НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

На правах рукопису

ГРАБІТЧЕНКО ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА

УДК 628.162: 66.097.7/.8

КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТОКІВ В ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧЕНОМУ ПРОМИСЛОВОМУ ВОДОСПОЖИВАННІ

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
Гомеля Микола Дмитрович,
д.т.н., професор

Київ – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 5
ВСТУП 6
РОЗДІЛ 1 МАЛОВІДХОДНІ ПРОЦЕСИ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД 13
1.1 Методи пом’якшення та декарбонізації води 13
1.2 Методи очищення води від сульфат-іонів 15
1.3 Методи очищення води від хлорид-іонів 23
1.4 Методи очищення води від нітрат-іонів 27
Висновки до розділу 1 35
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 37
2.1 Об’єкти досліджень 37
2.1.1 Водні середовища 37
2.1.2 Реагенти та матеріали 38
2.2 Методи досліджень 40
2.2.1 Іонообмінне очищення води 40
2.2.1.1 Іонообмінна стабілізаційна обробка води перед зворотноосмотичним опрісненням 40
2.2.1.2 Вивчення процесів іонообмінного розділення сульфатів і хлоридів 42
2.2.1.3 Дослідження процесів іонообмінного розділення сульфатів та нітратів 43
2.2.1.4 Дослідження процесів іонообмінного розділення хлоридів та нітратів 44
2.2.1.5 Дослідження процесів іонообмінного розділення хлоридів, сульфатів та нітратів 45
2.2.2 Мембранні методи зворотноосмотичного опріснення води 46
2.2.3 Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів 47
2.2.3.1 Дослідження процесу електрохімічного отримання дезінфікуючих сполук із хлормістких розчинів 49

2.2.3.2 Електрохімічне концентрування розчинів хлориду натрію та хлориду кальцію 50
2.2.3.3 Електрохімічне отримання окислених сполук хлору з використанням аніоніту АВ-17-8 52
2.2.3.4 Електрохімічна переробка розчинів з отриманням алюмінієвих коагулянтів 54
2.3 Методики контролю процесів знесолення води та переробки рідких відходів 55
2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі 55
2.5 Математична обробка експериментальних даних 55
Висновки до розділу 2 61
РОЗДІЛ 3 ЗАСТОСУВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ В КОМПЛЕКСНИХ МАЛОВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД 62
3.1 Стабілізаційна обробка води на катіонітах 63
3.1.1 Математична обробка процесу сорбції та десорбції іонів жорсткості на катіоніті КУ-2-8 75
3.2 Розділення аніонів в комплексних технологіях знесолення води 79
3.2.1 Розділення хлоридів та сульфатів 79
3.2.2 Розділення нітратів і сульфатів 83
3.2.2.1 Математична обробка процесу сорбції сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8 90
3.2.3 Розділення нітратів і хлоридів 93
3.2.4 Розділення хлоридів, сульфатів та нітратів 99
3.3 Комплексні маловідходні технології знесолення води 105
Висновки до розділу 3 108
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА КОНЦЕНТРАТІВ ТА ІНШИХ РІДКИХ ВІДХОДІВ ЩО МІСТЯТЬ ХЛОРИДИ 110
4.1 Отримання активного хлору електролізом розчинів, що містять хлориди в концентрації до 4 г/дм^3 114

4.2 Вплив концентрації хлоридів, анодної щільності струму та pH середовища на процеси окислення хлоридів в двокамерному електролізері…. 120
4.2.1 Математична обробка процесу отримання активного хлору з відпрацьованих розчинів хлориду натрію 126
4.3 Вплив іонів жорсткості на окислення хлоридів електролізом 128
4.4 Концентрування розчинів хлоридів методом електродіалізу 130
4.5 Електроліз розчинів хлористого натрію в дво- та трикамерних електролізерах при додаванні в анодну область аніоніту АВ-17..... 141
4.6 Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію 158
4.7 Технологічні схеми знесолення природних та стічних вод..... 165
4.7.1 Технологія демінералізації стічних вод, що містять сульфати, хлориди та іони жорсткості 165
4.7.2 Принципова технологічна схема установки для переробки концентратів та елюатів, що містять хлориди натрію 167
Висновки до розділу 4 169
ВИСНОВКИ..... 171
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 173
Додаток А 206
Додаток Б 213
Додаток В 221
Додаток Г 231

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГДК – гранично допустима концентрація;

СВ – стічні води;

ВВР – вища водна рослинність;

ХСК – хімічне споживання кисню;

ЗО – зворотний осмос;

СанПіН – санітарні правила і норми;

ЕД – електродіаліз;

ПКШ – платино-кобальтова шкала;

МА – аніонообмінна мембрана;

МК – катіонообмінна мембрана.

ВСТУП

Актуальність теми. Одним з найбільш дефіцитних природних ресурсів є прісна вода, потреба в якій постійно зростає. В результаті антропогенної діяльності відбувається забруднення вод у природних водоймах Основними причинами забруднення і засмічення водойм є недостатній ступінь очищення стічних вод промислових, комунальних і сільськогосподарських підприємств, відходи виробництв при розробці рудних копалин та скид шахтних вод.

Відмінною технологічною специфікою цих підприємств є не тільки споживання води для забезпечення виробничих процесів, але і надходження на поверхню землі значних об’ємів високомінералізованих стічних вод. Однією з природоохоронних проблем гірничо-добувної промисловості є забруднення поверхневих водних об’єктів речовинами, що містяться в шахтних водах. Шахтні води – це води з підземних гірничих і дренажних виробок, що надходять у навколишнє середовища. Шахтні води характеризуються механічним, хімічним, бактеріальним забрудненням, а на глибоких шахтах також і високою мінералізацією (іноді понад 70 г/дм^3). Дуже часто такі стічні води скидаються у водойми без необхідної очистки. В цьому разі мінералізація та концентрація сульфатів у джерелах водокористування може збільшуватись у декілька разів. Як наслідок, поверхневі води, що забруднені шахтними, спричинюють величезні екологічні та матеріальні збитки. Отже, стає очевидним, що високомінералізовані стічні води повинні піддаватися належному очищенню.

В ряді регіонів південної та східної частини України актуальною є проблема отримання якісної прісної води. В цих районах поверхневі джерела водозабезпечення характеризуються високим рівнем мінералізації і не придатні для використання без попередньої підготовки.

Єдиним можливим рішенням вказаних проблем є впровадження належних технологій очищення високомінералізованих вод з метою зниження дефіциту прісної води і зменшення антропогенного тиску на навколишнє

природне середовище. Проте, при використанні методів опріснення відбувається утворення концентратів солей. Переробка таких розсолів, що містять, як правило, добре розчинні солі – досить складний та енергозатратний процес. В той же час, захоронення цих концентратів є досить дорогим та призводить до погіршення і без того складної екологічної ситуації.

Тому до проблеми очищення високомінералізованих вод треба підходити комплексно. З однієї сторони необхідно забезпечити належну ефективність опріснення води, а з іншої – впровадити механізми переробки рідких концентрованих відходів з отриманням корисних продуктів. Лише в цьому разі можливе впровадження екологічно безпечного промислового водоспоживання.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» по пріоритетному напрямку «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Створення маловідходної технології кондиціонування мінералізованих та шахтних вод» (№ держреєстрації 0110U002240), «Створення маловідходної технології баромембранного очищення мінералізованих вод» (№ держреєстрації 0110U002228), «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем», «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766) та науково-дослідної роботи на замовлення ПрАТ «Донецьксталь – Металургійний завод» «Визначення ефективності методів кондиціонування шахтної води, техніко-економічна оцінка методів» (договір №22688 дск, 2012 р.), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було створення комплексних маловідходних технологій демінералізації води, основаних на іонообмінних процесах її стабілізаційної обробки та розділення аніонів, баромембранному знесоленні води і електрохімічній переробці концентратів з отриманням товарних продуктів.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі переробки високомінералізованих стоків були поставлені наступні завдання:

– вивчення процесів натрій-катіонного пом’якшення та декарбонізації високомінералізованих вод на сильно- та слабкокислотному катіонітах;

– визначення умов іонообмінного пом’якшення води за високого рівня концентрацій хлориду та сульфату натрію;

– визначення залежності ефективності регенерації катіоніту в кальцій- та магній-формі від типу катіоніту, складу, концентрації та питомої витрати регенераційного розчину;

– визначення умов ефективного розділення хлоридів та сульфатів, нітратів та сульфатів і нітратів та хлоридів при їх іонообмінному вилученні, знесоленні та пом’якшенні води;

– розробка ефективних методів регенерації аніонітів із врахуванням можливих напрямків переробки отриманих елюатів у рідкі добрива;

– оцінка ефективності та визначення параметрів електрохімічного окислення та концентрування хлоридних розчинів – відходів баромембранного опріснення води;

– вивчення процесів анодного окислення сполук хлору при одночасній сорбції гіпохлорит- та хлорит-аніонів на аніоніті АВ-17-8, визначення параметрів та оцінка ефективності даних процесів;

– вивчення процесів електрохімічної переробки концентратів баромембранного опріснення води у алюмінієві коагулянти при використанні алюмінієвого аноду, визначення залежності ефективності вилучення з води хлоридів та виходу основних солей алюмінію від параметрів процесу.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека в галузі промислового та комунально-побутового водоспоживання.

Предмет дослідження – іонообмінні, баромембранні та електрохімічні процеси опріснення високомінералізованих вод, переробка та утилізація утворених відходів.

Методи дослідження. В процесі лабораторних досліджень були використані іонообмінні, механічні, баромембранні та електрохімічні методи водоочистки та переробки відходів. Для визначення концентрацій речовин та контролю фізико-хімічних процесів очищення води застосовували хімічний, спектрофотометричний і потенціометричний методи аналізу. Для оцінки достовірності експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у визначенні закономірностей пом'якшення та іонообмінного розділення солей в природних, шахтних та інших стічних водах, взаємозалежностей між характеристиками утворених рідких відходів та способами їх переробки з отриманням цільових продуктів, зокрема вперше було:

– встановлено взаємозв'язок між параметрами в процесах іонообмінного пом'якшення води, її зворотноосмотичного знесолення та регенерації іонообмінних фільтрів отриманими концентратами, визначено необхідні рівні відбору перміату, що забезпечують високу якість води та ефективне відновлення ємності катіоніту;

– оцінено умови ефективного розділення аніонів в залежності від іонного складу води, рівнів концентрацій в ній хлоридів, сульфатів та нітратів, а також типу та форми іоніту, визначені основні закономірності процесів переробки елюатів з отриманням будівельних матеріалів або мінеральних добрив;

– визначено параметри процесів переробки концентратів, що містять хлориди в двокамерних елекродіалізних установках з отриманням розчинів окислених сполук хлору, придатних для дезінфекції та знезараження води;

– визначено залежність концентрації хлоридів в аноліті трикамерного електролізера від їх концентрації в робочому розчині, лужності аноліту, часу, щільності струму та інших параметрів процесу електродіалізу при концентруванні розчинів хлориду натрію;

– оцінено вплив високоосновного аніоніту на вихід окислених сполук хлору при його розміщенні в анодній камері дво- та трикамерних електролізерів, визначено параметри процесів електродіалізного очищення концентрованих розчинів хлористого натрію з отриманням реагентів для знезараження води;

– встановлено залежності електродіалізного вилучення хлоридів з рідких відходів з отриманням розчинів лугу та концентрованих основних хлоридів алюмінію.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі визначено параметри ефективного процесу іонообмінного пом’якшення та декарбонізації стічних вод з подальшою послідовною регенерацію іонообмінних матеріалів.

Вивчені процеси регенерації сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 розчинами після баромембранного опріснення морської води і показано, що концентрат із вмістом солей ≈ 4 % здатний ефективно регенерувати даний катіоніт.

Створено технологію іонообмінного розділення аніонів стічних вод з подальшою переробкою отриманих регенераційних розчинів у мінеральні добрива. Це дозволить запровадити комплексну технологію опріснення високомінералізованих вод із можливістю отримання додаткового прибутку.

Розроблено технологію електрохімічної переробки хлоридних концентратів баромембранного опріснення води з отриманням реагентів для дезінфекції та знезараження води.

Приведені технологічні процеси дають змогу вирішити проблему комплексної очистки високомінералізованих вод без утворення небезпечних концентрованих стоків.

Технологічні процеси опріснення шахтних та природних вод були апробовані у Державному підприємстві «Східний гірничо-збагачувальний комбінат», а установка по стабілізаційній обробці води була впроваджена на ТОВ «Хлібокомбінат Кулінічі».

