також пояснити збільшенням втрат диоксиду хлору за рахунок його дегазації. Цим пояснюється і значення виходу за струмом продуктів окислення (рис.3.9). Ступінь вилучення хлоридів зростає із підвищенням анодної щільності струму та часу електролізу.

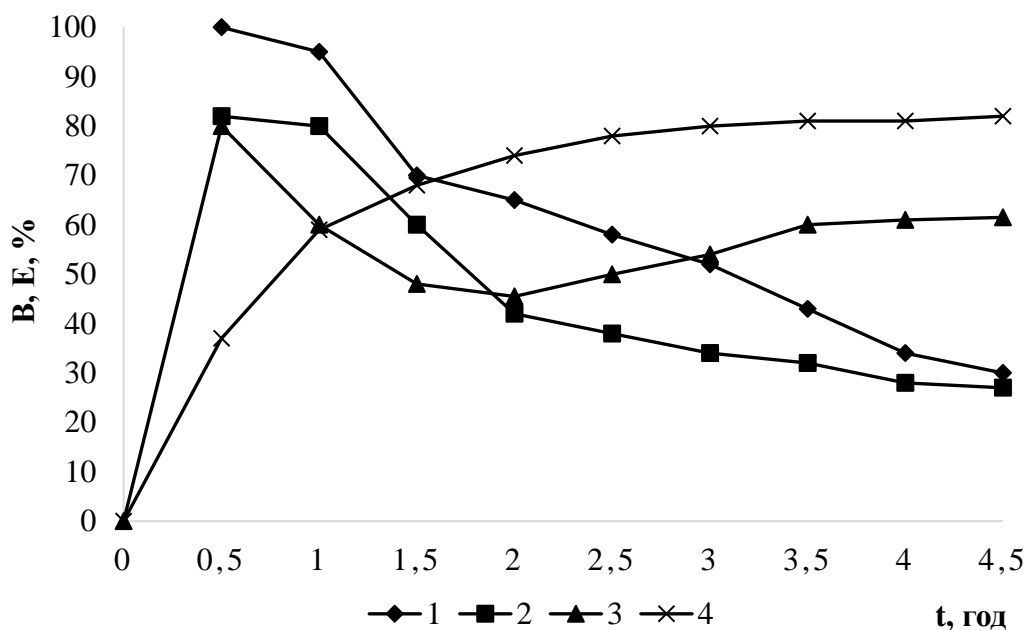


Рисунок 3.6 – Зміна виходу за струмом сполук окисненого хлору (1; 2) та ефективності очищення води від хлоридів (3; 4) з часом електролізу в двокамерному електролізері при концентрації хлоридів в аноліті 61 мг-екв/дм³ та лужності католіту 200 мг-екв/дм³ при щільності струму, А/дм²: 0,83(1;3) та 1,67(2; 4)

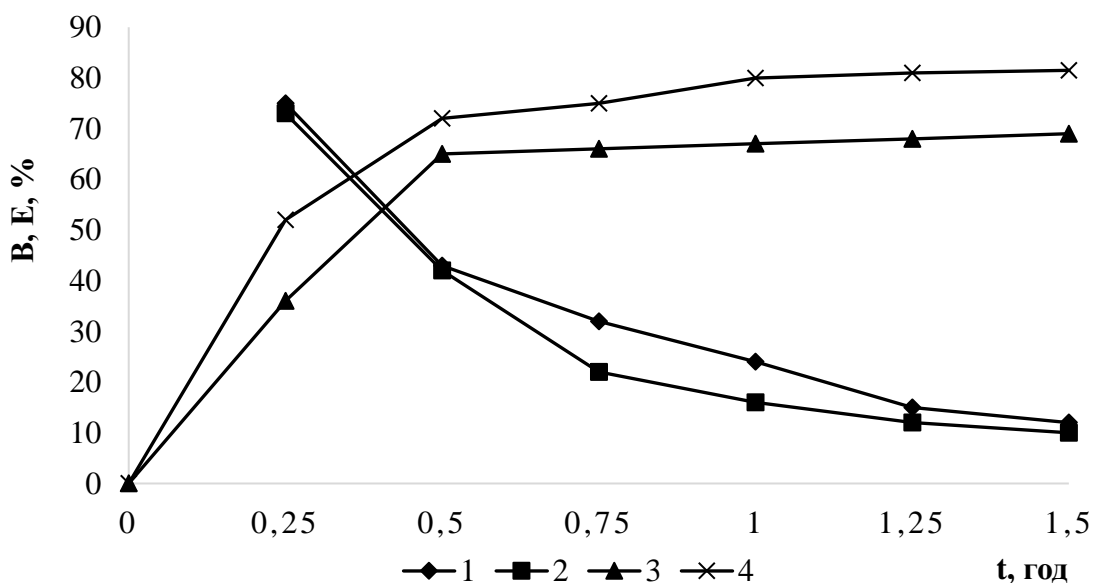


Рисунок 3.7 - Зміна виходу за струмом сполук окисненого хлору (1; 2) та ефективності очищення води від хлоридів (3; 4) з часом електролізу в двокамерному електролізері при концентрації хлоридів в аноліті 61 мг-екв/дм³ та лужності католіту 200 мг-екв/дм³ при щільності струму, А/дм²: 4,17 (1; 3) та 8,33 (2; 4)

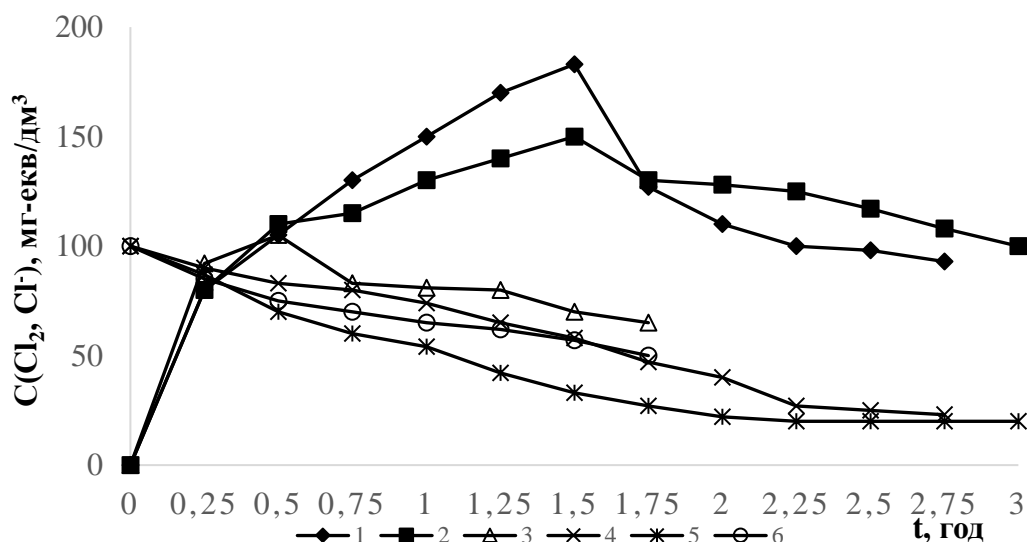


Рисунок 3.8 - Залежність концентрації сполук окисненого хлору (1; 2; 3) та хлоридів (4; 5; 6) від часу електролізу розчину хлориду натрію концентрацією 100 мг-екв/дм³ у двокамерному електролізері (мембрана МА-41) в анодній області при лужності католіту 200 мг-екв/дм³ при анодній щільності струму, А/дм²: 1,67 (1; 4), 4,17 (2; 5) та 8,33 (3; 6)

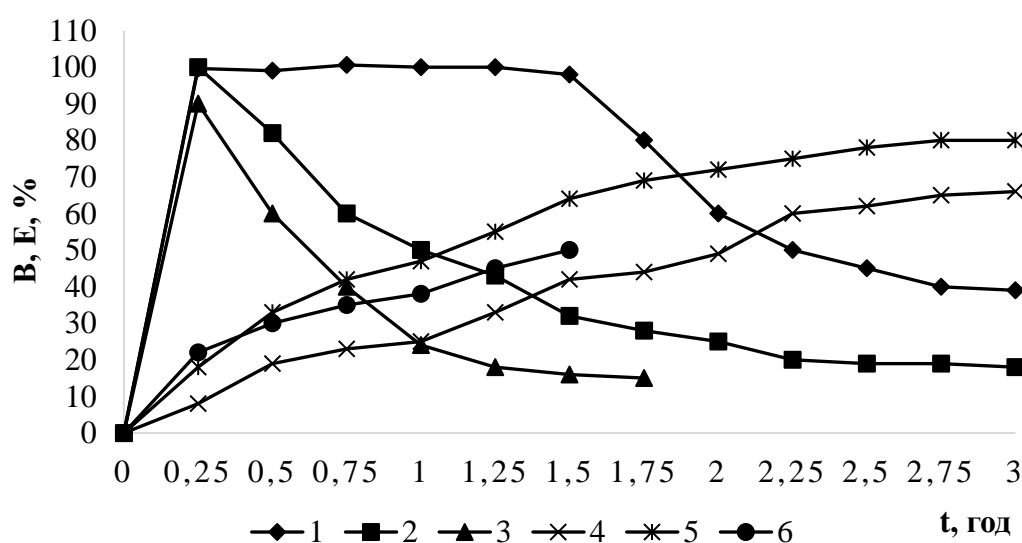


Рисунок 3.9 – Залежність виходу за струмом сполук окисненого хлору (1; 2; 3), ефективності очищення розчину NaCl ($C(\text{NaCl})=100$ мг-екв/дм³) при окисленні в анодній області двокамерного електролізера (Мембрана МА-41) при лужності в католіті 200 мг-екв/дм³, при щільності струму, А/дм²: 1,67 (1; 4), 4,17 (2; 5) та 8,33 (3; 6)

3.2.2 Вплив концентрації хлоридів та анодної щільності струму на процеси їх окислення у двокамерних електролізерах

Відомо, що виходи за струмом окислених сполук хлору в процесі електролізу зростають з підвищенням концентрації хлоридів [11]. Проте не зовсім зрозуміло, як впливає на ефективність процесу величина анодної щільності струму. Тому були проведені дослідження при концентрації хлориду натрію 450 мг-екв/дм³ в двокамерному електролізері при анодній щільності струму 1,67, 4,17 (рис. 3.10) та 8,33, 16,67 (рис. 3.11) А/дм².

Як видно з рис. 3.10, при підвищенні концентрації розчину хлориду натрію з 60 до 450 мг-екв/дм³ відмічено зростання концентрації сполук окисленого хлору у аноліті двокамерного електролізера при щільності струму 1,6 та 4,17 А/дм².

Проте, при цьому при щільності струму 1,67 А/дм² було досягнуто концентрації хлоридів 180 мг-екв/дм³, а при щільності струму 4,17 А/дм² концентрація сполук окисленого хлору сягала 290 мг-екв/дм³. При цьому концентрація сполук окисленого хлору постійно зростала із часом електролізу. Це пояснюється тим, що концентрація хлоридів в анодній камері постійно була високою, а сила струму була на достатньому рівні, щоб забезпечити окислення хлоридів без значного розкладу води. В разі підвищення анодної щільності струму до 8,33 та 16,17 А/дм² результати суттєво знизились (рис.3.11).

Після різкого підвищення концентрації сполук окисленого хлору за перші 15-30 хвилин до 100-125 мг-екв/дм³ відбувається зниження її концентрації до 60-100 мг-екв/дм³. Це пояснюється значними втратами сполук окисленого хлору за рахунок дегазації диоксиду хлору. Як видно з рис.3.12 ступінь вилучення хлоридів при щільності струму 1,67 та 4,17 А/дм² був таким же, як і при щільності струму 8,33 та 16,67 А/дм². Але у двох останніх випадках концентрації окислених сполук хлору були значно нижчі, як перших двох. Виходить, що при однакових кількостях окислених хлоридів у двох останніх випадках втрати окислених продуктів були суттєво вищими.

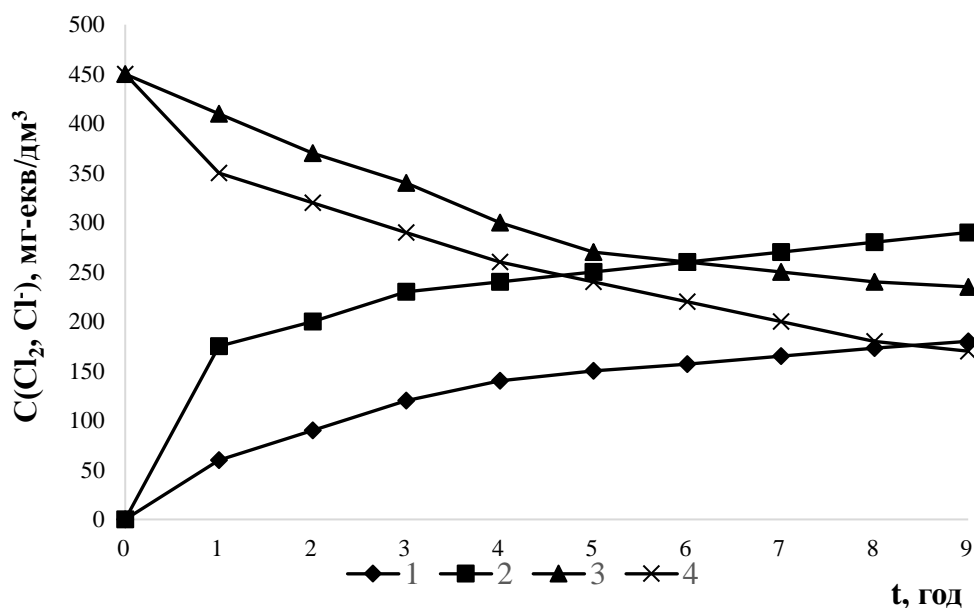


Рисунок 3.10 – Зміна концентрації сполук окисненого хлору (1; 2) та хлоридів (3; 4) із часом електролізу розчину NaCl ($C(\text{NaCl})=450$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері при лужності католіту 200 мг-екв/дм³ та щільності струму, А/дм²: 1,67 (1; 3) та 4,17 (2; 4)

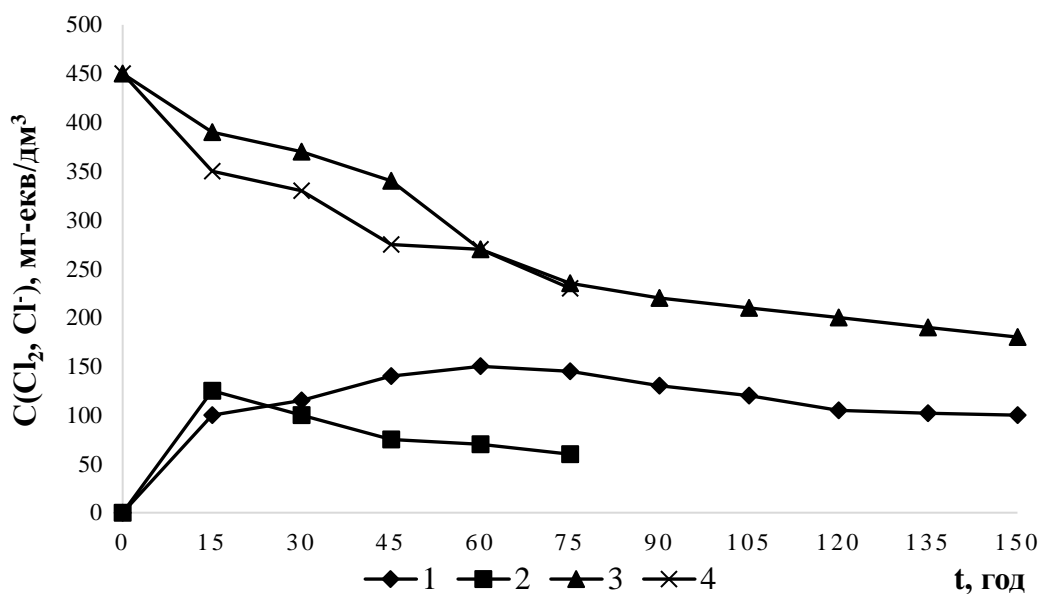


Рисунок 3.11 - Зміна концентрації сполук окисненого хлору (1; 2) та хлоридів (3; 4) із часом електролізу розчину NaCl ($C(\text{NaCl})=450$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері при лужності католіту 200 мг-екв/дм³ та щільності струму, А/дм²: 8,33 (1; 3) та 16,67 (2; 4)

При проведенні окислення хлоридів при однаковій щільності струму, але за різних концентрацій хлоридів було відмічено зростання концентрації окислених сполук хлору з підвищенням концентрацій хлоридів у вищих розчинах (рис. 3.13).

Очевидно, що в даному випадку вплив конкуруючої реакції окислення кисню на аноді, зменшувався по мірі зростання концентрації хлоридів. Проте, витрати окислених сполук хлору були досить значними у всіх випадках. При вихідній концентрації NaCl 875 мг-екв/дм³ концентрація окислених сполук хлору досягла 300 мг-екв/дм³ при зниженні концентрації хлоридів на 580 мг-екв/дм³.

При концентрації NaCl 1425 мг-екв/дм³ було досягнуто концентрації окислених сполук хлору - 310 мг-екв/дм³ зниження вмісту хлоридів сягало 560 мг-екв/дм³, а при концентрації NaCl 1725 мг-екв/дм³ було досягнуто вмісту окислених сполук хлору сягав-340 мг-екв/дм³ при зниженні вмісту хлоридів 577 мг-екв/дм³.

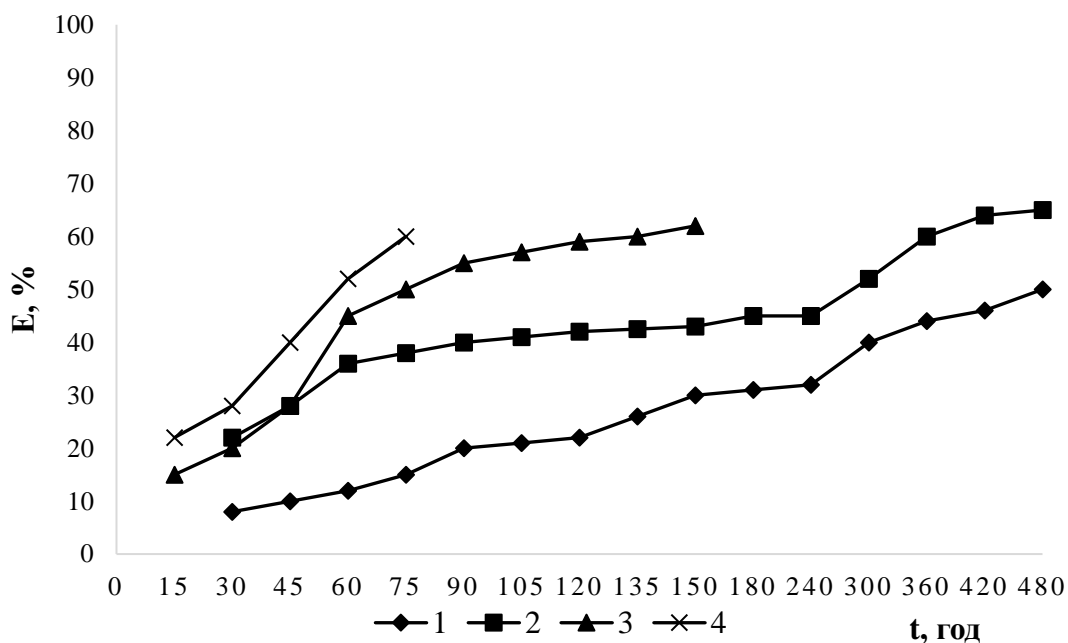


Рисунок 3.12 – Зміна ступеню очищення розчину від хлоридів (1; 2; 3; 4) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=450$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері при щільності струму, А/дм²: 1,67 (1), 4,17 (2), 8,33 (3), 16,67 (4)

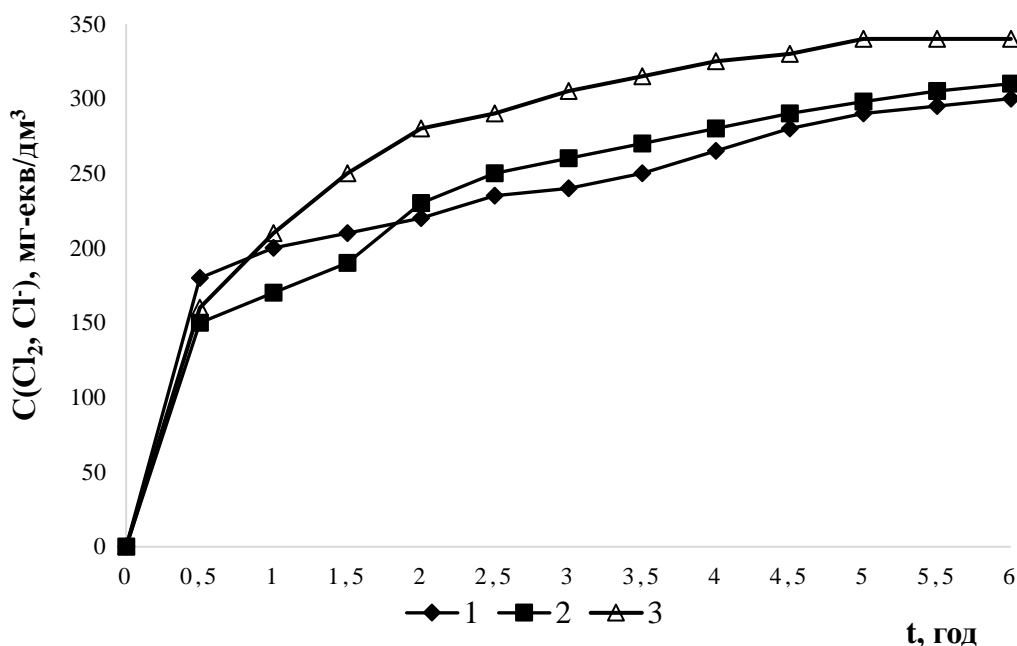


Рисунок 3.13 - Зміна концентрації окислених сполук хлору (1; 2; 3) із часом електролізу розчинів NaCl в двокамерному електролізері при щільності струму 4,17 А/дм² при концентрації хлоридів в аноліті мг-екв/дм³: 875 (1), 1425 (2), 1725 (3)

Дані результати показують, що при підвищенні концентрації хлориду натрію у аноліті двокамерного електролізера без герметизації втрати окислених сполук хлору сягають значних об'ємів - 41-46 %.

3.3 Концентрування розчинів хлориду натрію електродіалізом

На сьогоднішній день, утилізація сольових розчинів, що ж відходами є досить складною проблемою, не лише в нашій країні. Одне лише повне зневоднення даних розчинів не вирішує проблему переробки відходів. Захоронення твердих відходів хлориду натрію або сульфату натрію в свою чергу вимагає створення герметичних міцних та надійних сховищ, що, нажаль, є економічно не вигідним, особливо, якщо брати до уваги енергозатрати по зневодненню цих елюатів.

Найбільш вигідним і доцільним методом є отримання з таких відходів корисних продуктів. Більш перспективним для реалізації даного підходу є застосування саме процесів електродіалізу. З огляду на дефіцит багатьох реагентів, їх дуже високі ціни, цей метод можна реалізувати для отримання кислоти і лугу з розчинів сульфату натрію [166,167], лугу [168], алюмінієвих [5] та залізних [170] коагулянтів.

На сьогодні, в Україні існує проблема дефіциту активного хлору, гіпохлориту та хлорату натрію – реагентів для дезінфекції води. Вона з'явилась після ліквідації заводу «Радикал» (раніше, київський завод хімікатів) в 90-тих роках минулого століття реструктуризації Придніпровського хімзаводу, котрі забезпечували активним хлором, продуктами його переробки не лише нашу Україну, але і ряд країн Європи та світу. Тому важливими є результати, наведені в роботі [171] саме по отриманню окислених сполук хлору із концентратів зворотньоосмотичного знесолення води. Однак, із приведених результатів роботи бачимо, що при застосуванні розчинів із концентрацією хлориду натрію 4-30 г/дм³ (0,4-3%) отримали розчини окислених сполук хлору, таких же малих концентрацій. Сьогодні, у промисловості виробляють розчини гіпохлориту натрію, концентрацією 12-18 %. Однією із важливих умов одержання якісного продукту - розчину гіпохлориту натрію є використання нейтрального концентрованого розчину хлориду натрію ($C_{NaCl}=100-200$ г/л).

Частіше за все для концентрування розчинів солей застосовують випарні установки [172], котрі характеризуються великим енергоспоживанням. Трохи менше енергоспоживання при виморожуванні розчинів [173,174]. Але, дані методи потребують досить складного обладнання та великих енергозатрат. Більш дешевшим і доцільним є метод мембранної дистиляції [175]. Варто підкреслити, що останній метод характеризується низькою продуктивністю. Більш ефективним є використання електролізу [176]. Особливо, якщо брати до уваги високі показники, котрі отримали при концентруванні хлориду натрію електродіалізом [177].

На першому початковому етапі процес електролізу відрізнявся від розглянутого в роботі [177] тим, що в катодіті розчин містив NaCl в концентрації 12780 мг/дм³ (360 мг-екв/дм³). В анодній області концентрація NaCl була така ж, як в робочій і катодній зонах, але концентрація лугу в ній сягала 488 мг-екв/дм³. Результати процесу електролізу наведені на рис. 3.14. Як можемо бачити з рис. 3.14, за 5 годин концентрація хлоридів у робочій області знизилась до 35,5 мг/дм³ (1 мг-екв/дм³), а в анодній зросла із 360 до 600 мг-екв/дм³. Лужність в анодній області знизилась до 68 мг-екв/дм³. Лужність в катодній зоні зросла до 370 мг-екв/дм³, а в робочій - до 25 мг-екв/дм³. Отже, лужність в анодній камері зменшилась на 420 мг-екв/дм³, а катодній та робочій камері збільшилась на 310 мг-екв/дм³. Бачимо, що гідроксид-аніони з робочої області частково перейшли в анодну камеру, що сповільнювало процес, зниження лужності в анодній камері, тому що при цьому сповільнювався перехід хлоридів в анодну камеру. Концентрація хлоридів в анодній камері підвищилась на 300 мг-екв/дм³, тоді як в робочій області - концентрація хлоридів зменшилась на 359 мг-екв/дм³. Можливо, частина хлоридів окислилась, проте підвищення вмісту активного хлору в анодній камері не спостерігалось. В катодній області вміст хлоридів не змінювався.

Суттєвим недоліком процесу концентрування хлориду натрію у методі, вивченому в роботі [177] є те, що у анодну область слід додавати розчин лугу. В даній роботі періодично змінювали місцями катод і анод. Тому, на другому етапі процесу електролізу анод був у камері із високим рівнем лужності, а катод - розміщували у камеру із високою концентрацією хлоридів. Це в свою чергу, дало змогу піднімати концентрацію хлоридів в анодній зоні та лужності в катодній області. В подальшому, в зону з високою лужністю переміщували анод, а з високою концентрацією хлориду натрію – катод. В загальному, це спричиняло підвищення концентрації хлориду натрію як в катодній, так і в анодній зонах за рахунок постійного опріснення води в робочій камері [11].

Очевидно, що збільшення концентрації хлоридів (хлориду натрію) в катодній камері не буде підвищувати опір системи, а навпаки, буде сприяти

електропровідності розчину. Опір буде рости при збільшенні лужності розчину [11]. Але, суттєво опір системи зростає при підвищенні лужності більш як на 1000 мг-екв/дм^3 . Досить суттєво на опір системи не буде впливати концентрація хлоридів і в анодній зоні при лужності $50\text{--}450 \text{ мг-екв/дм}^3$. Тому, було проведено експериментальне дослідження, при концентрації хлоридів в катодній зоні на рівні 1200 мг-екв/дм^3 , а в анодній - на рівні $12780 \text{ мг-екв/дм}^3$ (рис. 3.15).

Як і у вище описаному випадку, процес відбувається із збільшенням лужності в катодній камері та частково в робочій камері, концентрації хлоридів у анодній камері [11]. Водночас, зменшується вміст хлоридів в робочій камері до $0,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ та лужності в анодній камері до 72 мг-екв/дм^3 .

Подальше зменшення лужності нераціональне, саме через зростання швидкості реакції окислення хлоридів (1). Трохи нижчий рівень приросту лужності в катодній області ($\sim 340 \text{ мг-екв/дм}^3$) можна обґрунтувати високим рівнем вихідної лужності $\sim 180 \text{ мг-екв/дм}^3$. З іншого боку, досить високий початковий рівень лужності в анодній камері дозволяє повністю видалити іони з робочої камери. При цьому концентрація хлориду натрію в аноліті збільшилась до 352 мг-екв/дм^3 [11].

Варто відмітити, що згідно даних, наведених на рис. 3.14 та рис. 3.15, концентрація хлоридів в робочій зоні зменшувалась до $0,0\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$. Це досить суттєво знижувало електропровідність всієї системи та збільшувало енергозатрати, хоча в загальному, результати по концентруванню хлориду натрію у аноліті були досить високими.

Із рис. 3.14 – 3.16 бачимо, що концентрація хлориду натрію збільшилась від першого до третього рисунку в катодній і анодній області. Це мало б вплинути на вихід продуктів електролізу по струму [11]. Це і підтверджують результати, котрі приведені на рис. 3.17.

Як видно із рис. 3.14 – 3.16, із збільшенням концентрації солей в катодній і анодній камерах, при незмінній концентрації NaCl в робочій області, опір системи знижується.

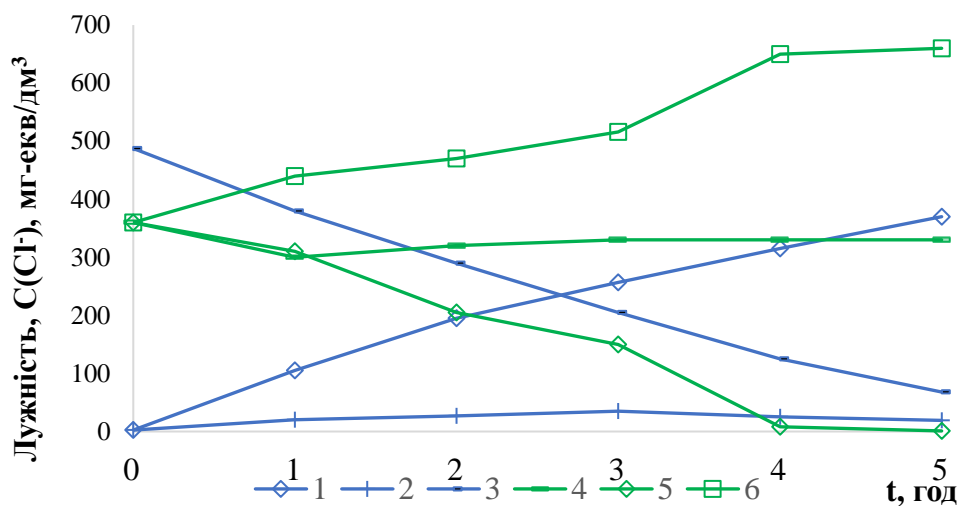


Рисунок 3.14 – Залежність лужності (1, 2, 3) та концентрації хлоридів (4, 5, 6) в катодній (1, 4), робочій (2, 5) та анодній (3, 6) камерах від часу електролізу розчину хлориду натрію ($[\text{NaCl}] = 20 \text{ г/дм}^3$) в трикамерному електролізері при густині струму $4,17 \text{ А/дм}^2$ ($I = 0,5 \text{ А}$), концентрація NaCl - 360 мг-екв/дм^3 в катодній, робочій та анодній камерах

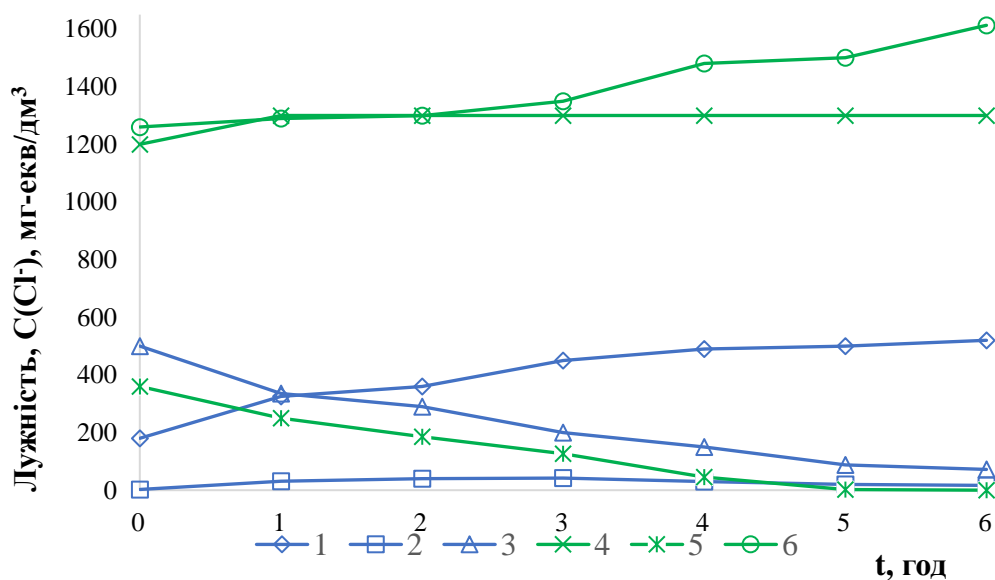


Рисунок 3.15 - Залежність лужності (1, 2, 3) та концентрації хлоридів (4, 5, 6) в катодній (1, 4), робочій (2, 5) та анодній камері (3, 6) від часу електролізу розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері при густині струму $4,17 \text{ А/дм}^2$ ($I = 0,5 \text{ А}$), концентрація хлоридів в катодній камері 1200 мг-екв/дм^3 , в анодній – 1260 мг-екв/дм^3 , в робочій – 360 мг-екв/дм^3

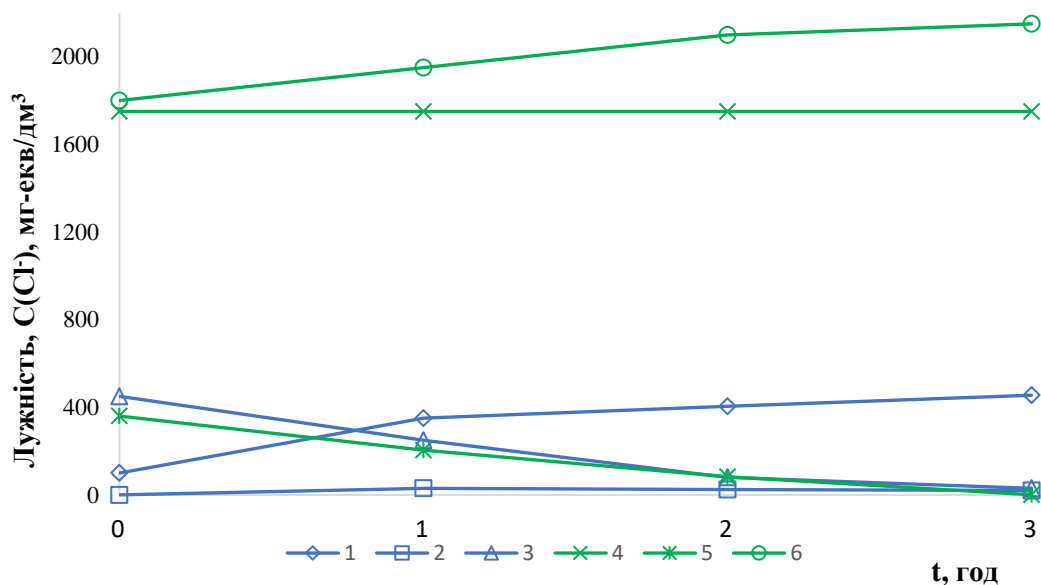


Рисунок 3.16 - Залежність лужності (1, 2, 3) та концентрації хлоридів (4, 5, 6) в катодній (1, 4), робочій(2, 5) та анодній камері (3, 6) від часу електролізу розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері при густині струму 4,17 А/дм² (I=0,5 А), концентрація хлоридів в катодній камері 1750 мг-екв/дм³, в анодній – 1800 мг-екв/дм³, в робочій – 360 мг-екв/дм³

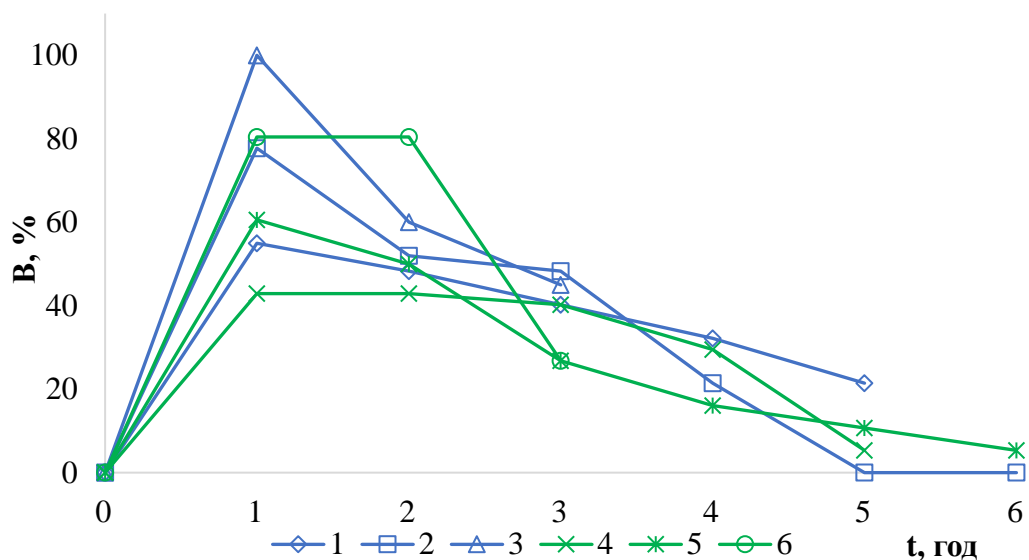


Рисунок 3.17 - Залежність виходу за струмом по лужності (1, 2, 3) в катодній області та концентрації хлоридів (4, 5, 6) в анодній камері від часу електролізу розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері при густині струму 4.17 А/дм² (I=0,5 А) при концентрації хлоридів в аноліті, мг-екв/дм³: 360 (1, 4); 1260 (2, 5); 1800 (3, 6)

Як бачимо з рис. 3.17, такий перебіг впливає на вихід за струмом по зростанню лужності в катодній камері та зростанню концентрації хлоридів у аноліті. Вихід по лужності в католіті в першому досліді складав 58 % і далі по ходу процесу зменшувався. Це, перед усім, обумовлено зниженням концентрації хлориду натрію (безпосередньо іонів натрію) у робочій зоні [11].