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем виконані критичний аналіз літератури, основні експериментальні дослідження, обробка отриманих результатів, презентація доповідей на наукових конференціях, підготовка та оформлення друкованих робіт, приведених в списку публікацій автореферату [1-28]. В спільних працях автору належить наступне: [1, 8] – вивчено процеси іонообмінної стабілізації високомінералізованих вод перед їх зворотноосмотичним опрісненням; [2, 7] – досліджено процеси іонообмінної очистки стічних вод від сульфатів та хлоридів; [3] – визначена ефективність іонообмінного очищення стічних вод від нітратів в присутності хлоридів та сульфатів; [4, 5, 6] – вивчено процеси іонообмінного очищення води від нітратів та сульфатів, нітратів та хлоридів, оцінена ефективність переробки отриманих елюатів у мінеральні добрива; [9, 11, 12, 13] – досліджено процеси очищення води від сульфатів з одночасним її пом’якшенням; [10, 14] – визначена ефективність електрохімічної переробки розчинів, що містять сульфати та хлориди.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на: Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Молодь: наука та інновації» (м. Дніпропетровськ, 2014); Міжнародній Інтернет-конференції молодих учених, аспірантів, студентів «Инновационные технологии: теория, инструменты, практика» (м. Перм, 2015); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів та студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2015); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2015); Міжнародній наковій конференції «Химическая термодинамика и кинетика» (м. Великий Новгород, 2015); Міжнародній

науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2015); Всеросійській Інтернет-конференції «Грани науки 2015» (м. Казань, 2015); Міжнародній науково-технічній конференції «АВІА-2015» (м. Київ, 2015); Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (м. Вінниця, 2015); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016); Всеукраїнських наукових «Таліївських читаннях» (м. Харків, 2016); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів та студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2016); Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2016).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 28 друкованих праць, у тому числі 8 статей у фахових виданнях, з яких 3 входять до наукометричних баз, з них одна індексується в наукометричній базі Scopus, 6 патентів України на корисну модель, 14 праць та тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація включає вступ, 4 розділи, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг складає 234 сторінки. Обсяг основного тексту становить 172 сторінки, з яких площа 22 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Усього в дисертації 21 таблиця, 74 рисунка, об'єм бібліографії 230 джерел, 4 додатки.

РОЗДІЛ 1
МАЛОВІДХОДНІ ПРОЦЕСИ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

В результаті антропогенної діяльності відбувається забруднення вод у природних водоймах. Основними джерелами забруднення водойм є недостатній ступінь очищення стічних вод промислових і комунальних підприємств, крупних тваринницьких комплексів, сільського господарства, відходи підриємств розробки рудних копалин; води шахт, рудників; пестициди та ін. Як наслідок, ми маємо сильно забруднені водні джерела з високим рівнем мінералізації, вода в яких не відповідає жодним нормам [29].

Найбільш характерними компонентами стічних вод є іони жорсткості, сульфати, хлориди та нітрати. Існує багато методів очищення даних стічних вод, які, в основному, вирішують питання видалення окремих компонентів і, нажаль, не вирішують проблему переробки відпрацьованих розчинів.

1.1 Методи пом’якшення та декарбонізації води

Як відомо, всі природні води в тій чи іншій кількості містять іони жорсткості. Жорсткість води обумовлена наявністю в ній солей кальцію та магнію. Нормативний показник жорсткості у питній воді складає 7 мг-екв/дм^3 [30]. В той же час в стічних водах шахтних підприємств показник жорсткості може досягати 50 мг-екв/дм^3. Використання жорсткої не пом’якшеної води в промисловості призводить до утворення накипу на внутрішній поверхні котлів та теплообмінних апаратів, що знижує ефективність їх роботи. Скидання же таких вод в поверхневі об’єкти водокористування значно погіршує екологічну ситуацію регіонів. Тому стає очевидним, що від іонів жорсткості необхідно позбавлятися шляхом пом’якшення стічних вод.

Для пом’якшення води найбільш часто застосовують такі методи: термічний, реагентний, іонний обмін, комбіновані [31].

У разі реагентного пом’якшення точне дозування реагентів при обробці води має важливе значення для успішного здійснення технологічного процесу. Зазвичай критерієм правильності підбору доз реагентів та завершення процесу пом’якшення служить показник стабільності води.

Найбільш поширеними реагентами для пом’якшення води є луг, сода та вапно [32, 33]. В роботі [34] описано використання алюмінату натрію в процесах пом’якшення води. При цьому лужні відходи травлення алюмінію використовували для доведення pH води до заданих значень.

Автори робіт [35, 36] для пом’якшення води пропонують використовувати вапно, о-фосфат натрію, фторид натрію та гідроксоалюмінат натрію. Застосування алюмінату натрію дає можливість знизити залишкову жорсткість води з 2,5 мг-екв/дм^3 до 0,2 мг-екв/дм^3, що є гарним результатом.

При використанні гідроксоалюмінату натрію та флокулянту Magnoflok-1011 ефективність пом’якшення води досягає 96 % та 45 % відповідно [37].

При вивченні процесів реагентного пом’якшення використовуються і алюмініймісткі коагулянти РИКС'А0, РИКС'А1, РИКС'А2 [38, 39], а також ферум (II), сульфат (II), аніонний флокулянт «Поліакрілат», гідролізований на 70 % поліакриламід, катіонний флокулянт ВПК'402 (полідіаллілдіметиламоній хлорид) [40, 41]. Встановлено, що істотного підвищення ефективності процесу пом’якшення (до 94 %) можна досягти, використовуючи спільно з вапном або лугом алюмініймістких коагулянтів РИКС'А1, РИКС'А2.

В роботі [42] для пом’якшення води та одночасного видалення сульфатів використовували вапно та 2/3 гідроксохлорид алюмінію. Автори роботи [43] з цією ж метою використовували вапно та металічний алюміній. При використанні цих реагентів можна досягти ефективного пом’якшення очищення води від сульфатів.

Застосування іонного обміну в процесах пом’якшення води дозволяє працювати в широких межах pH розчину та досягти значної глибини знесолення води. При цьому можна підтримувати концентрацію солей у воді на заданому рівні [44, 45].

Для стабільної роботи промислового обладнання жорстку воду необхідно піддавати стабілізації. Проблему стабілізації можна вирішувати як за рахунок пом’якшення води, так і за рахунок її декарбонізації. При натрій-катіонному пом’якшенні води суттєво підвищується її лужність, але повне видалення іонів жорсткості з води на стадії попередньої обробки економічно недоцільне. Тому кращим вирішенням проблеми може бути застосування слабокислотних катіонітів в кислій формі перед мембранним очищенням води. При такій обробці буде відбуватись часткове пом’якшення води з повною її декарбонізацією при зниженні pH до 3 – 4, що ніяк не впливатиме на роботу мембран [46].

Так, на катіонітах Dowex MAC-3 та Lewatit-TP-207 при використанні їх в кислій формі відбувається часткове пом’якшення води та практично повна її декарбонізація за рахунок часткового підкислення [47]. Процеси проходять за реакціями:

$$2Kt^{-}H^{+} + Ca(HCO_3)_2 = (Kt^{-})_2Ca^{2+} + 2H_2CO_3, \quad (1.1)$$

$$2Kt^{-}H^{+} + Mg(HCO_3)_2 = (Kt^{-})_2Mg^{2+} + 2H_2CO_3, \quad (1.2)$$

$$H^{+} + HCO_3^{-} \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O \quad (1.3)$$

де Kt^{-} – фрагмент катіоніту.

Застосування іоніту в Na^{+}-формі призводить до підвищення pH середовища, практично не впливає на лужність води та забезпечує її ефективне пом’якшення [48].

Для регенерації іоніту доцільно використовувати розведені розчини сірчаної або соляної кислот [49].

1.2 Методи очищення води від сульфат-іонів

Сульфат-іони – це один з трьох основних аніонів сольового складу води. В стічних водах більшості промислових підприємств спостерігається перевищення граничнодопустимої концентрації по сульфатах, яка складає

100 мг/дм^3 для водойм рибогосподарського призначення і 500 мг/дм^3 для водойм господарсько-побутового призначення [30]. Це, перш за все, характерно для об’єктів вугільної промисловості, де у великих об’ємах відкачуються шахтні води, в яких концентрація сульфатів може досягати 1000 мг/дм^3. Великі об’єми стічних вод, забруднених сульфат-іонами, утворюються при використанні баромембранних технологій очищення. Існують різноманітні методи очистки води від сульфатів, серед яких найбільш популярними є реагентний метод, іонний обмін та біологічна деструкція [50].

Сульфати досить ефективно видаляються при використанні методу коагуляції. В якості коагулянтів зазвичай застосовують поліоксихлорид та оксихлорид алюмінію, сульфат алюмінію [51]. Існує спосіб очистки води від сульфатів, що включає нейтралізацію стічної води і введення реагенту – гідроокису алюмінію аморфної структури. Спосіб забезпечує очищення високозабруднених сульфатом натрію стічних вод до норм ГДК по сульфат-іонах [52].

Метод очищення нейтралізацією вапном досить широко застосовується сьогодні, але не дозволяє знизити концентрацію SO_4^{2-} менше ніж на 1500 мг/дм^3 [53]. Дещо кращих результатів можна досягти при сумісному використанні вапна та оксихлориду алюмінію [54], вапна та поліоксихлориду алюмінію [55], вапна з алюмінатом кальцію [56] або вапна з алюмінатом натрію. В останньому випадку ефективність видалення сульфатів досягає 98 %.

Очищення води від сульфатів можна проводити при використанні сполук кальцію [57], вапняного молока в поєднанні з флокулянтом, хлориду, оксиду або гідроксиду барію [58]. Після осадження сульфатів у вигляді осаду сульфату барію, його за допомогою сульфатвідновлюючих бактерій можна відновлювати до сульфіду барію і в подальшому використовувати для осадження сульфатів [59, 60].

В роботі [61] вивчали вплив турбулентного перемішування на процеси осадження сульфату барію. Показано, що на даний процес впливає концентрація сировини, час та швидкість перемішування.

Автори роботи [62] запропонували проводити осадження сульфатів за допомогою карбонату барію. Такий спосіб дозволяє очистити стічні води від сульфатів до значень нижчих за ГДК і різко знизити кінцевий солевміст в очищеній воді нижче 0,2 г/дм^3.

Авторами патенту [63] була запропонована комплексна технологія очищення води від сульфатів з використанням алюмінату кальцію. Спосіб включає декілька етапів, а ефективне очищення води від сульфатів досягається за рахунок послідовного використання реагентного та мікробіологічного способу очистки.

В патенті [64] автори пропонують спосіб нейтралізації кислих сульфатвмісних стічних вод з використанням вапняного молока, аніонного флокулянту та піритних відвальних хвостів гірничо-збагачувального виробництва.

Суттєво знизити кількість сульфатів при очищенні води можна при використанні препарату «Байкал ЕМ1». Концентрація сульфат-іонів знижується в 3,9 разів в порівнянні з початковим вмістом, а концентрація хлоридів в 2,7 разів [65].

Останнім часом для очистки води від різноманітних іонів використовують іонообмінний метод. В технології очистки води іонообмінний метод також часто використовується з метою пом’якшення води. Процес здійснюється за допомогою іонообмінних матеріалів в якості яких використовують природні і синтетичні речовини. Процес сорбції протікає шляхом заміни іонів із розчину на іони, які фіксовані в іоніті. Адсорбція здійснюється на основі ізотермічних моделей Лангмюра, Фрейндлиха, Дубініна-Радушкевича, Дубініна-Астахова [66].

Сильноосновний аніоніт в Cl^--формі може, згідно ряду селективності, сорбувати іони NO_3^- і обмінювати їх на іони Cl^-. На аніоніті в Cl^--формі

сорбуються також і аніони SO_4^{2-} та HCO_3^-. Такий процес може бути реалізований, якщо сумарний вміст аніонів сильних кислот Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- і HCO^{3-} не перевищує ГДК по іонах Cl^- [30].

Авторами роботи [67] представлений новий підхід для покращення рідинного аніонного обміну, який дозволяє екстрагувати сульфат за допомогою трикаприлметиламонію.

При використанні іонного обміну можна ефективно видаляти сульфат-іони із шахтних стічних вод. Для цього можна використовувати аніонообмінні смоли Lewatit K6362 або Dowex Marathon [68]. Максимальна ефективність видалення сульфатів спостерігається при дозі іонообмінної смоли 1000 мг/100 $см^3$ розчину. Процес іонного обміну залежить від швидкості потоку, висоти шару іоніту та початкової концентрації іонів [69].

Після вичерпання обмінної ємності іоніту, він підлягає регенерації. Після регенерації зазвичай утворюються великі об’єми концентрованих розчинів, які необхідно піддавати належній переробці. Один з методів їх переробки може здійснюватися шляхом розділення регенераційних розчинів на потоки з високим та низьким вмістом солей. Осадження катіонів кальцію, магнію та заліза (III) із високомінералізованих регенераційних розчинів аніонообмінних смол складає 99,6 % та 97,4 % відповідно. Ступінь осадження сульфатів із розчину складає 92,6 %. Інший потік може направлятися на початковий етап очищення [70].