У другому досліді, вихід по струму за першу годину збільшився до 80 %, а далі знижувався до 55-50%. На 4-й годині процесу вихід за струмом знизився до 22 % і далі, майже, до 0%. Це зумовлено зниженням концентрації іонів натрію у робочій області на 5-й годині практично до 0. У третьому досліді експериментального дослідження вихід за струмом лугу в катодній зоні, за першу годину складав майже 100%, а потім знизився до 55 %, по мірі зниження концентрації хлориду натрію у робочій камері. Схожі залежності ми отримали і по концентруванню хлоридів в анодній камері. Вихід за струмом був досить високий на перших годинах електролізу, власне за рахунок високої концентрації хлоридів у робочій області. В силу зниження концентрації хлоридів у робочій зоні та лужності в анодній області, вихід за струмом хлоридів у анодній камері знижувався. Але, в загальному, при підвищенні солевмісту в катодній і анодній камерах, вихід за струмом підвищувався, при однакових концентраціях хлористого натрію в робочій камері[11]. Таким чином, концентрація хлориду натрію у катодній і анодній областях у зазначеному діапазоні концентрацій не лімітує концентрування хлориду натрію, при початковій концентрації робочого розчину ~ 20 г/дм³.

З рис. 3.18 ми бачимо результати експериментального концентрування хлориду натрію в трикамерному електролізері, при періодичній зміні місцями електродів - катоду та аноду, та при заміні в робочій камері опрісненої води на розчин хлориду натрію концентрацією 20 г/дм³ кожні 5 годин електролізу. Як видно з кривої 1, при проведенні електролізу за перших 5 годин, лужність в анодній області знижується на 420 мг-екв/дм³, при цьому концентрація хлоридів збільшується до 600 мг-екв/дм³.

Лужність в катодній області підвищується до 370 мг-екв/дм³ при постійній концентрації хлоридів на наступному етапі після заміни знесоленої води в робочій зоні, додаванням туди 2 %-го розчину NaCl, заміні місцями електродів - катоду і аноду, спостерігається пониження лужності в анодній області та збільшенні концентрації хлоридів (криві 2, 4), підвищення лужності в катодній області (крива 3) та стабільній концентрації хлоридів в катодній області (крива 1). За 35 годин експерименту, отримали 3,5 дм³ опрісненої води із 2%-го розчину хлориду натрію та 100 см³ аноліту з концентрацією NaCl 147,5 мг-екв/дм³ та лужністю 50 мг-екв/дм³, і 100 см³ католіту із концентрацією NaCl 120,21 г/дм³ та лужністю 520 мг-екв/дм³ [11].

Отримані розчини придатні для виробництва гіпохлориту натрію.

Значною перевагою описаного методу є значно відчутна економія енергії та концентрування розчину NaCl. Окрім того, потрібна кількість лугу для нейтралізації аноліту синтезується в католіті [11].

Для уникнення необхідності постійно міняти місцями електроди - катод і анод, достатньо використовувати електролізер, схема котрого приведена на рис. 3.19.

Таким чином, витрата розчинів розраховується в залежності від вихідної концентрації солі в робочому розчині, що саме концентрується та розрахованих розмірів комірок. Також, слід враховувати на скільки доцільно використовувати двосторонні катоди і аноди[11].

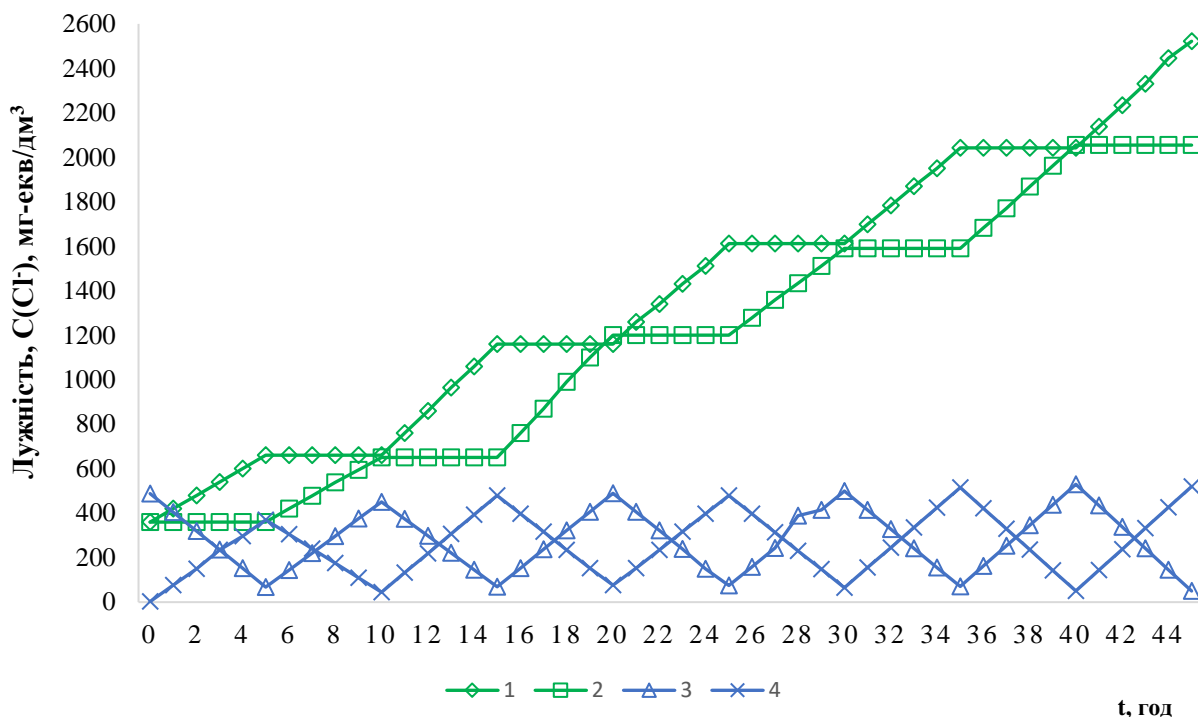
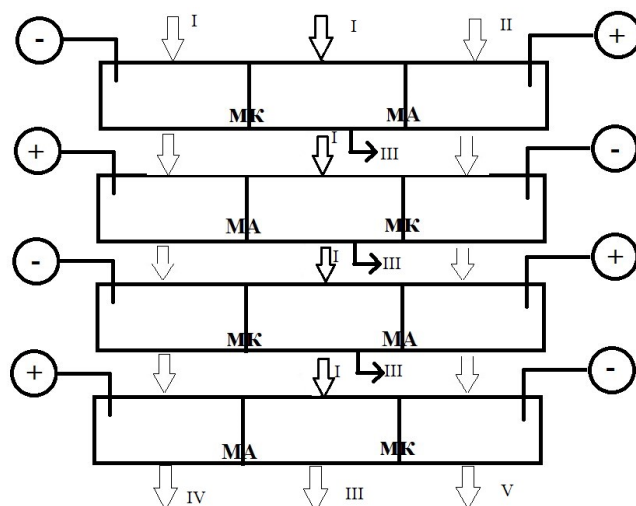


Рисунок 3.18 - Залежність концентрації хлоридів в анодній та катодній (1, 2) області, лужності в катодній та анодній (3, 4) камерах від часу електролізу при густині струму $4,70 \text{ A/дм}^3$ ($I=0,5 \text{ A}$), при вихідних концентраціях NaCl в робочій камері 20 г/дм^3 при періодичній заміні електродів в катодній та анодній камерах



МК - катіонна мембрана; МА – аніонна мембрана; I - Подача розчину NaCl ($C_{(NaCl)}=20 \text{ г/дм}^3$); II - подача розчину NaCl і NaOH ($C_{(NaOH)}\sim 500 \text{ мг-екв/дм}^3$); III - відведення знесоленої води; IV – відведення концентрованого розчину NaCl (аноліт); V - відведення концентрованого розчину NaCl (католіт)

Рисунок 3.19 – Схема електролізера для концентрування розчину NaCl

3.4 Отримання активного хлору та гіпохлориту натрію в закритому електролізері

Враховуючи великі об'єми відходів розчинів хлориду натрію в Україні та дефіцит реагентів для знезараження води, дезінфекції інших середовищ, відбілювання целюлози, паперу, тканини, доцільним є використання даних відходів для отримання активного хлору, гіпохлориту натрію тощо.

Здавалось би, це не складно. Адже, технології отримання активного хлору, інших окислених сполук хлору досконало відпрацьовано. Однак, при виробництві окислених сполук хлору використовуються насичені, чисті розчини хлориду натрію з концентрацією $> 100 \text{ г/дм}^3$. Більше того, при виробництві окислених сполук хлору не стоїть задача повного вилучення хлориду натрію з води. Часто процес ведуть з отриманням активного хлору або хлорату натрію, саме з вилученням їх з реакційного середовища, підтримуючи в електролізері концентрацію хлориду натрію на заданому рівні за рахунок розчинення сухого хлориду натрію у реакційній суміші.

При переробці відпрацьованих розчинів, насамперед, стоїть задача вилучення хлориду натрію з води з отриманням корисних речовин і тому дотримуватись умов класичних процесів отримання сполук окисленого хлору просто неможливо. Крім того, при зниженні вмісту хлоридів у воді, вихід за струмом окислених сполук хлору суттєво знижується. Тому, нами були вивчені процеси окислення хлоридів у двокамерному електролізері з використанням дифузійної, аніонної (МА-41) та катіонної (МК-40) мембран. Для запобігання значним витратам хлору у вигляді Cl_2 та ClO_2 при дегазації використовували герметичний електролізер. З анодної камери відводили окислені сполуки хлору, з катіонної камери відводили водень.

При використанні катіонітової мембрани паралельно із активним хлором в анодній камері отримували розчин лугу в катіонній камері.

3.4.1 Отримання хлоридів в розчинах NaCl в двокамерному електролізері з ультрафільтраційною мембраною УПМ-20

Використання мембрани запобігало змішуванню розчинів з активним хлором з католітом, насиченим воднем. При цьому, і катодні і анодні камери були заповнені розчинами хлориду натрію, концентрацією 150 та 200 г/дм³. З катодної камери відводили в ємність водень, який накопичувався, витісняючи воду з мірного циліндра. Активний хлор поглинали 20 %-вим розчином NaOH (100 см³), розміщеному в мірній колбі (абсорбері). Періодично вимірювали концентрацію активного хлору в абсорбері та аноліті, вміст хлоридів в електроліті. Результати приведені на рис. 3.20.

Як видно з рисунку 3.20, активний хлор накопичується в електроліті та абсорбері. При цільності струму 4,17 А/дм² за 6 годин в електроліті концентрація активного хлору досягла 340 мг-екв/дм³, в абсорбері - 224 мг-екв/дм³. Вихід за струмом активного хлору в цілому сягав ~ 70 %. Концентрація хлоридів знизилась з 2480 мг-екв/дм³ до 1870 мг-екв/дм³. При цьому загальна кількість хлоридів знижувалась на 159 мг-екв/дм³. Кількість синтезованого активного хлору сягала 110 мг-екв/дм³. Очевидно, значна кількість активного хлору виділяється із воднем з католіту, що призводить до його значних втрат.

Подібні результати отримали при використанні розчину хлориду натрію концентрацією 200 мг-екв/дм³ (рис. 3.21). Анодна щільність струму в даному випадку сягала 12,5 А/дм². При цьому, в електроліті за 10 годин концентрація активного хлору сягала 4350 мг-екв/дм³, в абсорбері – 410 мг-екв/дм³. Вихід активного хлору за струмом сягав 73-74 %.

Якщо перерахувати концентрацію активного хлору з урахуванням його перетворенням в гіпохлорит натрію, то маса гіпохлориту сягала 162 г/дм³ або ~ 16 %. У абсорбері концентрація гіпохлориту натрію сягала 16,6 г/дм³ або 1,6 %. Утворення гіпохлориту в електроліті проходило по такій схемі на аноді виділявся хлор за реакцією (3.1).

На катоді утворювався гідроксид аніон за реакцією (3.6)

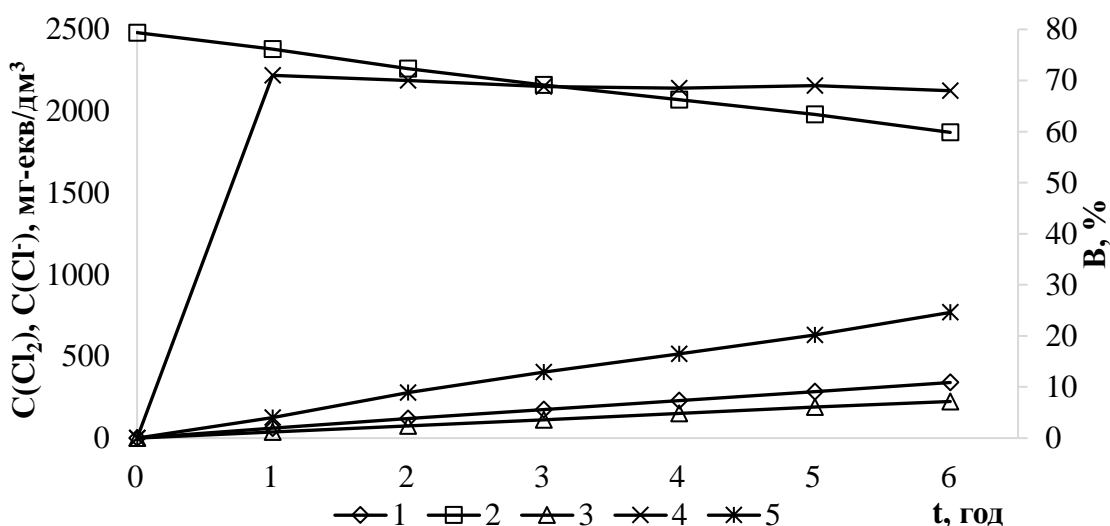


Рисунок 3.20 – Залежність концентрації активного хлору (1), хлоридів (2) в аноліті, активного хлору в абсорбері (3), виходу за струмом активного хлору (4), ступеню вилучення хлоридів (5) від часу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=150 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана УПМ-20) при щільності струму $j=4,17 \text{ А/дм}^2$ ($\text{pH} = 7,0$)

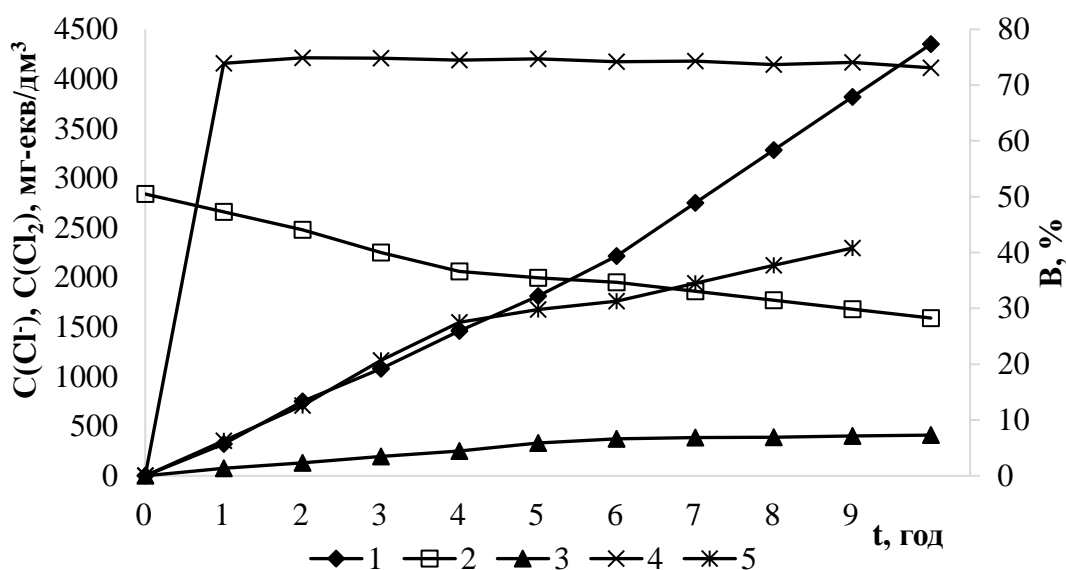
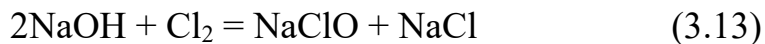
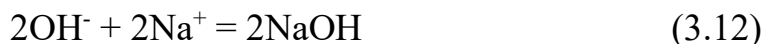


Рисунок 3.21 – Зміна концентрації активного хлору (1), хлоридів (2) в аноліті, активного хлору в абсорбері (3), виходу за струмом активного хлору (4), ступеню вилучення хлоридів (5) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=200 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана УПМ-20) при щільності струму $j=12,5 \text{ А/дм}^2$ ($\text{pH} = 6,0 - 7,0$)

З іонами натрію утворювався луг, що взаємодіяв з активним хлором:



Оскільки рН середовища в процесі електролізу було на рівні 6,0 – 7,0, то можна сказати, що в основному проходили реакції 3.1, 3.6, 3.12 та 3.13.

Але значна кількість активного хлору видалялася з електроліту в абсорбери при дегазації з воднем. Це повинно привести до підлучення розчину. Адже гідроксид-аніони можуть окислюватись на аноді за реакцією (3.11), що призводить до нейтралізації розчину:

Оскільки рН середовища в процесі електролізу було на рівні 6,0 – 7,0, то можна сказати, що в основному проходили реакції 3.1, 3.6, 3.12 та 3.13.

Але значна кількість активного хлору видалялася з електроліту в абсорбери при дегазації з воднем. Це повинно привести до підлучення розчину. Адже гідроксид-аніони можуть окислюватись на аноді за реакцією (3.11), що призводить до нейтралізації розчину:

При сумарній кількості отриманого активного хлору 1172 мг-екв, кількість хлоридів знизилась на 1250 мг-екв. Це свідчить, що ~ 78 мг-екв Cl_2 втратили через його дегаціацію з катодної області. Вихід за струмом утвореного водню був близьким до 100%.

Недоліком процесу є дегація хлору з католіту, який можна уловлювати розчином лугу, та висока мінералізація отриманого гіпохлориту натрію через значний залишковий вміст хлориду натрію, концентрація якого сягає ~ 93 г/дм³.

3.4.2 Отримання гіпохлориту натрію з розчинів NaCl при використанні двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41

При використанні аніонітової мембрани в двокамерному електролізері анодну камеру заповнювали розчином хлориду натрію, катодну камеру - 1 Н NaOH. З анодної камери відводили леткі продукти окислення хлоридів, з катодної камери відводили водень. Періодично контролювали вміст активного хлору в католіті та абсорбері і вміст хлоридів в аноліті. Як видно з рисунку 3.22, при проведенні електролізу при концентрації NaCl 120 г/дм³, значна кількість активного хлору видалялась з аноліту і сорбувалась в абсорбері.

Основна маса активного хлору накопичувалась в аноліті. Всього там утворилось і залишилось 127 мг-екв активного хлору (гіпохлориту натрію). В абсорбері зібралось 9 мг-екв гіпохлориту натрію, а всього утворилось 136,5 мг-екв активного хлору. Концентрація хлоридів знизилась на 70 мг-екв. В середньому рН в анодній області сягав 7,0 – 7,5.

Значного накопичення лугу в аноліті не відбувалось через окислення гідроксид-аніонів на аноді. Вихід за струмом активного хлору також, як і в попередньому випадку, сягав ~ 73 %. Таким чином, кількість утвореного активного хлору за 5 годин при щільності струму 8,33 А/дм² сягала 136,5 мг-екв, а зниження кількості хлоридів сягало 70,2 мг-екв.

Подібні результати було отримано і при електролізі розчину NaCl концентрацією 120 г/дм³ при щільності струму 12,5 А/дм² (рис.3.23). В даному випадку, за 5 годин в аноліті концентрація активного хлору зростала до 1445 мг-екв/дм³, а в абсорбері до 165 мг-екв/дм³. В цілому, було отримано 204,35 мг-екв активного хлору. Зниження концентрації хлоридів сягало всього 70 мг-екв.

Очевидно, що при високій анодній щільності струму окислення хлоридів не зупиняється на отриманні Cl₂. Гіпохлорит окисляється до ClO₂⁻ (реакція 3.3), а потім у присутності Cl₂ утворюється ClO₂ (реакція 3.5), який виділяється з аноліту та розчиняється в розчині NaOH в абсорбері, або в аноліті з утворенням хлорату та хлориту (реакція 3.9).

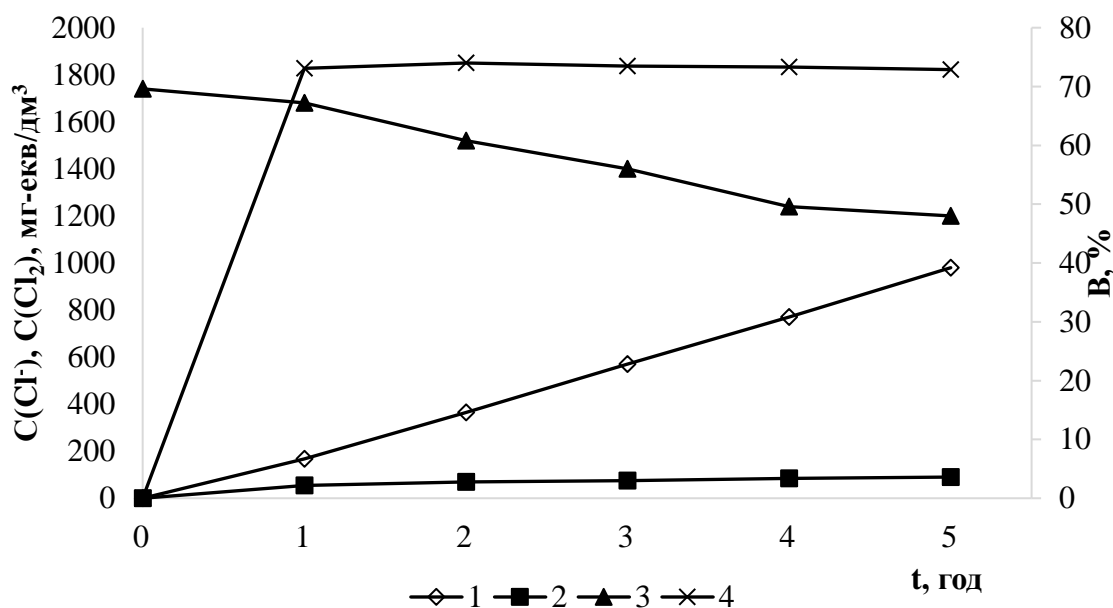


Рисунок 3.22 - Залежність концентрації активного хлору в аноліті (1) та абсорбері (2), концентрації хлоридів (3) та виходу за струмом активного хлору (4) від часу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl}) = 120 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при щільності струму $j = 8,33 \text{ А/дм}^2$, (католіт 1Н NaOH), ($\text{pH} = 7,0 - 7,5$)

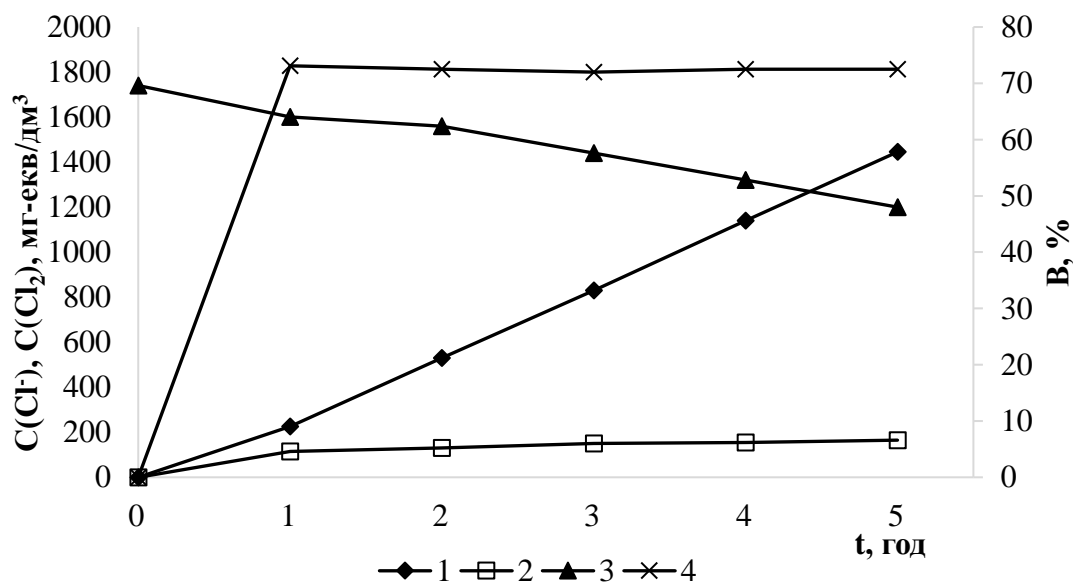


Рисунок 3.23 – Залежність концентрації активного хлору в аноліті (1) та абсорбері (2), концентрації хлоридів (3) та виходу за струмом активного хлору (4) від часу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl}) = 120 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при щільності струму $j = 12,5 \text{ А/дм}^2$, (католіт 1Н NaOH), ($\text{pH} = 6,5 - 7,0$)

Таким чином, окислені сполуки хлору із ступенем окислення Cl^{3+} та $5+$ накопичується головним чином в аноліті і частково в абсорбері.

При зниженні концентрації хлориду натрію в аноліті до $30\text{--}45\text{ г/дм}^3$ вихід активного хлору знижувався при щільності струму (j) $4,167\text{ А/дм}^2$ до $56\text{--}65\%$, при щільності струму $8,33\text{ А/дм}^2$ до $43\text{--}46\%$, а при щільності струму $12,5\text{ А/дм}^2$ вихід активного хлору за струмом знижувався до $32\text{--}40\%$ (рис.3.24 – 3.26).

За щільності струму $4,167\text{ А/дм}^2$ (рис.3.24) концентрація активного хлору в аноліті сягала 350 мг-екв/дм^3 через 5 годин електролізу, в абсорбері – 75 мг-екв/дм^3 . Сумарна кількість отриманого активного хлору сягала 53 мг-екв/дм^3 . При цьому зниження концентрації хлоридів складало всього $19,5\text{ мг-екв/дм}^3$. Очевидно, що і в даному випадку були отримані наряду з гіпохлоритом хлорит та хлорат натрію.

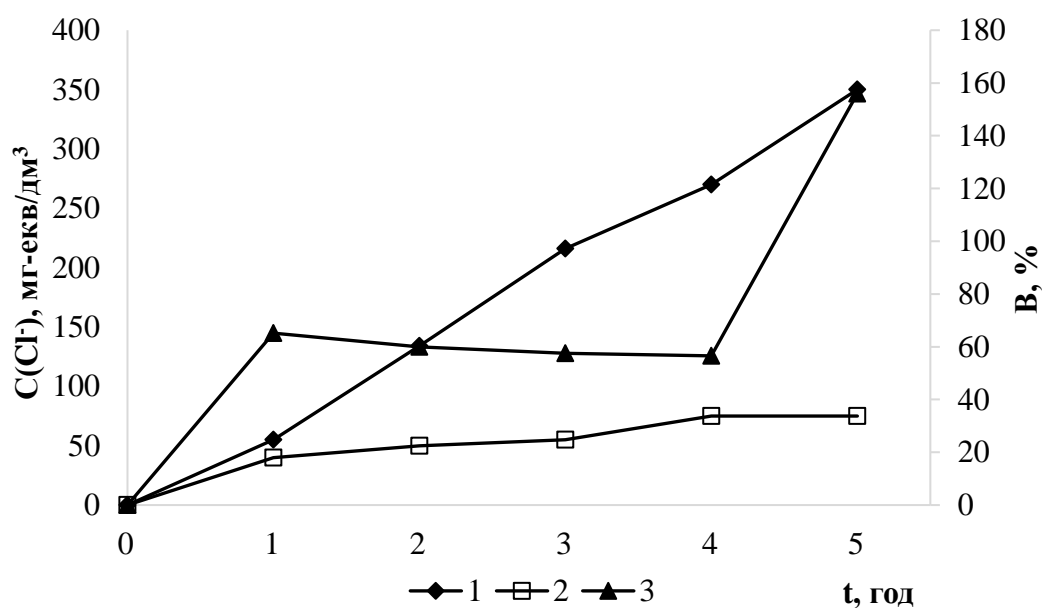


Рисунок 3.24 – Залежність концентрації активного хлору в аноліті (1), в абсорбері (2), виходу активного хлору за струмом (3) від часу електролізу розчину NaCl ($C(\text{NaCl}) = 780\text{ мг-екв/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при щільності струму $j = 4,167\text{ А/дм}^2$, (католіт 1 Н NaOH), (залишкова концентрація $\text{Cl}^- = 630\text{ мг-екв/дм}^3$)

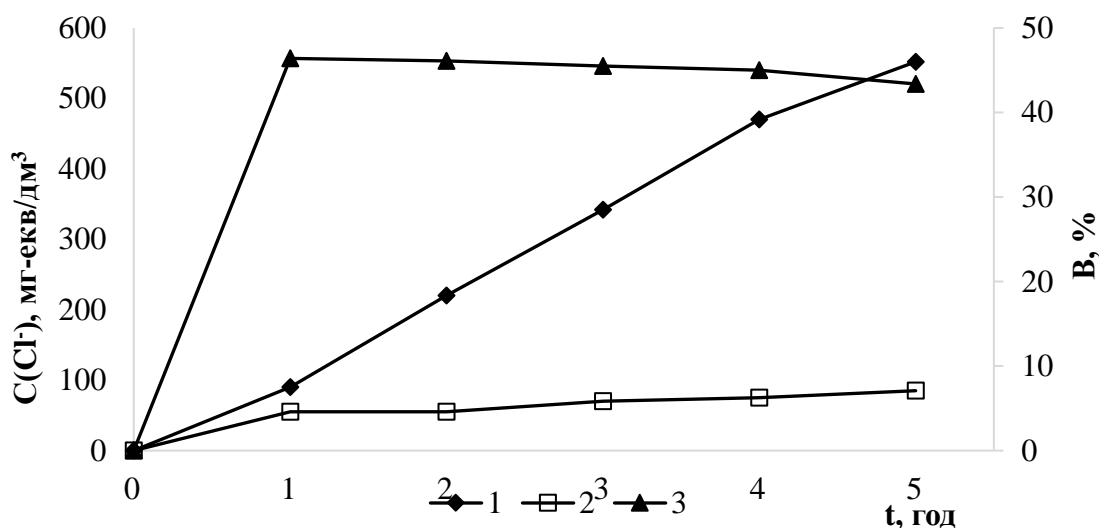


Рисунок 3.25 – Залежність концентрації активного хлору в аноліті (1), в абсорбері (2), виходу активного хлору за струмом (3) від часу електролізу розчину NaCl ($C(\text{NaCl}) = 36,9 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при щільності струму $j = 8,33 \text{ А/дм}^2$, (залишкова концентрація $\text{Cl}^- = 320 \text{ мг-екв/дм}^3$), $\text{pH} = 7,0-7,2$

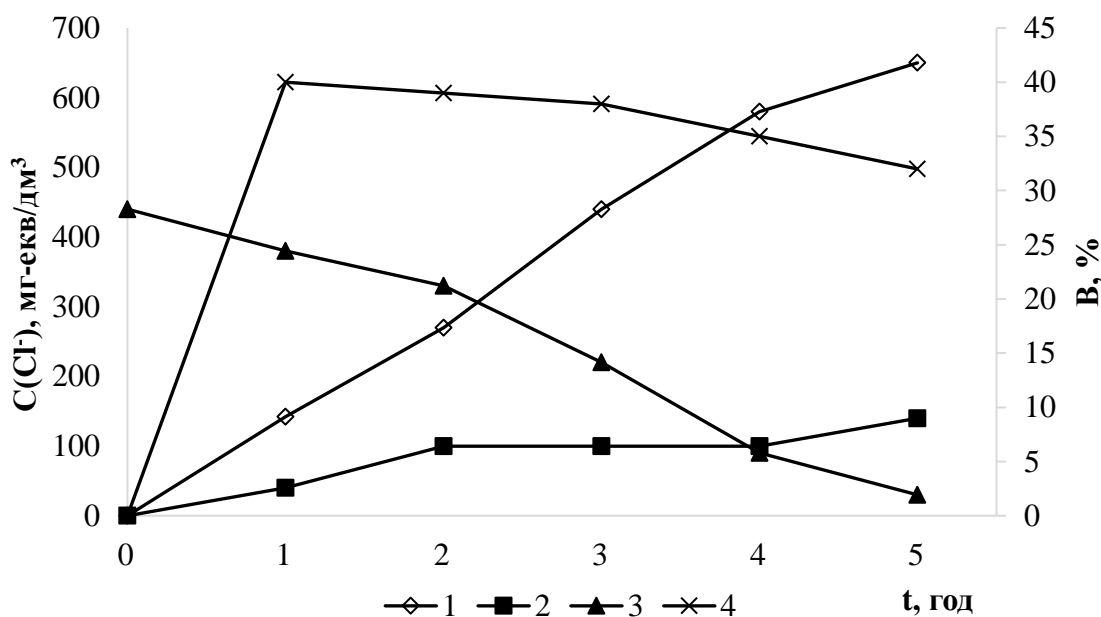


Рисунок 3.26 – Залежність концентрації активного хлору в аноліті (1) та абсорбері (2), хлоридів (3) та виходу активного хлору за струмом (4) від часу електролізу розчину NaCl ($C(\text{NaCl}) = 30 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) при щільності струму $j = 12,5 \text{ А/дм}^2$, (залишкова концентрація $\text{Cl}^- = 30 \text{ мг-екв/дм}^3$), $\text{pH} = 7,0-7,2$

При щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ (рис.3.25) концентрація активного хлору в аноліті сягала 552 мг/дм^3 , а в абсорбері – 85 мг-екв/дм^3 . Всього за 5 годин утворилось 72 мг-екв , а в абсорбері – $8,5 \text{ мг-екв}$. Разом 80 мг-екв активного хлору. При цьому вміст хлоридів знизився на 40 мг-екв , що підтверджує можливість утворення хлоритів та хлоратів. Вихід активного хлору за струмом був в межах 43-46 %.

При підвищенні щільності струму до $12,5 \text{ А/дм}^2$ при концентрації NaCl 30 г/дм^3 , концентрація активного хлору в аноліті досягла 650 мг-екв/дм^3 , а в абсорбері – 140 мг-екв/дм^3 . Всього за 5 годин отримали $98,5 \text{ мг-екв}$ активного хлору, при зниженні концентрації хлоридів на $53,3 \text{ мг-екв}$.

Очевидно, що і в даному випадку утворились хлорити і хлорати та значна кількість струму тратилась на електроліз води. Вихід активного хлору за струмом сягав всього 32-40 %.

3.4.3 Ефективність переробки розчинів хлористого натрію в двокамерному електролізері з катіонною мембраною

У двох попередніх випадках при використанні двокамерних електролізерів з дифузійною та аніонною мембранами, головна маса окислених сполук хлору концентрувалась в аноліті. В разі отримання концентрованих розчинів окислених сполук хлору, вони містили значні концентрації хлористого натрію.

При цьому, про знесолення солоних розчинів не йшлося. Більш перспективним є використання двокамерного електролізера з катіонною мембраною. В даному випадку при переробці розчинів NaCl в катодній камері відбувається концентрування лугу, а в абсорбері – концентрування гіпохлориту натрію. В анодній камері відбувається знесолення води. При цьому в аноліті можуть бути розміщені розчини NaCl різних концентрацій. Якщо врахувати, що з аноліту виділяється активний хлор у вигляді газу, то в абсорбері можна досягти необхідної концентрації гіпохлориту натрію при розчиненні активного хлору в

20% - му розчині лугу при переробці необхідного об'єму NaCl заданої концентрації.

Це підтверджують результати, приведені на рисунку 3.27. В даному випадку використали розчин NaCl з концентрацією хлоридів 150 г/дм^3 . Як видно з рисунку 3.27, при зниженні концентрації хлоридів в аноліті з 2200 мг-екв/дм^3 до 20 мг-екв/дм^3 , вихід активного хлору знизився з 80,5 % до 72 %, але всерівно був досить високим.

Активний хлор в основному накопичувався при розчиненні в лужному розчині в абсорбері. В практичному застосуванні можна використовувати луг, який концентрувався в катодній камері. Концентрація активного хлору в абсорбері досягла 2010 мг-екв/дм^3 , а в аноліті лише 150 мг-екв/дм^3 .

Всього за 10 годин електролізу утворилось $220,5 \text{ мг-екв}$ активного хлору. При цьому концентрація хлоридів в аноліті знизилась на 283 мг-екв . Очевидно, що головним продуктом в даному випадку був гіпохлорит натрію. Певна частина ($\sim 22\%$) активного хлору втрачалась через недосконалість абсорбера. Але із приведених даних видно, що даний електролізер забезпечує ефективне знесолення концентратів при отриманні концентрованого розчину гіпохлориту натрію.

При використанні розчину хлориду натрію концентрацією 25 г/дм^3 було також досягнуто концентрування гіпохлориту натрію в абсорбері (рис.3.28).

В даному випадку, при щільності струму $12,5 \text{ А/дм}^2$ в абсорбері, досягнуто концентрації гіпохлориту натрію на рівні 705 мг-екв/дм^3 , а в аноліті – 140 мг-екв/дм^3 . В цілому, за 5 годин утворилось $88,7 \text{ мг-екв}$ гіпохлориту. Концентрація хлоридів знизилась із 440 до 30 мг-екв/дм^3 . Вихід за струмом сягав 34,2 – 37,2 %. Всього було досягнуто вилучення $53,3 \text{ мг-екв}$ хлоридів. Очевидно, що при високій щільності струму частина хлоридів була окислена до хлорату та хлориту, які головним чином концентрувались в аноліті.

В цілому, після дегазації аноліту можна отримувати солонуваті води, які легко знесолюються зворотнім осмосом.

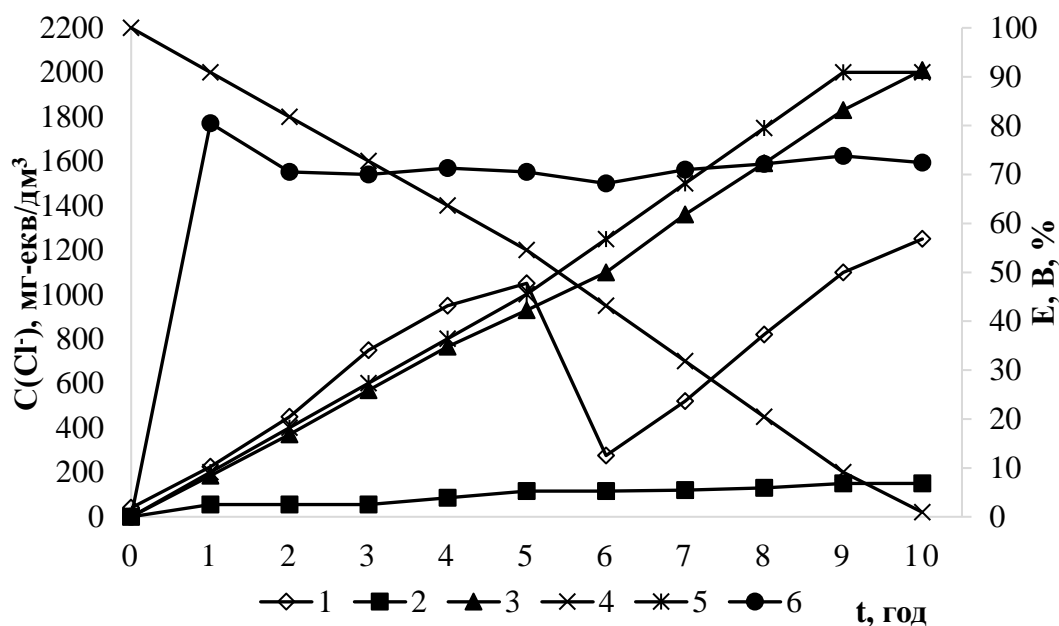


Рисунок 3.27 – Залежність лужності католіту (1), концентрації активного хлору в аноліті (2) та абсорбері (3), хлоридів (4), виходу активного хлору (5) від часу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=150 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МК-40) при щільності струму $j=6,67 \text{ А/дм}^2$

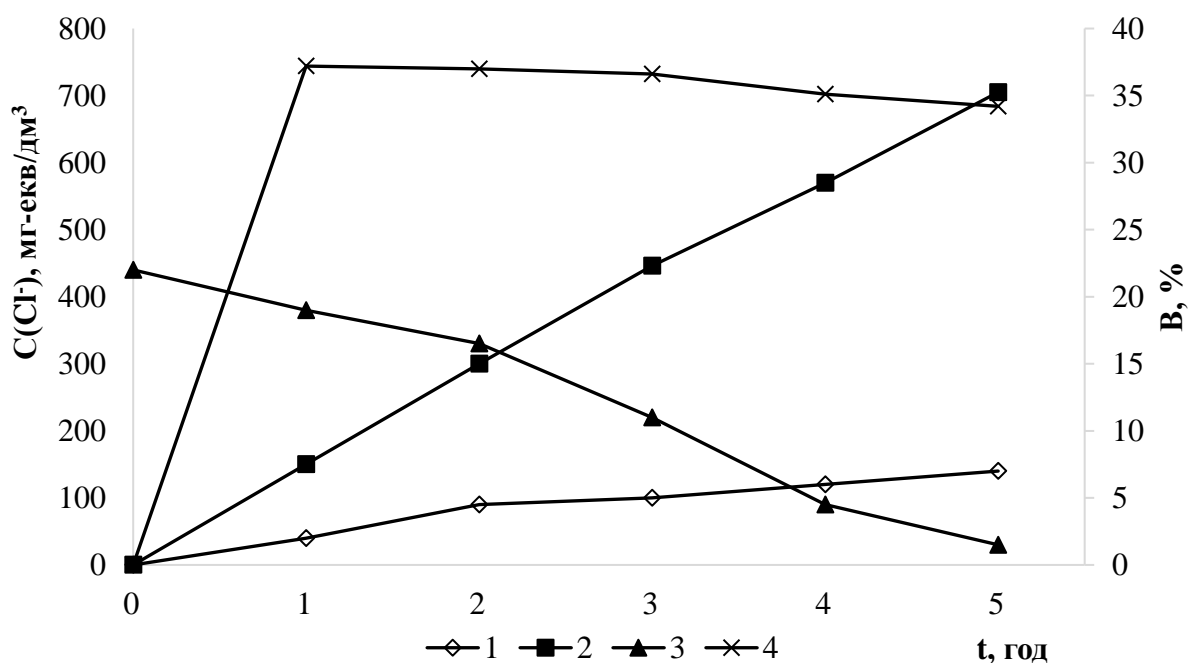


Рисунок 3.28 – Зміна концентрації активного хлору в аноліті (1), абсорбері (2), хлоридів (3), виходу активного хлору за струмом (4) із часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=25 \text{ г/дм}^3$) в двокамерному електролізері (мембрана МК-40), католіт $0,05\text{N NaOH}$, $\text{pH } 6,3 - 7,0$, $j=12,5 \text{ А/дм}^2$

Висновки до розділу 3

Таким чином, після проведення ряду експериментальних досліджень в галузі переробки концентратів баромембранного зневоднення вод, можемо зробити такі висновки:

1. Вивчено основні умови ефективного реагентного очищення шахтних вод, а саме вилучення сульфатів, з використанням відходів виробництва МГЗ, так званого «червоного шламу», котрий виступає як перспективний та економічно доцільний коагулянт. Власне, котрий може замінити існуючі на ринку, дорожчі коагулянти для водоочищення та водопідготовки;

2. Вивчено основні умови отримання окислених сполук хлору в двокамерних електролізерах. Проаналізовано вплив концентрації хлоридів та щільності струму, при процесі електролізу, на процеси окислення сполук хлору у електролізері при експериментальному дослідженні;

3. Вивчено основні переваги та доцільність отримання корисних вторинних продуктів із відходів при знесоленні вод, шляхом концентрування розчинів хлориду натрію електрохімічним методом; Представлені результати дослідження показують, що отримані концентрати можна використовувати для виробництва дефіцитних в Україні гіпохлориту натрію та активного хлору;

4. Визначено головні умови отримання активного хлору та гіпохлориту натрію в закритому герметичному електролізері; представлені результати досліджень при використанні різних мембран в електрохімічному процесі; встановлено, що при використанні мембрани МК-40 досягнуто найкращих результатів по отриманню гіпохлориту натрію, при одночасному очищенні вод.

РОЗДІЛ 4

ПЕРЕРОБКА СОЛЬОВИХ РОЗЧИНІВ З ОТРИМАННЯМ АЛЮМІНІЄВИХ ТА ЗАЛІЗНИХ КОАГУЛЯНТІВ

4.1. Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію

Сьогодні в Україні гостро стоїть проблема забезпечення населення України якісною питною водою. В промислових регіонах нашої країни наразі складається критична ситуація, адже поряд із дефіцитом питної води спостерігається антропогенне навантаження на всі водно об'єкти.

Найбільших відсоток забруднених вод припадає саме на високомінералізовані стічні води, а також шахтні води, котрі утворюються при водопідготовці в баромембранних процесах очищення вод. Нажаль, сьогодні якогось ефективного, безпечного та ефективно-доцільного технологічного рішення проблем переробки таких вод немає.

Метою нашої роботи є створення досконалих та сучасних методів переробки шахтних та високомінералізованих розчинів з отриманням корисних сполук та реагентів при використанні реагентних та за допомогою електрохімічних методів. В ході експериментальних досліджень, ми використовували двокамерні та трикамерні електролізери різних конструкцій. Трикамерний електролізер в разі використання катіонної та аніонної мембран, дає можливість переробляти розчини натрію хлориду різних концентрацій, в результаті отримувати розчини лугу та активного хлору. Але слід зазначити, що на відміну від розчинів сульфату натрію, де в католіті концентруються луг, а в аноліті сірчана кислота, при проведенні процесу електролізу хлориду натрію в аноліті відбувається утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти. Проте, при цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації активного хлору та ClO_2 . Така проблема

вирішується за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Перспективним та цікавим варіантом є також отримання більш стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, можливо отримувати алюмінію хлориди при використанні алюмінієвого аноду. В такому випадку, якщо розмістимо розчин хлориду натрію в центральній робочій камері, то в катодній камері буде відбуватися концентрування лугу, саме за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область та утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню (реакція 4.1).



За рахунок розчинення металевого алюмінію, а також за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область, буде утворюватися розчин хлориду алюмінію в анодній області.

На початковому етапі нашого дослідження, ми використовували розчин натрію хлориду з концентрацією 10 г/дм³ (рис.4.1).

Аби уникнути пасивування алюмінію в нейтральному середовищі, котре можливе за рахунок утворення неелектропровідної оксидної плівки, в аноліт додавали соляну кислоту, концентрацією 0,5 мг-екв/дм³. рН розчину був 3,1.

Як бачимо із рис. 4.1, за 2,5 години концентрація хлориду натрію в робочій камері знижувалась з 160 мг-екв/дм³ (≈ 10 г/дм³) до 0,5 мг-екв/дм³ (≈ 29 мг/дм³), при анодній щільності струму 4,17 А/дм².

Як результат, вихід за струмом по лугу був 65 – 69 %, дифузії (переходу) хлоридів на рівні 60 – 95 %, а розчинення алюмінію - 89 – 100 %.

З цього випливає, що значне зниження виходу за струмом насамперед пов'язане із зниженням концентрації солі в середній робочій області. Концентрація хлориду натрію за 1,5 години електролізу знизилась до 40 мг-екв/дм³, що в свою чергу призвело до значного збільшення опору системи. Аби підтримувати необхідну силу струму, довелося підняти напругу з 10 В до 50 - 55

В. Але все ж таки, протягом останньої години сила струму все ж знизилася до 0,4 А, а далі і до 0,1 А [5].

Якщо згадати, що електрохімічним методом концентрацію таких розчинів, як натрію хлорид можна підвищити до 100 - 200 г/дм³, то в подальшому нашому експериментальному дослідженні, можна використовувати розчини більшої концентрації при отриманні хлоридів алюмінію [5]. Це вигідно і ще і тому, що шахтні високомінералізовані води, котрі взяті із залізрудних шахт, зазвичай мають концентрацію солей - 50-150 г/дм³.

В цілому, можемо стверджувати, що вихід по основному процесу дослідження - синтезу хлориду алюмінію, може залежати від анодної щільності струму. Тому спочатку ми визначали вихід іонів алюмінію Al^{3+} , а потім вихід по дифузії хлоридів, в залежності від анодної щільності струму.

На першому етапі було вивчено процес опріснення розчину хлориду натрію, концентрацією 1700 мг-екв/дм³, з отриманням розчину хлориду алюмінію, при фіксованій силі струму 0,25 А та при анодній щільності струму 2,08 А/дм³ (рис. 4.2).

По результатах, що бачимо на рисунку 4.2, можемо сказати, що досить ефективно відбувається дифузія хлоридів із середньої камери в анодну область [9].

Цей процес призводить до зменшення дифузії хлоридів в анодну область. Також, це впливає і на дифузію натрію в катодну область [9].

Як видно з рис. 4.2, що неповна дифузія протонів у катодну камеру призводить до підвищення лужності в робочій середній камері, що знову ж як результат знижує ефективність дифузії хлоридів у анодну камеру. Після проведення 50 годин електролізу, різниця в концентрації алюмінію та хлоридів в анодній камері сягає 890 мг-екв. Рівень рН складає 5,01. Це призводить до часткового гідролізу алюмінію з висадженням $Al(OH)_3$.

Концентрація алюмінію на момент 50-52 годин електролізу знижується з 323 мг-екв/дм³ до 185 мг-екв/дм³. Концентрація хлоридів збільшується до 2392 мг-екв/дм³, а рН опускається до 1,55.

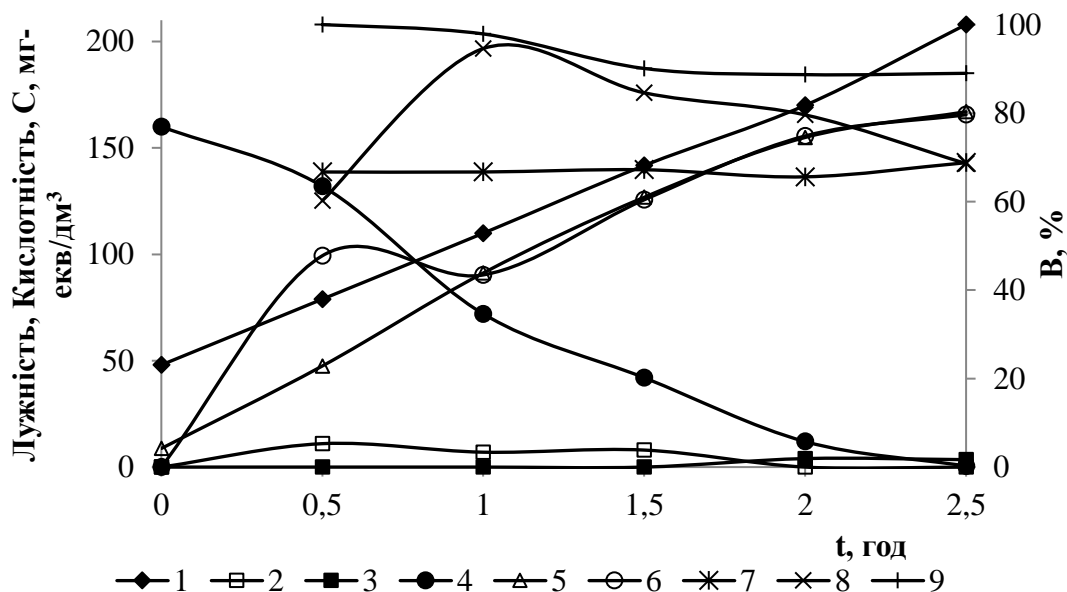


Рисунок 4.1 – Зміна лужності в катодній області (1), лужності (2) та кислотності (3), концентрації хлоридів (4) в робочій області, концентрації хлоридів (5) та алюмінію (6) в анодній камері, виходу за струмом луку (7) в катодній зоні, дифузії хлоридів (8) з робочої в катодну зону та іонів алюмінію (9) в аноліті з часом електролізу в трикамерному електролізері (мембрани МК-40 та МА-41) при застосуванні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 48 мг-екв/дм³, кислотності аноліту (концентрація HCl) 8,75 мг-екв/дм³, рН аноліту 3,1 і концентрації [NaCl] в робочій області 160 мг-екв/дм³ ($I = 0,5$ А, $S_a = S_k = 12$ см², $j = 4,17$ А/дм²)

В цей же час, як концентрація алюмінію в анодній камері зростає швидше від концентрації хлоридів. Очевидно, в даних умовах алюміній частково реагує з водою (рис.4.3). Це підтверджує і підвищення рН середовища в анодній камері. Як ми бачимо з рисунку 4.3, вихід за струмом іонів Al^{3+} , саме починаючи з 8-ої години електролізу більше 100%, що зумовлено розчиненням алюмінію при реагуванні з водою. Дифузія хлорид-аніонів проходить досить ефективно. Вихід за струмом складає приблизно 100%. Менш ефективно відбувається дифузія іонів натрію, хоча в окремих періодах електрохімічного процесу вихід за струмом сягає 95-100% [9].

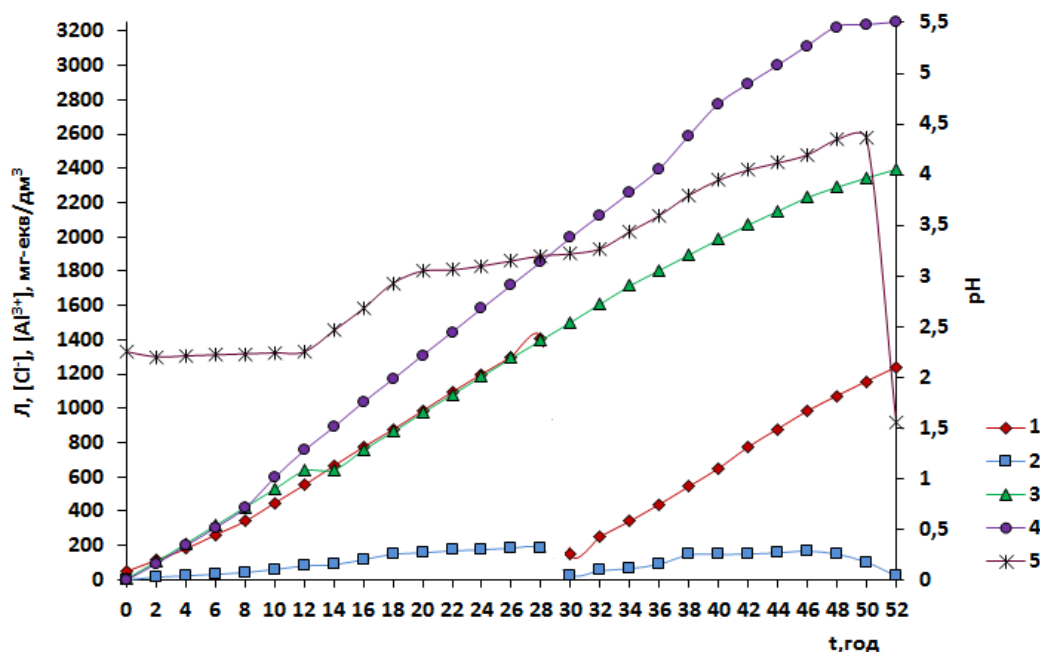


Рисунок 4.2 – Залежність лужності в катодній області (1) та робочій області (2) трикамерного електролізера, концентрації хлоридів (3) та іонів алюмінію (4), рН середовища (5) в анодній області електролізера з алюмінієвим анодом від часу електролізу ($I=0,25$ А, $S_a=S_k=0,12$ дм³, $V_{к.к.}=V_{р.к.}=V_{а.к.}=175$ см³, $j=2,08$ А/дм²) розчину натрію хлориду концентрацією 1700 мг-екв/дм³

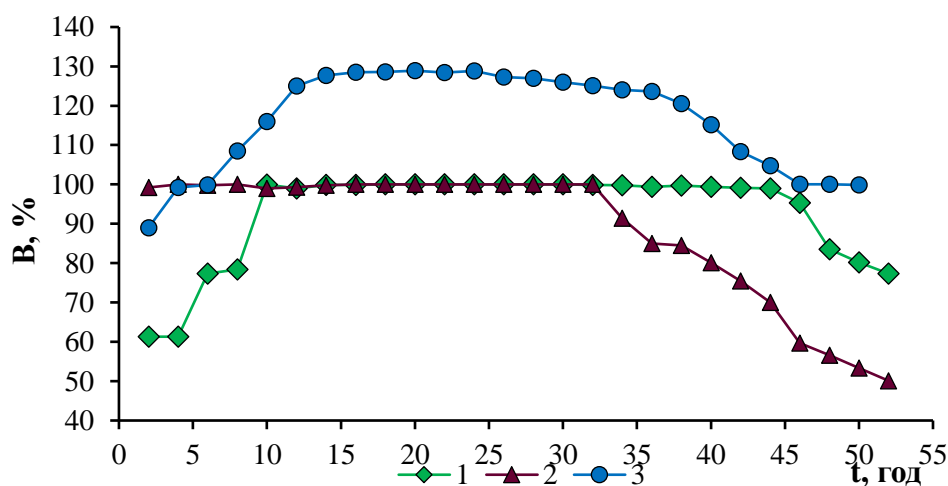


Рисунок 4.3 - Зміна виходу за струмом лугу в катодній зоні (1), дифузії хлоридів із робочої зони в анодну область (2) та розчинення алюмінієвого аноду (3) із часом електролізу розчину натрію хлориду (1700 мг-екв/дм³, робоча камера) в трикамерному електролізері при концентрації лугу в катодній камері 50 мг-екв/дм³, кислотності в анодній зоні 8,5 мг-екв/дм³ ($I=0,25$ А; $j=2,08$ А/дм²)

При збільшенні сили струму до 0,5 А, при підвищенні анодної щільності струму до 4,17 А/дм², інтенсивність процесу помітно зростає (табл. 4.1) [9]. При цьому вихід за струмом в процесі переходу хлоридів зменшується до 90-96% (крім останніх 4-ох годин електролізу), а вихід за струмом лугу в катодній камері зменшився до 80-90%, розчинення алюмінію при взаємодії з водою, саме при рН – 2,21 – 3,20 було менш значним, якщо порівнювати з попереднім дослідом.

Вклад цього процесу у вихід катіонів Al^{3+} не перевищував 24,4 %, а на певних його етапах його вклад був менше 1 %. В результаті проведення процесу електролізу було одержано розчин лугу з концентрацією 1300 мг-екв/дм³, а концентрація натрію хлориду в робочій середній камері зменшилась до 10 мг-екв/дм³.

Таблиця 4.1 - Зміна основних параметрів процесу електролізу розчину натрію хлориду ($[NaCl]=1900$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (мембрани МК-40, МА-41) з часом електролізу при застосуванні алюмінієвого аноду ($I=0,5$ А, $S_a=S_k=0,12$ дм³, $V_{к.к.}=V_{а.к.}=V_{р.к.}=100$ см³, $j=4,17$ А/дм²)

t, год	Л, мг-екв/дм ³		C _{Cl} -,мг- екв/дм ³		[Al ³⁺], мг- екв/дм ³	В,%			рН, АК	I, А	U, В
	КК	РК	РК	АК		Л, КК	Al ³⁺ , АК	Cl ⁻ , АК,РК			
0	50	0	1900	35	---	---	---	---	2,20	0,5	3
1	193	15,6	1725	210	180	76,9	96,8	94	2,21	0,5	3
2	351,8	37	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	94,62	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	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	68,5	68,5	44,1	3,20	0,5	50

При збільшенні сили струму до 1 А, при анодній щільності струму 8,34 А/дм² швидкість процесу електродіалізу підвищилась. Якщо ж, при силі струму 0,25 А - концентрація хлоридів в анодній камері збільшились до 2345 мг-екв/дм³ за 50 год, то при силі струму 1 А - концентрацію хлоридів в аноліті на рівні 2691 мг-екв/дм³ досягли за 7 годин електродіалізу (рис.4.4).

Еквівалентна концентрація іонів Al^{3+} в аноліті не перевищувала межу в 2697 мг-екв/дм³. З цього, можна стверджувати, що розчинення алюмінію відбувається за рахунок електродіалізу, і вклад хімічного розчинення алюмінію майже не присутній. Водночас, за 10 годин електролізу було одержано розчин алюмінію хлориду з концентрацією 3470 мг-екв/дм³ [9].

Концентрація іонів Al^{3+} сягала 3884 мг-екв/дм³. Це свідчить, що вклад хімічного процесу в розчинення алюмінію не перевищував 12%. За цих обставин рН середовища не перевищувала 3,0, і це означає, що одержаний розчин досить стабільний і може певний час використовуватись як коагулянт.

Вихід за струмом лугу складав 92%, а дифузії хлоридів із середньої робочої зони в анодну камеру – 99%. Вихід іонів алюмінію з врахуванням хімічного розчинення аноду складав 100,1 – 108,5% (рис.4.5).

Схожі результати були отримані при використанні розчину натрію хлориду, з концентрацією 100 г/дм³ (1700 мг-екв/дм³) при силі струму 1 А (рис.4.6).

При таких умовах електропровідність робочого розчину була досить високою протягом значного часу [5]. Тому слід зазначити, що протягом перших 7 годин електролізу, вихід за струмом по утворенню лугу був значно вищим - на рівні 90-94 %.

В подальшому вихід за струмом зменшувався до 87-65 %. Так відбулося, можливо, і через те, що по мірі зростання лужності в катодній зоні, зростала швидкість дифузії протонів з робочої зони в катодну. Зумовлено це тим, що електропровідність мембрани по протонах більша, як по іонах натрію. Більш того, концентрація іонів натрію в робочій зоні зменшилася більше, як у п'ять разів, а лужність в католіті досягла 1300 мг-екв/дм³ за перших 7 годин електролізу.

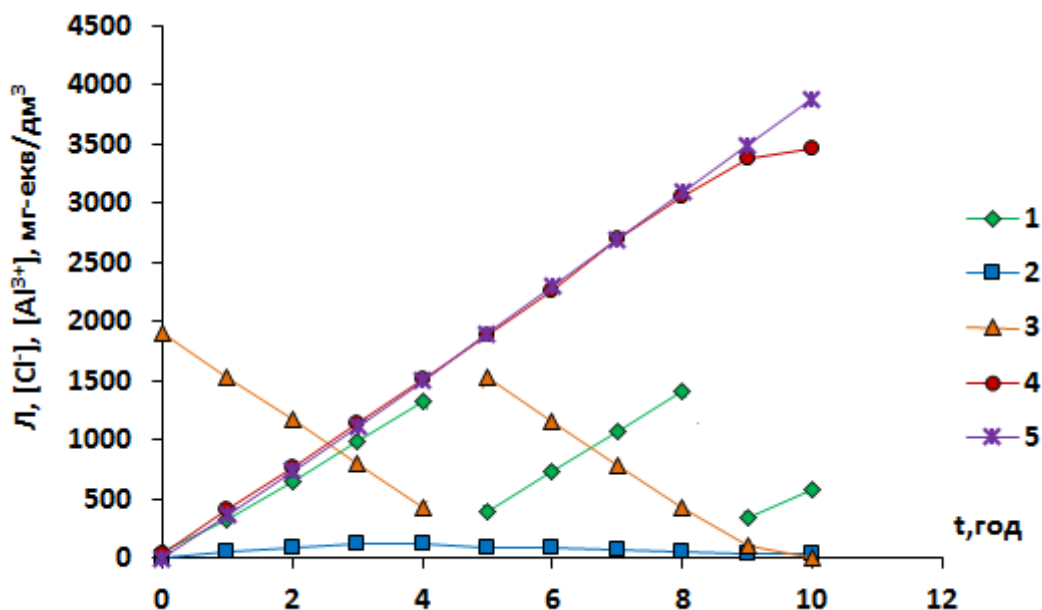


Рисунок 4.4 - Зміна лужності в катодній (1) та робочій (2) зонах, концентрації хлоридів в робочій(3) та анодній(4) зонах, концентрації алюмінію (5) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=1900$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері при силі струму 1 А ($j=8,34$ А/дм²)

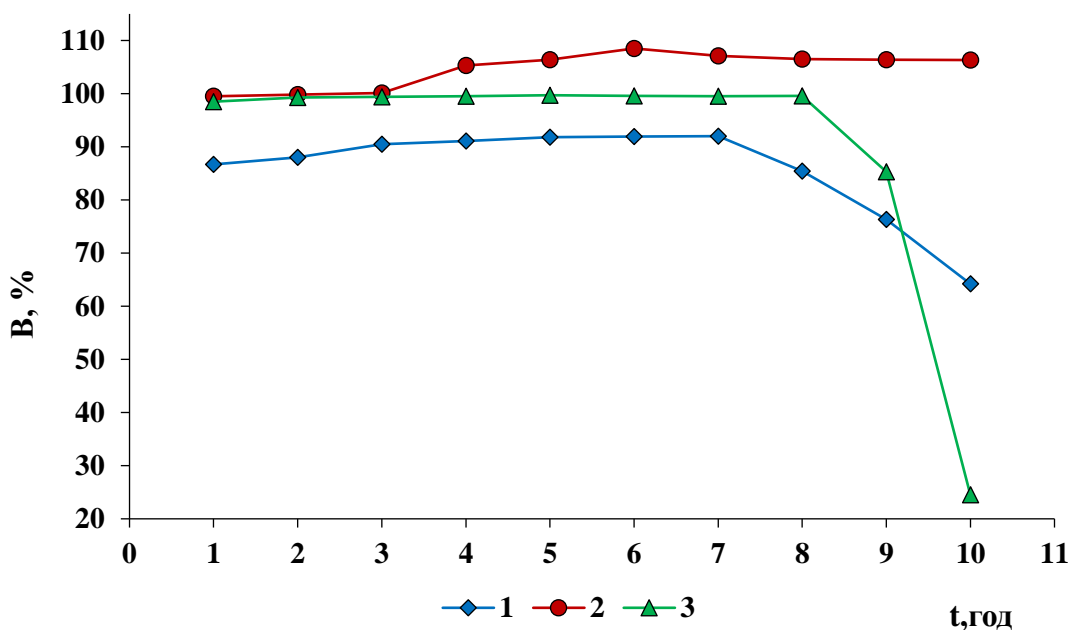


Рисунок 4.5 - Зміна виходу за струмом лугу в катодній області (1), розчиненого алюмінію в анодній області (2) та дифузії хлоридів із робочої в анодну зони (3) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=1900$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері при силі струму 1А ($j=8,34$ А/дм²)

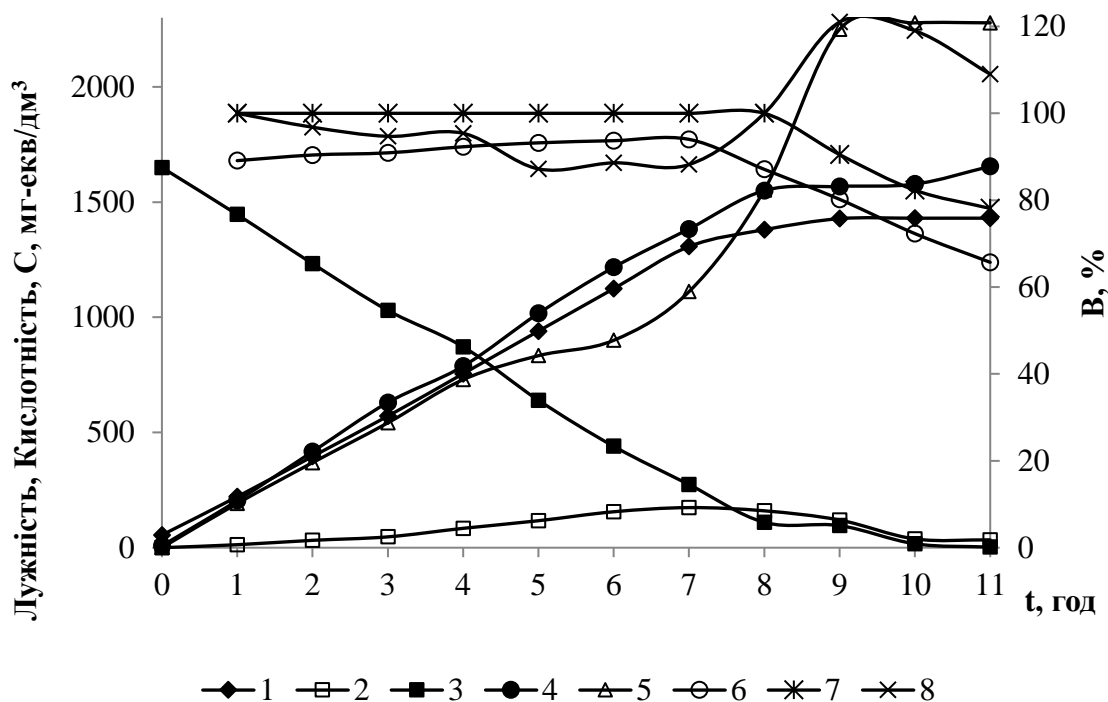


Рисунок 4.6 – Зміна лужності (1) в катодній та робочій (2) зонах, концентрації хлоридів (3) в робочій та анодній (4) зонах, концентрації алюмінію (5) в анодній зоні, виходу за струмом луку (6) в катодній області, дифузії хлоридів (7) з робочої в катодну область та іонів алюмінію (8) в аноліті з часом електролізу в трикамерному електролізері при застосуванні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 51 мг-екв/дм³, кислотності аноліту 8,25 мг-екв/дм³ за концентрації NaCl в робочій камері 100 г/дм³ ($I = 1$ А, $S_a = S_k = 12$ см², $j = 8,33$ А/дм²)

Як наслідок, лужність робочого розчину за даний час підвищилась до 174 мг-екв/дм³. Далі, лужність робочого розчину зменшилась до 34 мг-екв/дм³, що в свою чергу призвело до зменшення виходу за струмом по дифузії Cl⁻ з робочої в анодну область. Цей показник сягав 100 %, а при конкуруючій дифузії гідроксид-аніонів з робочої області в анодну - він знизився до 90 – 78 % протягом перших 8 годин. Слід зазначити, що вихід за струмом Al³⁺ досяг 87 – 100 % за перші 8 годин електролізу. За останні 3 години, він перевищив 100 % і складав 109 – 121 %. Пояснюється це явище тим, що під час перших 8 годин електрохімічного процесу,

коли швидкість дифузії Cl^- перевищувала швидкість розчинення алюмінію у розчині відбувалось підкислення розчину за рахунок накопичення хлористого водню [9].

Далі, розчинення алюмінію відбувається як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок розчинення алюмінію при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. Унаслідок концентрація алюмінію в аноліті складала 2278 мг-екв/дм³ при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм³. Це свідчить про те, що головним продуктом процесу в цьому випадку, поруч з хлоридом алюмінію (AlCl_3) є 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$). Цей продукт є високоефективним та дієвим коагулянтном при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод. Загалом, було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130,85 г/дм³ тобто 13,085 %.

По Al_2O_3 концентрація коагулянту складала 11,62 %. В ліпших зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які сьогодні є на ринку, концентрація Al_2O_3 не перебільшує 16 %. Вміст Al_2O_3 в очищеному сухому алюмінію сульфаті складає 15 %. Тому для визначення певної межі концентрування, одержаного розчину гідроксохлориду алюмінію, процес електродіалізу проводили в 2 етапи, при зміні розчинів в катодній і робочій областях після першого етапу електролізу без зміни розчину в анодній області. За перші 18 годин електродіалізу робочого розчину, з концентрацією натрію хлориду 1708 мг-екв/дм³ (~ 100 г/дм³), при щільності струму 4,17 мг-екв/дм³, концентрація хлоридів в робочій області знизилась до 3 мг-екв/дм³ (106,5 мг/дм³) при збільшенні лужності в католіті до 1410 мг-екв/дм³, в робочій області до 184 мг-екв/дм³ [9].

Концентрація Cl^- в аноліті сягала 1706 мг-екв/дм³, а концентрація іонів Al^{3+} - 2618 мг-екв/дм³. За 12 годин електролізу, вихід за струмом лугу в католіті досягав 76,3 – 100 %, а далі зменшувався до 79 %. Дифузія Cl^- із робочої в анодну область відбувалась кількісно (вихід за струмом був 100 %). В той час, розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Таким чином, вихід за струмом

був 129 – 150 %. Це свідчить про те, що майже на 1/3 алюміній переходить в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо оцінювати по співвідношенню Cl^- та алюмінію у аноліті, то в такому випадку можна зробити такі висновки, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$). Концентрація цього коагулянту по Al_2O_3 складала 13,4 % [9].