Високі техніко-економічні показники мембранних методів опріснення викликали в останні роки їх бурхливий розвиток. Використання мембранних методів дає можливість очищати СВ і використовувати її повторно в технологічних процесах [71]. Використання мембранних методів дозволяє рекуперувати близько 70 % води [72].

До основних мембранних процесів, які використовуються у водоочищенні, відносяться: зворотний осмос, нанофільтрування, ультрафільтрування, мікрофільтрування, первапорація, мембранна дистиляція, діаліз та електродіаліз. В районах з нестачею питної води мембранні

технології досить широко використовуються для опріснення високомінералізованих та морських вод.

В процесі нанофільтрації ефективно затримуються сульфати, хлориди та іони жорсткості [73]. Ефективність вилучення іонів жорсткості та сульфатів підвищується при підвищенні pH, а селективність нанофільтраційної мембрани підвищується із збільшенням концентрації сульфатів [74].

Автори роботи [75] запропонували комбіновану систему нанофільтрації та мембранної кристалізації для очистки сульфатвмісних вод, яка дозволяє ефективно вилучити сульфати та вилучити їх у вигляді продукту, придатного для подальшого використання.

Застосування методу зворотного осмосу забезпечує одночасне очищення води від органічних, неорганічних і бактеріальних забруднень. Даний метод є енергозберігаючим, екологічним і економічно вигідним [76]. Зворотний осмос дозволяє видаляти сульфати з ефективністю до 94 % [77, 78].

В роботі [79] було показано, що із збільшенням мінералізації води, задача ефективного її зворотноосмотичного очищення до норм ГДК ускладнюється.

Мембранний метод опріснення – електродіаліз – заснований на явищі переносу дисоційованих іонів розчинених у воді сполук через напівпроникні іоноселективні мембрани під дією постійного електричного струму.

Процес очищення води електродіалізом можна описати наступним чином. Простий електродіалізатор складається з трьох відділень, розділених двома іонообмінними мембранами, і двох електродів. Мембрана складається з іонообмінного матеріалу, здатного пропускати через себе або катіони (катіонна мембрана – МК), або аніони (аніонна мембрана – МА). Вода, що містить сульфат натрію (або суміш сульфату та хлориду натрію), подається в середнє відділення електродіалізатора. При підводі напруги іони натрію і водню через катіонну мембрану рухаються до катода, а сульфат – іони і іони гідроксиду через аніонну мембрану – до аноду [80].

Відповідно до значення електродних потенціалів на катоді може відбуватися тільки відновлення іонів водню. В результаті в катодному відділенні виділяється водень і утворюється луг. На нерозчинному аноді може розряджатися тільки гідроксид-іон. Отже, в анодній камері виділяється кисень і утворюється кислота. У результаті з катодного відділення виводиться розчин лугу, з анодного відділення – розчин кислоти, з центрального відділення – очищена вода. Ефективність видалення сульфатів даним методом зазвичай перевищує 95 % [81, 82].

Електродіаліз доцільно використовувати для опріснення морських вод з метою отримання якісної прісної води. В роботі [83] проводилися дослідження використання аніонообмінної мембрани з вибірковою проникністю при опрісненні глибоководної морської води. Встановлено, що хлорид-іони блокують перенесення через мембрану сульфат-іони оскільки розмір пор мембрани співставний з розмірами сульфат-іонів.

Досить часто в процесах водоочистки використовують процес електрореагентної очистки. Даний метод забезпечує належний ступінь очистки від сульфатів, хлоридів, іонів амонію та ін. [84, 85]. Автори роботи [86] в процесах очищення СВ використовували метод електрокоагуляції. Повідомляється, що для ефективного видалення сульфатів слід використовувати алюмінієвий анод. Аналіз СВ до і після очистки показали, що електрокоагуляція значно знижує кольоровість, концентрацію металів та сульфат-іонів.

Біологічне очищення стічних вод набуло в даний час великого поширення при очищенні стічних вод, що мають підвищену концентрацію сульфат-іонів. Біологічне руйнування сульфатів в стічних водах відбувається за допомогою сульфатвідновлюючих бактерій [87]. Ефективність очищення від сульфатів при використанні цих бактерії може досягати 97 % [88]. При цьому процес проводиться без доступу кисню, тобто створюються анаеробні умови [89]. В анаеробному процесі сульфати відновлюються до сульфідів, які

реагують з іонами металів і таким чином присутній додатковий ефект очистки СВ від іонів важких металів [90].

Для проведення процесу відновлення сульфат-іонів, СВ подаються в спеціальні реактори, які бувають різних видів. Автори роботи [91] для очищення води від сульфатів використовували хемоавтотрофний реактор і їм вдалося досягти 52 %-ї ефективності видалення сульфатів. Автори робіт [92] проводили очищення стічних вод з високим вмістом сульфатів в реакторі типу UASB. СВ в середньому мали ХСК від 12000 до 25000 мг/дм^3 та містили сульфати 1200 – 1500 мг/дм^3. Ефективність очищення води від сульфатів була досить високою і досягала 73 %.

Доволі часто в процесах водоочистки використовують біофільтри, які являють собою споруди з шаром завантаження на якому можуть розвиватися культури сульфатвідновлюючих мікроорганізмів. В якості завантаження можна використовувати активоване вугілля [93] або щебінь, гравій, шлак, керамзит, керамічні, пластмасові кільця, куби, кульки, циліндри, тканинні та пластмасові сітки [94]. Ефективність очищення води від сульфат-іонів при використанні біофільтрів може досягати 99 %.

Окрім мікроорганізмів на завантаження біофільтра можна висаджувати вищу водну рослинність, а саме: елодею канадську, роголистник занурений та плейстофіт ейхорнію. При використанні ВВР середнє видалення сульфатів може досягти 88 % [95].

Існує спосіб видалення сульфатів зі СВ, який полягає у використанні двох однакових секціонованих анаеробних проточних реактора Р1 та Р2. В Р1 робоче значення pH контролювалося за допомогою NaOH, в Р2 дозували золу від спалювання деревини, в Р1 ХСК і сульфати видалялися на 82,7 % і 96,16 % відповідно, для Р2 ці показники склали 80,77 % і 96,6 % [96].

Іноді для покращення приросту біомаси консорціумів біокультур, необхідно додавати поживне середовище, яке містять вуглецеві сполуки. Це можуть бути етанол і молочна кислота [97] чи силос [98].

Авторами роботи [99] були проведені дослідження щодо ефективності видалення Cd і сульфатів (початкова концентрація 3 г/дм^3) за допомогою проникних біологічних реактивних бар'єрів з водних суспензій сумішами, які включали кремнеземний пісок, перліт, компост, листя та Fe^0. Ці суміші забезпечувала оптимальні умови розвитку сульфатредукуючих бактерій і видаляли за 22 дні до 83 % сульфатів.

Шахтні води, що містять іони важких металів та сульфати можна очищати за допомогою спеціальних споруд з болотною екосистемою. Ефективність видалення сульфати перевищує 30 % [100].

Автори роботи [101] виконували дослідження щодо підвищення процесу відновлення сульфатів. Було встановлено, що при додаванні у воду двохвалентного заліза чи кадмію підвищується ступінь біологічного видалення сульфат-іонів гетеротрофними сульфатредукуючими бактеріями.

Для очищення стічних вод, що містять високу концентрацію сульфат-іонів можна застосовувати ще і інші методи, крім тих, що були описані вище. Часто належний ступінь очищення досягається при поєднанні двох або більше методів.

При використанні гальванокоагуляційного методу сульфати видаляються на 60 %; нітрати – на 70 % [102]. Для видалення з води сульфатів можна використовувати методи заморожування [103], кристалізації [104], перегонки із висококонцентрованих сольових розчинів [105], напірної флотації [106] та електрофлотації. При використанні останнього можна очищати стічну воду не лише від сульфатів, але й від хлоридів та нітратів [107].

Автори роботи [108] запропонували цікаву технологію видалення сульфатів із дренажних шахтних вод з використанням вугільної летючої золи. Ефективність видалення сульфатів цим методом становить 60 %.

Сульфати досить гарно сорбуються на вугіллі або композиціях на їх основі. Це довели автори роботи [109]. При цьому вміст сульфатів знижується до норм ГДК.

В основному, для знесолення води, яка містить іони сульфатів, хлоридів, нітратів використовують технології, в яких поєднано багато процесів [110]. Одна з подібних технологій включає наступні стадії: фільтр грубої очистки, фільтр тонкої очистки, групу модулів ЗО та зрошувальну колону. Початкова вода містила 250 мг/дм^3 хлоридів, 98,4 мг/дм^3 сульфатів та 80 мг/дм^3 нітратів. Після такої схеми можна отримати воду із вмістом хлоридів 1 мг/дм^3, сульфатів – менше 1 мг/дм^3 та нітратів 2,3 мг/дм^3 [111].

1.3 Методи очищення води від хлорид-іонів

Майже всі природні та стічні води містять хлорид-іони. Відповідно до СанПіН 2.1.4.1175-02 ГДК хлоридів у воді складає 350 мг/дм^3 [30]. Хлориди є одним із основних аніонів у високомінералізованих шахтних водах. Їх вміст може досягати тисяч мг/дм^3. Отже, стає очевидним, що без очищення води від хлоридів отримання якісної прісної води стає не можливим. Видаляти зі СВ хлориди можна при використанні сорбційних методів, іонного обміну, мембранної очистки, біологічних та інших методів.

В якості сорбентів для видалення з води хлорид-іонів може використовуватися активоване ангерське вугілля [109]. Для вилучення хлориду натрію з води досить не погано підходить адсорбент на основі листів карбонових нанотрубочок. Даний адсорбент характеризується дуже високою адсорбційною здатністю [112].

При використанні активованого вугілля із шкарлупи кокосу, кокосових волокон або рисового лушпиння відбувається значне зниження ХПК та концентрації хлоридів. При чому ефективність видалення хлоридів збільшувалась із підвищенням температури і складала близько 60 % [113].

Іонний обмін досить широко використовується в практиці водоочищення, зокрема і для видалення хлорид-іонів [114].

Зокрема найбільш часто використовується високоосновний аніоніт АВ-17-8 [115]. Для очищення води від хлоридів його переводять в основну або

карбонатну форму. При пропусканні розчину, що містить хлориди та сульфати через іоніт АВ-17-8 в основній формі відбувається підлужнення води, що сприяє її пом’якшенню. Ефективність очищення води від хлоридів досягає 88,8 % [116].

Автори роботи [117] пропонують свій метод видалення залишкового хлору. Вони використовують іонообмінні смоли в склад яких входять іони Fe(II). В експериментах ефективність видалення хлоридів перевищувала 93 %.

Мембранні технології очищення найбільш часто використовуються при очищенні води від хлоридів [118]. Ефективність їх видалення може коливатися в межах від 82 % до 96 % [119]. Така розбіжність пов’язана перш за все з початковими характеристиками води.

При використанні нанофільтраційних або зворотноосмотичних мембран можна досягти високого ступеня вилучення хлорид-іонів [120, 121]. Але при опрісненні морської води зворотним осмосом, одною із серйозних проблем є високий опір фільтруванню, що обумовлює високі енергозатрати і зниження швидкості трансмембранного потоку.

В основному в процесах знесолення використовують полімерні мембрани, але існують серйозні проблеми з утворенням на них відкладень. Тому можна використовувати керамічні мембрани з гідрофобною поверхнею, які виготовляються із цирконію, оксиду алюмінію і алюмосилікатів. Досліди по використанню цирконієвих мембран показали, що іони NaCl видалялися більше ніж на 95 % [122].

Ще однією можливістю вирішення проблеми високих енергозатрат при використанні ЗО – це його поєднання з електродеіонізацією. Доведено, що при поєднанні методів ЗО та ЕД можна зменшити концентрацію хлоридів з 1600 до 80 мг/дм^3, що складає 95 % [123].

Метод електродіалізу також доволі часто використовується і для видалення з води хлорид-іонів. Оцінка можливості та економічної ефективності використання процесів електродіалізу для знесолення забезпечує зниження вмісту не тільки хлоридів, сульфатів, але й жорсткості [124]. В

оптимальному режимі ефективність знесолення СВ складає 92 %, сульфати видаляються на 80 %, хлориди на 98 % [125].

Якщо стічні води містять хлориди, то після їх очищення за допомогою електрохімічного методу, хлорид-іони перетворюють в гіпохлорит натрію [126], активний хлор або інші окислені сполуки хлору [127, 128]. Їх дуже широко використовують в якості дезінфікуючого засобу [129]. При електролізі ефективність перетворення хлоридів може досягати 85 %.