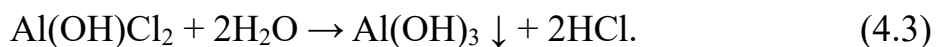
Наступним етапом дослідження була заміна розчинів в катодній та робочій областях на вихідні розчини, і проведення електролізу ще 16 годин при такій же густині струму. Лужність в католіті, як і на попередньому етапі, зростала до 1440 мг-екв/дм³, що являється досить нижчим від приросту концентрації хлоридів в аноліті (а саме 1590 мг-екв/ дм³). Все це зумовлено частковою міграцією протонів з робочої області в католіт та, як правило, збільшення лужності в робочому розчині до 148 мг-екв/ дм³.

Варто відмітити, що сума лужності в католіті та лужності в робочому розчині складає 1588 мг-екв/дм³, що є дуже близько до приросту концентрації хлоридів в аноліті. Такий перебіг цілком відповідає правилу еквівалентності процесів, які проходять при електрохімічному очищенні вод [5].

В результаті проведення подальших експериментальних досліджень по електролізу, на другому етапі концентрація іонів алюмінію в аноліті збільшувалась швидше, як концентрація хлоридів, що, власне, обумовлено хімічним розчиненням алюмінію. Концентрація алюмінію досягла 3111 мг-екв/дм³ за 6 годин електролізу. Концентрація ж 1/3 гідроксохлориду алюмінію по Al_2O_3 в такому випадку сягла 15,9 %. В подальшому, частина алюмінію випала в осад у вигляді гідроксиду алюмінію. Концентрація алюмінію знизилась до 1100 мг-екв/дм³, що обумовлено підвищенням рН при хімічному розчиненні алюмінію, що відбувається за реакцією 4.2:



При збільшенні рН вище 4,7 відбулось висадження гідроксиду алюмінію. Як видно, процес проходив за реакцією 4.3:



В даному випадку, відбулось підкислення води, що, в свою чергу, допомогло розчиненню як металевого алюмінію з електроду, так і частковому розчиненню утвореного осаду. Таким чином, концентрація алюмінію в розчині знову дійшла до 3305 мг-екв/дм³, що відповідає концентрації хлориду алюмінію по Al₂O₃ 16,9 % за останні 10 годин електролізу. Цей розчин також є придатним для використання як коагулянту і містить активного компонента значно більше, як сульфат алюмінію у твердому вигляді.

Досить цікавим було вивчення процесу одержання алюмінієвого коагулянту в при проведенні експерименту в двокамерному електролізері. В цьому випадку розчин натрію хлориду розміщували в анодну область, а в катодній зоні відбувався процес концентрування лугу. З огляду на те, що електропровідність катіонної мембрани по іонах натрію набагато вища за електропровідність по іонах алюмінію, можна було надіятись, що в анодній області буде концентруватись хлорид алюмінію, а в катодній області – розчин лугу. Так і було, на початку процесу, при силі струму 1 А проходило розчинення алюмінієвого аноду (рис.4.7), при зростанні концентрації алюмінію до 524 мг-екв/дм³ при виході за струмом AlCl₃ – 60,9 %, та при виході за струмом лугу 63,5 %.

В подальшому, процес електродіалізу суттєво сповільнювався, а вихід за струмом AlCl₃ впав до 11,7 %, а по лугу до 1 %. Пояснюється це тим, що тризарядні катіони алюмінію, при підвищенні їх концентрації в розчині все більше сорбувались на катіонній мембрані, витісняючи однозарядні катіонні Na⁺(можливо і H⁺).

В ході процесу, майже всі аніонні функціональні групи аніонообмінної мембрани були заблоковані катіонами алюмінію, через що їх дифузія проходила

досить повільно, через достатнє електростатичне притягування позитивно заряджених катіонів до негативно заряджених функціональних груп мембран. В свою чергу, варто підкреслити, електричний опір мембрани зріс у десятки разів. Вона майже позбулась здатності до електропровідності. Такий ефект посилювався по мірі отруєння мембрани іонами алюмінію. Зрештою, процес електролізу повністю зупинився. Це ми можемо побачити із рисунку 4.8, де видно, що на початковому етапі при напрузі 5 В сила струму сягала 1 А, а через 7 годин проходження процесу уже при 50 В вона ледь сягала 0,2 А [9].

Процес продовжувати було недоцільно і не раціонально, адже вихід за струмом як хлориду алюмінію, так і лугу був дуже низьким.

Отримані результати проведених раніше експериментальних досліджень показують, що при переробці розчинів натрію хлориду (котрі, являються аналогами концентратів зворотньоосмотичного опріснення води) електродіалізом в трикамерному електролізері з використанням алюмінієвого аноду, процес протікає з утворенням хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію в анодній камері та концентруванням лугу в катодній камері при очищенні розчину NaCl в робочій області. Сила струму в такому процесі закономірно залежить від напруги та електропровідності робочого розчину, що достатньо обмежує рівень його знесолення. Слід відмітити, що алюмінієвий анод розчиняється, як за рахунок електрохімічних процесів, так і при хімічній взаємодії з водою, що призводить до утворення гідроксохлоридів алюмінію. Визначено, що концентрація хлоридів алюмінію в аноліті складає 13 - 17 % по Al_2O_3 .

Така технологія може бути цікава та перспективна при застосуванні відходів металевого алюмінію.

В такому випадку, можливо переробляти металобрухт алюмінію і концентрати, що містять хлорид натрію у алюмінієві коагулянти, котрі, в свою чергу, будуть придатними та ефективними для використання в технологіях очищення води [9].

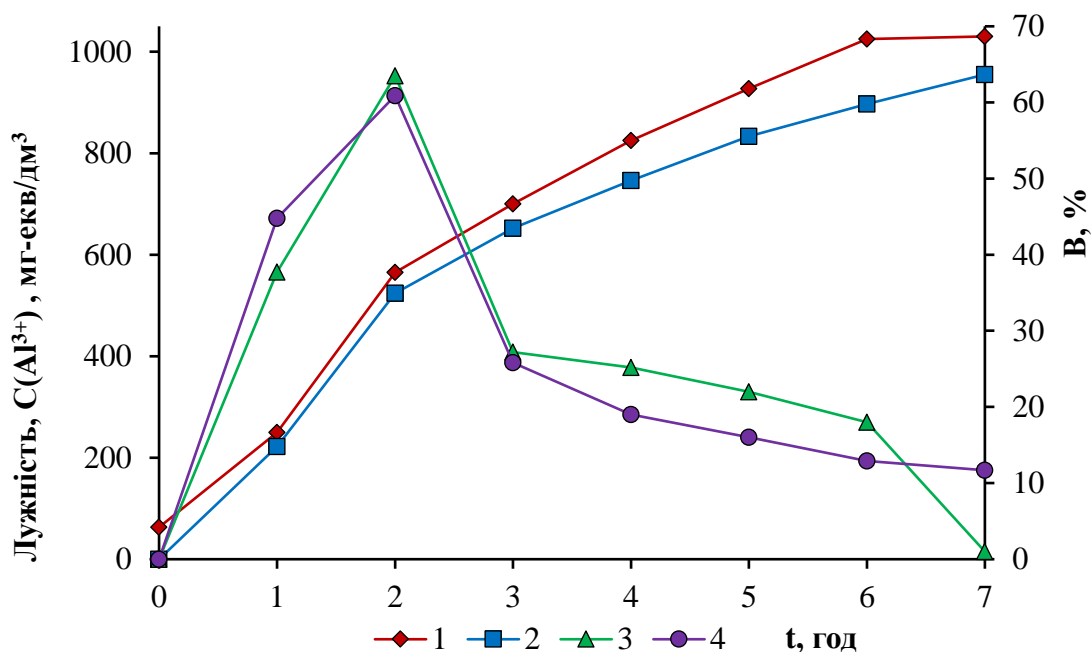


Рисунок 4.7 - Зміна лужності в катодній зоні (1), концентрації алюмінію в анодній зоні (2), виходу за струмом хлориду алюмінію (3), виходу за струмом (4) з часом електролізу розчину натрію хлориду ($C_{\text{NaCl}}=1709$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері (мембрана МК-40, анод – алюміній АД-0) при силі струму 1А ($j=8,34$ А/дм², $V_k=V_{a.k.}=75$ см³, рН 2,50-3,17)

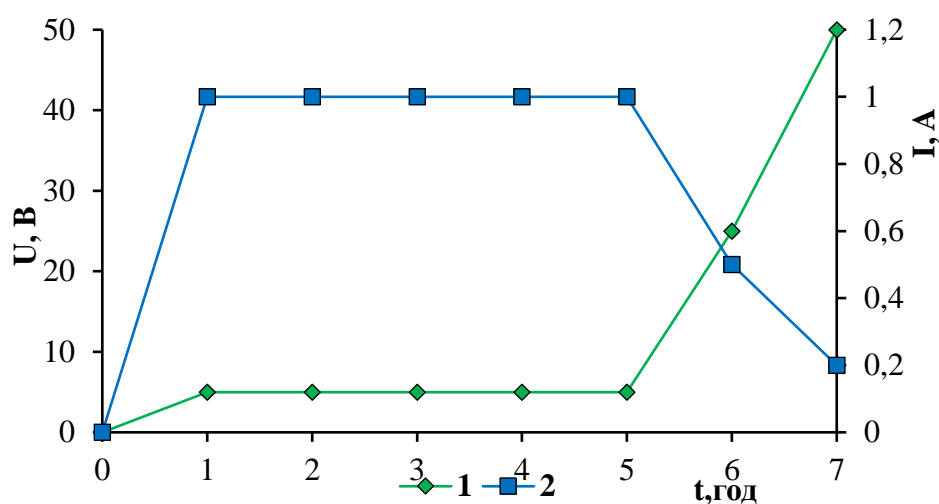


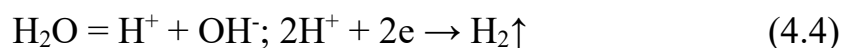
Рисунок 4.8 - Залежність напруги (1) та сили струму (2) від проведеного електролізу розчину хлориду натрію ($C[\text{NaCl}]=1709$ мг-екв/дм³) в двокамерному електролізері (мембрана МК-40, $j=8,34$ А/дм², $V_k=V_{a.k.}=75$ см³, рН 2,50-3,17)

4.2. Переробка розчинів мінеральних солей NaCl, Na₂SO₄ і їх сумішей з отриманням хлоридів та сульфатів заліза методом електролізу

4.2.1. Переробка розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері при використанні залізного аноду

Технологічний процес одержання хлориду заліза електрохімічним методом має переваги над іншими методами електрохімічної переробки відходів хлориду натрію, одна із яких являється – простота [178]. В цьому випадку, використовуються не дорогі аноди із сталі 3 або інших залізних матеріалів, чого не можна сказати про процеси окислення хлору, де необхідно використовувати досить стійкі до окислення аноди - а саме, платину, титан покритий оксидом рутенію, стійкі органічні електроди [179, 180]. Однак, реалізація процесу одержання хлориду заліза (III) в трикамерному електролізері відбувається не так просто, як можна було б сподіватись.

Взагалі, планувалась така реалізація схеми процесу. Хлорид натрію поміщали в середню робочу камеру. Цей розчин був відділений від катодної камери катіонною мембраною МК-40, від анодної області - аніонною мембраною МА-41. При використанні напруги 5-50 В іони Na⁺ дифундують через катіону мембрану в катодну зону, де у цей період на катоді проходило утворення водню та гідроксид аніонів за такими реакціями 4.1 та 4.4:



У присутності катіонів натрію в катодній області відбувається процес концентрування лугу. Cl⁻ з робочої області переходять у анодну камеру, де відбувається процес анодного розчинення заліза:



Як правило, при процесі анодного розчинення заліза утворюються катіони Fe^{2+} . Про це можна знайти підтвердження в численних публікаціях про використання процесу електрокоагуляції із використанням залізних електродів [181-183].

Але, слід відмітити що, при зростанні концентрації хлоридів в анодній області при рН середовища більше 6 можливе виділення кисню та/або активного хлору:



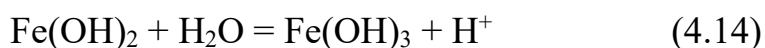
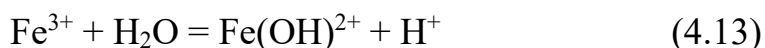
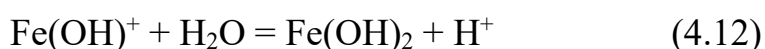
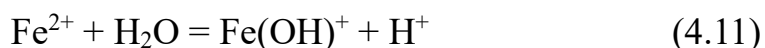
Хлорид заліза (III) може утворюватись в результаті взаємодії дихлориду заліза із молекулярним хлором:



При взаємодії іонів Fe^{2+} з киснем, та ще й в присутності хлоридів можливе утворення оксихлоридів заліза:



Оксихлориди заліза також можуть виділятись і при гідролізі заліза (II) та заліза (III):



Окрім того, виявилось, що залізний анод може вступати в реакцію із соляною кислотою, що утворюється в реакціях 4.9, 4.11-4.14., наведених вище.



При взаємодії заліза з водою відбувається процес підлучнення середовища:



Але, як бачимо, що не дивлячись на всю простоту реакції процесу електролітичного розчинення заліза, описаний процес проходить не так просто, як хотілось і можна було сподіватись (рис.4.9) [1].

Якщо розглянути результати на рис.4.9, то можна побачити, що виникає певна невідповідність представлених результатів.

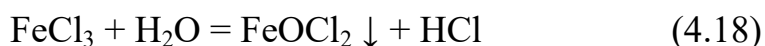
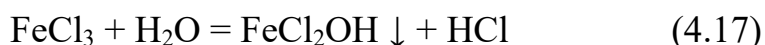
Після проведення 7 годин експериментального процесу електролізу робочого розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері, було зазначено зростання лужності в катодній зоні на 241 мг-екв/дм³, зниження концентрації хлоридів в робочій області на 312 мг-екв/дм³ і зростання концентрації заліза в аноліті всього до 90,9 мг-екв/дм³.

В даному випадку, вихід за струмом по луку досягав 24-61 % при середньому значенні 34,6 %, вихід за струмом окисленого заліза складав 5,1 – 38,5 % при середньому значенні 14,49 %, а також вихід за струмом по перенесенню з робочої області в анодну камеру хлоридів 17-81 % при середньому значенні 46,4 % (рис.4.10). Як наслідок, ступінь очищення розчину хлориду натрію від хлоридів Cl⁻ складав - 84,5 % [1].

Передусім, виникають сумніви, котрі стосуються кількості перенесених хлоридів в анодну область, яка дорівнювала 312 мг-екв/дм³ і невеликі концентрації розчиненого заліза (90,9 мг-екв/дм³). Якщо допустити, що заліза

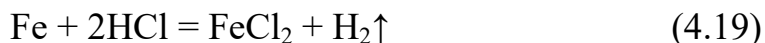
мало розчинилось, в такому випадку варто очікувати підвищеної кислотності аноліту на рівні 200 мг-екв/дм³.

Однак, якщо оцінювати саме по зміні рН середовища в аноліті (рис.4.11), то можна стверджувати, що рН розчину виросло з 4,78 до 5,4. Напевно, що в такій ситуації іонів заліза при процесі анодного розчинення перейшла в розчин досить велика кількість [7]. Але цілком імовірно, що значна частина заліза випала у осад, разом із іонами Cl⁻ у вигляді оксохлоридів:



Реакції (4.17), (4.18) по своїй природі є аналогами реакцій (4.13) та (4.14). Утворення Fe(OH)Cl₂ та FeOCl можливе і по реакціях (4.9) та (4.10) [184].

Отримана хлористоводнева кислота може зв'язуватись при реакції із залізним анодом по такій реакції:



Скоріше за все, саме через ефективне зв'язування хлоридів у солі та оксихлориди заліза, пояснюється краща їх дифузія в анодну камеру, якщо порівнювати із дифузією натрію в катодну камеру (рис.4.9). Саме через це впливає, що вихід за струмом при видаленні хлоридів з анодної камери більший, за вихід за струмом по луку в катодній камері [6].

Таким перебігом процесів можна пояснити збільшення лужності в робочій області до 26 мг-екв/дм³ та високі значення ступеню очищення робочого розчину від хлоридів (рис.4.11).

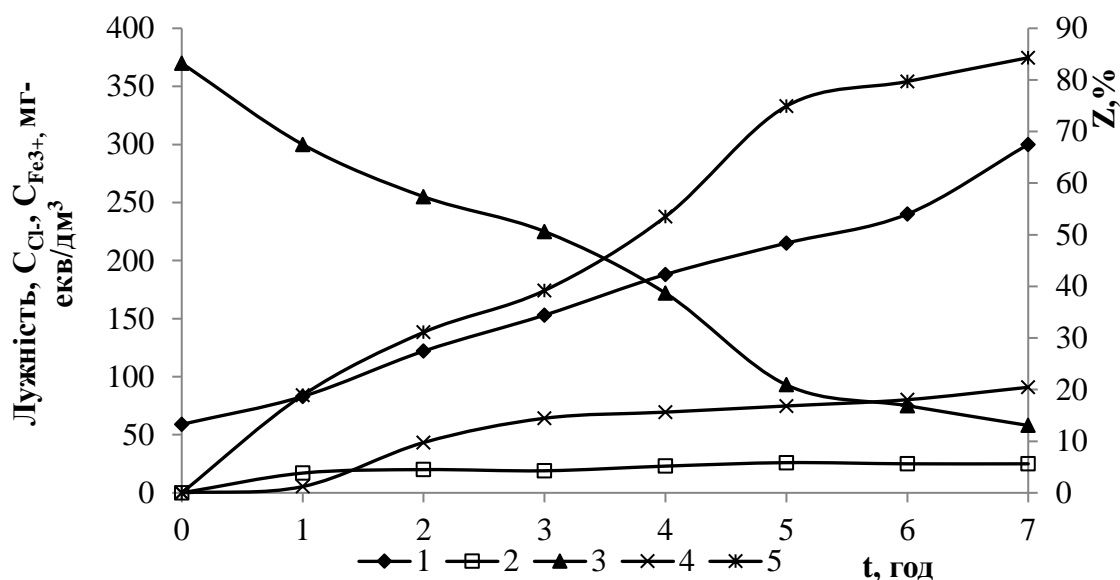


Рисунок 4.9 - Зміна лужності в катодній зоні (1), в робочій зоні (2), концентрації хлоридів в робочій області (3), концентрації заліза та хлоридів в анодній зоні (4) та ступеню видалення хлоридів (5) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,2$ А, $j=1,67$ А/дм²) при застосуванні залізного аноду

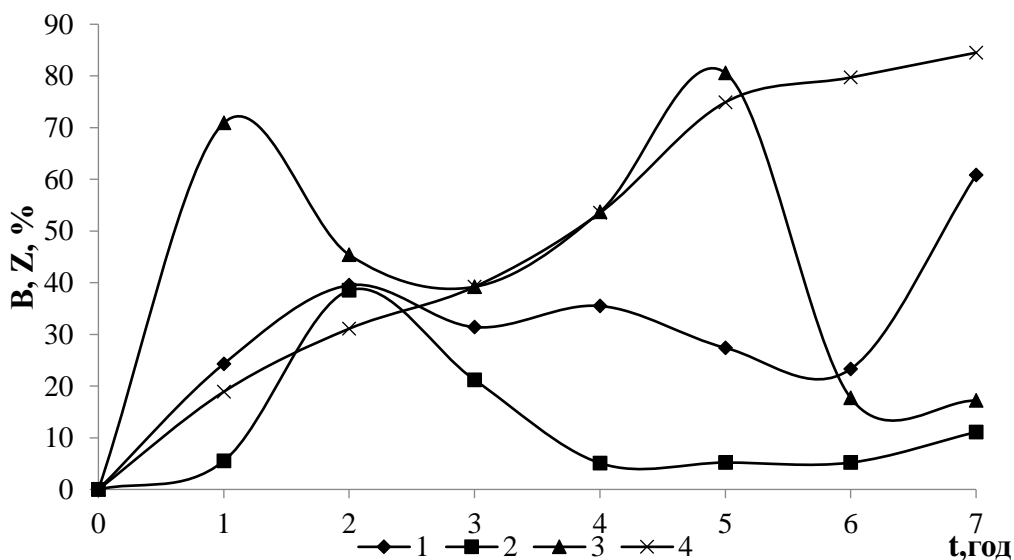


Рисунок 4.10 - Зміна виходу за струмом по луку в катодній зоні (1), окисленого заліза (Fe^{3+}) в анодній зоні (2), дифузії хлоридів з робочої камери в анодну зону (3) та ступеню видалення хлоридів (4) з часом процесу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,2$ А, $j=1,67$ А/дм²)

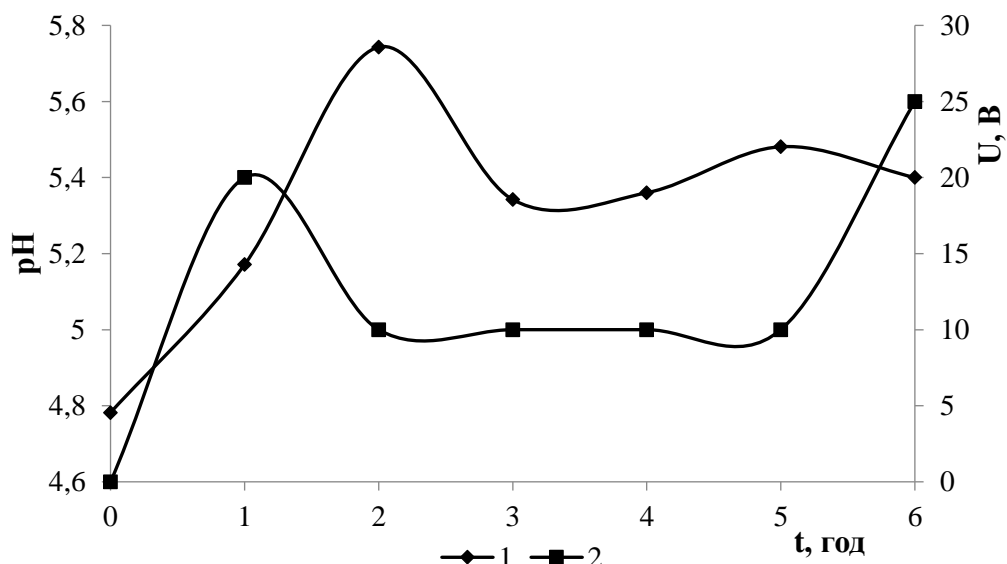


Рисунок 4.11 - Зміна pH середовища (1) в анодній зоні та напруги(2) з часом електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,2$ А, $j=1,67$ А/дм²) із використанням залізного аноду

Низькі значення концентрації іонів заліза в анодній камері пояснюється тим, що при pH 5,17-5,74 більша частина заліза знаходиться у зв'язаному нерозчинному стані.

При силі струму 0,2 А, збільшення напруги в кінці процесу електролізу з 10 до 25 В, зумовлене зменшенням концентрації хлориду натрію в робочій середній камері [1].

Якщо враховувати, що за 7 годин електролізу за теоретичним розрахунком прореагувало 52,2 мг-екв заліза, а реально у розчині зафіксовано ~ 6,8 мг-екв заліза, то можна сказати, що в осад випало ~ 45 мг-екв нерозчинного FeOCl . Тобто, вихід FeCl_3 – 13 %, а вихід FeOCl – 87,0 %. Перевагою FeCl_3 є те, що він є високоефективним коагулянт. З другої сторони Fe(O)Cl має ряд своїх переваг. Він легко відділяється від води фільтруванням та висушуванням. FeOCl має темно-коричневу окраску [1].

При нагрівання до 300 °С він поступово розкладається за реакцією:



При подальшому нагріванні при більш високих температурах відганяється FeCl_3 . Чистий безводний хлорид заліза FeCl_3 є відомим каталізатором. Отримують його при взаємодії металевого заліза та активного хлору:



Дана реакція є екзотермічною та проходить із значним виділенням тепла, що ускладнює умови синтезу. Крім того, отримання високотоксичного активного хлору також ускладнює процес. Процес синтезу FeCl_3 проходить в абсолютно безводному середовищі, тому використовувати будь-які замінники активного хлору, що зберігаються у вигляді водних розчинів недопустимо [1].

З іншої сторони синтезований електролізом FeOCl є практично водонерозчинною речовиною, яка добре виділяється із води і висушується. Ну а далі отримання і відділення FeCl_3 є досить простим – нагрівання і уловлювання на охолоджуючій поверхні FeCl_3 , що сублімується. Залишок Fe_2O_3 (реакція 4.19) можна розчинити в соляній або сірчаній кислоті з отриманням коагулянтів хлориду або сульфату заліза (III). Крім того, його можна використати в металургії при отриманні металевого заліза. Частину його використовують для отримання високочистого залізного порошку. Також відомо, що оксихлорид заліза перехоплює донори електронів з утворення солей з перенесенням заряду в змішаній валентності. Це призводить до значного збільшення електропровідності [7].

В цілому, хімія оксихлориду заліза є досить цікавою, а вартість його висока, через складність отримання. Реакція (4.22) проходить при температурі 375 °C:



Тому, електрохімічний спосіб його отримання представляє інтерес. Більше того, даний метод дозволяє отримувати розчин лугу. Ступінь знесолення розчину NaCl сягає 84-99 %.

Особливо суттєво можна повисити вихід оксихлориду заліза та ступінь вилучення хлориду натрію із розчину хлориду натрію при використанні залізної стружки в анодній області. Так при використанні розчину хлориду натрію концентрацією 167 г/дм^3 (3000 мг-екв/дм^3) в робочій камері трикамерного електролізера, розчину лугу в катодній камері концентрацією 65 мг-екв/дм^3 , та при використанні розчину HCl концентрацією 50 мг-екв/дм^3 в анодній камері при додаванні в анодну камеру залізної стружки вагою 30 г , при контакті з анодом електроліз проводили при струмі $0,5 \text{ А}$ (анодна густина струму $4,17 \text{ А/дм}^2$) при напрузі 5 В . При цьому в катодній камері зростала лужність (рис.4.12), в робочій камері знижувалась концентрація хлоридів та натрію, в анодній камері - зростала концентрація хлоридів та заліза [7].

Реакція середовища в анодній камері одразу досягла $3,75\text{--}4,0$. На рівні $4,0 \text{ рН}$ була до закінчення процесу. При досягненні рівня лужності в католіті $\sim 1150 \text{ мг-екв/дм}^3$ розчин в катодній камері замінювали на розчин, лужність якого була $60\text{--}65 \text{ мг-екв/дм}^3$. Концентрація хлоридів в анодній камері зростала значно повільніше, як вона знижувалась в робочій камері. Можна було б це пояснити втратою хлору завдяки дегазації Cl_2 . Проте і концентрація заліза також зростала не пропорційно по кількості хлорид-аніонів, що переходили в анодну камеру. При цьому в анодній камері утворювалась значна кількість коричневого осаду [6].

Очевидно, що в даному випадку за рахунок гідролізу хлористого заліза (II) утворювалась значна кількість оксихлориду заліза. Теоретично його кількість розраховували по різниці кількості хлоридів, що перейшли в анодну камеру і залишились в розчині, з урахуванням утворення хлориду заліза (III).

Концентрація даного реагенту в розчині сягала 694 мг-екв/дм^3 . При цьому теоретично розрахована кількість оксихлориду заліза сягала 98 г/дм^3 .

Головним результатом даного процесу є те, що ступінь знесолення робочого розчину хлориду натрію сягав $99,8 \%$ (рис.4.13). Вихід за струмом лугу сягав $62\text{--}66 \%$. При переробці розчинів лужністю вище 1100 мг-екв/дм^3 , отримують 40% -й розчин лугу [7].

Вихід хлоридів за струмом був не дуже високим через його переведення у нерозчинний оксихлорид заліза. Вихід за струмом по дифузії хлоридів через аніонообмінну мембрану складав 60-80 %.

Варто відмітити, що у наступному експериментальному дослідженні для достатньої електропровідності, у анодну область додавали 1,5 мг-екв/дм³ HCl, на відміну від попередніх дослідів, в ході яких в анодну камеру додавали розчин хлористого водню, із концентрацією 0,5 мг-екв/дм³. Результати лабораторного процесу електродіалізу приведені на рис. 4.14-4.16.

Як ми можемо побачити з рис.4.14, поруч із значним зменшенням концентрації хлоридів в робочій області спостерігалось значне збільшення іонів заліза в аноліті. Трішки повільніше підвищувалась лужність в катодній камері [7].

Як було зазначено, що опір у катодній камері зростає із збільшенням лужності католіту, але при збільшенні концентрації заліза та хлоридів в анодній області - падає.

Таким чином, перехід хлоридів в анодну камеру відбувається ліпше, як перехід натрію в катодну зону. Це, в свою чергу, призводить до підвищення лужності в робочій зоні до 19-22 мг-екв/дм³, та зумовлює підвищення виходу за струмом при переході хлоридів, в порівнянні із виходом за струмом луку в католіті (рис.4.15) [6].

Невелике збільшення концентрації заліза в аноліті пояснюється зниженням рН середовища, що забезпечує перебування більшої частини заліза у формі FeCl₃, котра, виявляється, добре розчинна у воді. Водночас, рН середовища змінювався у рамках 3,0-4,6 (рис.4.16). Такі значення рН середовища можуть свідчити про те, що присутня значна частина заліза в осаді хлорату заліза (III).

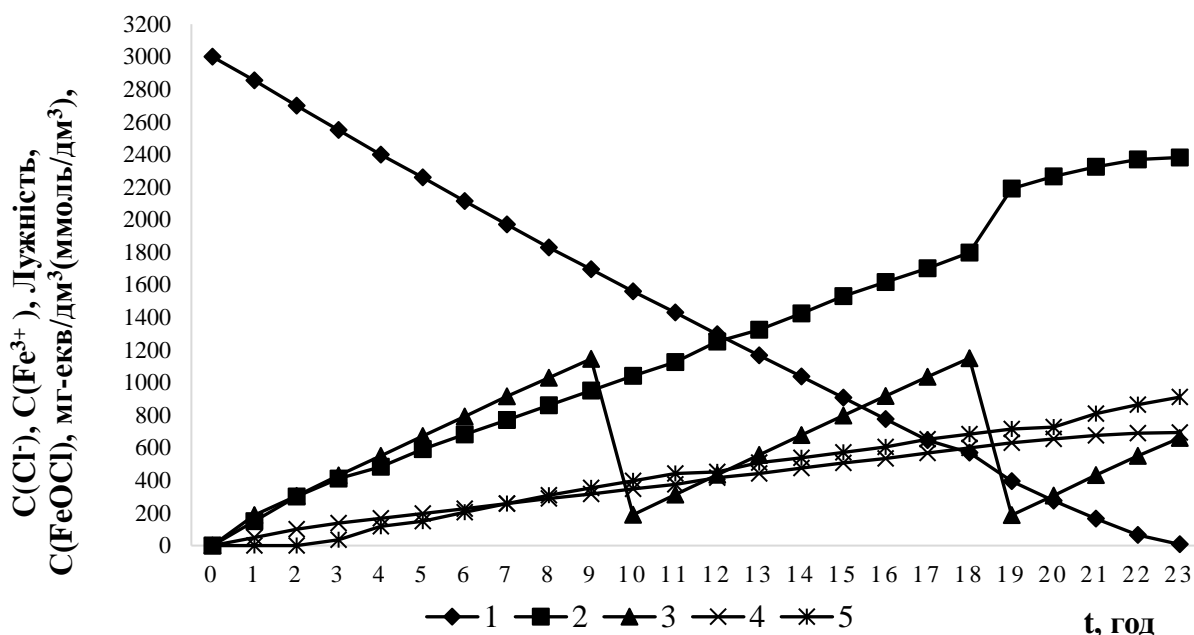


Рисунок 4.12 – Зміна концентрації хлоридів в робочій камері (1) та аноліті (2), лужності в католіті (3), концентрації заліза (III) у анодній камері (4), розрахованої кількості оксихлориду заліза в аноліті (5) з часом електролізу при силі струму 0,5 А, напрузі 5 В, рН в анодній камері 3,78 - 4,0 при початковій лужності в католіті 65 мг-екв/дм³, кислотності в аноліті 0,05 Н при додаванні в анодну камеру залізної стружки (30 г)

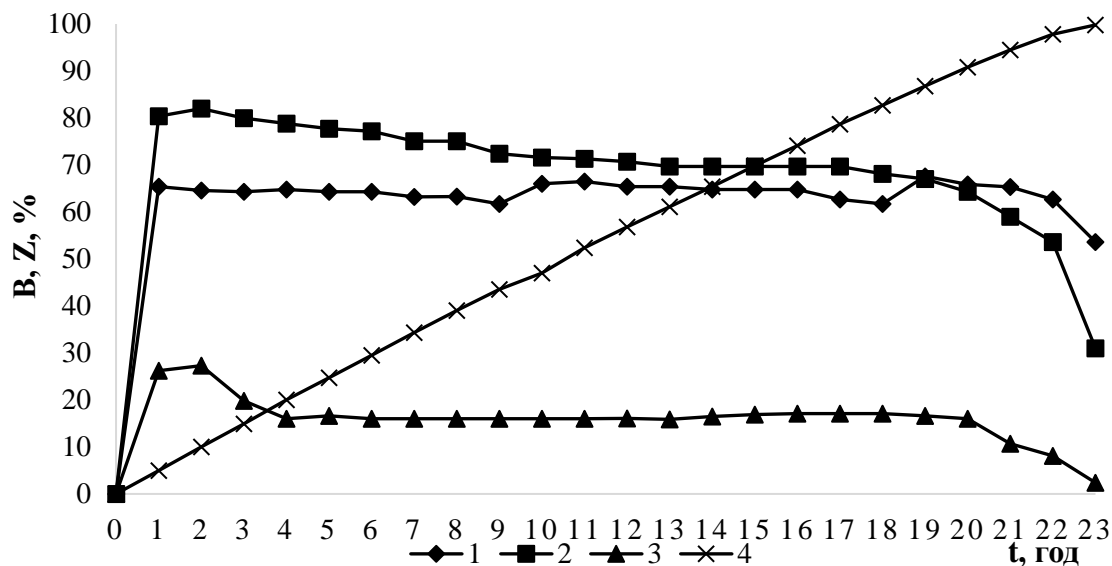


Рисунок 4.13 – Залежність виходу за струмом по лужності (1), дифузії хлоридів із робочої камери (2), хлориду заліза (III) (3) та ступеню знесолення розчину хлориду натрію (4) від часу електролізу розчину хлориду натрію в трикамерному електролізері при початковій концентрації NaCl 167 г/дм³, силі струму 0,5 А, напрузі 5 В, рН в анодній камері 3,78 - 4,00, вихідній лужності в католіті 65 мг-екв/дм³, кислотності в аноліті 50 мг-екв/дм³, додавши 30 г залізної стружки в аноліті

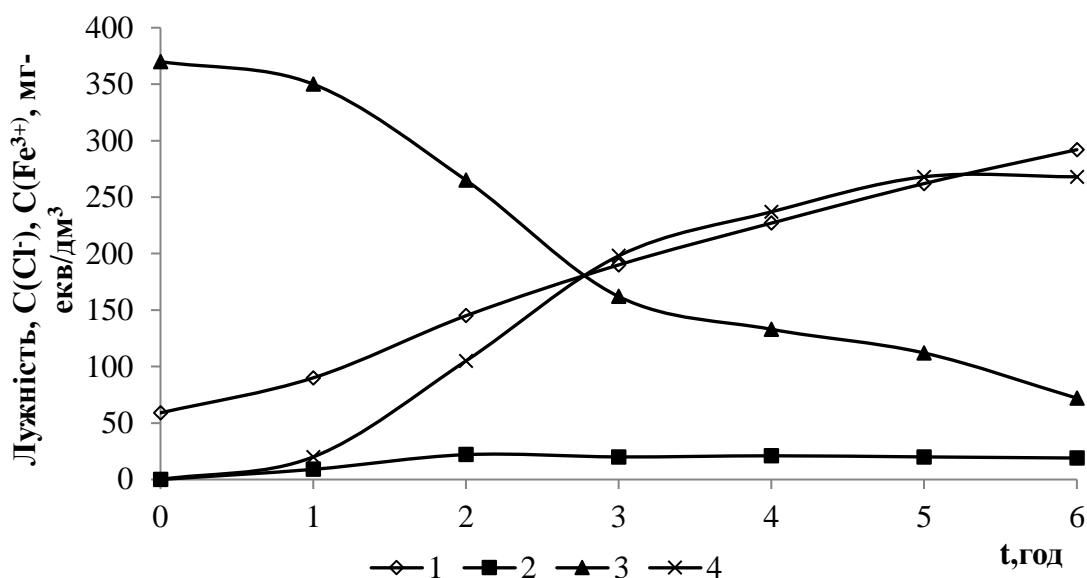


Рисунок 4.14 - Залежність лужності в катодній області (1), робочій камері (2), концентрації хлоридів у робочій камері (3), концентрації заліза (4) від часу електролізу розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=370 \text{ мг-екв/дм}^3$) в трикамерному електролізері ($V_k=75 \text{ см}^3$, $S_k=S_a=12 \text{ см}^2$, $I=0,2 \text{ А}$, $j=1,67 \text{ А/дм}^2$) із залізним анодом

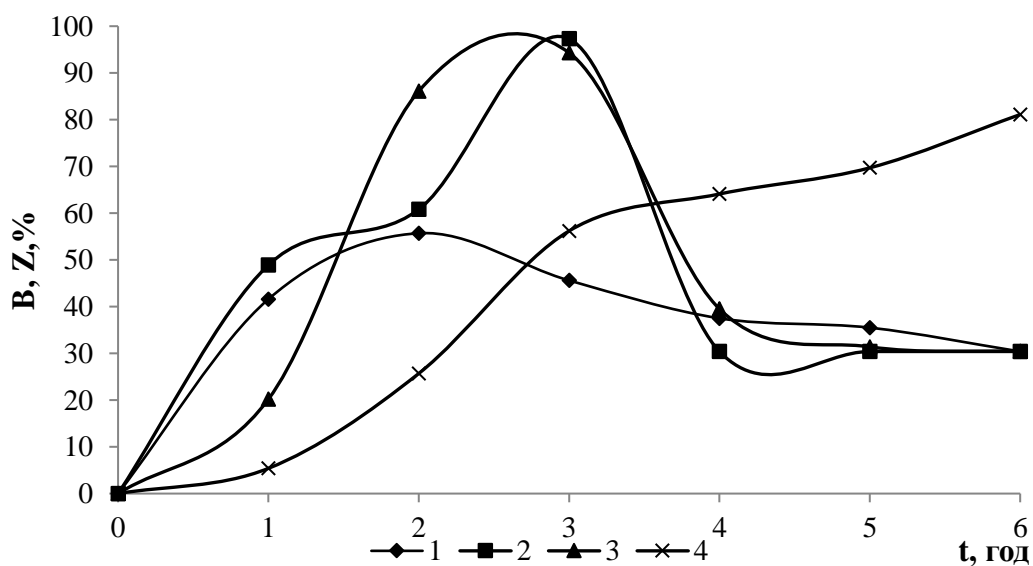


Рисунок 4.15 - Зміна виходу за струмом лугу в катодній області (1), заліза в анодній області(2), дифузії хлоридів із анодної в робочу область (3), ступеню вилучення хлоридів (4) при електролізі розчину хлориду натрію ($C(\text{NaCl})=370 \text{ мг-екв/дм}^3$) в трикамерному електролізері ($V_k=75 \text{ см}^3$, $I=0,2 \text{ А}$, $j=1,67 \text{ А/дм}^2$)

На початковому етапі електрохімічного процесу, напруга була на рівні 20 В, що спричинено низькою електропровідністю аноліту. В подальшому, напруга, як і в попередньому випадку, зменшувалась до 10 В, а вже в кінці зростала до 25 В. Це пояснюється зниженням рівня мінералізації робочого розчину, а також зростанням опору католіту. Варто відмітити, що ступінь вилучення хлоридів із робочого розчину NaCl був досить високим [1].

Підкреслимо, що при підвищенні сили струму до 0,5 А, інтенсивність опріснення розчину хлориду натрію значно зросла. Таким чином, за 5 годин проведення експерименту, концентрація хлоридів у робочій середній області знизилась до 2,25 мг-екв/дм³, при підвищенні лужності до 312 мг-екв/дм³, а також при збільшенні концентрації заліза в аноліті до значення 263 мг-екв/дм³ (рис.4.17).

Такі результати сприяли збільшенню ступеню видалення хлоридів із робочого розчину NaCl до 99,2 %. Хоч, і вихід за струмом лугу та хлориду заліза не зріс (рис.4.18), тому що при рН середовища 3,0 - 4,6 велика частина FeCl₃ переходить в оксохлорид заліза (FeOCl), котрий нерозчинний у воді [7].

Окрім того, варто підкреслити, що збільшились енергозатрати саме на електроліз води та нагрівання розчину. В такому випадку, напруга на початковому етапі знижувалась із 30 В до 15В, а потім, по мірі знесолення робочого розчину NaCl напруга зросла до 30 В, а вже потім і до 50 В (рис.4.19) [1].

За даних умов рН розчину в аноліті змінювався у межах 3,2-5,0.

Суттєво відмінні результати отримано при використанні розчину хлориду натрію, концентрацією 200 г/дм³[1].

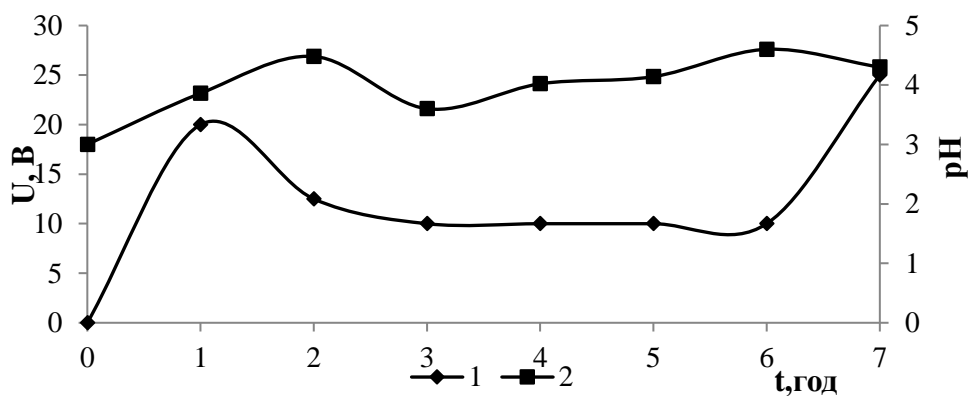


Рисунок 4.16 - Зміна напруги (1) та pH(2) середовища в анодній області з часом електролізу розчину NaCl ($C_{\text{NaCl}}=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,2$ А, $j=1,67$ А/дм²)

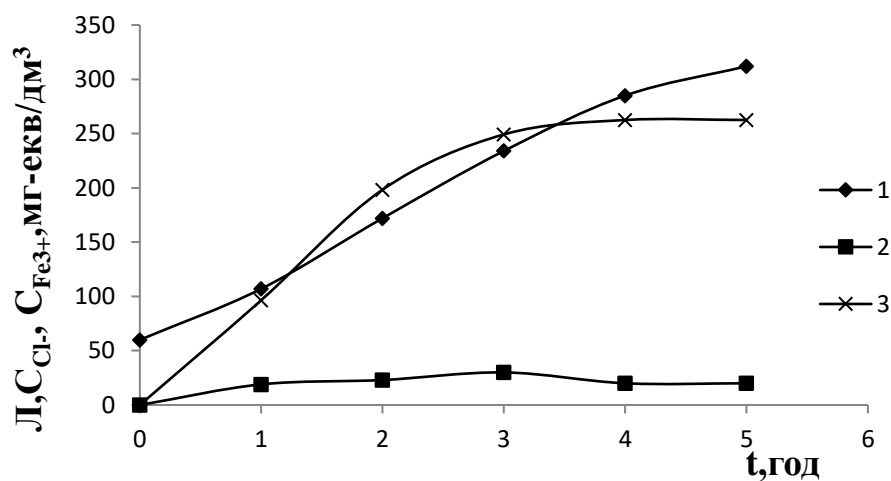


Рисунок 4.17 - Зміна лужності в катодній області (1) та робочій камері (2), концентрації заліза (3) в анодній камері при електролізі розчину NaCl ($C_{\text{NaCl}}=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,5$ А, $j=4,17$ А/дм²)

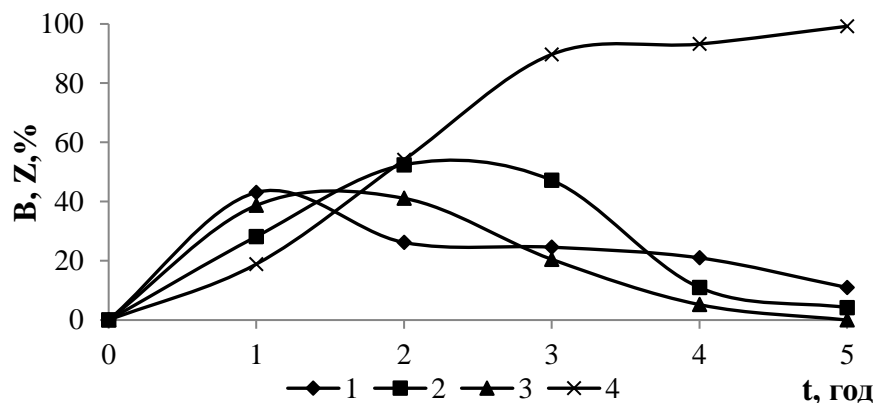


Рисунок 4.18 - Зміна виходу за струмом по луку в катодній області (1), по залізу в анодній області (2) по дифузії хлоридів із робочої камери (3) та ступеню видалення хлоридів (4) з часом електролізу розчину NaCl ($C_{\text{NaCl}}=370$ мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері ($V_k=75$ см³, $I=0,2$ А, $j=4,17$ А/дм²)

Очевидно, в даному випадку, навіть, при силі струму 1 А ($j=1,33$ А/дм²) відбувалося розчинення заліза за рахунок низького рівня рН в анодній області. Це сприяло суттєвому зниженню концентрації хлорид аніонів в робочій області та зростання їх концентрації в анодній області (рис.4.20). При цьому суттєво зростає концентрація розчинного заліза в аноліті.

В даному випадку вона зростає до 300 мг-екв/дм³ (56 г/дм³), а концентрація FeCl₃ в розчині досягає ~162 г/дм³.

Про вклад хімічного розчинення заліза в процес накопичення в аноліті можна судити по виходу за струмом дифузії хлоридів із робочої камери в анодну область (рис. 4.21) та виходу за струмом лугу в катодній області (рис. 4.22).

У випадку лужності вихід за струмом в окремих випадках сягав 112-130 %. Очевидно, це пов'язано саме з хімічним розчиненням заліза в анодній області. В цьому випадку процес іде за схемою:



Після перенесення в катодну область електрони, що виділились на аноді, забезпечують відновлення води з утворенням водню та гідроксид аніонів. Це сприяє дифузії натрію в катодну область і хлоридів у анодну область [6].

Саме цим обумовлено підвищення виходу за струмом дифузії хлоридів до 110-120 %. При цьому концентрація лугу в католіті досягала 1400-1600 мг-екв/дм³. Після досягнення максимальної концентрації лугу в католіті розчин заміняли на розчин з лужністю 50 мг-екв/дм³.

Якщо судити за реальними концентраціями заліза в аноліті, то вихід за струмом заліза змінювався в межах 54-97 %. Проте, насправді, кількість розчиненого заліза еквівалентна кількості утвореного лугу в католіті та кількості перенесених хлоридів із робочої в анодну область. З різниці теоретично розрахованої кількості заліза та із наявної в розчині розраховували кількість утвореного та випавшого в осад оксихлориду заліза (Fe(O)Cl) (рис. 4.20, крива 4).

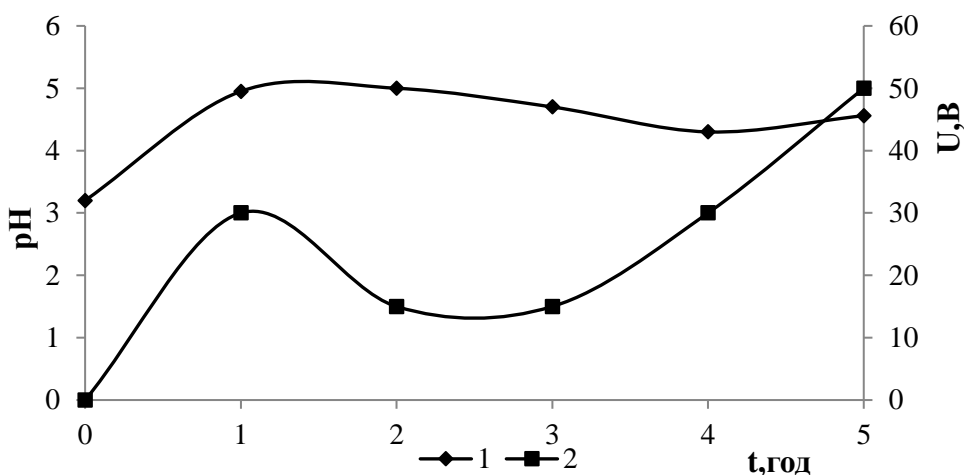


Рисунок 4.19 - Залежність рН (1) в анодній зоні, напруги (2) від часу електролізу розчину NaCl ($C[\text{NaCl}] = 370 \text{ мг-екв/дм}^3$) в трикамерному електролізері ($V_k = 75 \text{ см}^3$, $I = 0,5 \text{ А}$, $j = 4,17 \text{ А/дм}^2$)

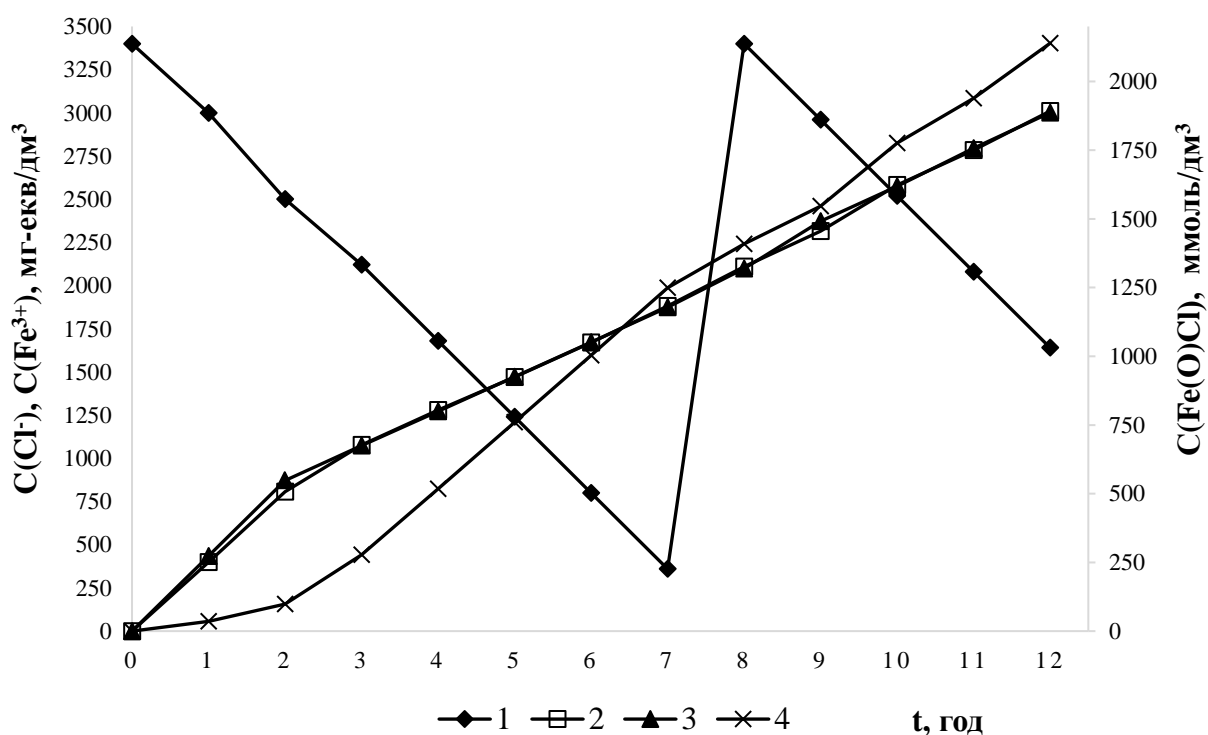


Рисунок 4.20 – Зміна концентрації хлоридів у робочій камері (1), концентрації хлоридів (2) та заліза (III) в аноліті (3) та розрахованої кількості утвореного Fe(O)Cl в 1 дм^3 аноліту (4) із зростанням часу електролізу розчину NaCl ($C[\text{NaCl}] = 200 \text{ г/дм}^3$) при рН в аноліті 1-2, щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ при використанні залізного аноду (сталь 3)

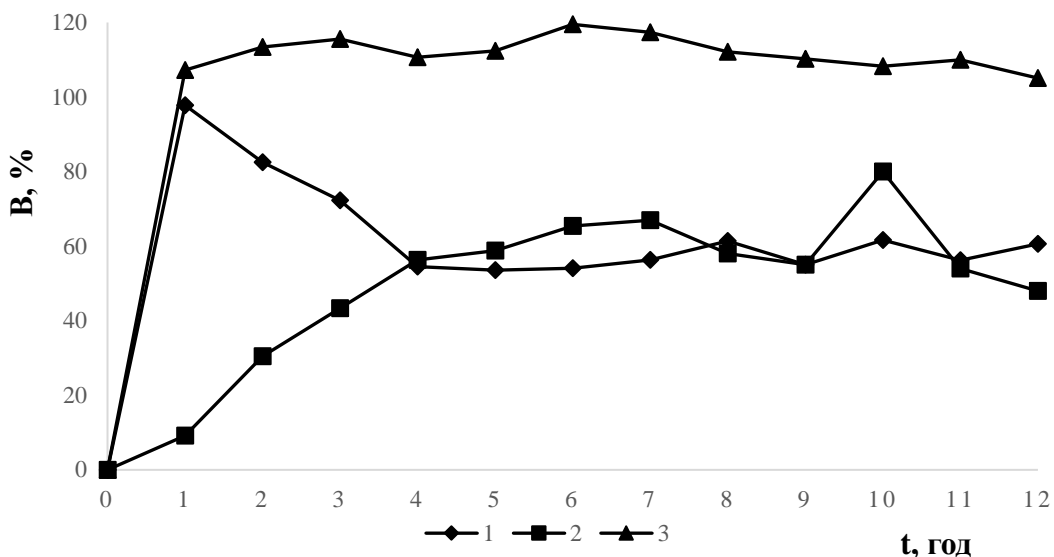


Рисунок 4.21 – Залежність виходу за струмом розчиненого заліза (Fe^{3+}) (1), зв'язаного у (Fe(O)Cl) заліза (III) (2), дифузії хлоридів із робочої камери в анодну (3) від часу електролізу розчину хлориду натрію концентрацією 200 г/дм^3 в трикамерному електролізері при щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$

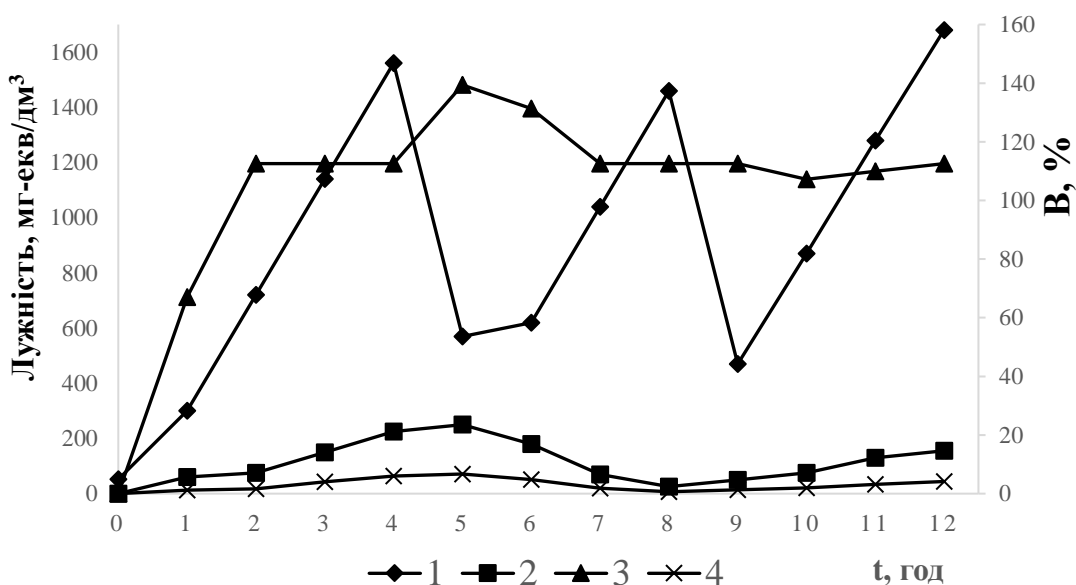


Рисунок 4.22 – Зміна лужності в катодній області (1) та робочій камері (2) та вихід за струмом по лужності в католіті (3) та робочій камері (4) від часу електролізу розчину хлориду натрію концентрацією 200 г/дм^3 в трикамерному електролізері при щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ при початковій лужності в католіті 52 мг-екв/дм^3 , кислотності в аноліті 150 мг-екв/дм^3

4.2.2. Отримання коагулянтів із розчину суміші NaCl та Na_2SO_4

З приведених результатів видно, що при використанні хлориду натрію, можна отримати хлориди заліза та луг. Але досить часто, підземні шахтні води, поверхневі води приморських поверхневих водойм та підземних вод, часто, на ряду з хлоридом натрію містять значні концентрації сульфатів. Це суттєво ускладнює переробку відходів, що утворюються при очищенні таких вод. Звичайно, при використанні вапнування із застосуванням алюмінатів, можна відділити сульфати [185]. Але цей метод вимагає застосування спеціального обладнання та дорогих реагентів. Тому, виникає питання, а чи необхідно розділяти хлориди та сульфати? Як показали проведені дослідження, електродіаліз дозволяє переробляти розчини сумішей хлориду та сульфату натрію, з одержанням суміші хлоридів та сульфатів заліза, придатних для використання в якості коагулянтів [6].

Як видно з рис. 4.23, при проведенні електролізу розчину суміші NaCl та Na_2SO_4 з концентрацією хлоридів 1050 мг-екв/дм^3 та сульфатів 590 мг-екв/дм^3 , який помістили в робочу камеру трикамерного електролізера, було отримано католіт з лужністю 1590 мг-екв/дм^3 та суміш хлоридів і сульфатів заліза в анодній камері. Концентрація хлоридів в робочій камері знизилась до 146 мг-екв/дм^3 , сульфатів до 95 мг-екв/дм^3 .

В анодній камері концентрація розчинного заліза сягала 792 мг-екв/дм^3 . В той же час, очевидно, що згідно законів стехіометрії виходячи з лужності в католіті та зниження концентрації хлоридів і сульфатів в робочій камері, кількість заліза, розчиненого в аноліті, повинна сягати $\sim 1450 \text{ мг-екв/дм}^3$. Це підтверджує те, що в осад з оксихлоридом заліза випало не менше 658 мг-екв/дм^3 заліза (III) [6]. Високі значення виходу за струмом лугу та хлоридів і сульфатів, що перейшли в аноліт, обумовлені частковим розчиненням залізного аноду в слабокислому розчині (рис.4.24). Як видно з рисунку, що залізо, яке випало в осад, окислюється в процесі електролізу до Fe^{3+} . Інакше не буде утворюватись гідроксохлорид заліза [6].

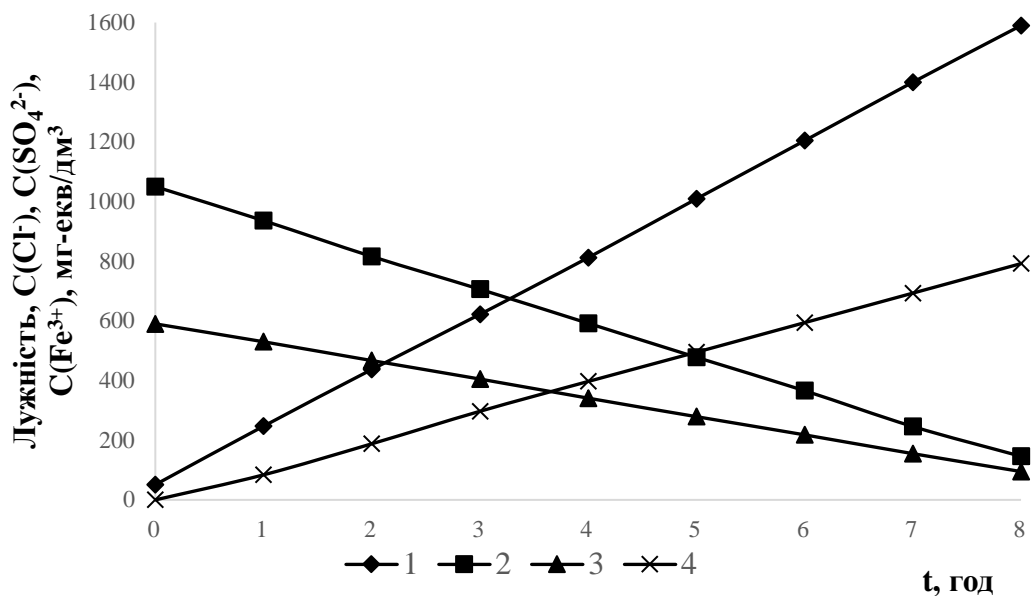


Рисунок 4.23 – Залежність лужності в катодній області (1), концентрації хлоридів (2) та сульфатів (3) в робочій камері та концентрації заліза (4) в анодній області трикамерного електролізера від часу електролізу при щільності струму 4,17 А/дм² (анод Сталь 3) суміші NaCl (1050 мг-екв/дм³) та Na₂SO₄ (590 мг-екв/дм³)

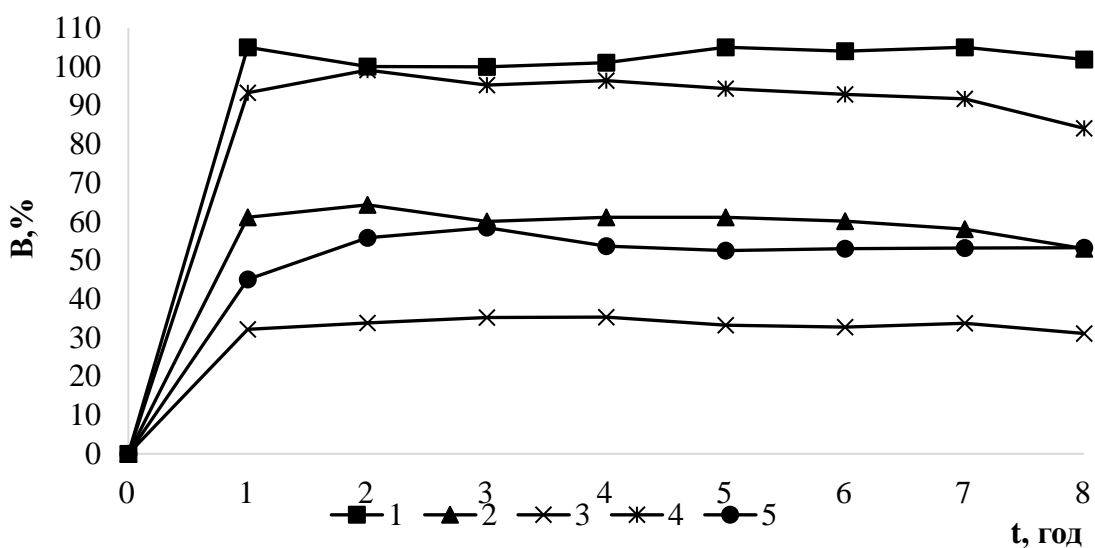


Рисунок 4.24 – Вихід за струмом луку (1), дифузії хлоридів (2), сульфатів (3) сумарної дифузії аніонів (4) з робочої камери в анодну область при електролізі суміші NaCl (1050 мг-екв/дм³) та Na₂SO₄ (590 мг-екв/дм³) в трикамерному електролізері (анод-сталь 3) при щільності струму 4,17 А/дм²

Подібні результати отримали і при електролітичній переробці суміші хлориду та сульфату натрію в розчині з концентрацією хлоридів 1750 мг-екв/дм³, сульфатів 980 мг-екв/дм³ (рис. 4.25).

Як видно з рисунку, за 10 годин лужність в католіті досягла 2582 мг-екв/дм³. Хоча це сумарна величина. За 6 годин лужність в католіті досягла 1569 мг-екв/дм³. Після заміни розчину в катодній області, за 4 години там лужність виросла іще на 1013 мг-екв/дм³, в сумі лужність досягла 2582 мг-екв/дм³. За цей час, з робочої камери в анодну камеру перейшло 1705 мг-екв/дм³ хлоридів і 939 мг-екв/дм³ сульфатів, а разом це складало 2600 мг-екв/дм³ аніонів. Але концентрація заліза в аноліті досягла 806 мг-екв/дм³. Значна частина гідроксохлориду заліза випала в осад, при цьому було зв'язано в осаді ~ 1794 мг-екв/дм³ заліза. Вихід за струмом як лугу так і дифузії хлоридів і сульфатів не перевищував 70% (рис. 4.26) [6].

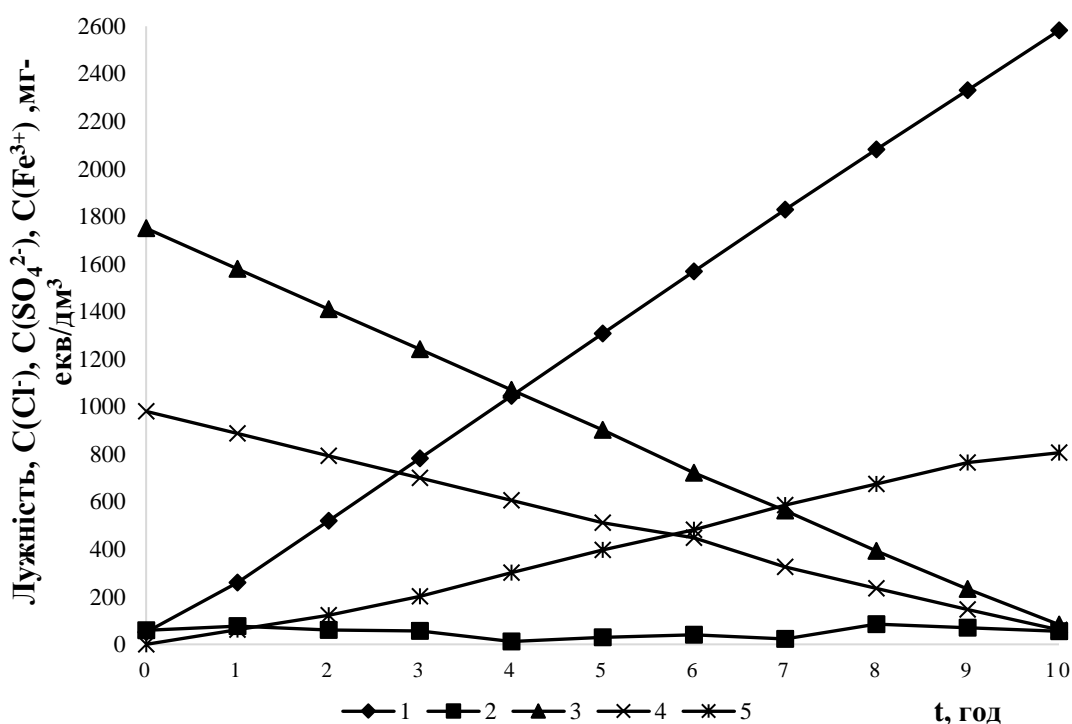


Рисунок 4.25 – Залежність лужності в катодній (1) та робочій областях (2), хлоридів (3), сульфатів (4) в робочій області, заліза (5) в анодній області трикамерного електролізера від часу електролізу суміші розчинів NaCl та Na₂SO₄ при використанні залізного аноду (сталь 3) при щільності струму 8,33 А/дм²

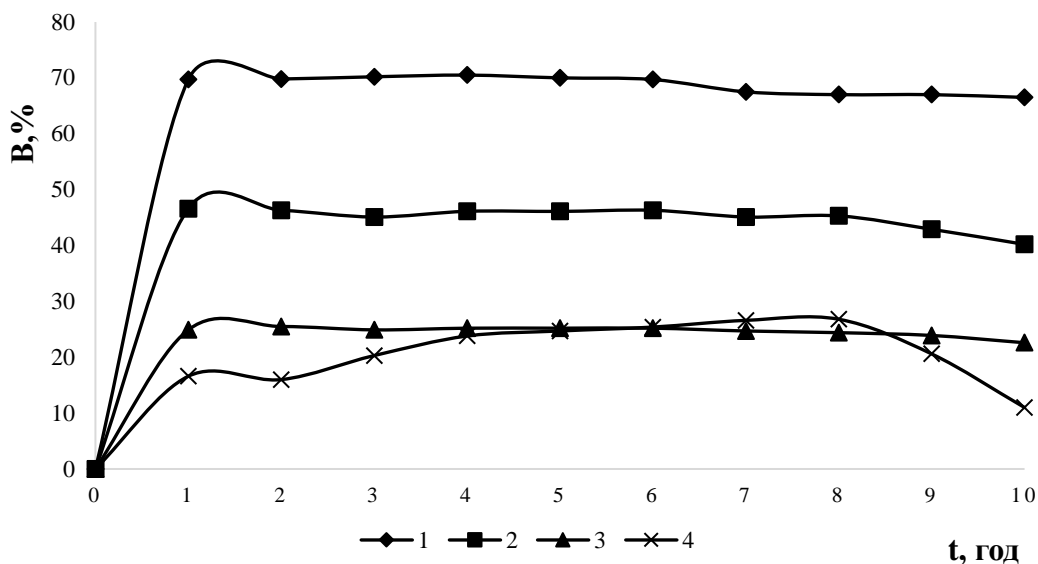


Рисунок 4.26 – Вихід за струмом луку (1), дифузії хлоридів (2), сульфатів (3) з робочої камери в анодну область, іонів заліза (4) в анодній області при електролізі суміші NaCl (1750 мг-екв/дм^3) та Na_2SO_4 (980 мг-екв/дм^3) при щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ (сталь 3)

Для хлоридів $B=40-46 \%$, для сульфатів $B=22-25 \%$, в сумі $62-71 \%$. Вихід розчиненого заліза сягав всього $11-26 \%$. Решта заліза випала із розчину в осад.

В цілому, наявність сульфатів не мала значного впливу на електроліз їх суміші з хлоридами при використанні залізного аноду.

Слід відмітити, що при струмі 1 А ($j=8,33 \text{ А/дм}^2$), основна маса заліза розчинилась за рахунок електролітичного розчинення. Хімічне розчинення мало незначний вклад.

4.2.3. Електрохімічне розчинення заліза в розчині сульфату натрію в трикамерному електролізері

В процесах електролітичної переробки використали розчини сульфату натрію, концентрацією $70,5$ та 170 г/дм^3 . Як видно з рис. 4.27 та 4.28, процес електролізу розчину розміщеного в робочій камері трикамерного електролізера проводили при силі струму $0,2$, $0,5$ та 1 А (відповідно $j=1,67 \text{ А/дм}^2$, $4,17 \text{ А/дм}^2$ та $8,33 \text{ А/дм}^2$).