Отримання хлорвмісних розчинів електролізом можливе двома шляхами: з діафрагменним розділенням міжелектродного простору та без мембран [130]. При розділенні електролітичного реактору мембраною відбувається формування католітної та анолітної камери [131].

При використанні трьохкамерного електролізера, стічну воду подають до середньої камери. Для забезпечення достатньої електропровідності катодної та анодної камер, на початку процесу їх заповнюють 0,1 Н розчинами гідроксиду натрію і сірчаної кислоти відповідно. Така організація процесу дозволяє не тільки вилучати солі із стічної води, але і отримувати розчинів лугу в катодній камері і кислоти в анодній камері [132].

Анод може бути виконаний з: титану на поверхню якого нанесена плівка діоксиду рутенію, платиново-іридієвого сплаву [133], використанням Ru-Ir/Ti [134], гетероструктури TiO_2/BiOCl або платини. В якості катоду зазвичай використовується нержавіюча сталь.

Електролізери можуть бути періодичної чи проточної дії. Проточний електролізер може бути представлений комплектом однотипних плоских елементів, які складаються з перфорованих анодів та катодів, які розділені мембраною. Камери об’єднані в окремі циркуляційні контури аноліту та католіту, які обладнані газовідвідними пристроями. Технічним ефектом даного електролізеру є збільшення продуктивності, можливість регулювання продуктивності по активному хлору, підвищення надійності і безпечності установки [135].

Ще одним способом виконання електролізеру проточної дії може бути варіант при якому під час подачі в анолітну камеру суміші NaCl/NaOH і в католітну NaCl, в останній утворюється розчину NaCl/NaOH, який повертається в анолітну камеру. При цьому в анолітній камері відбувається утворення Cl_2 [136].

Якщо електролізер використовується без мембрани, то розчин хлориду натрію поміщається в реактор куди вставляються електроди. На них подається напруга від 2 до 12 В. У верхній частині корпусу знаходиться циліндр через який проходить кабель, який подає напругу на електроди. Циліндр знаходиться над поверхнею води, яка надходить в корпус через отвори і таким чином в корпусі утворюється електроліт. Хлормісткі розчини виводяться з корпусу через отвори потоком води [137].

При виконанні електрохімічного процесу так чи інакше необхідна енергія. Автори роботи [138] розробили просту схему знесолення води при якій джерелом енергії є сонячна радіація. В даній схемі використовується система каталізаторів, яка включає комплекси ZnO/TiO_2, а також комплекс залізо/мідь, що дозволяє отримувати дезінфікуючі розчини при ефективному знесоленні води.

Вилучати хлориди з води можна малорозповсюдженими методами.

Відомий метод при якому спочатку проводять попереднє пом’якшення води. Далі відбувається концентрування солей з отриманням чистої води і розсолу, підлужнення і донасичення розсолу з виділенням кристалів сульфату натрію, випаровування маточного розчину і охолодження з вилученням хлориду натрію [139].

Інший метод включає хімічне осадження іонів хлору арґентум нітратом з наступною регенерацією реагента-осаджувача [140].

Надлишок хлорид-іонів досить непогано можна прибрати при використанні культури Partenium hysterophorus [141]. В якості сорбенту для видалення хлоридів також можна використати кліноптоліт [142]. Для

видалення хлорид-іонів в процесі електросорбції в якості сорбенту можна використовувати вуглецевий аерогель [143].

Авторами роботи [144] представлений новий метод, який забезпечує 94 % зниження кількості хлоридів. Це відбувається в нефлотованному процесі з використанням сульфонової ароматичної кислоти.

Для знесолення води та вилучення хлоридів можна використовувати метод електросорбції на наночастках вугілля. Інтенсифікація процесу сорбції досягається за рахунок того, що частки сорбенту знаходилися в електродній системі, на яку подавався потенціал від 0 до 1,2 В. При початковій концентрації NaCl 3500 мг/дм^3 і потенціалі 1,2 В, ємність сорбенту складає 9,35 мг NaCl на 1 г сорбенту [145].

1.4 Методи очищення води від нітрат-іонів

Нітрати, як правило, містять в усіх ґрунтових та поверхневих водах. Їх джерелом зазвичай є агротехнічне виробництво [146], в річну воду нітрати надходять із комунально-побутовими та поверхневими стоками. Майже всі стічні води в тій чи іншій кількості містять нітрат-іони і їх концентрація з кожним роком все підвищується. Гранично допустима концентрація нітратів у воді складає 45 мг/дм^3 [30]. Існує ряд способів очистки води від нітратів, які розрізняються за своєю суттю, технічними засобами, вартістю та ступенем очистки. Зазвичай використовують процеси зворотного осмосу, електродіалізу, іонного обміну, біологічну очистку та каталітичну деструкцію. Вибір методу видалення нітратів обумовлюється конкретною ситуацією [147].

Досить часто для видалення нітратів використовуються сорбційні методи. При чому в якості сорбентів зазвичай виступають природні матеріали.

Повідомляється про проведення експериментів з вивчення можливості використання різних типів глинистих мінералів (бентоніт, глина, чорна слюда) в поєднанні з нуль-валентним залізом для їх потенційної корисності в підвищенні ефективності відновлення нітратів. Додавання мінералів в дозі

25 г/дм^3 призводить до підвищення ефективності видалення нітратів на 41 % (бентоніт), 43 % (глина) і 33 % (чорна слюда) за 64 год реакції в з порівнянні з використанням лише нуль-валентного заліза [148].

Автори роботи [149] пропонують для сорбції нітратів використовувати аніоніт, який отриманий із відходів пшениці. З його допомогою досягнуто видалення 89,1 % нітратів, що набагато вище ніж видалення нітратів аніонітами на основі третинних сполук амонію.

В якості сорбенту доволі часто використовують бентоніт. Сорбційну колонку заповнюють пошарово бентонітом і залізом. В результаті експерименту відбувається видалення 98 % нітратів. Спосіб дозволяє видалити нітрати протягом 10 годин навіть в нейтральному середовищі [150].

Проведені досліди по видаленню нітратів при використанні сорбенту у вигляді модифікованої пшеничної соломи. Адсорбційна ємність модифікованої пшеничної соломи в рази більша ніж вихідної соломи і складає 87,27 мг/г в порівнянні з 0,57 мг/г [151].

Наступна комбінація речовин може розглядатися в якості реальної альтернативи традиційним методам очистки стічних вод. Видалення нітратів здійснюється при використанні сульфамінової кислоти і цинкового скрапу, який використовуються в якості відновника. При вихідній концентрації нітратів в 500 мг/дм^3, ефективність їх видалення складала 98,8 % [152].

Іонний обмін на ряду з ефективним пом’якшенням та видаленням сульфатів з хлоридами, використовується для селективного видалення нітратів [153]. При фільтруванні води через аніонітні смоли іони NO_3^- адсорбуються на фільтрі в обмін на іони OH^- чи Cl^-. Для цього можуть бути використанні високоосновний аніоніт АВ-17-8 або низькоосновний Dowex Marathon WBA [154].

Окрім широко відомих аніонообмінних смол, для видалення з води нітратів можна використовувати іоніти Purolite A 520E та Puyrolite A 300. Ефективність видалення нітратів за допомогою цих смол досить висока, а максимальна ємність іоніту складає 183 мг/г [155].

У Великобританії введена в експлуатацію потужна установка видалення нітратів ACWA NITREAT. Це протитічна іонообмінна система, яка забезпечує ефективне видалення нітратів, потребує мало солі, відрізняється невеликим енергоспоживанням і низьким рівнем утворення відходів. Дана установка працює практично в автономному режимі [156].

Дуже перспективним є використання магнітних іонообмінних смол. Їх відрізняє від традиційних смол менший розмір гранул, магнітні властивості і простота регенерації розчином NaCl. На ефективність адсорбції здійснюють вплив pH, температура, іонний склад води. Ефективність видалення нітратів даною магнітною смолою може досягати 94 % [157].

Для видалення з води нітратів при використанні мембранних методів найчастіше використовують зворотний осмос та нанофільтрацію [158, 159]. Для цієї мети також можна використовувати і ультрафільтрацію. Але в цьому разі її ефективність необхідно підвищувати за рахунок поєднання ультрафільтрації з коагуляцією оскільки розмір пор ультрафільтраційної мембрани не забезпечує необхідну якість очищення води від нітратів [160]

При використанні нанофільтрації концентрацію нітратів у воді можна знизити на 60 – 70 %. Очищення води від нітратів нанофільтраційною мембраною ОПМН-П дещо краще відбувається в лужному середовищі pH, при цьому з підвищенням концентрації нітратів ступінь їх затримання знижується. Для покращення процесу очищення води від нітратів можна використовувати низькомолекулярні аміни [161]. Використання уротропіну в нейтральній і кислій областях pH в еквімолярному співвідношенні до нітратів дозволяє підвищити ступінь затримання останніх мембраною на 10 % [162].

Використання зворотного осмосу низького тиску дозволяє підвищити ефективність видалення нітратів до 97 %. Але при проходженні процесу негативний вплив має присутність у воді інших іонів, зокрема хлоридів та сульфатів, оскільки ці іони здатні в тій чи іншій кількості проходити крізь пори мембрани [163].

При поєднанні процесів нанофільтрації та зворотного осмосу при підготовці питної води можна видалити 99 % нітратів. Концентрат після нанофільтраційної обробки може містити нітрати в подвійній кількості в порівнянні з початковим розчином. Його направляють в кінець технологічної схеми і змішують з вихідним потоком після зворотного осмосу. Концентрація нітратів в даному випадку не буде перевищувати 15 мг/дм^3 і може бути використана в питних цілях [164].

Досить ефективно нітрати видаляються при використанні електрохімічних мембранних методів [165]. В основному процес зводиться до відновлення нітратів до молекулярного азоту на катоді в процесі електролізу. Для покращення видалення нітратів з води електроди можуть виконуватися з сплавів металів [166] або з карбонового аерогелю [167].

Автор роботи [168] запропонував метод очистки від нітратів з глибоким їх концентруванням у вигляді солі KNO_3, яка є цінним мінеральним добривом. Даний процес реалізується в електродіалізаторі-концентраторі.

При використанні мікроелектролізного методу видалення нітратів не перевищує 51 % і на ефективність цього процесу вливає багато факторів [169]. Під час очищення води електрокоагуляцією ефективність видалення нітратів підвищується із збільшенням напруги і може досягати 85 % [170].

В якості катоду зазвичай використовують мідь. Для очищення води від нітратів можна використовувати пари анодів: Al-Fe, Fe-Fe або Al-Al. Ефективність видалення нітратів відповідно складає 81,5 %, 62,8 %, 71,2 % [171]. Найкращого результату очищення води від нітратів можна досягти при використанні під час електролізу мідного і Ti/IrO_2 електродів. На мідному катоді нітрати відновлюються до амонію с наступним його окисленням до азоту. В присутності хлорид-іонів утворюється гіпохлорит, який окислює амоній до азоту і таким чином ефективність видалення нітратів сягає 99 % [172].

Біологічні методи очистки найбільш часто використовуються коли заходить мова про видалення з води нітрат-іонів [173]. Цей процес називається денітрифікацією.

Денітрифікація – клас мікробіологічних процесів відновлення нітратів до нітритів і далі до газоподібних оксидів і молекулярного азоту. Процес протікає постадійно:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2. \quad (1.4)$$

Процес здійснюється за допомогою різних видів мікроорганізмів [174]. Денітрифікуючі бактерії використовують нітрати як акцептор водню при відсутності кисню для окислення органічних речовин. У присутності нітратів денітрифікатори ростуть анаеробно, а без них – аеробно.

Для видалення з води нітратів можна використовувати водних макрофітів, наприклад гіацинт, водний латук та сальвінію. Ефективність видалення нітратів гіацинтом досягала 83 %, а два інших макрофіта були менш ефективні [175]. Також для видалення нітрат-іонів можна використовувати валіснерію спіральну [176] або поєднувати гетеротрофні та автотрофні організми [177]. При використанні Typha latifolia, Colocasia esculenta, Cana indica, Panicum maximum, Pennisetum purpureium можна досягти 58 % видалення нітратів та 31 % видалення сульфатів [178]. Були проведені дослідження щодо очищення води від нітратів при використанні звичайного очерету Phragmites communis та альтернантери філоксерної Alternanthera philoxeroides. Вони були висаджені у вертикальному потоці, який був заповнений ґрунтом та гравієм. Видалення нітратів рослинами за 15 діб при вихідній концентрації 50 мг/дм^3 складало 83,9 % і 94 % відповідно, а при вихідній концентрації 100 мг/дм^3 – 88 % та 96,8 % відповідно [179].

Очищення стічних вод від нітратів можна проводити в спеціальних спорудах – реакторах, або подавати воду на поля, де денітрифікація проходить за допомоги ґрунтової екосистеми [180]. Під такою системою слід розуміти ділянку з ґрунтом на яку висаджена рослинність, яка приймає участь в

очищенні СВ, так само, як й іммобілізована на частках ґрунту мікрофлора. Іноді в процесах денітрифікації використовують компост, який здатен видалити зі стічних вод 80 % нітратів [181].

При видаленні з води нітратів можна використовувати систему біореактора, який містить активоване вугілля. Змішаний мікробоценоз, який розроблений для такої системи, здатен утилізувати розчинний кисень, нітрати, арсенати та сульфати в якості акцептору електронів. Нітрати видаляються від концентрації 50 мг/дм^3 до 0,2 мг/дм^3, що складає 99 % [182].

Очистка стічних вод, що містять нітрати, можна проводити в мембранних біореакторах [183]. До їх переваг слід віднести здатність до накопичення біомаси з великим періодом генерації, відносно невелика кількість зовнішніх джерел вуглецю, низькі енерго- і експлуатаційні затрати. В даних біореакторах на полімерні мембрани відбувається нанесення біоплівки, яка містить денітрифікуючі бактерії [184]. Найбільш часто використовуються мембранні біореактори із зануреним мембранним модулем [185]. В даних біореакторах ефективність видалення нітратів може сягати 98 % [186]. При використанні модифікованого мембранного біореактору можна забезпечити зниження вмісту нітратів на 99 % без будь-якого їх акумулювання в кінцевих продуктах процесу [187].

Очищення води методом каталітичного відновлення базується на використанні в продуктах реакції компонентів, які виконують роль каталізаторів чи в результаті введення каталізаторів у відновлювальну суміш. Каталітичне відновлення дуже часто використовується при очищенні води від нітрат-іонів. На ефективність цього процесу впливає вибір металу та підложки, метод отримання каталізатору та pH середовища [188].

Для каталітичного відновлення нітратів використовують різноманітні каталізатори. Іноді при очищенні води від нітратів використовують біметалічні нанокаталізатори при застосуванні ультразвукових коливань [189]. При використанні каталізатора Ag/TiO_2, в присутності мурашиної кислоти як

донора електронів, і часу опромінення 30 хвилин досягається 96 % конверсія нітрат-іонів [190].

Як відомо, простіше проводити очищення води при досить високих початкових концентраціях забруднюючих іонів. При малих концентраціях, процес може серйозно ускладнитись. Для вирішення цієї проблеми можна використовувати шарові подвійні гідроксиди в системі Zn-Al-Cl. При використанні цього каталізатору ступінь вилучення нітратів складає 85,5 % при початковій їх концентрації 10 мг/дм^3 [191].

Для процесів каталітичного відновлення зазвичай необхідно використання речовин-відновників.

В якості відновника можуть використовуватися наночастки заліза (0) [192]. При початковій концентрації нітратів 10 мг/дм^3, дозі Fe^0 5 г/дм^3 та при додаванні 100 мг/дм^3 сульфату алюмінію, видалення нітратів складає 83 %, а без додавання $Al_2(SO_4)_3$ тільки 51 %. Видалення нітратів збільшується з підвищенням pH і зменшується із збільшенням його початкової концентрації. Кінцевим продуктом відновлення є NH_3-N [193].

Досить часто в якості відновника використовується водень [194]. Як каталізатор може використовуватися комплекс Pd-Cu, який в різних варіантах фіксувався на носіях у вигляді оксидів алюмінію, церію, стронцію або їх комбінаціях. Відновлення нітратів в цій системі складає 80 %.

В процесі каталітичної денітрифікації досить часто необхідно використання донорів електронів, наприклад сірки (0). На частках сірки фіксуються автотрофні денітрифіканти і цей комплекс ефективно реалізує процес денітрифікації з видаленням газоподібного азоту [195]. В якості альтернативного джерела вуглецю можна використовувати метанол або оцтову кислоту. При початковій концентрації нітратів 9 г/дм^3 спостерігається повне їх видалення при застосуванні метанолу в якості альтернативного джерела вуглецю [196].

Іноді в процесах видалення нітратів можна використовувати й інші методи.

Для розкладу нітрат-іонів можна скористатися відходами бамбука, який дозволяє в процесах денітрифікації розкласти більше 50 % нітратів [197]. Можна використати листя евкаліпту або зелений чай, на які нанесені наночастки заліза. Цей метод підходить для невеликих концентрацій нітратів і забезпечує відповідно до 40 % та 60 % очищення, при початковій концентрації нітратів у 20 мг/дм^3 [198].

Новий адсорбент – магнітний амінобіополімер на основі стебла кукурудзи був синтезований і успішно використовується для видалення нітратів з водних розчинів. Ємність цього сорбенту по нітратах складає 102,04 мг/г. Регенерація сорбенту проходить за допомоги соляної кислоти [199].

Існують інші різноманітні сорбенти для вилучення нітратів. При використанні каоліну можна досягти 25 % видалення нітратів [200]; при використанні порошку з трави – 82,5 % [201]. А застосування біовугілля досягається найбільша ефективність видалення нітратів – 89 % [202].

Автори роботи [203] для видалення нітратів використовують карбоновий електрод, який виготовляється із карбонової стружки та полімеру полівінілхлориду. Ефективність видалення хлоридів та нітратів досягає 35 %.

В якості сорбенту для очищення води від нітратів можна використати кліптоніт або монтморилоніт та їх модифікації. Ефективність сорбції нітратів може досягати 80 % [204].

Для видалення нітратів з води можна використовувати процес Фентона. Нітрати розкладаються під дією стружки заліза, пероксиду водню та ультрафіолету. Найоптимальніша концентрація пероксиду водню складає 10 мл/дм^3, краще процес проходить в кислому середовищі. Ефективність розкладання нітратів підвищується з 93 до 98% із збільшенням часу процесу з 30 до 120 хв. та із підвищенням концентрації заліза з 5 до 30 г/дм^3 [205].

При видаленні нітратів з ґрунтових вод можна скористатися денітрифікаційною стінкою. При температурі 24 – 28 °С протягом 7,5 год через денітрифікаційну стінку видаляють більш ніж 95 % нітратів при

початковій концентрації в 22,42 мг/дм^3; а при збільшенні початкової концентрації до 33,23 мг/дм^3, ступінь видалення нітратів сягає 90 % [206].

Позбутися нітратів можна в апараті для іонізації води з використанням електричного бар'єру. Дана технологія добре підходить для демінералізації води і дозволяє видалити до 95,8 % розчинних аніонів [207].

Висновки до розділу 1

В результаті огляду наукових публікацій та патентів за останні роки було проаналізовано основні методи очищення високомінералізованих вод з метою впровадження екологічно безпечного промислового водоспоживання.

Щодня в природні джерела водокористування скидаються величезні об'єми стічних вод, які в основному забруднені іонами жорсткості, хлоридами, сульфатами та нітратами. Позбуватися іонів жорсткості можна шляхом реагентного чи іонообмінного пом'якшення води. Проаналізувавши літературні джерела можна зробити висновок, що ці методи дозволяють доволі ефективно стабілізувати воду щодо осадовідкладень.

При очищенні води від сульфат-іонів найбільш часто використовують реагентні та біологічні методи очистки. Ефективність видалення сульфатів є значною, але серйозним недоліком при використанні цих методів – є вторинне забруднення води реагентами або біологічною субстанцією.

Мембранні методи найбільш часто використовується для очищення води від хлорид-іонів. Ефективність їх видалення може досягати 96 %. Але дуже часто мембранні процеси вимагають застосовування методів попередньої обробки води з метою запобігання отруєнню та заростанню мембран. Крім того, невирішеним залишається питання переробки утворених концентратів після видалення хлорид-іонів з води мембранними методами.

Найбільш ефективними методами очистки води від нітратів є каталітичне відновлення та біологічна денітрифікація. Але, знову ж таки, основним недоліком цих методів є вторинне забруднення води, оскільки

процеси каталітичного відновлення базуються на використанні сполук, які виконують роль каталізаторів в процесі відновлення нітратів.

На сьогодні не вирішена проблема розділення аніонів в стічних водах з високою мінералізацією. Крім того необхідно звернути увагу на те, що переважна більшість відходів очищення води скидається в навколишнє середовище, що ще більше погіршує екологічну ситуацію. Отже, при впровадженні екологічно безпечного промислового водоспоживання необхідно застосовувати комплексні технології водоочищення, що дають змогу отримати якісну воду та сполуки, які можна використовувати в інших галузях промисловості.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об’єкти досліджень

2.1.1 Водні середовища

В роботі для дослідження процесів іонообмінної обробки води, мембранних та електрохімічних методів очищення води використовували водопровідну та артезіанську воду м. Києва, морську воду та шахтну воду характеристики яких наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 − Характеристика природних вод

Джерело / Показник	Водопровідна вода, м. Київ	Артезіанська вода, м. Київ	Вода Азовського моря	Вода Чорного моря	Шахтна вода, м. Жовті води
Жорсткість, мг-екв/дм^3	2,7 − 4,9	4,3	50,0	56,0	18,0
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм^3	1,84−3,4	2,4	22,0	24,0	11,2
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм^3	0,86 − 1,5	2,0	28,0	32,0	6,8
Лужність, мг-екв/дм^3	2 − 4,7	3,4	5,8	4,0	4,5
Сульфати, мг/дм^3	20 − 37	10	1400	1600	775,0
Хлориди, мг/дм^3	10,0 − 22,0	124,3	6200	10750	331,0
Нітрати, мг/дм^3	42,0	220,1	18,0	25,0	50,0
pH, од.	6,3 − 7,9	8,3	8,0	8,0	8,0
Мінералізація, мг/дм^3	250 − 320	365,0	11015	14300	1200

Також в роботі використовувались модельні розчини, характеристики яких представлені в табл. 2.2

Таблиця 2.2 – Характеристики модельних розчинів

	Модельний розчин								
Показник	М1	М2	М3	М4	М5	М6	М7	М8	М9
Ж, мг-екв/дм^3	50,0	56,0	50,0	50,0	90,0	150,0	59,5	60,0	59,0
Ca^{2+}, мг-екв/дм^3	22,0	24,0	22,0	24,0	65,0	75,0	26,5	24,0	26,0
Mg^{2+}, мг-екв/дм^3	28,0	32,0	28,0	32,0	25,0	75,0	33,0	36,0	33,0
Na^{+}, мг-екв/дм^3	-	-	176,0	281,0	15,0	15,0	478,0	1617,0	493,0
Л, мг-екв/дм^3	5,8	4,0	5,8	4,0	-	-	3,1	3,0	19,0
Cl^{-}, мг-екв/дм^3	192,0	300,0	192,0	300,0	105,0	165,0	-	1638,0	500,0
SO_4^{2-}, мг-екв/дм^3	28,0	33,0	28,0	33,0	5,0	-	-	36,0	33,0
pH, од	8,0	8,0	8,0	8,2	7,5	7,3	6,5	6,3	6,5

2.1.2 Реагенти та матеріали

Під час іонообмінної стабілізації води перед застосування мембранних методів опріснення використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 та слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 − Фізико-хімічні властивості катіонітів

Характеристика	КУ-2-8	DOWEX MAC-3
Іонна форма	Na^{+}	H^{+}
Активна група	Сильнокислотний, гелевий, полістирольний	Слабокислотний, макропористий, поліакрилатний
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм^3	1,6	3,3
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм^3	1,8 − 2,0	3,8 − 4,5
Масова доля вологи, %	43 − 48	45 − 50
Розмір зерен, мм	0,4 − 1,25	0,4 − 1,25
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 − 0,55	0,41 − 0,54
Вміст робочої фракції, %	96	97
Коефіцієнт однорідності	1,4 − 1,7	1,4 − 1,8
Об’ємна густина, г/дм^3	780 − 880	740 − 800
Осмотична стабільність, %	95	99

В процесах іонообмінної очистки води та іонообмінного розділення іонів використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 − Фізико-хімічні властивості аніонітів

Характеристика	АВ-17-8
Іонна форма	Cl
Активна група	Високоосновний, гелевий, стирольний з 8 % дивінілбензолу
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм^3	0,7
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм^3	1,15
Масова доля вологи, %	35 − 50
Середній розмір зерен, мкм	0,315 − 1,25
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 − 0,6
Вміст робочої фракції, %	95
Коефіцієнт однорідності	1,8
Насипана маса, г/дм^3	670 − 730
Осмотична стабільність, %	92,5

При вивченні баромембранних методів для опріснення води застосовували касету зі зворотноосмотичною мембраною низького тиску Filmtec TW30-1812-50 (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 − Властивості зворотноосмотичної мембрани Filmtec TW30-1812-50

Показник	Значення
Продуктивність, дм^3/день при тиску 4 − 7 бар і температурі 25 °С	225 − 395
Стійке солевидалення, %	98
Мінімальне солевидалення, %	96
Максимальна подача води, дм^3/хв.	7,6
Максимальний робочий тиск, бар	21
Максимальна робоча температура, °С	45
Максимальний колоїдний індекс	5
Діапазон pH (довготривала робота)	2 − 11
Діапазон pH (промивка до 30 хв)	1 − 13
Максимальна концентрація вільного хлору, мг/дм^3	< 0,1
Розмір, мм	295 × 55

В процесах електрохімічної переробки регенераційних розчинів використовували аніонообмінну мембрану МА-41та катіонообмінну МК-40 (табл. 2.6).