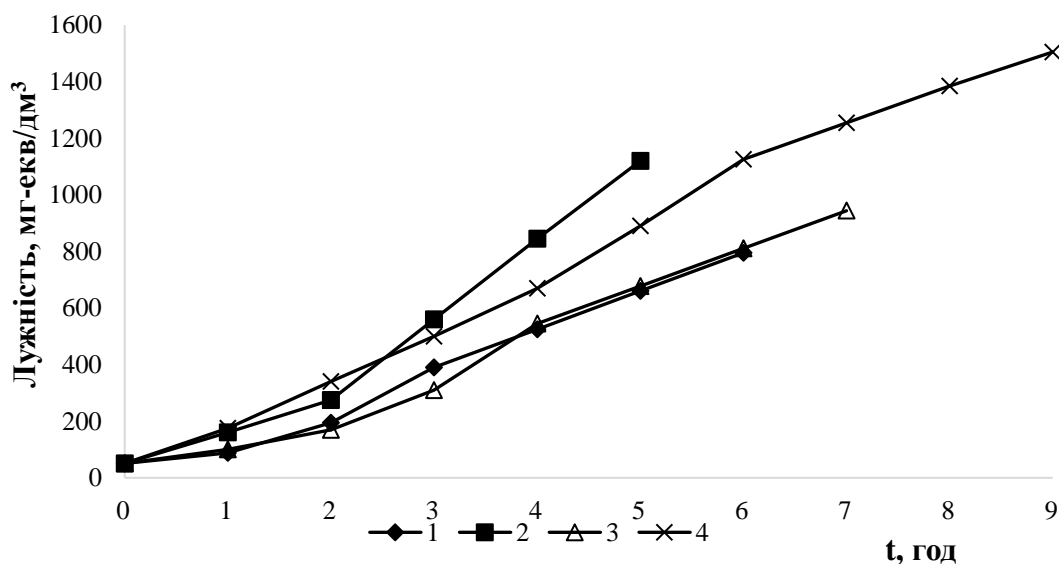


Рисунок 4.27 – Залежність лужності в катодній області (1; 2; 3; 4) від часу електролізу розчинів Na_2SO_4 ($C_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}=70,5 \text{ г/дм}^3$) (1; 2; 3), ($C_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}=170 \text{ г/дм}^3$) (4)) при анодній щільності струму $1,67 \text{ А/дм}^2$ (1); $4,17 \text{ А/дм}^2$ (2); $8,33 \text{ А/дм}^2$ (3; 4) в трикамерному електролізері (анод сталь 3)

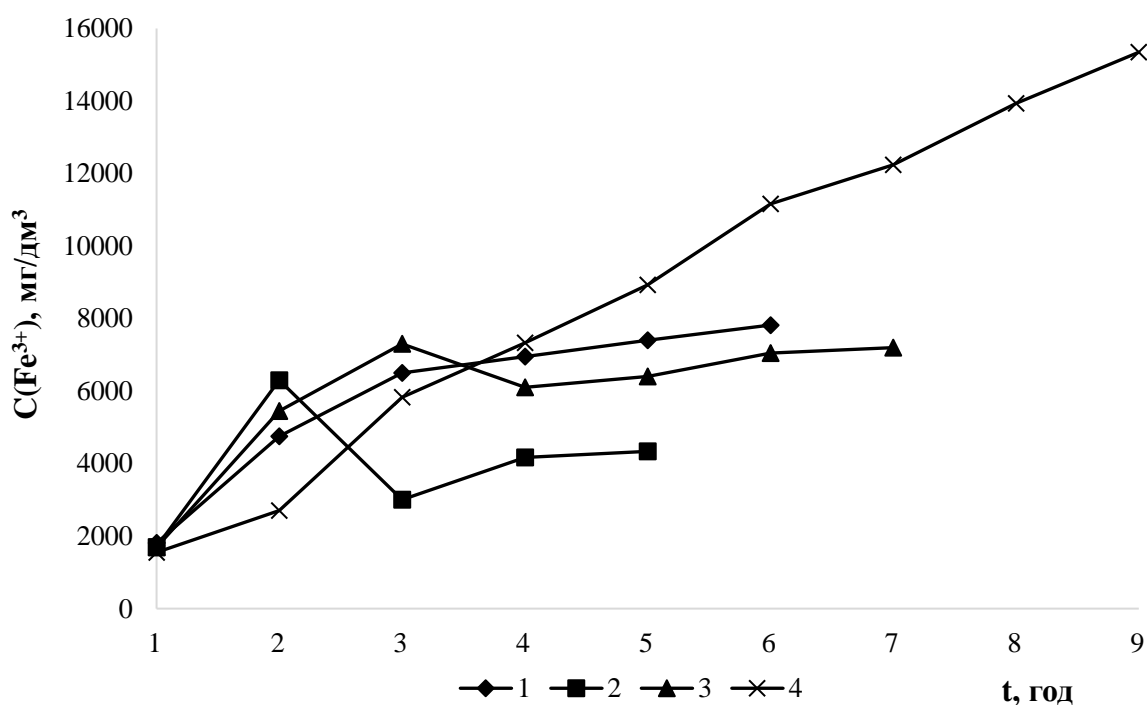


Рисунок 4.28 – Залежність концентрації заліза в анодній області (1; 2; 3; 4) від часу електролізу розчинів Na_2SO_4 ($C_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}=70,5 \text{ г/дм}^3$) (1; 2; 3), ($C_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)}=170 \text{ г/дм}^3$) (4) при анодній щільності струму $1,67 \text{ А/дм}^2$ (1); $4,17 \text{ А/дм}^2$ (2); $8,33 \text{ А/дм}^2$ (3; 4) в трикамерному електролізері (анод сталь 3)

При мінімальній силі струму, за 6 годин в католіті лужність досягала 795 мг-екв/дм³, а концентрація заліза в аноліті досягла 7820 мг/дм³.

При щільності струму 4,17 А/дм², уже за 5 годин лужність в католіті досягла 1120 мг-екв/дм³. Але концентрація заліза в аноліті досягла лише 4337 мг/дм³. Очевидно, що при підвищенні сили струму, залізо в аноліті не лише розчинялось, але і окислювалось до Fe³⁺, що супроводжувалось утворенням нерозчинного гідроксосульфату заліза. Це підтверджується і тим, що уже через 2 години концентрація заліза в аноліті сягала 6300 мг/дм³. Концентрація сульфатів в робочій камері знижувалась, в залежності від сили струму. При цьому, це зниження було залежне не лише від процесу електролізу, але і від хімічного розчинення залізного аноду (рис.4.28).

Як видно з рисунку 4.28, при концентрації сульфату натрію 70,52 г/дм³, при силі струму 0,2 А, спостерігалось зниження концентрації сульфатів в робочій камері більше, як при силі струму 1 А [6].

У випадку сили струму 0,2 А, вклад хімічного розчинення аноду був значним. За рахунок розчинення заліза, пара електродів працювала як гальванічний елемент, що прискорювало як підвищення лужності, так і дифузії сульфатів із робочої камери. Це підтверджують дані по виходу за струмом, приведені на рис. 4.30. Саме наявність гальванічного ефекту, призводить до підвищення виходу за струмом вище 100 % для випадків, коли $j = 1,67$ та $j = 4,17$ А/дм². При вищих значеннях сили струму, саме електрохімічне розчинення аноду визначає швидкість процесу.

Слід відмітити, що при збільшенні концентрації сульфату натрію, вихід за струмом по дифузії сульфату значно вищий за дифузійну при меншій концентрації сульфатів (рис.4.30).

При цьому, і вихід розчиненого сульфату заліза значно вищий (рис.4.31). В цілому, головною проблемою переробки розчинів хлориду та сульфату натрію є не наявність хлоридів чи сульфатів. Головним фактором є утворення нерозчинних гідроксохлоридів чи гідроксосульфатів заліза.

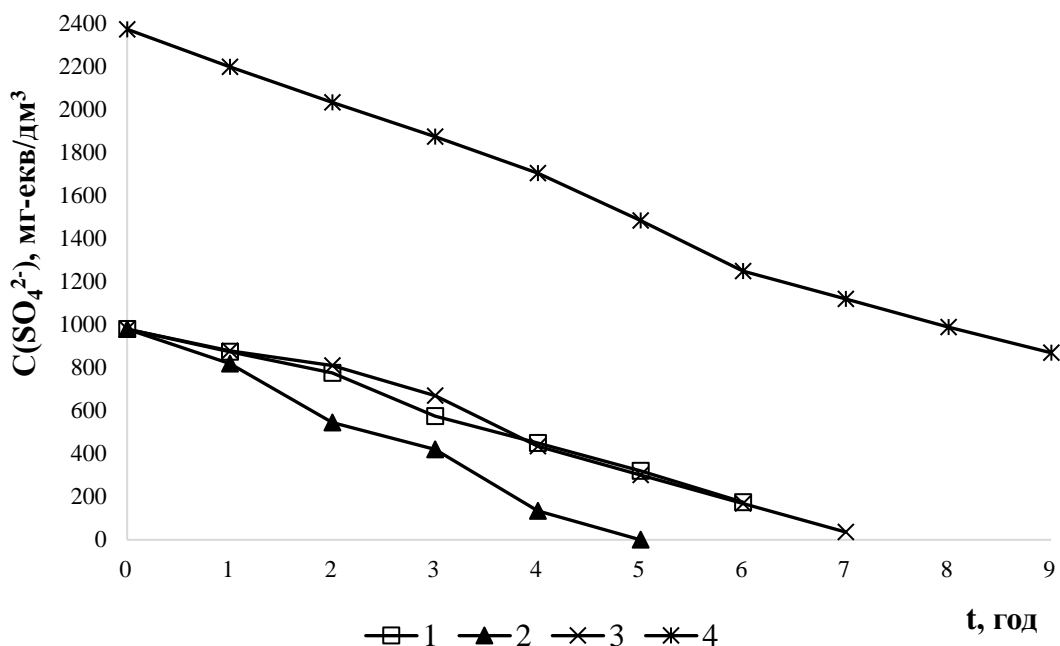


Рисунок 4.29 – Залежність концентрації сульфатів (1; 2; 3; 4) в робочій камері від часу електролізу Na_2SO_4 концентрацією $70,5 \text{ г/дм}^3$ (1; 2; 3) та 170 г/дм^3 (4) в трикамерному електролізері при щільності струму $1,67 \text{ А/дм}^2$ (1); $4,17 \text{ А/дм}^2$ (2); $8,33 \text{ А/дм}^2$ (3; 4) (анод-сталь 3)

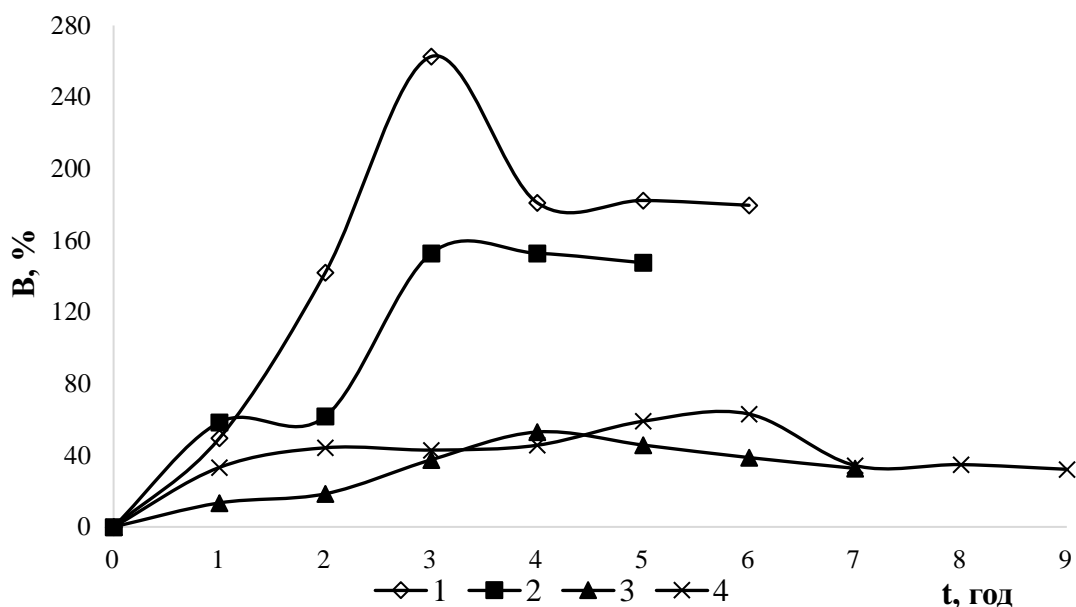


Рисунок 4.30 – Вихід за струмом лужності в катодній області трикамерного електролізера (1; 2; 3; 4) в залежності від часу електролізу розчинів Na_2SO_4 ($C=70,5 \text{ г/дм}^3$ (1; 2; 3) та 170 г/дм^3 (4) при анодній щільності струму $1,67 \text{ А/дм}^2$ (1); $4,17 \text{ А/дм}^2$ (2); $8,33 \text{ А/дм}^2$ (3; 4) (анод-сталь 3)

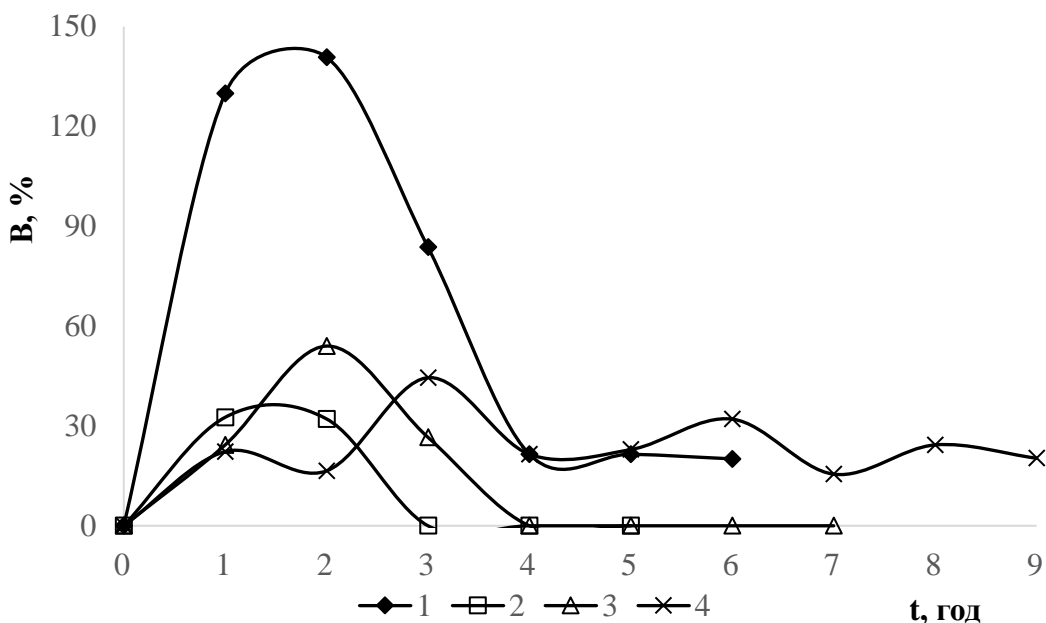


Рисунок 4.31 – Залежність виходу за струмом розчиненого заліза в анодній області трикамерного електролізу (1; 2; 3; 4) в залежності від часу електролізу розчинів Na_2SO_4 ($C=70,5 \text{ г/дм}^3$ (1; 2; 3) та 170 г/дм^3 (4) при анодній щільності струму $1,67 \text{ А/дм}^2$ (1); $4,17 \text{ А/дм}^2$ (2); $8,33 \text{ А/дм}^2$ (3; 4) (анод-сталь 3)

Їх переробка та використання є дещо складнішим за використання просто коагулянтів. Хоча при певних умовах, це явище відкриває шляхи до отримання цінних продуктів на основі заліза [186].

4.3. Оцінка ефективності коагулянтів, отриманих із відходів очищення води

З швидкими темпами розвитку промисловості, народного та сільського господарства в Україні і в світі, в цілому, досить серйозно змінюється якісний та кількісний склад природних вод [187-190]. Особливо, це відчутно у промислових районах нашої країни, де внаслідок антропогенного навантаження на водні екосистеми, весь час збільшується рівень мінералізації вод та підвищується дефіцит простої питної води. Також, протягом тривалого періоду часу, погіршується ефективність роботи очисних споруд у багатьох містах України,

через використання малоефективних (майже не ефективних) коагулянтів та виснаження систем очистки стічних вод, що призводить до погіршення стану природних водойм, куди власне, і відбуваються дані скиди [2-3].

Варто брати до уваги і той факт, що річка Дніпро на сьогоднішній день є основним і головним, масштабним джерелом водопостачання в Україні, вода в котрій періодично має зависокі значення кольоровості та каламутності, а коагулянти, що застосовуються, не можуть забезпечити якісного її освітлення та знебарвлення, що, в свою чергу, зменшує загальну якість води за органолептичними показниками. Таким чином, розробка ефективних, економічно вигідних та доступних коагулянтів у нашій країні є надважливою і ваговою задачею [6].

Сьогодні водоочисні споруди м. Києва та інших великих міст України, зорієнтовані на видалення органічних і неорганічних сполук, що саме і визначають кольоровість і каламутність води. Як нам відомо, процеси підготовки питної води включають в себе процес коагулювання [2]. У сучасних технологіях водопідготовки та водоочищення використовують часто алюмінієві та залізовмісні коагулянти. Найбільш поширеними є алюмінієві коагулянти, котрі мають багато переваг перед коагулянтами із залізом [3]. До найбільш вагомих переваг, в порівнянні з іншими використовуваними реагентами, можна віднести:

- спроможність використання ГОХА, саме при невисоких температурах;
- після впровадження – досить низькі значення концентрації алюмінію, і менші дози реагентів для водоочищення;
- кращі показники стабільності води;
- підвищення ступеню знезаражуючої дії [2].

Отож, в Україні основним і широко використовуваним коагулянтом на основі алюмінію є сульфат алюмінію [3]. Зазвичай, його використання є широко розповсюдженим на багатьох станціях водопідготовки у різних містах України. Не можливо не відмітити, що сульфат алюмінію є достатньо доступним

коагулянт, дешевшим, якщо порівнювати з аналогами на ринку хімреагентів для водопідготовки. При цьому, його застосування призводить до досить значного збільшення кількості сульфат-іонів у воді [5].

Також, не можна не згадати, про досить ефективний коагулянт – хлорид заліза трьохвалентний, середня сіль трьохвалентного заліза і соляної кислоти. Досить широке застосування отримало хлорне залізо як коагулянт, в процесах водоочищення промислових і комунальних стічних вод [191-194].

Якщо коагулянти, на основі заліза, порівнювати з коагулянтами на основі алюмінію, то можна сказати, що дані реагенти мають суттєву перевагу над іншими – хлориди заліза наділені високою швидкістю коагулювання та осадження різноманітних домішок у воді. В наслідок гідролізу, утворюється малорозчинний гідроксид заліза. Під час його утворення, захоплюються різноманітні органічні і неорганічні завислі часточки, при цьому утворюючи досить видимі та вагомні пластівці, які достатньо легко видаляються фільтрацією [195-198].

В Україні, окрім сульфату алюмінію, у незначних об'ємах існує виробництво гідроксохлоридів алюмінію. Тому, використання хлориду алюмінію, котрий синтезований електрохімічним методом, при переробці концентратів, котрі в своєму складі містять хлористий натрій, є насправді реальним. Продукт електрохімічної переробки розчинів хлориду натрію при використанні електродів – хлорид заліза (III) є дуже перспективним [199-200].

Дані реагенти, при проведенні експериментальних випробувань, ми порівнювали із сульфатом алюмінію.

Для об'єктивної оцінки ефективності роботи коагулянтів при зменшенні забарвленості води та її каламутності ми застосовували такі модельні розчини як гумат натрію та суспензії бентоніту. Всі модельні розчини приготовані на водопровідній воді.

По результатах, приведених у таблиці 4.2, можемо стверджувати про ефективність роботи коагулянтів при освітленні води.

З таблиці 4.2 ми бачимо, що при використанні цих коагулянтів ефективність освітлення води була досить високою. Вже після відстоювання каламутність зменшилась до 22,5 – 60,5 мг/дм³. Більш кращі результати ми отримали при використанні коагулянту AlCl₃. Далі, ми бачимо, що після фільтрування всі коагулянти, котрі задіяли в експериментальному дослідженні, забезпечували повне очищення води від завислих речовин [2,3].

В таблиці 4.2 представлені результати, котрі свідчать про те, що всі коагулянти забезпечують ефективне зниження каламутності модельних розчинів і після відстоювання, і після фільтрування. Варто підкреслити, що AlCl₃, котрий одержаний електролізом, та вже існуючі ринкові коагулянти мають ефект зменшення каламутності вже при дозах більше 1 мг/дм³ до значення 0. Також, не можемо не зазначити, що після процесу фільтрування всі використанні нами коагулянти в цьому дослідженні мають досить високу ефективність зменшення каламутності.

Для розширення об'єктивності експериментального дослідження, а саме для кращого порівняння ефективності зниження каламутності, за допомогою цих коагулянтів, ми використали ще одну модельну суспензію, а саме суспензію каоліну, концентрацією 100 мг/дм³. У таблиці 4.3 представлені результати по застосуванню даних коагулянтам, котрі є досить позитивними [8].

Ми бачимо, що при використанні хлориду заліза з початковою каламутністю суспензії каоліну 122 мг/дм³, після обробки коагулянтами каламутність знижується лиш до рівня 0,2 мг/дм³, це при дозі 10 мг/дм³, а вже при використанні AlCl₃ та сульфату алюмінію, ми отримали значення каламутності на рівні 0 при аналогічних дозах коагулянту. Такі результати є дуже позитивними показниками [8].

Для визначення ефективності використання коагулянтів, саме при знебарвленні вод, ми ще використали модельний розчин гумату натрію, з концентрацією 16,8 мг/дм³.

Результати експериментального дослідження цих процесів приведені у таблиці 4.4 [8].

Таблиця 4.2 - Вплив коагулянтів AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та FeCl_3 на ефективність зниження каламутності у модельному розчині бентоніту, з концентрацією 100 мг/дм³ після процесу відстоювання (2 год.) та процесу фільтрування

Коагулянти	Доза коаг., мг/дм ³ по Al_2O_3 та Fe_2O_3	Поч. каламут., мг/дм ³	Каламут. після відстоювання, мг/дм ³	Каламут. після фільтрування, мг/дм ³
AlCl_3	0	78	76	18
	1	78	35	0
	2	78	33	0
	5	78	28	0
	10	78	22,5	0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	97,5	73	17
	1	97,5	39	0
	2	97,5	33	0
	5	97,5	26	0
	10	97,5	26	0
FeCl_3	0	97,5	28	16,5
	1	97,5	60,5	2
	2	97,5	52	0
	5	97,5	52	0
	10	97,5	25,5	0

Таблиця 4.3 - Вплив коагулянтів AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та FeCl_3 на ефективність зниження каламутності у модельній суспензії каоліну з концентрацією 100 мг/дм³ після процесу відстоювання (2 год.) та процесу фільтрування

Коагулянти	Доза коаг., мг/дм ³ по Al_2O_3 та Fe_2O_3	Поч. каламут., мг/дм ³	Каламут. після відстоювання, мг/дм ³	Каламут. після фільтрування, мг/дм ³
AlCl_3	0	122	120	19
	1	122	62	15
	2	122	56,5	2,5
	5	122	26	0,5
	10	122	6	0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	120	100	20
	1	120	39	16
	2	120	11	2,5
	5	120	8	0,5
	10	120	6,5	0
FeCl_3	0	170	150	22
	1	170	117,5	15
	2	170	107,5	3
	5	170	87,5	1,2
	10	170	62,5	0,2

По результатах лабораторного знебарвлення, котрі зведені в таблиці 4.4 видно, що застосування коагулянту FeCl_3 було досить високоефективним. Після першого етапу, а саме відстоювання - кольоровість розчину змінилась не суттєво, а вже після другого етапу – фільтрування, знизилась до 10,2 градусів ХКШ. Мабуть, отримана ефективність зумовлена високими значеннями електрокінетичного потенціалу. Позитивно заряджений осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дуже добре реагує з негативно зарядженим гуматом натрію. Варто зазначити, що застосування двох інших коагулянтів, а саме – AlCl_3 та $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ було також достатньо ефективним [8].

Таблиця 4.4 - Вплив коагулянтів AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та FeCl_3 на результат знебарвлення модельного розчину гумату натрію з концентрацією 16,8 мг/дм³ після відстоювання (2 год.) та процесу фільтрування

Коагулянти	Доза коаг., мг/дм ³ по Al_2O_3 та Fe_2O_3	Поч. кольоровість, град	Кольоровість після відстоювання, град	Кольоровість після фільтрування, град
AlCl_3	0	180	180	178
	1	180	180	169
	2	180	180	117
	5	180	180	20,0
	10	180	169	17,9
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	180	180	178
	1	180	180	178
	2	180	180	165
	5	180	180	17,4
	10	180	173	15,2
FeCl_3	0	190	188	180
	1	190	188	172
	2	190	187	150
	5	190	160	15,2
	10	190	159	10,2

Вже після фільтрування, при дозах коагулянтів 10 мг/дм³, кольоровість зупинилась на рівні 15-20 градусів ХКШ, і це є абсолютно хорошим позитивним результатом. Також, можна підкреслити, що кольоровість у всіх випадках зменшувалась із підвищенням дози коагулянтів при фільтруванні.

Результати, отримані при використанні даних коагулянтів при обробці води з р. Дніпро приведені у таблиці 4.5 [8].

Таблиця 4.5 - Вплив коагулянтів $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ та $FeCl_3$ на результат зниження каламутності та кольоровості води в р. Дніпро після процесу відстоювання (2 години) та після процесу фільтрування ($[Каламутність]_{поч.}=15$ мг/дм³, $[Кольоровість]_{поч.}=97$ ХКШ)

Коагулянти	Доза коаг., мг/дм ³ по Al_2O_3 та Fe_2O_3	Поч. калам., мг/дм ³	Каламут. після відстою в., мг/дм ³	Каламут. після фільтр., мг/дм ³	Поч. кольор., град	Кольор. після відстоюв., град	Кольор. після фільтр., град
$AlCl_3$	0	15	6	0	97	95	56,5
	1	15	6	0	97	56,5	37
	2	15	6	0	97	63,5	33,5
	5	15	11	0	97	79	28
	10	15	26	0	97	73	14
$Al_2(SO_4)_3$	0	15	13	0	97	95	53,5
	1	15	7,5	0	97	90	42,5
	2	15	7	0	97	90	40
	5	15	15	0	97	95	30
	10	15	15	0	97	90	22
$FeCl_3$	0	15	2	0	97	95	54
	1	15	2	0	97	90,5	51,0
	2	15	7,5	0	97	102	46,2
	5	15	11	0	97	255	20,0
	10	15	26	0	97	386	17,1

З приводу кольоровості, Найбільш кращий результат ми отримали при використанні AlCl_3 , при дозі коагулянту 10 мг/дм^3 кольоровість дорівнювала 14 градусів ХКШ. І це являється найкращим результатом серед всіх експериментально досліджуваних коагулянтів. При застосуванні вже $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - кольоровість сягала 22 градуси ХКШ, а при використанні FeCl_3 - 17,1 град, що є досить ефективним результатом дослідження [8].

Після відстоювання протягом 2 годин, каламутність води падала, але варто зазначити, що при збільшенні дози всіх трьох коагулянтів, каламутність дещо також збільшувалась. А вже після фільтрування води - каламутність знижувалась до 0 (при початковому значенні 15 мг/дм^3) для всіх використаних коагулянтів.

Тому, після вивчення всіх отриманих результатів дослідження, можемо зробити висновки, що всі отримані дані про використання AlCl_3 та FeCl_3 є позитивними, і що їх використання є доцільним та перспективним у водоочистці та водопідготовці наряду із широко використовуваним та достатньо відомим коагулянтом $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [8].

Висновки до розділу 4

Таким чином, після проведення ряду експериментальних досліджень в галузі електрохімічної переробки сольових розчинів, в результаті з отриманням алюмінієвих та залізних коагулянтів, можемо зробити такі висновки:

1. Вивчено процеси отримання хлоридів та оксихлоридів алюмінію шляхом електродіалізу з використанням розчинів хлориду натрію в трикамерних електролізерах з алюмінієвими анодами. Показано, що при силі струму значний вклад в отримання хлориду та гідроксихлориду вносять реакції хімічного розчинення алюмінію. Наряду з отриманням алюмінієвих коагулянтів відбувається знесолення розчинів хлориду натрію при отриманні розчинів лугу.

2. Показано, що ефективність отримання концентрованих розчинів оксихлоридів алюмінію при знесоленні розчинів хлориду натрію у трикамерних електролізерах зростає при зниженні анодної щільності струму, що можна

досягти за рахунок зниження сили струму, або збільшення площі алюмінієвого аноду.

3. Встановлено, що процеси електрохімічного розчинення заліза при переробці сольових відходів – розчинів хлориду натрію, сульфату натрію або їх суміші в трикамерних електролізерах супроводжуються утворенням малорозчинних оксихлоридів або оксисульфатів натрію, що суттєво знижує вихід хлоридів або сульфатів заліза при високому ступені знесолення розчинів хлоридів або сульфатів натрію.

4. Вивчено властивості отриманих солей заліза та алюмінію, як коагулянтів очищення води. Показано, що отримані із відходів розчинів хлоридів та сульфатів натрію алюмінієві та залізні коагулянти забезпечують високу ефективність при знебарвленні та освітленні води.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі здійснене комплексне дослідження, науково-пошуковим, експериментально-лабораторним шляхом, з метою створення ефективних маловідходних технологій знесолення високомінералізованих вод з одержанням в результаті очищення корисних вторинних продуктів.

1. Досліджено ключові умови ефективного реагентного знесолення шахтних вод, йдеться саме про вилучення сульфатів, з використанням відходів виробництва МГЗ, так званого «червоного шламу». Експериментально встановлено, що червоний шлам виступає як перспективний, ефективний та економічно вигідний коагулянт, котрий може замінити існуючі на ринку, на порядок дорожчі коагулянти для водоочищення та водопідготовки;

2. Вивчено основні умови одержання окислених сполук хлору в двокамерних електролізерах. Здійснено ґрунтовний аналіз впливу таких факторів, як концентрація хлоридів та щільність струму, на процеси окислення сполук хлору у електролізері при експериментальному дослідженні;

3. Показано основні переваги та доцільність отримання корисних вторинних продуктів, що отримуємо із відходів при знесоленні вод, шляхом концентрування розчинів хлориду натрію електрохімічним методом; Також представлені отримані результати лабораторних досліджень показують, що одержані концентрати можна впроваджувати для виробництва дефіцитних в Україні - гіпохлориту натрію та активного хлору;

4. Досліджено головні умови отримання активного хлору та гіпохлориту натрію в закритому герметичному електролізері; також здійснено аналіз отриманих результатів досліджень при використанні різних мембран в електрохімічному процесі, підкреслено переваги та недоліки; встановлено, що при використанні мембрани МК-40 досягнуто найкращих результатів по отриманню гіпохлориту натрію, при одночасному очищенні вод;

5. Вивчено процеси електрохімічного отримання хлоридів та оксихлоридів алюмінію, при використанні розчинів хлориду натрію в трикамерних

електролізерах з алюмінієвими анодами. Вивчено, що при силі струму значний вклад в отримання хлориду та гідроксихлориду вносять реакції хімічного розчинення алюмінію. Наряду з отриманням алюмінієвих коагулянтів відбувається також знесолення розчинів хлориду натрію при отриманні розчинів лугу, тобто повне очищення мінералізованого розчину в робочій камері;

6. Вивчено, що ефективність отримання концентрованих розчинів оксихлоридів алюмінію при знесоленні розчинів хлориду натрію у трикамерних електролізерах зростає при зниженні анодної щільності струму, що можна досягти за рахунок зниження сили струму, або збільшення площі алюмінієвого аноду.

7. Встановлено, що процеси електрохімічного розчинення заліза при переробці сольових відходів – розчинів хлориду натрію, сульфату натрію або їх суміші в трикамерних електролізерах супроводжуються утворенням малорозчинних оксихлоридів або оксисульфатів натрію, що суттєво знижує вихід хлоридів або сульфатів заліза при високому ступені знесолення розчинів хлоридів або сульфатів натрію.

8. Досліджено та вивчено властивості експериментально одержаних солей заліза та алюмінію, як вторинних продуктів електрохімічного очищення сольових розчинів, при використанні їх, як коагулянтів в процесі очищення води. Показано, що отримані із відходів - розчинів хлоридів та сульфатів натрію, алюмінієві та залізні коагулянти забезпечують достатньо високу ефективність при знебарвленні та освітленні води, що в свою чергу є перспективним напрямком подальшого вивчення спектру дії отриманих коагулянтів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Yana Kryzhanovska**, Utilization of sodium chloride solutions to obtain ferrous chlorides / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, T. Shabliy, O. Levytska // Journal of Ecological Engineering.- Vol.21 (8).- 2020. - p. 177-184;
2. **Yana Kryzhanovska**, Removal of sulfates from aqueous solution by using red sludge / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemistry and Technologies. - Vol.30(3). – 2022. - p. 431-440;
3. **Yana Kryzhanovska**, The use of coagulants from industrial waste in water treatment processes / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemical Technology and Metallurgy 2023. - 58(1). - pp. 178–186;
4. **Yana Kryzhanovska**, Low-waste technologies of ion-exchange extraction of phosphates from solution / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, I. Trus // Journal of Chemistry and Technologies. - Vol.31(1). – 2023. - p.61-71;
5. **Мартинюк Я.П.**, Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / **Я.П. Мартинюк**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків : НТУ «ХПІ». 2017. - № 4.– С. 66;
6. **Крижановська Я.П.**, Безвідходна технологія очистки високомінералізованих вод з отриманням коагулянту / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик // Вісник Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження» - №1(18) – 2019. - С. 67;
7. **Крижановська Я.П.**, Електрохімічна утилізація розчинів хлориду натрію з отриманням хлоридів заліза / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, І.М. Макаренко // Вісник Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», №1(19) – 2020. - С. 50-59;
8. **Yana Kryzhanovska**, Elaborated red sludge from alumina plant / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, Y. Radovenchyk , T. Shabliy , V. Migranova // Вісник

Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». - № 3 (19) – 2020. - С. 52-58.

9. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності процесів переробки концентрованих розчинів хлориду 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» - №4(6) – 2020. - С. – 107;

10. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності використання червоного шламу при очищенні води від сульфатів / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». № 1 (20) – 2021. - С. 55-62;

11. **Крижановська Я.П.**, Концентрування розчинів хлориду натрію при переробці концентратів зворотньоосмотичного опріснення води / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». № 3 (23) – 2023. - С. 85-93.

12. **Крижановська Я.П.**, Утилізація розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.В. Радовенчик, А.К. Вакуленко // XXI Міжнародна науково-практична конференція «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» : Освіта-Наука-Виробництво – м. Харків, 18-20 квітня 2018 – с. 124;

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

14. **Крижановська Я.П.**, Оцінка ефективності використання коагулянтів різного походження при очищенні води р. Дніпро / **Я.П. Крижановська**, Я.В.

Радовенчик, А.К. Вакуленко // Інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» 12 – 20 листопада 2018 р. – Національний університет ДФС України. – Ірпінь. - 2018. – с.248;

15. **Крижановська Я.П.**, Глобальні ідеї екологічного моделювання сталого розвитку / **Я.П. Крижановська**, О.В. Шаблій // Інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» 12 – 20 листопада 2018 р. – Національний університет ДФС України. – Ірпінь. - 2018. – с.69;

16. **Крижановська Я.П.**, Переробка хлористого натрію з отриманням хлоридів заліза методом електролізу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // X Всеукраїнська науково-практична інтернет конференція «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» - 2020. - С. 184;

17. **Крижановська Я.П.**, Електрохімічна переробка розчину хлориду натрію з одержанням алюмінієвого коагулянту / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Proceedings of the 8th International Scientific and Practical conference “Challenges in science of nowadays” - №48. - April, 2021. - Washington, USA;

18. **Крижановська Я.П.**, Реагентне очищення води від сульфатів при використанні червоного шламу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Матеріали XXII міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» - м.Київ. - 2021. - С. 197;

19. **Крижановська Я.П.**, Реагентні методи очищення вод від сульфатів з використанням червоного шламу / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, І.М. Трус. // MODERN RESEARCH IN WORLD SCIENCE Proceedings of XI International Scientific and Practical Conference Lviv. - Ukraine 29-31 January. - 2023;

20. **Крижановська Я.П.**, Ефективність використання коагулянтів для видалення каламутності та знебарвлення природних вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, І.М. Трус, І.М. Макаренко // Збірник матеріалів V всеукраїнської студентської науково-практичної конференції. - 13 квітня 2023 року. - с. 78;

21. **Крижановська Я.П.**, Концентрування розчинів хлориду натрію при переробці концентратів, як принцип безвідходних технологій зворотньоосмотичного опріснення вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.М. Пляцук // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (9-10 листопада 2023 р., м. Київ, Україна). - с. 58;

22. **Yana Kryzhanovska**, Application of low-waste technologies in the progressing of reverse osmosis water desalination concentrates / **Y. Kryzhanovska**, M. Gomelya, O. Tereshchenko, Y. Pliatsuk // Proceedings of II International Scientific and Practical Conference Vancouver, Canada 16-18 November 2023. - p. 102-109;

23. **Крижановська Я.П.**, Застосування маловідходних технологій при переробці концентратів зворотньоосмотичного знесолення вод / **Я.П. Крижановська**, М.Д. Гомеля, Я.М. Пляцук // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції "Екологія. Людина. Суспільство" (7 грудня 2023 року, м. Київ, Україна). - с. 139-142.

24. Макаренко І. М., Електрохімічне знесолення розчину розчинів, що містять іони жорсткості / І.М. Макаренко // ВЕЖПТ - 2014.- №6 (70).

25. Feina Xu, Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media [Електродіаліз з іонообмінними мембранами в органічних середовищах] / Xu Feina, Innocent Christophe, Poureelly Gerald // Separ. and Purif. Technol // – 2005. – Vol. - 43. - Issue 1. – P. - 17–24.

26. Шаблій Т. О., Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та лугу / Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (11). – С. 67.

27. Трус, І. М., Методи очищення води від хлорид-іонів / М. М. Твердохліб, І. М. Макаренко, А. Тараненко, Л.В. Сіренко // II Всеукраїнська наукова конференція студентів та молодих вчених "Наукові досягнення та відкриття сучасної молоді". – Луцьк. – 2023.

28. Shokrian F., Removal of NaCl from aqueous solutions by using clinoptilolite [Видалення NaCl із водних розчинів за допомогою кліноптилоліту] / F. Shokrian, K. Solaimani, G. H. Nematzadeh, P. Biparva // Intl J Farm & Alli Sci. – 2015. – V. 4(1). – P. 50 – 54.

29. ГОСТ 2874-82 Вода питна. Гігієнічні вимоги та контроль за якістю

30. Макаренко І.М., Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеними рівнями мінералізації та жорсткості / І.М. Макаренко, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2014. – № 1 (43) . – С. 235-241.

31. Кучерик Г.В., Іонообмінне виділення хлоридів та сульфатів із води / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. — 2010. — Т. 3, № 35. — С. 129 — 136.

32. Когановський А. М., Адсорбція та іонний обмін у процесах водопідготовки та очищення стічних вод - К.: Наукова думка. - 1983. - 239 с.

33. Кучерик Г.В., Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніт АВ-17-8 / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Східноєвропейський журнал передових технологій. - 2013. - № 2/11 (62). - С. 35 – 38.

34. Xiao-an C., Підготовка води з підвищеним вмістом солі з використанням мембранної технології / C. Xiao-an, W. Xin-hua // Yingyong huagong. - 2009. - V. 25. - №16. - P. 41 - 43.