Таблиця 2.6 − Властивості гетерогенних іонообмінних мембран

Показник	МК-40 КУ-2	МА-41 АВ-17
Функціональна група	$-SO_3H$	$-N^+(CH_3)_3$
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 По товщині	 8 ± 2 30 ± 5	 8 ± 2 30 ± 5
Вміст вологи, %, не більше	40 ± 5	40 ± 5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г по 0,1Н HCl (чи NaOH)	2,6 ± 0,3	2,0 ± 0,3
Електричний опір в 0,6Н NaCl, не більше: Поверхневий, Ом Питомий, Ом×см	 12 220	 20 350
Число переносу в 0,01 − 0,2Н NaCl, частки, не менше	0,98	0,96
Іонна форма	Na^+	Cl^-
Електропровідність в 0,1Н розчині NaCl (10^5 См/м)	3,9	2,3
Армована тканина	Капрон	Капрон

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Іонообмінне очищення води

2.2.1.1 Іонообмінна стабілізаційна обробка води перед зворотноосмотичним опрісненням

В процесах іонообмінного пом’якшення води використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+-формі. В сольову форму катіоніт переводили 1 %-м розчином гідроксиду натрію. Процес пом’якшення води проводили при фільтруванні модельних розчинів, близьких за складом до морської води, через шар катіоніту КУ-2-8 в Na^+-формі об’ємом 20 $см^3$, який знаходився в колонці діаметром 19 мм. Витрата розчинів при сорбції складала 10 – 12 $см^3$/хв. В пробах об’ємом 200 $см^3$ визначали загальну жорсткість [208], pH, лужність [209], а також концентрацію кальцію та магнію [208].

При сорбції використовували два модельних розчини М1 та М2 (табл. 2.2). М1 – близький за іонним складом до води в Азовському морі, М2 – до води в Чорному морі.

Витрата розчинів при регенерації складала 1 – 2 $см^3$/хв. У відібраних пробах об'ємом 20 $см^3$ визначали загальну жорсткість [208], pH, лужність [209], а також концентрацію кальцію та магнію [208]. Для регенерації використовували розчини, близькі за складом до концентратів, що утворюються при знесоленні пом'якшеної морської води на зворотноосмотичній установці. Загальний солевміст в регенераційних розчинах сягав 2,5 – 15,0 %.

Процес стабілізаційної обробки води, яка містить високі концентрації хлористого натрію проводили при використанні сильнокислотного катіоніту в Na^+-формі та слабокислотного катіоніту Dowex Mac-3 в кислій та Na^+-формі. Процеси пом'якшення проводили при фільтруванні модельних розчинів через шар катіонітів об'ємом 20 – 50 $см^3$, що знаходились у колонках діаметром 19 мм. Витрата розчинів при сорбції 10 – 12 $см^3$/хв, при регенерації 1 – 2 $см^3$/хв. У відібраних пробах об'ємом 200 $см^3$ (при сорбції) та 50 $см^3$ (при регенерації) визначали загальну жорсткість [208], концентрацію кальцію [208], кислотність та лужність [209].

При сорбції використовували модельні розчини М3 – М9 (табл. 2.2).

В цьому випадку для регенерації використовували 10 %-й розчин соляної кислоти.

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ, мг-екв/$см^3$) іоніту визначали за формулою, виходячи з маси сорбованих іонів на аніоніті:

$$ПОДЄ = \frac{\sum_{i=1}^{n}(C_{поч.} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \qquad (2.1)$$

де $C_{поч}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/$дм^3$;

$C_{i.}$ – концентрація іонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/$дм^3$;

$V_п$ – об'єм проби, $см^3$;

V_i – об'єм іоніту, $см^3$;

n – кількість проб відібраних до вичерпання ємності іоніту.

Ступінь регенерації іоніту розраховували як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_{i.}^{д.}}{M_{c.}} \cdot 100\% \qquad (2.2)$$

де $M_i^{д}$. – кількість десорбованих іонів з і-тою пробою регенераційного розчину, мг-екв/$дм^3$;

$M_{c.}$ – кількість сорбованих іонів, мг-екв/$дм^3$.

Результати досліджень опубліковано в роботах [1, 2].

2.2.1.2 Вивчення процесів іонообмінного розділення сульфатів і хлоридів

Процеси іонообмінного розділення хлоридів і сульфатів вивчали при використанні іоніту АВ-17-8 в Cl^--формі. Оскільки на попередній стадії обробки води можливе її пом'якшення на катіоніті, то для сорбції на аніоніті використовували модельні розчини хлориду і сульфату натрію з концентрацією сульфатів від 200 до 2000 мг/$дм^3$ і хлоридів від 0 до 2000 мг/$дм^3$. Дані розчини пропускали через аніоніт АВ-17-8 в Cl^--формі об'ємом 20 $см^3$. Витрата розчину при сорбції складала 10 – 15 $см^3$/хв (швидкість фільтрування 2,12 – 3,18 м/год).

Проби відбирали об'ємом по 100 $см^3$ та аналізували їх на вміст хлоридів та сульфатів. При проведенні регенерації відбирали проби по 20 $см^3$. Витрата регенераційного розчину складала 1 – 2 $см^3$/хв (швидкість фільтрування 0,2 – 0,4 м/год). В кожній пробі визначали вміст хлоридів та сульфатів.

Визначення сульфатів проводили спектрофотометричним методом з іонами барію [209], а хлоридів за допомогою аргентометричного методу Мора [208].

Обмінну динамічну ємність до проскоку розраховували за формулою:

$$ОДЄ_{до\cdot пр.} = \frac{\sum_{i=1}^{m}(C_{поч.} - C_i)\cdot V_n}{V_i} \qquad (2.3)$$

де $C_{поч.}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм^3;

$C_{i.}$ – концентрація іонів в і-тій пробі після сорбції, мг-екв/дм^3;

$V_п$ – об'єм проби, см^3;

V_i – об'єм іоніту, см^3;

m – кількість проб, відібраних до проскоку сульфатів.

Повну обмінну динамічну ємність та ступінь регенерації іоніту розраховували за формулами (2.1) та (2.2).

Результати досліджень опубліковано в роботах [3, 4].

2.2.1.3 Дослідження процесів іонообмінного розділення сульфатів та нітратів

Процеси іонообмінного розділення сульфатів та нітратів, сорбційного вилучення нітратів проводили при використанні аніоніту АВ-17-8. При розділенні сульфатів та нітратів аніоніт використовували в NO_3^--формі, процеси вилучення нітратів здійснювали при використанні аніоніту АВ-17-8 в основній (OH^-) та карбонатній (CO_3^{2-}) формі. При сорбції використовували розчини, які містять сульфатів від 800 та 1500 мг/дм^3 і нітратів від 0 до 1000 мг/дм^3. Для регенерації аніоніту при переведенні його в NO_3^--форму використовували 10 %-й розчин нітрату натрію. При переведенні іоніту в OH^--форму використовували розчини лугу та аміаку, при переведенні в CO_3^{2-}-форму використовували розчини соди та поташу. Сульфатмістний

розчин обробляли нітратом кальцію, вилучаючи при цьому з нього сульфати кальцію. Фільтрат використовували повторно при регенерації аніоніту. Розчини, які утворюються після десорбції нітратів – розчини аміаку, лугу, соди та поташу можна використовувати у виробництві рідких добрив [154].

Витрата розчинів при сорбції складала 10 – 15 $см^3$/хв (швидкість фільтрування 2,12 – 3,18 м/год), при регенерації 1 – 5 $см^3$/хв (швидкість фільтрування 0,212 – 1,06 м/год). При сорбції об'єм проб становив 100 – 1000 $см^3$, при регенерації об'єм проби був 20 $см^3$. В пробах при сорбції сульфатів визначали вміст сульфатів та нітратів. При сорбції нітратів на аніоніті в OH^-- та CO_3^{2-}-формі визначали вміст нітратів [210], лужність [209], жорсткість [208] та pH середовища. При регенерації іоніту розчином нітрату натрію в розчинах контролювали вміст сульфатів, при регенерації іоніту основними реагентами контролювали лужність розчину та вміст нітратів.

Визначення сульфатів проводили спектрофотометричним методом з іонами барію [209]. Визначення концентрації нітратів проводили потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду [210]. Жорсткість визначали за допомогою трилонометрії з індикатором еріохром чорний Т [208], лужність за допомогою методу кислотно-основного титрування з індикатором метилоранж [209]

Обмінну динамічну та повну обмінну динамічну ємність, ступінь регенерації іоніту розраховували за формулами (2.1), (2.2) та (2.3).

Результати досліджень опубліковано в роботі [5].

2.2.1.4 Дослідження процесів іонообмінного розділення хлоридів та нітратів

Іонообмінне вилучення нітратів з води в присутності хлоридів проводили з використанням аніоніту АВ-17-8. Під час вилучення нітратів із модельних розчинів, що містили лише нітрати та суміш нітратів і хлоридів, аніоніт використовували в Cl^--формі. При сорбції використовували розчини,

які містять хлоридів від 0 до 1000 мг/дм^3 і нітратів від 500 до 1500 мг/дм^3. Регенерацію іоніту проводили за допомогою хлористого натрію, хлористого калію та амонію, а також лугу, соди та карбонату калію. Витрата розчинів у результаті сорбції становила 10 – 15 см^3/хв (швидкість фільтрування 2,12 – 3,18 м/год), а внаслідок регенерації – 1 – 5 см^3/хв (швидкість фільтрування 0,212 – 1,060 м/год). Об'єм проб сорбції становив 100 – 500 см^3, а регенерації – 20 см^3. В пробах при сорбції нітратів визначали вміст хлоридів [209] та нітратів [211]. При регенерації іоніту розчинами хлористого натрію, хлористого калію чи амонію контролювали вміст хлоридів, при регенерації іоніту основними реагентами контролювали лужність розчину та вміст нітратів. Визначення концентрації нітратів проводили потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду [210]. Лужність визначали за допомогою методу кислотно-основного титрування з індикатором метилоранж [209]. Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ), обмінну динамічну ємність (ОДЄ) до проскоку та ступінь регенерації іоніту розраховували за формулами (2.1), (2.2) та (2.3).

Результати досліджень опубліковано в роботах [6, 7].

2.2.1.5 Дослідження процесів іонообмінного розділення хлоридів, сульфатів та нітратів

Процес проводили при використанні високоосновного аніоніту АВ-17-8 в хлоридній, основній, карбонатній та основно-карбонатній формі. Об'єм іоніту складав 20 см^3. Для переведення іоніту в OH^--форму використовували 4 %-й розчин лугу, для переведення іоніту в CO_3^{2-}-форму використовували 10 %-й розчин соди. В якості робочих розчинів при вивченні сорбції нітратів в динамічних умовах використовували артезіанську воду (табл. 2.1), яка містить нітрати та модельні розчини, які містять хлориди, сульфати, нітрати та іони жорсткості.

Сорбцію проводили при фільтруванні розчинів через колонку діаметром 19 мм з витратою розчину 10 – 15 $см^3$/хв (швидкість фільтрування складала 2 – 3 м/год). Об'єм проби складав 200 – 500 $см^3$. В кожні пробі визначали концентрацію хлоридів, сульфатів, нітратів, залишкову жорсткість, лужність та pH. В окремих дослідах визначали залишковий вміст кальцію – методом трилонометрії з індикатором мурексидом та концентрацію магнію, яку розраховували як різницю між загальною жорсткістю і вмістом іонів кальцію [208].

Регенерацію проводили при використанні 1 Н розчину КОН, 1 Н K_2CO_3, 10 %-их розчинів NH_4OH та NaCl. Розчини фільтрували зі швидкістю 0,2 – 0,6 м/год. Об'єм проби регенерації складав 20 $см^3$. В кожній пробі визначали концентрацію нітратів та сульфатів.

Повну обмінну динамічну ємність розраховували за формулою (2.1), а ступінь регенерації іоніту за формулою (2.2).

Результати досліджень опубліковано в роботі [8].

2.2.2 Мембранні методи зворотноосмотичного опріснення води

Процес проводили при використанні касети зі зворотноосмотичною мембраною низького тиску Filmtec TW30-1812-50.

Як середовище використовували артезіанську воду (табл. 2.1).

Дослідження процесу зворотноосмотичного опріснення здійснювали наступним чином. Початковий об'єм розчину складав 10 $дм^3$. З нього за допомогою насосу воду подавали на картридж із зворотноосмотичною мембраною. В окрему ємність відбирали перміат. Об'єм проби складав 1 $дм^3$. Концентрат повертали в ємність з початковим розчином. Для отримання концентратів зворотного осмосу артезіанську воду пропускали через зворотноосмотичну мембрану Filmtec TW30-1812-50. Після фільтрування на зворотноосмотичному фільтрі при ступені відбору перміату 74 % отримали концентрат із вмістом хлоридів C_{Cl^-} = 473 мг-екв/$дм^3$, та перміату із вмістом

хлоридів C_{Cl^-} = 37,81 мг-екв/дм^3. Далі такий перміату відправляли на повторне концентрування при ступені відбору перміату 66 % і отримували концентрат із вмістом хлоридів C_{Cl^-} = 111 мг-екв/дм^3, та перміату із вмістом хлоридів C_{Cl^-} = 5,9 мг-екв/дм^3. Тиск у системі регулювали за допомогою клапану скиду концентрату. За допомогою секундоміра відмічали час за який відбирається кожна проба перміату.

У кожній пробах аналізували концентрацію хлоридів [208], жорсткість [208] та лужність [209].

Селективність мембрани по компонентах розчину розраховували за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C_{п.}}{C_0} \cdot 100, \qquad (2.4)$$

де C_0, $C_{п.}$ – концентрація відповідно у вихідному розчині і перміаті.

Для кожної наступної, після першої проби враховували збільшення концентрації компоненту (C_0) за рахунок його накопичення в концентраті.

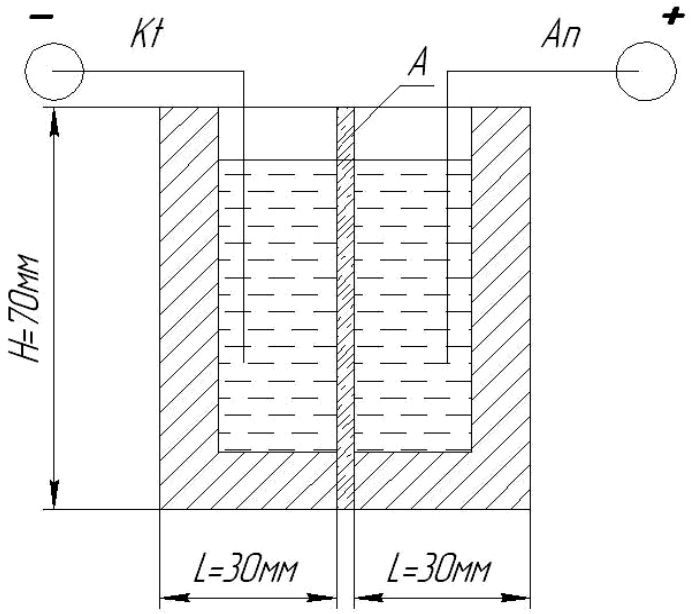
Продуктивність мембрани (швидкість трансмембранного потоку) визначали за формулою:

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t}, \qquad (2.5)$$

де ΔV – об’єм перміату (дм^3), що пройшов через мембрану S (м^2) за час відбору Δt (год) при S = 0,2 м^2.

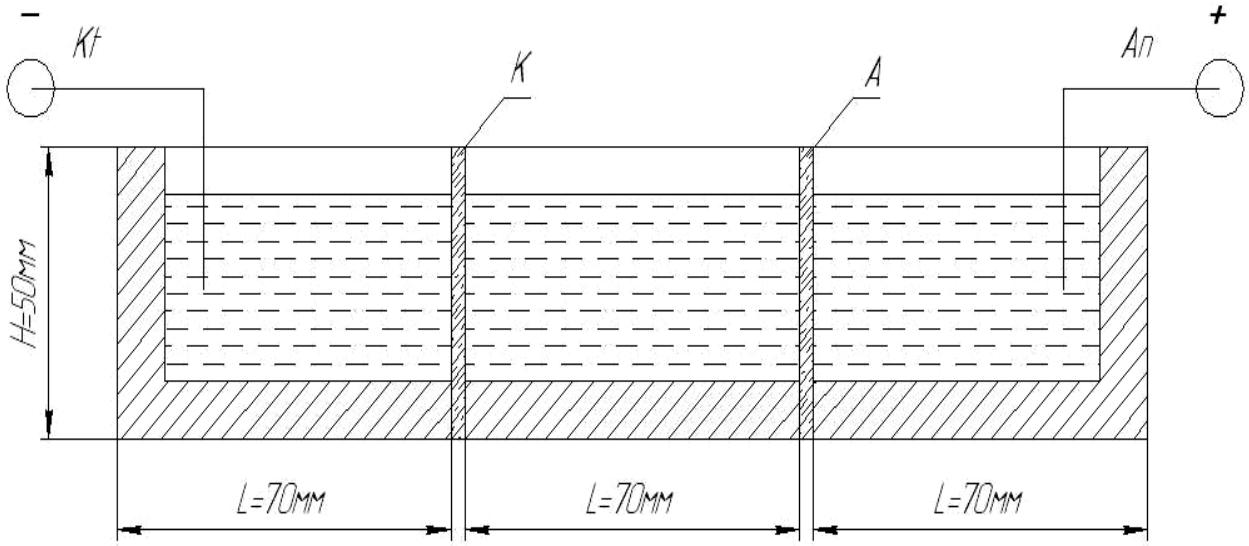
2.2.3 Електрохімічні процеси переробки концентрованих розчинів

При проведенні електролізу застосовували дво- та трикамерні електролізери (рис. 2.1, 2.2).



K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; A_n – анод із титану з покриттям оксидом рутенію; А – аніонообмінна мембрана МА-41, $S_a = S_k = 0{,}12$ дм^2, J = 4,17 – 16,6 А/дм^2.

Рисунок 2.1 – Двокамерний електролізер



K_t – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; A_n – анод із алюмінію чи титану з покриттям оксидом рутенію, А – аніонообмінна мембрана МА-41, К – катіонообмінна мембрана МК-40, $S_a = S_k = 0{,}12$ дм^2, J = 4,17 А/дм^2.

Рисунок 2.2 – Трикамерний електролізер

2.2.3.1 Дослідження процесу електрохімічного отримання дезінфікуючих сполук із хлормістких розчинів

Процес проводили при використанні розчинів хлориду натрію з вмістом хлоридів від C_{Cl^-}= 59,1 мг-екв/дм^3 до C_{Cl^-}= 1725 мг-екв/дм^3. Для підвищення залишкової концентрації активного хлору для електролізу використовували суміш розчинів хлориду натрію та хлориду кальцію (C_{Cl^-}= 436 мг-екв/дм^3) в співвідношенні Na:Ca = 70:30, 50:50 або 30:70.

Також для отримання дезінфікуючих розчинів використовували концентрат баромембранного опріснення води з концентрацією хлоридів C_{Cl^-}= 111,4 мг-екв/дм^3 та C_{Cl^-}= 473 мг-екв/дм^3.

Хлориди визначали методом Мора [208], жорсткість [208] та лужність [209] за стандартними методиками.

Селективність та продуктивність мембрани визначали за формулами (2.4) та (2.5). Саме концентрати використовували в подальшому для отримання дезінфікуючих розчинів.

Процес отримання дезінфікуючих розчинів проводили в двокамерному електролізерів з аніонною мембраною МА-41 (рис. 2.1). В якості катоду використовувалась пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. В якості аноду використовували пластину з титану, яка вкрита оксидом рутенію. Площа електродів S_K = S_A = 12 см^2. Електроліз проводили при силах струму від 0,5 до 2 А.

В анодній камері знаходився робочий розчин. В катодну камеру заливали 0,2 Н розчин NaOH. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу контролювали лужність [209] в катодній зоні, вміст хлоридів [208] та активного хлору [209] в анодній зоні.

Вихід за струмом (В, %) розраховували як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі, до теоретичної кількості речовини, розрахованої за законом Фарадея:

$$B = \frac{q_P}{q_T} \cdot 100 = \frac{m_\Phi}{m_T} \cdot 100, \quad (2.6)$$

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

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

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

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

Теоретичну кількість перенесеної речовини (г-екв) визначали за формулою:

$$m_T = K_E \cdot I \cdot t, \quad (2.7)$$

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

I – сила струму, А;

t – час, год.

Ефективність очищення води від хлоридів (Е, %) розраховували за формулою:

$$E = \left(\frac{C_0 - C)}{C_0}\right) \cdot 100\ \%, \quad (2.8)$$

де C_0 – початкова концентрація розчину,

С – концентрація розчину в період часу (t, год).

2.2.3.2 Електрохімічне концентрування розчинів хлориду натрію та хлориду кальцію

З метою отримання товарних продуктів було досліджено процеси концентрування розведених розчинів хлористого натрію або кальцію. В цьому

разі використовували трикамерний електролізер, який зображено на рис. 2.2 з катіонною та аніонною мембранами. В якості катоду використовувалась пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. В якості аноду використовували пластину з титану, яка вкрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 0{,}12$ дм^2. Електроліз проводили при силі струму 0,5 А.

В катодній камері знаходився 0,1 Н розчин NaOH. В робочій камері знаходився розчин хлориду натрію з C_{Cl^-} = 500 – 547 мг-екв/дм^3. Після зниження концентрації хлоридів нижче 100 мг-екв/дм^3 розчин хлориду натрію змінювали на свіжий. В анодній камері відбувалося концентрування розчинів з початкової концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 546,7 мг-екв/дм^3 при лужності $Л_{поч}$ = 660 мг-екв/дм^3 у випадку з концентруванням хлориду натрію та C_{Cl^-} = 0 мг-екв/дм^3 при лужності $Л_{поч}$ = 460 мг-екв/дм^3 у разі концентрування хлористого кальцію. Лужність при концентруванні NaCl підтримувалась за допомогою гідроксиду натрію, а в разі отримання $CaCl_2$ за допомогою негашеного вапна.

При проведенні електролізу через однакові проміжки часу в обох випадках в катодній камері визначали лужність [209]. При концентруванні NaCl в робочій та анодній камерах визначали концентрацію хлоридів [208] та лужність [209]. При концентруванні $CaCl_2$ в робочій камері визначали концентрацію хлоридів, а в анодній – концентрацію хлоридів [208] та активного хлору [209].

З метою отримання найвищої концентрації товарних продуктів NaCl чи $CaCl_2$ була здійснена спроба концентрування цих розчинів з високою початковою концентрацією:

- концентрування NaCl: В катодну камеру розміщували 0,1 Н розчин NaOH. В робочій камері знаходився розчин хлориду натрію з C_{Cl^-} = 520 мг-екв/дм^3. В анодній камері був розміщений розчин з початковою концентрацією хлоридів C_{Cl^-} = 2650 мг-екв/дм^3 при лужності $Л_{поч}$ = 1900 мг-екв/дм^3. Лужність в анодній камері була обумовлена наявністю гідроксиду натрію. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу

в катодній камері визначали лужність [209]. В робочій та анодній камерах визначали концентрацію хлоридів [208] та лужність [209]. Також в анодній камері визначався вміст активного хлору [209].

- концентрування $CaCl_2$: В катодну камеру розміщували 0,1 Н розчин NaOH. В робочій камері знаходився розчин хлориду натрію з C_{Cl^-} = 570 мг-екв/дм^3 чи 590 мг-екв/дм^3. В анодній камері був розміщений розчин з початковою концентрацією хлоридів C_{Cl^-} = 5000 мг-екв/дм^3 та C_{Cl^-} = 6250 мг-екв/дм^3 при лужності $Л_{поч}$ = 270 мг-екв/дм^3 та $Л_{поч}$ = 605 мг-екв/дм^3 відповідно. Лужність в анодній камері була обумовлена наявністю в розчині негашеного вапна в кількості 6 г та 30 г відповідно. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу в катодній камері визначали лужність [209]. В робочій камері визначали концентрацію хлоридів [208]; в анодній камері – концентрацію хлоридів [208], лужність [209] та pH.

Вихід за струмом визначали за формулою (2.6). Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об’єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини визначали за формулою (2.7).

2.2.3.3 Електрохімічне отримання окислених сполук хлору з використанням аніоніту АВ-17-8

В процесі використовували двокамерний та трикамерний електролізери, які зображені на рис. 2.1 та 2.2. В якості катоду використовувалась пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. В якості аноду використовували пластину з титану, яка вкрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_К = S_А$ = 0,12 дм^2. Електроліз проводили при силі струму 0,5 А.