35. Malamis S., Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives [Видалення зі стічних вод іонів хрому у мембранному біореакторі з мінеральними добавками] / S. Malamis, E. Katsou, D. Chazilias, M. Loizidou // J. Membr. SCI. - 2009. - V. 333. - №1-2. - P. 12 - 19.

36. Rasines G., On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water [Про використання вуглецевого аерогелю, наповненого азотом, для електросорбції хлориду натрію із солоної води] / G. Rasines, P. Lavela, C. Macías, M.C. Zafra, J.L. Tirado, C.O. Ania // Electrochimica Acta – 2015. – V. 170. – P. 154 – 163.

37. Trus I., Electrochemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine [Електрохімічна обробка концентратів шахтних вод з отриманням доступного хлору] / I. Trus, V. Hrabitchenko, M. Gomelya // British Journal Of Science, Education and culture. – 2014. – № 2(6). – P. 103-108.

38. Трус І. М., Переробка осадів, що утворюються при реагентному очищенні шахтних вод від сульфатів / І.М. Трус, Г.Ю. Флейшер, М.Д. Гомеля, В. В. Токарчук // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ. - 2014. – № Випуск 4 (87).

39. Курбасов В.Л., Схема очищення води ось іонів сульфатів / В.Л. Кубасов, В.Б.Чінкін // Кольорова металургія. - 2010. - № 3. - С. 26-27.

40. Серпокрилов Н.С., Застосування оксихлоридів алюмінію для очищення та доочищення стічних вод / Н.С. Серпокрилов, Є.В. Вільсон, М.М. Царьова, В.М. Горін, П.А. Коропець, М.М. Рудік, А.Ф. Садівників // ВСТ: Водопостачання. та сан. техн. - 2003. - №2. - С. 32 - 35.

41. Сальникова Є.О., Осадження сульфатів із стічних вод у вигляді сульфоалюмінатів кальцію / Є.О. Сальникова, О.Г. Передерій, В.В. Пушкарьов // Кольорові метали. – 1979. - с. 197.

42. Серпокрил Н. С., Застосування оксихлоридів алюмінію в очищенні та доочищенні стічних вод / Н. С. Серпокрилов, Е. В. Вільсон, М. М. Царьова, В. Н. Горін, П. А. Коропець, М. Н. Рудік, А. Ф. Садовніков // ВСТ: Водопостачання. та сан. техн. - 2003. - №2. - С.32 – 35.

43. Сальникова Є. О., Вибір осадника під час очищення стічних вод від сульфату кальцію / Є. О. Сальникова, О. Г. Передерій // Кольорові метали. - 1983. - № 12. - С. 22-24.

44. Сальникова Є. О., Очищення стічних вод від сульфат-іонів з допомогою вапна та оксосульфату алюмінію / Є. О. Сальникова, І. Ф. Гофенберг, Е. Н. Тураніна та ін. // Хімія та технологія води. - 1992. - Т.14, № 2. - С. 57-61.

45. Шаблій Т. О., Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення / Т. О. Шаблій, В. В. Рисухін, М. Д. Гомеля // Вісник Нац. техн.

ун-ту "ХП" : зб. наук. пр. Темат. вип. : Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ "ХП". – 2011. – № 43. – С. 31-38.

46. Сальникова Є.О., Очищення стічних вод від сульфат-іонів за допомогою вапна та оксосульфату алюмінію / Є.О. Сальникова, І.Ф. Гофенберг, О.М. Тураніна та ін. // Хімія та технологія води. - 1992, Т. 14. - №. 2. – С. 57–61.

47. Рисухін В.В., Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011.Т.5. - №3 (53) – С. 51-55.

48. Рисухін В.В., Очищення від сульфатів вод з підвищеною мінералізацією і жорсткістю / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С. Катаєв, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2011. – №2. – С. 70-75.

49. 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. vol. - 6, no. - 10(60). – 2012.- pp. 13-17.

50. Голтвяницька О.В., Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води / О.В. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, С.С. Ставська // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 40-44.

51. Мітченко Т.Є., Порівняльна оцінка ефективності дії катіонітів в установках пом'якшення води малої та середньої продуктивності / Т.Є. Мітченко, П.В. Козлов, Н.В. Макарова, П.В. Стендер, І.С. Єрмоленко, В.А. Резаненко // Вода та водоочисні технології. – 2005. – № 1. – С. 33–36.

52. Трус І. М., Вивчення процесів вилучення з води сульфатів та хлоридів для маловідходної технології знесолення води / І.М. Трус, І.М. Макаренко, Т.О. Шаблій // Праці Одеського політехнічного університету. – 2014. – № 2 (44). – С. 177-184.

53. Смірнова О. Л., Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва : навч. посібник / О. Л. Смірнова, С. А. Лещенко // Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ун-т". – Харків : Іванченко І. С., 2019. – 120 с.
54. Антропов Л.І., Теоретична електрохімія. – К.:Либідь, 1993. – 540 с.
55. Gabrielli C., Electrochemical water softening: principle and application [Електрохімічне пом'якшення води: принцип і застосування] / С. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T.T. M. Tran, M. Tlili // Desalination. – 2006. – 201.- № 1-3. – Р. 251-260.
56. Буртна І.А., Огляд мембранних технологій очищення води у водопостачанні та водопідготовці / І.А. Буртна, Д.В. Литвиненко // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2012. - 6.10 (60). - с. 4-6.
57. Дубяга В.П., Мембранні технології для охорони навколишнього середовища та водопідготовки /В.П. Дубяга, А.А. Поворот // ВІНІТІ РАН, Інформаційно-аналітичний журнал «Мембрани». - 2002. - № 13. - С. 3-10.
58. Брик М.Т., Мембранна технологія у харчовій промисловості / М.Т. Брик, В.М. Голубев, А.П. Чагаровський. - К.: «Урожай». - 1991. – С. 224.
59. Поляков А.М., Деякі аспекти первапораційного поділу рідких сумішей. Частина 1 /А.М. Поляков // ВІ НІТІ РАН, Інформаційно-аналітичний журнал «Мембрани». - 2004. - № 4 (24). - С. 29-44.
60. Гомеля М.Д., Оцінка ефективності зворотньоосмотичного опріснення води після її пом'якшення на слабокислотному катіоніті / М.Д Гомеля., І.М. Трус, В.М. Радовенчик // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2014. – № 3. – С. 32-36.
61. Трус І.М., Очистка води від іонів важких металів відстоюванням, нанофільтруванням та флотацією / І .М. Трус, М.Д. Гомеля, Є.В. Мельниченко, В.О. Мігранова // Технічні науки та технології. – 2019. - № 1(15). – С. 204-213.
62. Trus I.M., The Study of the particular aspects of water purification from heavy metal ions using the method of nanofiltration [Вивчення особливостей очищення води від іонів важких металів методом нанофільтрації] / Trus I.M.,

Gomelya M.D., Makarenko I.M., Khomenko A.S., Trokhymenko G.G. // *Naukovyi Visnyk Natsionalnogo Hirnychogo Universytetu*. – 2020. – №4. – P.117–123.

63. Дейниченко Г. В., Сучасні процеси водопідготовки та водоочищення / Г. В. Дейниченко, В. В. Гузенко. // *Харківський державний університет харчування та торгівлі*. – 2016. – №34. – С. 4,6.

64. Прибильський В. Л., Перспективи знезараження води в технологіях бутильованих питних вод / В. Л. Прибильський, О. С. Дулька, О. Л. Федосов // *Sustainable food chain and safety through science, knowledge and business : scientific monograph*. – Riga, Latvia : Baltija Publishing. - 2023. – Pp. 174-207

65. Патент України на корисну модель №64423, МПК B01D 63/06, B01D 61/36. Мембранний апарат / Буртняя Інесса Анатоліївна, Ружинська Людмила Іванівна, Литвиненко Дарія Віталіївна, Кузьменко Катерина Василівна (UA). - № u201103752, заяв.28.03.2011; опубл.10.11.2011, бюл. № 21

66. Благополучна А., Застосування економічної оцінки мембранних технологій для очищення стічних вод / А. Благополучна, В. Парахненко, Н. Ляховська // *Економічні горизонти*. – 2022. - (2(20)). - С. 33–41.

67. Гомеля М. Д., Математичне моделювання кінетики процесу концентрування сірчаної кислоти при електрохімічній переробці сульфатвмісних елюатів/ М.Д. Гомеля, І.М. Трус, І.В. Василенко // *Праці Одеського політехнічного університету*. - 2015. - №1 (45). - С. 146–151.

68. Trus I. M., Desalination of mineralized waters using reagent methods [Опріснення мінералізованих вод реагентними методами] / I.M. Trus, M.D. Gomelya // *Journal of Chemistry and Technologies* – 2021. - 9(3). - p.417-424.

69. Писарська Б., Аналіз умов отримання H_2SO_4 та $NaOH$ із розчинів сульфату натрію методом електродіалізу / Б. Писарська, Р. Ділевські // *Журнал прикладної хімії*. - 2005. - Т. 78. - № 8. - С. 1311-1316.

70. Шаблій Т. О., Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Є. М. Панов // *Екологія та промисловість*. - 2010. - № 2. - С. 33-38.

71. Трус І. М., Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять молі натрію / І. М. Трус, М. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Східно-Європейський журнал передових технологій. - vol. 5. - no. 6(65). – 2013. - pp. 20-23.

72. Естефане П. Х., Дослідження тепло та масообміну при водовипарному концентруванні розсолу / П.Х. Естефане, В. Ф. Райка, М. А. Цейтлін // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2007.- №5/4(21). - с. 40-44.

73. Клименко В. В., Підвищення енергоефективності концентрування водних розчинів виморожуванням / В. В. Клименко, І. О. Переверзєв, Н. В. Ковальчук // Збірник наукових праць Кіровоградського національного технічного університету. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. - Кіровоград: КНТУ. - 2016. - Вип. 29. - С. 197-203.

74. Балакіна М.М., Електродіаліз у комплексній переробці фільтратів полігонів твердих побутових відходів / М.М. Балакіна // Хімія та технологія води. - 2015. – 37. - № 4. - С. 331-341.

75. Ляшенко Є.В., Процеси очищення води. Кріознесолення /Є.В.Ляшенко, Т.А. Біла, О.В. Охріменко // Таврійський науковий вісник. - №97. - С. 236-243. - 2017.

76. Сліпченко В.А., Дослідження альтернативних методів хлорування питної води. Діоксид хлору / В.А. Сліпченко, О.В. Сліпченко // Вода та водоочисні технології. - 2004. - № 4. - С. 31 - 35.

77. Петренко Н.Ф., Діоксид хлору як оптимальний засіб забезпечення якості питної води / Н.Ф. Петренко, О.В. Мокієнко, О.І. Боженка // Одеський медичний журнал. - 2007. - № 2 (100). - С. 75 - 78.

78. Баштан С.Ю., Одержання гіпохлориту натрію в електролізері з керамічною мембраною / С.Ю. Баштан, В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарьова, В.М. Лінков // Електрохімія. - 2001. - Т. 37. - № 8. - С. 912 - 915.

79. Якименко Л.М., Електрохімічний синтез неорганічних сполук / Л.М. Якименко, Г.А. Серишев. - М.: Хімія, 1984. - 160 с.

80. Смирнов О.О., Удосконалення електрохімічного способу одержання водних розчинів NaClO . / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський // Вісник НТУ "ХПІ". - 2008. - № 10. - С. 163 - 167.

81. Смирнов О.О., Теоретичні основи одержання різних форм активного хлору електролізом водного розчину NaCl / О.О. Смирнов, Хассан Мусса Діаб, Г.Г. Тульський // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 30. – С. 160 – 164.

82. Горбачов А.К., Вплив різних факторів на електрохімічний синтез дезінфікуючих розчинів гіпохлориту / А. К. Горбачов, Г. Г. Тульський, А. Ю. Бровін, Т. П. Куликова // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. - 2000. - Вип. 115. - С. 43 - 46.

83. Kaletnik G., The Waste-Free Production Development for the Energy Autonomy Formation of Ukrainian Agricultural Enterprises [Розвиток безвідходного виробництва для формування енергетичної автономії українських сільськогосподарських підприємств]/ Kaletnik G., Honcharuk I., Okhota Yu. // Journal of Environmental Management and Tourism. 2020. Vol. 11. № 3. P. 513—522.

84. Ковальчук С.Я., Продовольчі системи в координатах сталого розвитку / С. Я. Ковальчук, А. А. Шведюк // Інвестиції: практика та досвід. - 2021. - № 23. - С. 66—72.

85. Зеркалов Д.В., Екологічна безпека та охорона довкілля — Київ: Основа, 2012. — С. 514

86. Butko N.V., Ecologization of production as an innovative direction for the development of domestic business entities [Екологізація виробництва як інноваційний напрям розвитку вітчизняних суб'єктів господарювання]/ N.V. Butko // Bulletin of V. N. Karazin Kharkiv National University Economic Series. - vol. 103. - pp. 77—83.

87. Ткаченко С. Й., Аналіз соціальної та енерго- і природозбережної ефективності реалізації біогазової технології / С. Й. Ткаченко// Вісн. Вінниц. політехн. ін-ту. - 2020. - № 2.

88. Горбаль Н. І., Безвідходне виробництво в Україні: досвід ЄС / Н.І. Горбаль // *Management and Entrepreneurship in Ukraine: the stages of formation and problems of development*. - 2021. – 3. - № 2.

89. Носачова Ю. В., Створення нових засобів і технологій для забезпечення ресурсозбереження у промисловому водоспоживанні : Автореф. дис. канд. техн. наук. — К., 2006.

90. Макаренко І. М., Маловідходні технології опріснення води / І. М. Макаренко // *Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. - 2014. - № 2. - С. 84-88.

91. Андрейченко А. В., Безвідходні та маловідходні технології як чинник екологізації виробництва в умовах забезпечення сталого розвитку / А. В. Андрейченко, О. В. Смірнова // *Причорноморські економічні студії*. - 2020. - Вип. 50(1). - С. 44-47.

92. Вовк В.Ю., Світовий досвід переходу до моделей циркулярної економіки на основі використання безвідходних технологій в АПК / В.Ю. Вовк // *Економічний простір*. – 2022. - 179: 91-99.

93. Федина С.М., Біоекономіка: сутність поняття, стратегії, стан та перспективи розвитку підприємницьких форм в Україні / С. М. Федина, Б. Л. Ковальов, В. М. Ігнатченко // *Механізм регулювання економіки*. - 2019. - № 3. - С. 16-27.

94. Лойко В.В., Стан та перспективи розвитку безвідходних технологій в Україні в умовах прогресу циркулярної економіки / В. В. Лойко, К. Р. Шемчук // *European scientific journal of Economic and Financial innovation*. – 2021. - 1: С. 14-25.

95. Якимчук А. Ю., Екологічна мережа України: аналіз показників формування та аспекти управління / А. Ю. Якимчук // *Державне управління: удосконалення та розвиток*. - № 12. - 2013 р.

96. Sosnovska O, Actual aspects of circular economy development [Актуальні аспекти розвитку циркулярної економіки] / Sosnovska O., Shtepa O. // *Atlantis*

press. III International Scientific Congress Society of Ambient Intelligence 2020 (ISC-SAI 2020). Advances in Economics, Business and Management Research. - 2020. - Volume 129. - P. 201-207.

97. Біла К.О., Економічна ефективність безвідходних і маловідходних технологій / К. О. Біла // Вісник Вінницького національного технічного університету. - № 5. - 2016. - С. 1-3.

98. краєвська А. С., Екологічно орієнтований менеджмент в системі забезпечення сталого розвитку підприємств / А.С. Краєвська // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених, аспірантів та студентів. — Вінниця. - 2014. - С. 33-36.

99. Цвенюк В. А. . Маловідходна технологія знесолення води / В. А. Цвенюк, Т. О.ШАБЛІЙ // Матеріали XIX Міжнародної науково-практичної конференції (12-13 травня 2016 р., м. Київ). - 2016.

100. Гомеля М.Д., Оцінка ефективності реагентів під час пом'якшення води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька, // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2009. – № 667. – С. 270–273.

101. Шаблій Т.О., Розроблення нових реагентів для глибокого пом'якшення води високої жорсткості для теплообмінних водоциркуляційних систем / Т.О. Шаблій, О.В. Голтвяницька, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2009. – № 2. – с. 44–48.

102. Скотникова Р. П., Стан та тенденції розвитку виробництва неорганічних коагулянтів за кордоном / Р.П. Скотникова, Р. М. Смирнова, С. А. Меркулов, М. А. Ландау // Урал. н.-і. хім. ін-та. - 1989. - № 65. - С. 6-12.

103. Гомеля М.Д. , Отримання основних солей алюмінію – високоефективних коагулянтів для очищення води// Наук.вісті НТУУ "КПІ".- 1999.-№2. – С.150-154.

104. Шаблій Т. О. , Синтез коагулянтів для інтенсифікації водних процесів / Т. О. Шаблій // Східно-європейський журнал передових технологій. - том 5. - No 6 (59). – 2012. - С. 23-28.

105. Шутько А. П., Використання алюмінієвих відходів промислових виробництв / Шутько А. П., Басов В. П.; - К.: Техніка, 1989. - 112 с.
106. Гомеля М. Д. Отримання основних солей алюмінію – вискоєфективних коагулянтів для очищення води / Гомеля М.Д./ Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 1999. - № 2. – С.150 – 154.
- 107.. Гомеля, М. Д. Розробка коагулянтів для процесів освітлення води [Текст] /Гомеля М. Д., Крисенко Т. В. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. –2004.- № 2.- С. 111 – 116.
108. Гомеля М. Д., Отримання гідроксохлоридів алюмінію та оцінка їх ефективності при освітленні води / М. Д. Гомеля, Т. В. Крисенко, Т.О. Шаблій // Екотехнології та ресурсозбереження. – 2004. - № 2. – С. 49 – 52.
109. Гетьманцев С. В., Комбінована технологія виробництва вискоєфективних коагулянтів / С. В. Гетьманцев // Водопостачання та санітарна техніка. – 2001. – №3. - С. 8-11.
110. Запольський А. К., Коагулянти та флокулянти у процесах очищення води / А. К. Запольський, а. А. Баран. - Л.: Хімія, 1987. - 204 с.
111. Пат. 19416 Україна, МКІ5 З 01 І 49/10. Спосіб отримання залізомісткого коагулянту. /І. П. Воробйова, В. Т. Зарічний, І. А. Гелета, Л. А. Бубович. - Опубл. 25.12.97. - Промислова власність, №6.
112. Кій Н. Н., Комплексна переробка сульфату заліза (II) – відходу виробництва діоксиду титану / Автореф. дис. канд. техн. наук. – Київ,1989. – С. 16.
113. Запольський А. К., Отримання високоосновних коагулянтів на основі сульфату заліза (III) / А. К. Запольський, А. А. Мільнер, Н. П. Рижук // Хімія та технологія води. - 1985. - 7, №6. - С. 70-73.
114. Ткачов К. В., Технологія коагулянтів / Рябін В. А., Гітіс Е. Б. та ін.. - Л.: Хімія, 1974 - 128 с.
115. Захаров В. М., Алюмозалізні коагулянти з відходів металургійного виробництва / В. М. Захаров, І. В. Миколаїв, Г. І. Луценко // Хімія та технологія води. - 1985. - 7, №5. - С. 65-66.

116. Кульський Л. А., Когановський А. М. Вказівки щодо застосування змішаного алюможелезного коагулянту для знебарвлення та освітлення води. К.: МКГ УРСР. - 1955. - 47 с.

117. Накорчевська Ст Ф., Вплив концентрації розчину сульфату заліза на ефективність коагулювання води / С. Ф. Накорчевська, С. А. Ромоданова, Л. А. Кульський // Хімічна технологія. - 1974. - №3. – С. 10-12.

118. Ромоданова В. А., Дослідження адсорбції гумусових речовин на гідроокис заліза /В. А. Ромоданова, В. Ф. Накорчевська, Л. А. Кульський // Доповіді АН УРСР. - Серія Би. - 1976. - №9. - С. 811-813.

119. Кульський Л. А., Ефективність використання концентрованих розчинів сульфату заліза (III) при очищенні води / Л. А. Кульський, С. А. Ромоданова, С. І. Левенкова, С. М. Гершеневич // Хімія та технологія води. - 1981. - 3, №1. - С. 166-168.

120. Гончарук В. В., Застосування основних сульфатів заліза у водопідготовці / В. В. Гончарук, Н. Г. Герасименко, Є. В. Яковенко // Хімія та технологія води. - 1995. - 17, №3. - С. 300-306.

121. Гончарук В. В., Електрокінетичні властивості продуктів гідролізу основних сульфатів заліза в умовах процесу водопідготовки / В. В. Гончарук, Н.Г. Герасименко, Є. В. Яковенко // Хімія та технологія води. - 1996. - 18, №3. - С. 227-233.

122. Герасимов Г. Н., Процеси коагуляції - флокуляції при обробці поверхневих вод // Водопостачання та санітарна техніка. - 2001. - №3. - С. 26- 31.

123. Пієрталу Л., Коагулянти на основі тривалентного заліза для підготовки питної води // Водопостачання та санітарна техніка. - 2001. - №3. - С. 36-38

124. Васійчук В., Отримання і оцінювання ефективності нового алюмінієвого коагулянту для освітлення води / В. Васійчук, О. Курилець, Я. Кучера, О. Нагурський, Н. Параняк // Міжнародна науково-практична конференція «Problems of Emergency Situations». – 2021. – с. 185

125. Сальникова Е.О., Очищення стічних вод від сульфат-іонів за допомогою вапна та оксосульфату алюмінію / Е.О. Сальникова, И.Ф. Гофенберг, Е.Н. Туралина и др. // Хімія і технологія води. – 1992. – Т. 14. – №. 2. – С. 57–61.

126. F. Garponi, Modified column flotaation of adsorbing ion hydroxide colloidal precipitates [Модифікована колонна флотація поглинаючих колоїдних опадів гідроксиду заліза] / F. Garponi, M. Sartori, M. L. Souza, J. Rubio // Int. J. Miner. Process. – 2006. – Vol. 79, № 3. – С. 167– 173.

127. Луньова О.В., Оцінка екологічних ризиків техноосистем на прикладі районів вугільних родовищ Донбасу / О. в. Луньова // Науково-практичний журнал « Екологічні науки». - №4(27). – 2019.

128. Павличенко А.В., Ідентифікація екологічних ризиків, що виникають на різних етапах функціонування вугледобувних підприємств / А.В. Павличенко // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць. — Дніпропетровск: ІГТМ НАНУ, 2015. — Вип. 124. — С. 280-288.

129. Ярошевич О., Визначення основних антропогенних навантажень та їхній вплив на стан поверхневих вод (методичні рекомендації) / О. Ярошевич, Е. Осійський, М. Скоблей. - Київ. – 2018. – 58 с.

130. Jin-Hee Y., Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode [Підвищення видалення нітратів з розчину нітратів, хлоридів та сульфат-іонів з використанням нітрату-селективного вуглецевого електроду] / Y. Jin Hee, C. Jae-Hwan // Desalination. – 2013. – V. 320. – P. 10 – 16.

131. Шаблій Т. О. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення / Т. О. Шаблій, В. В. Рисухін, М. Д. Гомеля // Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Темат. вип. : Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2011. – № 43. – С. 31-38.

132. Kobayashi T., Evaluation of an electrolysis apparatus for inactivating antineoplastics in clinical wastewater [Оцінка електролізної установки для дезактивації клінічних стічних вод] / T. Kobayashi, J. Hirose, K. Sano, N. Hiro, Y.

Ijiri, H. Takiuchi, H. Tamai, H. Takenaka, K. Tanaka, T. Nakano // *Chemosphere*. – 2008. – V. 72, № 4. – P. 659 – 665.

133. Грабітченко В. М., Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // *Вісник Національного технічного університету «КПІ»*. – 2014. – № 2 (13). – С. 72 – 75.

134. Cornel, P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs / P. Cornel, C. Schaum // *Water Science and Technology*. – 2009. – 59 (6). – P. 1069 – 1076.

135. Трус І. М., Розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесолюванні води / І. М. Трус, Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблій // *Металургійна та гірничорудна промисловість*. – 2014. – №5. – С. 119 – 12.

136. Набиванець Б. Й., Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 201 с.

137. Брановицька С.В., Обчислювальна математика в хімії та хімічній технології / Брановицька С.В., Медведєв Р.Б., Фіалков Ю.А. - Київ: Вища школа, 1986. – С. 216.

138. Смирнов О. О., Теоретичні основи одержання різних форм активного хлору електролізом водного розчину NaCl / О. О. Смирнов, Х. М. Діаб, Г. Г. Тульський // *Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ"* : зб. наук. пр. Темат. вип. : Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ "ХПІ", 2010. – № 30. – С. 160-164.

139. Gorbachov A.K, Technical electrochemistry [Технічна електрохімія] / A.K Gorbachov; for Ed. Dr. tehn. Sciences, prof. B.I. Bayrachryl, - Kh.: BAT "Vidavnitstvo" Prapor *, 2002, - Part 1: Elektrohimichni virobnitstva himichnih produktiv, - 2002, - 254 p.

140. Petrov V., Installations for the manufacture of electrolytic NaClO [Установки для виробництва електролітичного NaClO] / V.B Petrov, A.E Sinjakov, V.I. Draginsky // *Water supply and sanitary engineering*. - 2007, - Ne 1, - P. 33 - 36.

141. Tulskiy G.G., Improving technology solutions electrochemical synthesis of "active chlorine" [Удосконалення технологічних рішень електрохімічного

синтезу «активного хлору»] / G.G Tulskey, A.A Smirnov, A.Y Brovin I // Questions of chemistry and chemical technology. - 2011, - № 4 (2), - P. 236 - 238.

142. Wintner B., Chlorine dioxide a versatile, high-value sterilant for the biopharmaceutical industry [Діоксид хлору — універсальний високоякісний стерилізатор для біофармацевтичної промисловості] / B. Winter, I. Contino, G. O'Neill // I BioProcess International, - 2005. - № 2, - P. 42 - 46.

143. Ставицький Е. А., Стратегія використання ресурсів питних природних вод для водопостачання: в 2-ох томах / Ставицький Е. А., Рудько Г. І., Яковлев Є. О. – Чернівці: Букрек, 2011. – Том. 2. – С. 323 – 368.

144. Cornel P., Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs [Вилучення фосфору зі стічних вод: потреби, технології та витрати] / P. Cornel, C. Schaum // Water Science and Technology. – 2009. – 59 (6). – P. 1069 – 1076.

145. Yong L., Вивчення перетворення хлорид іону при очищенні електрохімічним окисленням стічного фільтрату / L. Yong, Z. Shi-lin, L. Dan, D. Zeng// Sichuan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban. - 2008. - V. 31, № 2. - P. 229 - 233.

146. Кудрявцев С. В., Удосконалення технологічних параметрів установок отримання електролітичного гіпохлориту натрію для знезараження води / С. В. Кудрявцев // Водоочищення - 2010. - № 4. - С. 44 - 51.

147. Ghanbari F., Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study [Одночасне застосування залізного та алюмінієвого анода для видалення нітратів] / F. Ghanbari, M. Moradi, A. Mohseni-Bandpei, F. Gohari, T. Mirtaleb Abkenar, E. Aghayani // Int J Environ Sci Technol. – 2014. – V. 11 – P. 1653 – 1660.

148. Осипенко В. О., Очищення води від нітратів з глибоким їх концентруванням методом електродіалізу / В. О. Осипенко, М. Н. Балакіна, Д. Д. Кучерук, В. В. Гончарук // Хімія та технологія води. - 2014. - Т. 36, № 2. - С. 138 - 144.

149. Яковлев С. В., Технологія електрохімічної очистки води / С. В. Яковлев, І. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. - Ленінград: Будвидав, 1987. - 158 с.
150. Jones A.D., Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Dissolved / Jones A.D., Hall A.C. // J. Filtration and Separation. – 1981. – Vol. 18, № 15. – P. 386 – 388.
151. Набиванець Б. Й., Аналітична хімія поверхневих вод : монографія / Б. Й. Набиванець, В. І. Осадчий, Н. М. Осадча, Ю. Б. Набиванець. - К. : Наук. думка, 2007. - 456 с.
152. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
153. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз) /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Аббарбарчук та ін. – К.: НАУ, 2002, 2003. – С. 300.
154. Trus, I.M., Oprisnennja shahtnih vod z visokoju zhorstkistju pri vikoristanni elektrodializu / I. M. Trus, I. M. Makarenko, T. O. Shablij // Visnik Chernigivs'kogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu. – 2014. №2 - S. 49-54.
155. Pisarska B., Analiz uslovij poluchenija H_2SO_4 i $NaOH$ iz rastvorov sul'fata natrija metodom jelektrodializa / B. Pisarska, R. Dilevski // Zhurnal prikladnoj himii. – 2005. –Т. 78, № 8. – S. 1311–1316.
156. Shablij T. O., Elektrohimichna pererobka vidprac'ovanih rozchiniv, shho utvorjуют'sja pri regeneracii kationitiv / T. O. Shablij, M. D. Gomejja, Є. М. Panov // Jekologija i promyshlennost'. – 2010. – № 2. – S. 33–38.
157. Petrushka I. M., Bezvidhodni tehnologii promislovogo ochishhennja stichnih vod vid bagatokomponentnih organichnih sumishej / I. M. Petrushka, O. V. Stokaljuk, O. G. Chajka // Nacional'nij universitet “L'vivs'ka politehnika”. – 2007.
158. ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
159. Radovenchik V.M., Ocinka effektivnosti aljuminijmiskih koagulyantiv v procesah osvittlennja prirodnih vod / V.M. Radovenchik, S.V. Glinjana, Ja.V.

Radovenchik, N.V. Kalinichenko // Shidno-Evropejs'kij zhurnal peredovih tehnologij, 2014. - №2. – S. 17-20.

160. Vasil'eva E. S., Koagulyanty v processah vodoochistki / E. S. Vasil'eva, I. I. Volkova, N. A. Timasheva // Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – T. 19, № 6. – S. 10–11.

161. Gomelya M., Electroexstration of heavy metal from wastewater for the protection of natural water bodies pollution [Електровилучення важких металів зі стічних вод для захисту природних водойм від забруднення] / Gomelya M., Trokhymenko A., Hlushko O., Shabliy T. // Eastern-European journal of Enterprise Technological. – 2018. - 1/10 (91). - pp. 55-61.

162. Rysukhin V.V., Ochyshchennia vid sulfativ vod z pidvyshchenoiu mineralizatsiieiu i zhorstkistiu / Shablii T.O., Kamaiev V.S., Homelia M.D. (2011). “”, Ekolohichna bezpeka, 2. pp. 70-75.

163. Trus I.M., Zastosuvannia aliuminiievykh koahuliantiv dlia ochyshchennia stichnykh vod vid sulfativ pry yikh pomiakshenni / Trus I.M., Hrabitchenko V.M., Homelia M.D. // Skhidno-yevropeyskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii. – 2012. - 6/10 (60). - pp. 13-17.

164. Trus I.M., Ochyshchennia vysokomineralizovanykh shakhtnykh vod vid sulfativ pry vykorystanni vapna ta metalevoho aliuminiiu / Trus I.M., Hrabitchenko V.M., Petrychenko A.I., Homelia M.D. // Ekolohichna bezpeka. – 2012. - 2(14). - pp. 77-79.

165. Trus I.M., Pererobka osadiv, shcho utvoriuiutsia pry reahentnomu ochyshchenni shakhtnykh vod vid sulfativ / Trus I.M., Fleisher H.Yu., Homelia M.D., Tokarchuk V.V. // Visnyk KrNU. – 2014. - 4. - pp.169-174.

166. Holtvianytska O.V., Elektrodializne otrymannia sirchanoi kysloty ta luhu z rozchyniv sulfatu natriiu / Holtvianytska O.V., Shablii, T.O., Homelia M.D. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2011. - no 3/6(51). - p.18-22.

167. Гомеля М. Д., Математичне моделювання кінетики процесу концентрування сірчаної кислоти при електрохімічній переробці сульфатвмісних

елюатів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, І. В. Василенко // Праці Одеського політехнічного університету. - 2015. - №1 (45). - С. 146–151

168. Трус І.М., Спосіб концентрування розчинів луку при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію / І. М. Трус, Я. В. Радовенчик, М. Д. Гомеля / Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2013. - №5/6 (65). - С. 20-23.

170. Гомеля М.Д., Отримання та оцінка ефективності нових алюмінієвих коагулянтів у процесах знебарвлення води / М. Д. Гомеля, Т. М. Красильникова, Л. А. Яцюк // Екотехнології та ресурсозбереження. -2006. -№ 3. -С. 51-55

171. Гомеля, М. Д., Отримання активного хлору електролізом концентратів зворотньоосмотичного опріснення води / М. Д. Гомеля, В. М. Грабітченко, Я. В. Радовенчик, І. М. Макаренко / Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2017. - (1). - С. 58–65.

172. Естефана П. Х., Дослідження тепло та масообміну при водовипарному концентруванні розсолу / В. Ф. Райка, П. Х. Естефана, М. А. Цейтлин // Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2007. - №5/4(21). - с. 40-44.

173. Ляшенко Є.В., Процеси очищення води. Кріознесолення / Ляшенко Є.В., Біла Т.А., Охріменко О.В. // Таврійський науковий вісник №97. - 2017. - С. 236-243.

174. Клименко В. В., Підвищення енергоефективності концентрування водних розчинів виморожуванням / В. В. Клименко, І. О. Переверзєв, Н. В. Ковальчук // Збірник наукових праць Кіровоградського національного технічного університету. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. - Кіровоград: КНТУ. - 2016. - Вип. 29. - С. 197-203.

175. Бурбан А., Мембранна дистиляція в процесах водопідготовки, знесолення та очищення стічних вод / А. Барбан // Накові записки. Том 137. Хімічні науки та технології. – 2014. - С. 15-23.

176. Лісовець С. М., Підвищення ефективності очищення стічних вод за допомогою електролізної установки / С. М. Лісовець, Д. І. Томашевський // Технології та дизайн. - 2018. - № 4 (29).

177. Грабінченко В. М., Переробка концентратів зворотноосмотичного опріснення води, що містять сульфати та нітрати / В. М. Грабінченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Збірник праць другої всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Молодь: наука та інновації». Дніпропетровськ. - 2014. - С. 9-57 – 9-58.

178. Htira T., Experimental study of industrial wastewater treatment by freezing [Експериментальне дослідження очищення промислових стічних вод заморожуванням] / Htira T., Cogné C., Gagniere E., Mangin D. // Journal of Water Process Engineering. - 2018. - 23. - P. 292–298.

179. Adeniyi A., HybridICE® Filter: Ice Separation in Freeze Desalination of Mine Waste Water [Фільтр HybridICE®: відокремлення льоду при опрісненні заморожуванням шахтних стічних вод] / Adeniyi A Maree J., Mbaya R., Popoola A., Mtombeni T., Zvinowanda C. // Water Science and Technology/ - 2014. - 69 (9). – p. 1820–1827.

180. Akhter M., Application of Electrodialysis in Waste Water Treatment and Impact of Fouling on Process Performance [Застосування електродіалізу в обробці стічних вод і вплив забруднення на продуктивність процесу] / Akhter M., Habib G., and Qamar // Journal of Membrane oJ Science & Technology. – 2018. - 8(2). - 1–8.

181. Bazrafshan E., Application of electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes for fluoride removal from aqueous environment [Застосування процесу електрокоагуляції з використанням залізних та алюмінієвих електродів для видалення фтору з водного середовища] / Bazrafshan E., Ownagh K., Mahvi A. // E-Journal of Chemistry. - 2012. - 9(4). - 2297–2308.

182. Bennamoun L., Review on fundamental aspect of application of drying process to wastewater sludge [Огляд фундаментальних аспектів застосування

процесу сушіння осаду стічних вод] / Bennamoun L., Arlabosse P., Leonard A. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – 28. – p. 29 – 43.

183. Chafi M., Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye [Порівняння електрокоагуляції з використанням залізних та алюмінієвих електродів з хімічною коагуляцією для видалення добре розчинного кислотного барвника] / Gourich B., Essadki A., Vial C., Fabregat A. // *Desalination*. – 2018. – p. 281, 285–292.

184. Lin Chen, Low-cost and reusable carbon black based solar evaporator for effective water desalination [Недорогий багаторазовий сонячний випарник на основі сажі для ефективного опріснення води] / Huiyao Wang, Sarada Kuravi, Krishna Kota, Young Ho Park, Pei Xu. // *Desalination*. – 2020. – p. 483.

185. Bousely, J. Applying chemical reagents in water production [Застосування хімічних реагентів у виробництві води] / J. Bousely, C. Losada, Ph. Zydwisz // *Eau. Ind. Nuisances*. – 2001. – № 256. – p. 45–49.

186. Grabitchenko V. M. Kompleksna pererobka visokomineralizovanih stokiv v ekologichno bezpechnomu promislovomu vodospozhyvanni : avtoref. dis. kand. tehn. nauk : 21.06.01 – ekologichna bezpeka / Grabitchenko Valentina Mikolaïvna. – Kiïv, 2017. – p.23.

187. Фоломеева В. Р., Застосування коагулянту синтезованого з відходів для видалення природних органічних речовин /А. О. Місевич, О. В. Тиховський, С. О. Кирій // Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (25-26 листопада 2021 р., м. Київ, Україна).

188. Іванюк О. В., Утилізація червоного шламу в технології неорганічних пігментів: термодинамічні аспекти / О. В. Іванюк // Мужвувівський збірник «Наукові нотатки». - №75. – 2023. – с. 105-112.

189. Олійник Т. А., Вивчення можливості переробки «червоних» шламів на предмет отримання залізоокисних пігментів / Т.А. Олійник, А.В. Василишина. Гірничий вісник. - №97. - 2014. - С. 239-244.

190. Поляк В. В., Дослідження підготовки червоних шламів до утилізації / В. В. Поляк, Т. М. Нестеренко // *Металургія як основа сучасної промисловості : матеріали XXIV науково-техн. конф. студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів (м. Запоріжжя, 26–29 лист. 2019 р.). – Запоріжжя. - 2019. - С. 8–9.*

191. Зборщик Т.В., Методи рекультивації шламосховищ у кольоровій металургії на прикладі ТОВ «Миколаївський глиноземний завод»/ Зборщик Т.В., Томілін Ю.А. // *Могилянські читання-2019: Досвід та тенденції розвитку суспільства в Україні: глобальний, національний та регіональні аспекти. – 2019. – с. 92*

192. Шелегін А. В., Про випарювання розчинів у глиноземному виробництві. / Шелегін А. В., Нестеренко Т. М. // *Актуальні питання сталого розвитку науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів регіонів України : матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф. за участю молодих науковців, м. Запоріжжя. - 18-20 жовт. 2022 р. - С. 237–238.*

193. Самойленко Н. М., Системи технологій та промислова екологія : навч. посібник. Ч. 1. Металургійний та енергетичний комплекс / Н. М. Самойленко, В. І. Аверченко, В. Б. Байрачний ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : Лідер. - 2020. – 212 с.

194. Song Chen, Waste utilization of sewage sludge and red mud based on chemical looping catalytic oxidation [Утилізація відходів осаду стічних вод і червоного шламу на основі хімічного циклічного каталітичного окислення] / Song Chen // *Fuel* 332. – 2023. - : 125990.

195. Ding Wei, Efficient selective extraction of scandium from red mud [Ефективне селективне вилучення скандію з червоного шламу] / Ding Wei // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* . - 44.4. – 2023. - : 304-312.

196. Zinoveev D., Extraction of valuable elements from red mud with a focus on using liquid media—a review [Вилучення цінних елементів із червоного шламу з акцентом на рідких середовищах — огляд] / . Zinoveev D // *Recycling*. - 6.2. 2021. - : 38.

197. Гомеля М. Д.,. "Використання реагентів, отриманих зі шламів глиноземних заводів, для процесів коагуляції при водоочищенні / М. Д. Гомеля, Т. В. Крисенко, І. В. Бєлов // Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство»(23 травня 2019 р., м. Київ). - 2019.

198. Косогіна, І. В., Перспективи використання відходів глиноземних виробництв в технології водоочищення / І. В. Косогіна // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. -№2. – 2014. - С. 43-49.

199. Chuan-sheng Wu. Mineral Phase and Physical Properties of Red Mud Calcined at Different Temperatures [Мінеральна фаза та фізичні властивості червоного шламу, прожареного при різних температурах] / Wu Chuan-sheng , Dong-yan // Journal of Nanomaterials. - Vol. – 2012. – Article. – P. 6.

200. Ясинецький А., Застосування залізо-алюмінієвих коагулянтів та їх композиційних сумішей в очищенні природних вод від органічних сполук / А. Ясинецький, О. Кулішенко // Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки. – 2019. - С. 209.

ДОДАТОК А

АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»



В.О. Кленін

р.

АКТ

**Дослідно-промислових випробувань процесів баромембранного
знесолення та пом'якшення води**

Ми, що нижче підписалися, представники 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» Бош 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: $pH = 7,65$; $Ж = 15,94$ мг-екв/дм³; $Л = 9,84$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 1,235$ г/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 0,890$ г/дм³.

При фільтруванні води без доведення рН середовища на установці з низько-осмотичною мембраною Filmetc TW-30-1812-50 при тиску 8 атм при конверсії води 70% отримали перміат з характеристиками: $pH = 7,15$; $Ж = 0,48$ мг-екв/дм³; $Л = 0,8$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 17,5$ мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 1,3$ мг/дм³.
Характеристики концентрату: $pH = 7,95$; $Ж = 52,0$ мг-екв/дм³; $Л = 30,93$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 4,076$ г/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 2,964$ г/дм³.

При конверсії води 90% отримали перміат з характеристиками: $pH = 7,05$; $Ж = 0,53$ мг-екв/дм³; $Л = 0,9$ мг-екв/дм³; $C_{Cl^-} = 19,7$ мг/дм³; $C_{SO_4^{2-}} = 1,4$ мг/дм³.

Характеристики концентрату: $pH = 8,21$; $Ж = 100,50 \text{ мг-екв/дм}^3$; $Л = 58,70 \text{ мг-екв/дм}^3$; $C_{Cl^-} = 12,59 \text{ г/дм}^3$; $C_{SO_4^{2-}} = 8,82 \text{ г/дм}^3$.

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.

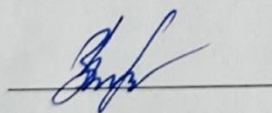
При конверсії води на рівні 90% також отримано перміат, що відповідає вимогам до питної води. Визначені значення вмісту хлоридів і сульфатів відповідали теоретично розрахованим значенням.

Але у випадку визначене значення жорсткості сягало $100,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ при розрахованому значенні $159,4 \text{ мг-екв/дм}^3$, а для лужності визначене значення було $58,70 \text{ мг-екв/дм}^3$ при розрахованому значенні $98,40 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Це свідчить про те, що близько 30-35% карбонату кальцію відклалося у вигляді осаду на мембрані, що небажано і недопустимо.

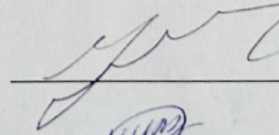
На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що за високих рівнів жорсткості та лужності природної води при зворотньоосмотичному знесоленні води ступінь конверсії води (ступінь відбору перміату) не повинен перевищувати 70%.

Від ТОВ «Аква Форсайт»

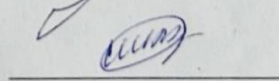


В.М. Борщ

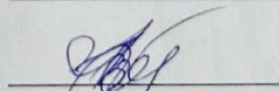
Від КПІ ім. Ігоря Сікорського



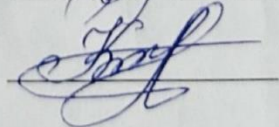
М.Д. Гомеля



І.М. Трус



А.К. Вакуленко



Я.П. Крижановська

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної
роботи

Національного технічного

університету України

Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського»

д.т.н., професор

О. А. Жученко

2024 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Крижановської Яни Павлівни
на тему «Захист водних екосистем від забруднення мінералізованими
стічними водами» представленої на здобуття ступеня доктора
філософії в галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 101 Екологія

Цим актом засвідчується, що дисертація аспіранта інженерно-хімічного факультету кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського Крижановської Яни Павлівни «Захист водних екосистем від забруднення мінералізованими стічними водами», що представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії, відповідає напрямку прикладних наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктивно-орієнтованих систем, конструкційно-технічного моделювання та забезпечення якості і надійності прогресивної техніки» по пріоритетному напрямку «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Створення маловідходних технологій кондиціонування мінералізованих та шахтних вод» (№ держреєстрації 0110U002228); Наукові основи розширення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері (№ держреєстрації 0122U001686)

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі під час проведення лекційних, лабораторних та практичних занять для спеціальностей 101 «Екологія» та 161 «Хімічна технологія і інженерія». Результати дисертації включені в курс «Мембранні методи

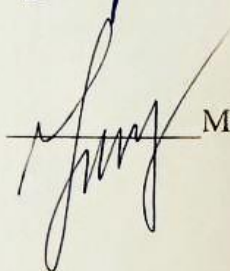
очищення води» та на основі даних дисертації створено новий курс по очищенню води «Сучасні технології демінералізації води»

В.о. декана інженерно-хімічного факультету
к.т.н., доцент



Віталій ЦАПАР

Завідувач кафедри Е та ТРП
Інженерно-хімічного факультету
д.т.н., професор



Микола ГОМЕЛЯ

ДОДАТОК Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	E_x , %
1	2	3	4	5
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,035	1,235
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,047	0,085
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,011	0,786
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,096	1,369
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,26	2,041
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,078	3,078
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,055	3,145
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,065	0,369
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,014	0,998
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,036	0,254
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,089	2,058
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,071	2,078
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,058	2,069
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,0147	4,069
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,036	5,001
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,028	4,036
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,147	1,025
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,258	0,987
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,0369	0,685
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,0147	0,369
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,0987	0,587
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,054	0,547
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,098	0,999
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,32	0,547
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,14	5,012
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,19	0,988
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,452	1,987
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,014	1,047
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,36	3,025
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,87	1,231

Продовження таблиці Б.1

Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,047	1,112
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,066	1,254
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,55	1,369
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,081	2,852
Табл. 3.1	$[\text{SO}_4]^{2-}$	мг-екв/дм ³	0,098	6,478
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,055	3,214
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,021	1,254
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,269	3,321
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,047	1,256
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,088	1,333
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,069	1,025
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,055	1,0369
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,078	0,147
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,099	0,0147
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0147	0,025
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,025	0,321
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,369	2,025
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,098	2,036
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,998	2,031
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,087	3,015
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,085	3,331
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0124	3,251
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,124	3,154
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,258	3,265
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,124	1,0147
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,101	1,24
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0147	3,36
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0254	6,369
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,256	2,254
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,984	3,325
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,124	7,012
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,365	4,254
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,328	1,254
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,871	2,0214
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,364	2,036
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,985	2,012
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,145	1,06
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,365	1,365
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,258	1,25
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,784	2,047
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,985	1,036

Продовження таблиці Б.1

Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,123	8,025
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,014	4,55
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,036	4,21
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,085	1,23
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,015	2,221
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,036	0,987
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,099	0,854
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,120	4,561
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0321	1,123
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,032	1,025
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,148	1,089
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0251	1,078
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0692	1,365
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,987	2,045
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,365	3,212
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,985	3,014
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,555	3,0147
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,651	2,014
Табл. 3.2	$Q_{\text{шламу}}$	г/дм ³	0,0965	1,098
Табл. 3.3	pH	---	0,0123	1,022
Табл. 3.3	pH	---	0,012	1,032
Табл. 3.3	pH	---	0,0145	1,87
Табл. 3.3	pH	---	0,325	2,214
Табл. 3.3	pH	---	0,368	2,354
Табл. 3.3	pH	---	0,0241	1,687
Табл. 3.3	pH	---	0,021	2,987
Табл. 3.3	pH	---	0,0680	5,014
Табл. 3.3	pH	---	0,077	4,0321
Табл. 3.3	pH	---	0,098	6,012
Табл. 3.3	pH	---	0,055	3,012
Табл. 3.3	pH	---	0,047	3,124
Табл. 3.3	pH	---	0,569	1,087
Табл. 3.3	pH	---	0,987	1,065
Табл. 3.3	pH	---	0,654	1,79
Табл. 3.3	pH	---	0,321	1,985
Табл. 3.3	pH	---	0,741	1,214
Табл. 3.3	pH	---	0,852	3,014
Табл. 3.3	pH	---	0,963	1,123
Табл. 3.3	pH	---	0,456	1,547
Табл. 3.3	pH	---	0,789	3,325

Табл. 3.3	pH	---	0,218	2,458
-----------	----	-----	-------	-------

Продовження таблиці Б.1

Табл. 3.3	pH	---	0,014	6,087
Табл. 3.3	pH	---	0,036	1,247
Табл. 3.3	pH	---	0,014	2,014
Рис. 3.4	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,123	3,071
Рис. 3.4	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,456	1,0145
Рис. 3.4	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,789	1,128
Рис. 3.4	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,963	2,478
Рис. 3.5	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,0251	1,078
Рис. 3.5	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,0692	1,365
Рис. 3.5	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,987	2,045
Рис. 3.5	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,365	3,212
Рис. 3.8	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,985	3,014
Рис. 3.8	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,555	3,0147
Рис. 3.8	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,651	2,014
Рис. 3.8	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0965	1,098
Рис. 3.8	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0123	1,022
Рис. 3.8	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,012	1,032
Рис. 3.10	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,0145	1,87
Рис. 3.10	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,741	3,245
Рис. 3.10	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,159	2,145
Рис. 3.10	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,357	5,014
Рис. 3.11	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,742	6,12
Рис. 3.11	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,962	1,021
Рис. 3.11	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,248	1,003
Рис. 3.11	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,268	1,124
Рис. 3.13	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,01	1,365
Рис. 3.13	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,069	6,241
Рис. 3.13	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,470	8,014
Рис. 3.14	Лужність	мг-екв/дм ³	0,632	1,0261
Рис. 3.14	Лужність	мг-екв/дм ³	0,412	2,214
Рис. 3.14	Лужність	мг-екв/дм ³	0,895	2,032
Рис. 3.14	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,875	1,235
Рис. 3.14	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,555	0,085
Рис. 3.14	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,651	0,786
Рис. 3.15	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0965	1,369
Рис. 3.15	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0123	2,041
Рис. 3.15	Лужність	мг-екв/дм ³	0,012	3,078
Рис. 3.15	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0145	3,145
Рис. 3.15	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,741	0,369

Рис. 3.15	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,077	0,998
Рис. 3.16	Лужність	мг-екв/дм ³	0,098	0,254

Продовження таблиці Б.1

Рис. 3.16	Лужність	мг-екв/дм ³	0,055	2,058
Рис. 3.16	Лужність	мг-екв/дм ³	0,047	2,078
Рис. 3.16	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,569	2,069
Рис. 3.16	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,987	4,069
Рис. 3.16	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,087	5,001
Рис. 3.17	В	%	0,085	4,036
Рис. 3.17	В	%	0,0124	1,025
Рис. 3.17	В	%	0,124	0,987
Рис. 3.17	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,258	0,685
Рис. 3.17	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,124	0,369
Рис. 3.17	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,101	0,587
Рис. 3.18	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0147	0,547
Рис. 3.18	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0254	0,999
Рис. 3.18	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,256	0,547
Рис. 3.18	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,984	5,012
Рис. 3.20	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,124	0,988
Рис. 3.20	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,365	1,987
Рис. 3.20	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,328	1,047
Рис. 3.20	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,871	3,025
Рис. 3.22	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,364	1,231
Рис. 3.22	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,985	1,112
Рис. 3.22	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,145	1,254
Рис. 3.22	В	%	0,365	1,369
Рис. 3.23	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,258	2,852
Рис. 3.23	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,784	6,478
Рис. 3.23	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,985	3,214
Рис. 3.23	В	%	0,123	1,254
Рис. 3.24	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,014	3,321
Рис. 3.24	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,035	1,256
Рис. 3.24	В	%	0,047	1,333
Рис. 3.25	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,011	1,025
Рис. 3.25	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,096	1,0369
Рис. 3.25	В	%	0,26	0,147
Рис. 3.26	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,078	0,0147
Рис. 3.26	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,055	0,025
Рис. 3.26	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,065	0,321
Рис. 3.26	В	%	0,014	2,025
Рис. 3.27	Лужність	мг-екв/дм ³	0,036	2,036

Рис. 3.27	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,089	2,031
Рис. 3.27	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,071	3,015
Рис. 3.27	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,058	3,331

Продовження таблиці Б.1

Рис. 3.27	В	%	0,0147	3,251
Рис.3 28	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,036	3,154
Рис.3 28	Cl ₂	мг-екв/дм ³	0,028	3,265
Рис.3 28	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,147	1,0147
Рис.3 28	В	%	0,258	1,24
Рис. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0369	3,36
Рис. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0147	6,369
Рис. 4.1	Кислотність	мг-екв/дм ³	0,0987	2,254
Рис. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,054	3,325
Рис. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,098	7,012
Рис. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,32	4,254
Рис. 4.1	В	мг-екв/дм ³	0,14	1,254
Рис. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,19	2,0214
Рис. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,452	2,036
Рис. 4.2	Лужність	мг-екв/дм ³	0,014	2,012
Рис. 4.2	Лужність	мг-екв/дм ³	0,36	1,06
Рис. 4.2	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,87	1,365
Рис. 4.2	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,047	1,25
Рис. 4.2	pH	---	0,066	2,047
Рис. 4.3	В	мг-екв/дм ³	0,014	1,036
Рис. 4.3	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,036	8,025
Рис. 4.3	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,089	4,55
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,071	4,21
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,058	1,23
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0147	2,221
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,036	0,987
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,028	0,854
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0147	4,561
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,036	1,123
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,028	1,025
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,147	1,089
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,258	1,078
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0369	1,365
Табл. 4.1	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0147	2,045
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0987	3,212
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,054	3,014
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,098	3,0147

Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,32	2,014
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,14	1,098
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,19	1,022
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,452	1,032

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,014	1,87
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,36	2,214
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,87	2,354
Табл. 4.1	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,047	1,687
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,066	2,987
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,4545	5,014
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,9898	4,0321
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,6565	6,012
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,4578	3,012
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,9878	3,124
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,3265	1,087
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,1245	1,065
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,3256	1,235
Табл. 4.1	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,7898	0,085
Табл. 4.1	B	%	0,1245	0,786
Табл. 4.1	B	%	0,0654	1,369
Табл. 4.1	B	%	0,2451	2,041
Табл. 4.1	B	%	0,965	3,078
Табл. 4.1	B	%	0,8877	3,145
Табл. 4.1	B	%	0,0325	0,369
Табл. 4.1	B	%	0,0650	0,998
Табл. 4.1	B	%	0,0099	0,254
Табл. 4.1	B	%	0,0014	2,058
Табл. 4.1	B	%	0,0012	2,078
Табл. 4.1	pH	---	0,1412	2,069
Табл. 4.1	pH	---	0,3212	4,069
Табл. 4.1	pH	---	0,1212	5,001
Табл. 4.1	pH	---	0,1632	4,036
Табл. 4.1	pH	---	0,1498	1,025
Табл. 4.1	pH	---	0,1478	0,987
Табл. 4.1	pH	---	0,1416	0,685
Табл. 4.1	pH	---	0,1415	0,369
Табл. 4.1	pH	---	0,1232	0,587
Табл. 4.1	pH	---	0,1265	0,547
Рис. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,1298	0,999
Рис. 4.4	Лужність	мг-екв/дм ³	0,1278	0,547

Рис. 4.4	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,1245	5,012
Рис. 4.4	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,3212	0,988
Рис. 4.5	B	мг-екв/дм ³	0,3122	1,987
Рис. 4.5	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,3455	1,047
Рис. 4.5	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,3278	3,025

Продовження таблиці Б.1

Рис. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,3298	1,231
Рис. 4.6	Лужність	мг-екв/дм ³	0,3265	1,112
Рис. 4.6	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,2165	1,254
Рис. 4.6	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0219	1,369
Рис. 4.6	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,2187	2,852
Рис. 4.6	B	мг-екв/дм ³	0,2154	6,478
Рис. 4.6	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,1298	3,214
Рис. 4.6	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,1245	1,254
Рис. 4.7	Лужність	мг-екв/дм ³	0,1444	3,321
Рис. 4.7	Al ³⁺	мг-екв/дм ³	0,4555	1,256
Рис. 4.7	B	%	0,3214	1,333
Рис. 4.7	B	%	0,0124	1,025
Рис. 4.9	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0251	1,0369
Рис. 4.9	Лужність	мг-екв/дм ³	0,3698	0,147
Рис. 4.9	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,1478	0,0147
Рис. 4.9	Z	%	0,4565	0,025
Рис. 4.12	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,3197	0,321
Рис. 4.12	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,3164	2,025
Рис. 4.12	Лужність	мг-екв/дм ³	0,7913	2,036
Рис. 4.12	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,1245	2,031
Рис. 4.12	FeOCl	мг-екв/дм ³	0,3265	3,015
Рис. 4.14	Лужність	мг-екв/дм ³	0,7845	3,331
Рис. 4.14	Лужність	мг-екв/дм ³	0,4598	3,251
Рис. 4.14	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,7812	3,154
Рис. 4.14	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,9641	3,265
Рис. 4.17	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0156	1,0147
Рис. 4.17	Лужність	мг-екв/дм ³	0,1459	1,24
Рис. 4.17	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,1472	3,36
Рис. 4.17	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,1236	6,369
Рис. 4.20	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0258	2,254
Рис. 4.20	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0654	3,325
Рис. 4.20	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,3145	7,012
Рис. 4.20	FeOCl	мг-екв/дм ³	0,1459	4,254
Рис. 4.22	Лужність	мг-екв/дм ³	0,3654	1,254
Рис. 4.22	Лужність	мг-екв/дм ³	0,1478	2,0214

Рис. 4.22	В	%	0,6541	2,036
Рис. 4.22	В	%	0,3214	2,012
Рис. 4.23	Лужність	мг-екв/дм ³	0,2145	1,06
Рис. 4.23	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0964	1,365
Рис. 4.23	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0328	1,25
Рис. 4.23	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0128	2,047

Продовження таблиці Б.1

Рис. 4.25	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0682	1,036
Рис. 4.25	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0428	8,025
Рис. 4.25	Cl ⁻	мг-екв/дм ³	0,0379	4,55
Рис. 4.25	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0197	4,21
Рис. 4.25	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0965	1,23
Рис. 4.27	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0475	2,221
Рис. 4.27	Лужність	мг-екв/дм ³	0,9875	0,987
Рис. 4.27	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0961	0,854
Рис. 4.27	Лужність	мг-екв/дм ³	0,0647	4,561
Рис. 4.28	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0258	1,123
Рис. 4.28	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0369	1,025
Рис. 4.28	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0741	1,089
Рис. 4.28	Fe ³⁺	мг-екв/дм ³	0,0357	1,078
Рис. 4.29	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0369	1,365
Рис. 4.29	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0159	2,045
Рис. 4.29	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0123	3,212
Рис. 4.29	[SO ₄] ²⁻	мг-екв/дм ³	0,0789	3,014
Рис. 4.30	В	%	0,0456	3,0147
Рис. 4.30	В	%	0,0369	2,014
Рис. 4.30	В	%	0,0147	1,098
Рис. 4.30	В	%	0,0258	1,022
Рис. 4.31	В	%	0,0124	1,032
Рис. 4.31	В	%	0,9874	1,87
Рис. 4.31	В	%	0,3654	2,214
Рис. 4.31	В	%	0,1245	2,354
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9874	1,687
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3698	2,987
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,8745	5,014
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,5789	4,0321
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,2566	6,012
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,4545	3,012
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9898	3,124
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,6565	1,087
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,4578	1,065

Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9878	1,79
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3265	1,985
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1245	1,214
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3256	3,014
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,7898	1,123
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1245	1,547
Табл. 4.2	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,0654	3,325

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2451	2,458
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,965	6,087
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,8877	1,247
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0325	2,014
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0650	3,071
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0099	1,0145
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0014	1,128
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0012	2,478
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1412	1,078
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3212	1,365
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1212	2,045
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1632	3,212
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1498	3,014
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1478	3,0147
Табл. 4.2	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1416	2,014
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1415	1,098
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1232	1,022
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1265	1,032
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1298	1,87
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1278	3,245
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,1245	2,145
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3212	5,014
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3122	6,12
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3455	1,021
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3278	1,003
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3298	1,124
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,3265	1,365
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,2165	6,241
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,0219	8,014
Табл. 4.2	Калам. після фільтрування	мг/дм ³	0,2187	1,0261
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,2154	2,214
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1298	2,032
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1245	1,235

Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1444	0,085
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,4555	0,786
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3214	1,369
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,0124	2,041
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,0251	3,078
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3698	3,145
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1478	0,369
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,4565	0,998

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3197	0,254
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3164	2,058
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,7913	2,078
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1245	2,069
Табл. 4.3	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3265	4,069
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,7845	5,001
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,4598	4,036
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,7812	1,025
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,9641	0,987
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0156	0,685
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1459	0,369
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1472	0,587
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1236	0,547
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0258	0,999
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0654	0,547
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3145	5,012
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1459	0,988
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3654	1,987
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1478	1,047
Табл. 4.3	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,6541	3,025
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3214	1,231
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,2145	1,112
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0964	1,254
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0328	1,369
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0128	2,852
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0682	6,478
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0428	3,214
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0379	1,254
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0197	3,321
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0965	1,256
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0475	1,333
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4512	1,025

Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4578	1,0369
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4596	0,147
Табл. 4.3	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4578	0,0147
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1232	0,025
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1265	0,321
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	,1298	2,025
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3212	2,036
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3278	2,031
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3245	3,015

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1617	3,331
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1419	3,251
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9988	3,154
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,6545	3,265
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9878	1,0147
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,4565	1,24
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1232	3,36
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,6545	6,369
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,9878	2,254
Табл. 4.4	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3647	3,325
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1245	7,012
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,7894	4,254
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,14598	1,254
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3344	2,0214
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2178	2,036
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2198	2,012
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2158	1,06
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1819	1,365
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1617	1,25
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1514	2,047
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3636	1,036
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1212	8,025
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,4545	1,235
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,9898	0,085
Табл. 4.4	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,6565	0,786
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4578	1,369
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,9878	2,041
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3265	3,078
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,1245	3,145
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3256	0,369
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,7898	0,998

Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,1245	0,254
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0654	2,058
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,2451	2,078
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,965	2,069
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	08877	4,069
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0325	5,001
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0650	4,036
Табл. 4.4	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0099	1,025
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,0014	0,987
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,0012	0,685

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1412	0,369
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3212	0,587
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1212	0,547
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1632	0,999
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1498	0,547
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1478	5,012
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1416	0,988
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1415	1,987
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1232	1,047
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1265	3,025
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1298	1,231
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1278	1,112
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,1245	1,254
Табл. 4.5	Початкова каламутність	мг/дм ³	0,3212	1,369
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3122	2,852
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3455	6,478
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3278	3,214
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3298	1,254
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3265	3,321
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2165	1,256
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0219	1,333
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2187	1,025
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,2154	1,0369
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1298	0,147
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1245	0,0147
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,1444	0,025
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,4555	0,321
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,3214	2,025
Табл. 4.5	Калам. після відстоюван	мг/дм ³	0,0124	2,036
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0251	2,031

Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3698	3,015
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,1478	3,331
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4565	3,251
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3197	3,154
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3164	3,265
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,7913	1,0147
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,1245	1,24
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,3265	3,36
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,7845	6,369
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,4598	2,254
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,7812	3,325

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,9641	7,012
Табл. 4.5	Калам. після фільтування	мг/дм ³	0,0156	4,254
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,1459	1,254
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,1472	2,0214
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,1236	2,036
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,0258	2,012
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,0654	1,06
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,3145	1,365
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,1459	1,25
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,3654	2,047
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,1478	1,036
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,6541	8,025
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,3214	4,55
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,2145	4,21
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,0964	1,23
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,0328	2,221
Табл. 4.5	Початкова кольоровість	мг/дм ³	0,0128	0,987
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0682	0,854
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0428	4,561
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0379	1,123
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0197	1,025
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0965	1,089
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0475	1,078
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,9875	1,365
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0961	2,045
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0647	3,212
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0258	3,014
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0369	3,0147
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0741	2,014

Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0357	1,098
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0369	1,022
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0159	1,032
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0123	1,87
Табл. 4.5	Кольоровість після відст.	мг/дм ³	0,0789	2,214
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,0456	2,354
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,0369	1,687
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,0147	2,987
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,0258	5,014
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,0124	4,0321
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,9874	6,012
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,3654	3,012

Продовження таблиці Б.1

Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,1245	3,124
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,9874	1,087
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,3698	1,065
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,8745	1,79
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,5789	1,985
Табл. 4.5	Кольоровість після фільт.	мг/дм ³	0,2566	1,214

ДОДАТОК В

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця В.1 – Результати математичної обробки експериментальних кривих

Рисунок	Крива	Рівняння регресії	R ²
1	2	3	4
3.1	1	$Y=0,0378533x^4-0,9532572x^3+8,69522844x^2--33,3450186\cdot x+97,9195805$	0,9987
	2	$Y=-0,185123x^2+7,9152\cdot x-3,60501429$	0,9874
	3	$Y=-0,2774x^4+2,4727x^3-7,3215x^2+98,286x+49,474$	0,9687
	4	$Y=0,0483x^6-6,5935x^5+75,536x^4-291,42x^3+388,17x^2+44,755x+528,5$	0,9412
	5	$Y=-0,4333x^5+3,5x^4-0,8333x^3-53,5x^2+135,27x-6E-09$	0,9841
3.2	1	$Y=0,5013x^2+95,422x+450,61$	0,9879
	2	$Y=3E-09x^6-2E-06x^5+0,0006x^4-0,1021x^3+8,8831x^2-406,78x+8472,8$	0,9888
	3	$Y=-0,0092x^3+0,2684x^2+10,97x+2,1185$	0,9988
	4	$Y=-0,3317x^5+5,8x^4-37,325x^3+106,2x^2-126,24x+121,7$	0,9941
	5	$Y=0,0431x^6-0,9625x^5+7,7014x^4-26,354x^3+32,256x^2+25,317x-7E-07$	0,9614
3.3	1	$Y=0,0586x^5-1,5609x^4+12,83x^3-37,565x^2+205,21x+51,766$	0,9987
	2	$Y=-0,1742x^5+2,9542x^4-18,454x^3+50,896x^2-62,422x+127,2$	0,9145
	3	$Y=-0,0965031x^4+2,3295931\cdot x^3--19,4952958x^2+64,6845873\cdot x+0,2652524$	0,9614
	4	$Y=0,4052104\cdot x^3--7,638529127\cdot x^2+44,653212x+2,3952$	0,9678
	5	$Y=0,0467459x^4-1,1918182x^3+11,7596155x^2--41,0501166\cdot x+97,3566434$	0,9891
3.6	1	$Y=-0,25123x^2+8,912552x-4,60525629$	0,9999
	2	$Y=-0,185123x^2+7,9152x-3,60501429$	0,9999
	3	$Y=-0,0344x^6+0,4583x^5-1,5892x^4-0,167x^3+7,3873x^2-7x+0,5998$	0,9631
	4	$Y=2e^{-5}x^3-0,0095x^2+1,6216x+0,9531$	0,9846

Продовження таблиці В.1

3.7	1	$Y = -3E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0525x^3 - 3,1233x^2 + 74,1x + 8,2919$	0,9789
	2	$Y = -6E-07x^5 + 0,0001x^4 - 0,0126x^3 + 0,5494x^2 - 11,66x + 100$	0,9632
	3	$Y = 4E-10x^5 - 2E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0,0041x^2 + 0,214x + 7,2971$	0,9914
	4	$Y = 3E-09x^6 - 1E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0136x^3 + 0,568x^2 - 11,821x + 99,871$	0,9963
3.9	1	$Y = 1E-09x^6 - 5E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0,0052x^3 + 0,1066x^2 + 2,4644x - 0,464$	0,9912
	2	$Y = -3E-06x^3 + 0,0007x^2 - 0,0505x + 3,4634$	0,9991
	3	$0,0004x^2 - 0,0813x + 4,563$	0,9887
	4	$Y = -0,0001x^6 + 0,0085x^5 - 0,2435x^4 + 3,5717x^3 - 28,282x^2 + 114,93x - 90,454$	0,9986
	5	$Y = 1E-07x^6 - 8E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0022x^3 + 0,0102x^2 - 0,0172x + 0,0071$	0,9974
	6	$Y = -0,0637x^3 + 1,7732x^2 - 8,4982x + 7,7634$	0,9945
3.12	1	$Y = -3,8958x^4 + 45,375x^3 - 180,1x^2 + 274,63x + 501,5$	0,9831
	2	$Y = 0,0245x^5 - 0,5003x^4 + 3,5477x^3 - 9,9367x^2 + 5,7282x + 22,925$	0,9769
	3	$Y = -0,0244x^3 + 0,7935x^2 - 9,502x + 46,395$	0,9822
	4	$Y = 0,0002x^6 - 0,0061x^5 + 0,0765x^4 - 0,4428x^3 + 1,2587x^2 - 1,6513x + 0,7657$	0,9877
3.21	1	$Y = 0,0001x^6 + 0,0085x^5 - 0,2435x^4 + 3,5717x^3 - 28,282x^2 + 114,93x - 90,454$	0,9844
	2	$Y = -2E-13x^6 + 3E-10x^5 - 2E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,0163x^2 + 1,778x - 0,4745$	0,9647
	3	$Y = -0,024x^4 + 0,2943x^3 - 0,9645x^2 + 0,2943x + 7$	0,9966
	4	$Y = -0,1667x^4 + 1,8333x^3 - 1,8333x^2 - 29,833x + 100$	0,9914
	5	$Y = -0,0001x^2 - 0,0385x + 10,586$	0,9964
4.8	1	$Y = 0,0041x^2 - 0,8561x + 91,765$	0,9973
	2	$Y = 1E-05x^2 + 0,1179x + 0,261$	0,9982
4.10	1	$Y = -2E-09x^4 + 2E-06x^3 - 0,0007x^2 + 0,153x + 0,1747$	0,9222
	2	$Y = 0,5333x^3 - 7,7452x^2 + 38,15x - 29,686$	0,9145
	3	$Y = 1,4646x^4 - 20,772x^3 + 96,045x^2 - 145,38x + 68,083$	0,9632
	4	$Y = 0,4125x^4 - 5,125x^3 + 20,488x^2 - 23,975x + 8,2$	0,9654
4.11	1	$Y = -9E-09x^4 + 9E-07x^3 - 3E-05x^2 + 0,0005x + 0,116$	0,9941
	2	$Y = 0,0001x^4 - 0,0133x^3 + 0,5759x^2 - 13,745x + 190,46$	0,9841
4.13	1	$Y = 6E-08x^4 - 5E-06x^3 + 0,0001x^2 - 0,0012x + 0,2882$	0,9763
	2	$Y = 2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0,0044x^3 + 0,0915x^2 - 1,0094x + 39,94$	0,9852

Продовження таблиці В.1

	3	$Y=6E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0105x^2 - 0,2348x + 5,4839$	0,9974
	4	$Y=-1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0017x^3 + 0,0413x^2 - 0,5174x + 39,891$	0,9985
4.15	1	$Y=9E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0,0016x^3 - 0,0547x^2 + 0,8402x + 0,0653$	0,9996
	2	$Y=1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0108x^2 - 0,2803x + 5,43$	0,9914
	3	$Y=2E-07x^4 - 2E-05x^3 + 0,0007x^2 - 0,0051x + 0,2682$	0,9925
	4	$Y=4E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0009x^3 + 0,0235x^2 - 0,3374x + 6,2941$	0,9936
4.16	1	$Y=-1E-09x^5 + 7E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,009x^2 - 0,3273x + 6,3$	0,9945
	2	$Y=-8E-11x^5 + 4E-08x^4 - 6E-06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0079x + 0,2414$	0,9965
4.18	1	$Y=0,0004x^3 - 0,0148x^2 + 0,0397x + 8,02$	0,9855
	2	$Y=0,1097$	0,9812
	3	$Y=-2E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0133x^2 - 0,3172x + 8,8617$	0,9832
	4	$Y=-2E-13x^6 + 1E-10x^5 - 2E-08x^4 + 2E-06x^3 - 5E-05x^2 + 0,0003x + 0,2195$	0,9845
4.19	1	$Y=-5E-10x^5 + 3E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0007x^2 - 0,1724x + 50,057$	0,9865
	2	$Y=2E-11x^6 - 1E-08x^5 + 2E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0062x^2 + 0,0915x - 7E-08$	0,9878
4.21	1	$Y=-7E-05x^3 + 0,0144x^2 - 0,9x + 50$	0,9889
	2	$Y=0,0003x^3 - 0,0491x^2 + 2,1485x + 3E-13$	0,9712
	3	$Y=-3E-10x^5 + 2E-07x^4 - 3E-05x^3 + 0,0034x^2 - 0,1572x + 5,8438$	0,9745
4.24	1	$Y=-2E-11x^5 + 1E-08x^4 - 1E-06x^3 + 6E-05x^2 - 0,0009x + 0,1392$	0,9778
	2	$Y=2E-11x^6 - 7E-09x^5 + 8E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0,01x^2 + 0,4892x - 1E-07$	0,9732
	3	$Y=6,3507x^6 - 31,33x^5 + 50,171x^4 - 23,452x^3 - 4,7031x^2 + 5,0233x - 0,016$	0,9765
	4	$Y=-0,1019x^6 + 1,5635x^5 - 8,8162x^4 + 21,734x^3 - 20,909x^2 + 6,1586x + 0,0008$	0,9798
	5	$Y=-0,7229x^6 + 14,228x^5 - 105,92x^4 + 371,69x^3 - 634,08x^2 + 484,49x - 0,2701$	0,9625
4.26	1	$Y=2E-05x^6 - 0,0011x^5 + 0,0257x^4 - 0,267x^3 + 0,5698x^2 + 11,489x - 0,421$	0,9614
	2	$Y=-0,0003x^6 + 0,0146x^5 - 0,2701x^4 + 2,4166x^3 - 10,598x^2 + 19,317x + 0,4893$	0,9636

Продовження таблиці В.1

	3	$Y = -3E-05x^6 + 0,002x^5 - 0,0573x^4 + 0,8321x^3 - 6,1697x^2 + 20,609x - 14,677$	0,9999
	4	$Y = -1E-10x^6 + 8E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0,0026x^3 - 0,177x^2 + 6,0556x + 0,3784$	1,011