В разі використання двокамерного електролізера в катодній області був розміщений 0,2 Н розчин NaOH, а в анодній – розчин хлориду натрію з $C^1_{Cl^-}$ = 1690 мг-екв/дм^3, $C^2_{Cl^-}$ = 850 мг-екв/дм^3, $C^3_{Cl^-}$ = 88,5 мг-екв/дм^3 та аніоніт АВ-17-8 в Cl^--формі. Об’єм іоніту в першому випадку V_i^1 = 56 см^3 при об’ємі розчину V_p^1 = 15 см^3; в другому випадку V_i^2 = 50 см^3 і V_p^2 = 23 см^3; в третьому

випадку V_i^3 = 53 см^3 і V_p^3 = 19 см^3. Кожного разу використовували аніоніт який отримали в результаті попереднього процесу. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу в анодній камері визначали концентрацію хлоридів [208], активного хлору [209] та pH.

При використанні трикамерного електролізера в катодній області був розміщений 0,05 Н розчин NaOH, в робочій камері – розчин хлориду натрію з C_{Cl^-} = 420 мг-екв/дм^3, а в анодній камері – аніоніт АВ-17-8 та розчини хлориду натрію з C_{Cl^-} = 54,67 мг-екв/дм^3 та C_{Cl^-} = 164 мг-екв/дм^3. В обох випадках об'єм іоніту V_i = 140 см^3 та об'єм розчину V_p = 50 см^3. Кожного разу використовували свіжий іоніт. При проведенні електролізу через однакові проміжки часу в катодній області визначали лужність [209]; в робочій камері – концентрацію хлоридів [208] та лужність або кислотність [209]; в анодній камері визначали концентрацію хлоридів [208], активного хлору та кислотність [209].

Також в процесі електролізу визначали обмінну ємність аніоніту по активному хлору. Для цього певний об'єм іоніту поміщали в колбу та заливали розчином сульфіту натрію певної концентрації. Колбу герметично закривали та залишали на добу. На наступну добу визначали залишкову кількість активного хлору в розчині йодометричним методом [209].

Обмінну ємність іоніту розраховували за формулою:

$$ОЄ = \frac{(C_0 - C_к) \cdot V_p}{V_i} \qquad (2.9)$$

де C_0 – початкова концентрація розчину сульфіту натрію, мг-екв/дм^3;

$C_{i.}$ – кінцева концентрація розчину сульфіту натрію, мг-екв/дм^3;

$V_п$ – об'єм розчину, дм^3;

V_i – об'єм іоніту, дм^3.

Вихід за струмом визначали за формулою (2.6). Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об'єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини визначали за формулою (2.7).

2.2.3.4 Електрохімічна переробка розчинів з отриманням алюмінієвих коагулянтів

Процес здійснювали в трикамерному електролізері, який зображений на рис. 2.2. В якості катоду використовувалась пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. Анод був зроблений із алюмінію. Площа електродів $S_K = S_A = 0{,}12$ дм^2. Електроліз проводили при силі струму 0,5 А. В катодній області був розміщений 0,05 Н розчин NaOH, в робочій камері – розчин хлориду натрію з $C_{Cl^-} = 1708$ мг-екв/дм^3, а в анодній камері знаходився підкислений розчин хлориду натрію з $C_{Cl^-} = 8{,}5$ мг-екв/дм^3 та кислотністю К = 8,4 мг-екв/дм^3. Після зниження концентрації хлоридів в робочій камері до 250 мг-екв/дм^3 та підвищення напруги до 40 В, розчин хлориду натрію змінювали на свіжий. Після досягнення значень лужності в катодній камері до 1400 мг-екв/дм^3 розчин гідроксиду натрію змінювали на свіжий.

В процесі електролізу через однакові проміжки часу в катодній камері визначали лужність [209]; в робочій камері визначали концентрацію хлоридів [208] та лужність [209]. При розчиненні алюмінієвого аноду в анодній камері визначали концентрацію алюмінію фотометричним методом [211], концентрацію хлоридів [208] та pH.

Вихід за струмом визначали за формулою (2.6). Кількість фактично перенесеної речовини розраховували, виходячи з різниці концентрацій і об’єму розчину. Теоретичну кількість перенесеної речовини визначали за формулою (2.7).

2.3 Методики контролю процесів знесолення води та переробки рідких відходів

В роботі були використані наступні методик контролю концентрацій речовин.

Визначення жорсткості проводили методом трилонометрії із індикатором еріохром чорний Т [208].

Концентрацію кальцію контролювали методом тригонометрії із індикатором мурексид. Концентрацію магнію визначали за різницею між значеннями жорсткості та кальцію [208].

Лужність та кислотність визначали методом кислотно-основного титрування із індикатором метилоранж [209].

Концентрацію сульфатів визначали фотометричним методом із іонами барію [209]. Визначення концентрації нітратів проводили потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду AC017A [211]. Визначення концентрації хлорид-іонів проводили за допомогою аргентометричного методу Мора [208].

Концентрацію активного хлору визначали йодометричним методом [209].

Визначення концентрації алюмінію проводили при використанні фотометричного методу із індикатором алюмінон [211].

2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

– Зміну pH середовища визначали універсальним іономіром ЕВ-74, іономіром лабораторним И-160МИ;

– Зміну оптичної густини розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;

– Вимірювання концентраціі нітратів –іон-селективний електрод AC017A

– Зміну сили струму – амперметр М330;

– Зміну напруги – вольтметр М330;

– Заміри маси речовини – ваги аналітичні електронні Radwag AS 110/C та ваги технічні Jadever JKH-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 [212]:

– знаходили середнє арифметичне функції відгуку:

$$\overline{X} = \frac{1}{n}\sum X_i \; ; \tag{2.10}$$

– знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \overline{X} \; ; \tag{2.11}$$

– перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$;

– вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;

– розраховували середню квадратичну помилку:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \; ; \tag{2.12}$$

– виявляли та виключали промахи;

– знаходили середньоквадратичну помилку середнього:

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \; ; \tag{2.13}$$

– задавались значенням надійності α = 0,95;

– находили з таблиць коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α;

– знаходили похибку результатів вимірювання:

$$\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \; ; \tag{2.14}$$

– знаходили відносну похибку:

$$E_X = \frac{\Delta X}{\overline{X}} \cdot 100\% . \qquad (2.15)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку А.

Математичну обробку графічних даних проводили, застосовуючи апроксимацію функції.

В результаті експерименту були отримані дані, які описували залежність деяких величин y від невідомої змінної x.

Для визначення функціональної залежності між величинами y та x, необхідно знайти її аналітичний вигляд y = f(x) – емпіричну формулу.

Побудова емпіричної формули ділиться на два етапи:

1) вибір загального виду емпіричної формули;

2) визначення найкращих її параметрів (задача вирішується за допомогою методу найменших квадратів).

Для визначення вигляду емпіричної формули використовували аналітичних метод. Цей метод заснований на використанні для вибору загального виду емпіричної формули деяких аналітичних критеріїв.

При цьому вихідні дані x_i та y_i ($i = 1, 2,\ldots, n$; $n \geq 3$) додаткові $x_1<x_2<\ldots<x_n$.

Для визначення функції, яка найкраще змальовує отримані дані, здійснювали наступні розрахунки:

- середнє арифметичне значення x_i та x_n:
-

$$x_{ар} = \frac{(x_i+x_n)}{2}; \qquad (2.16)$$

- середнє геометричне значення x_i та x_n:
-

$$x_{геом} = \sqrt{X_i \cdot X_n}; \qquad (2.17)$$

- середнє значення x_i та x_n:
-

$$x_{гарм} = \frac{2 \cdot X_i \cdot X_n}{X_i + X_n}, \tag{2.18}$$

$$y_{ар} = \frac{(y_i + y_n)}{2}, \qquad y_{геом} = \sqrt{y_i \cdot y_n}, \qquad y_{гарм} = \frac{2 \cdot y_i \cdot y_n}{y_i + y_n}. \tag{2.19}$$

Використовуючи інтерполяційні формули знаходимо значення $y^*_{ар}$, $y^*_{геом}$, $y^*_{гарм}$, які відповідають знайденим в попередньому пункті значенням $x^*_{ар}$, $x^*_{геом}$, $x^*_{гарм}$:

$$y^*_{ар} = y_i + \frac{y_{i+1} - y_1}{x_{i+1} - x_i} \cdot (x_{ар} - x_i) \tag{2.20}$$

де x_i, x_{i+1} – значення між якими знаходяться $x_{ар}$ ($x_i < x_{ар} < x_{i+1}$); $y_i < y^*_{ар} < y_{i+1}$ ($i = 1, 2, \ldots, n-1$).

$$y^*_{гарм} = y_i + \frac{y_{i+1} - y_1}{x_{i+1} - x_i} \cdot (x_{гарм} - x_i) \tag{2.21}$$

де x_i, x_{i+1} – значення між якими знаходяться $x_{гарм}$ ($x_i < x_{гарм} < x_{i+1}$); $y_i < y^*_{гарм} < y_{i+1}$ ($i = 1, 2, \ldots, n-1$).

Знаходимо величини:

$$\varepsilon_1 = |y^*_{ар} - y_{ар}|, \tag{2.22}$$

$$\varepsilon_2 = |y^*_{ар} - y_{геом}|, \tag{2.23}$$

$$\varepsilon_3 = |y^*_{ар} - y_{гарм}|, \tag{2.24}$$

$$\varepsilon_4 = |y^*_{геом} - y_{ар}|, \tag{2.25}$$

$$\varepsilon_5 = |y^*_{геом} - y_{геом}|, \tag{2.26}$$

$$\varepsilon_6 = |y^*_{гарм} - y_{ар}|, \tag{2.27}$$

$$\varepsilon_7 = |y^*_{гарм} - y_{гарм}|. \tag{2.28}$$

і серед них знаходимо мінімальне значення:

$$\varepsilon = \min \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_7\}. \tag{2.29}$$

Вибираємо емпіричну формулу серед I – VII. Емпірична формула буде мати вигляд:

$$\text{I) } y = a \cdot x + b, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_1, \quad (2.30)$$

$$\text{II) } y = a \cdot b^x, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_2, \quad (2.31)$$

$$\text{III) } y = \frac{1}{ax + b}, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_3, \quad (2.32)$$

$$\text{IV) } y = a \cdot \ln x + b, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_4, \quad (2.33)$$

$$\text{V) } y = a \cdot x^b, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_5, \quad (2.34)$$

$$\text{VI) } y = a + \frac{b}{x}, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_6, \quad (2.35)$$

$$\text{VI) } y = \frac{x}{ax+b}, \text{ якщо } \varepsilon = \varepsilon_7. \quad (2.36)$$

Емпіричну формулу, яка має вигляд (II – VII), перетворювали за допомоги методу вирівнювання до лінійного вигляду, а потім використовували метод найменших квадратів. Метод вирівнювання заключається в перетворенні апроксимуючої функції таким чином, щоб перетворити її в лінійний вигляд.

В нашому випадку $\varepsilon = \varepsilon_4$ і емпірична формула має вигляд: $y = a \cdot \ln x + b$. Для вибраної логарифмічної залежності вводимо нові змінні $У = y$, $X = \ln x$. Тоді отримаємо лінійну залежність виду:

$$y = a \cdot x + b. \quad (2.37)$$

Після вибору емпіричної формули стоїть задача визначення найкращих коефіцієнтів (параметрів), які входять в формулу.

В загальному вигляді ця задача вирішується наступним чином: нехай дослідні дані приблизно описуються формулою, яка має вигляд:

$$y = f(x, a_1, a_2, \ldots, a_m) \quad (2.38)$$

де f – відома функція; $a_1, a_2, \ldots$;

a_m – невідомі сталі, число яких m зазвичай менше числа точок (x_i, y_i), тобто $m<n$.

Визначаємо ці сталі методом найменших квадратів. Якщо в емпіричну формулу (2.37) підставити вихідні дані x_i, y_i (i = 1, 2, …, n), то ліва частина формули не буде рівна правій. Різниця відхилень:

$$\varepsilon_i = f(x, a_1, a_2, \ldots, a_m) - y_i \qquad (2.39)$$

являє собою відстань по вертикалі точок (x_i, y_i) від графіку емпіричної функції 2.37, яка взяте зі знаком плюс (+) чи зі знаком мінус (-). Відповідно до методу найменших квадратів найкращими коефіцієнтами a_1, a_2, …, a_m вважаються ті, для яких сума квадратів відхилень буде мінімальною:

$$S = (a_1, a_2, \ldots, a_m) = \sum[\, f(x, a_1, a_2, \ldots, a_m) - y_i]^2 . \qquad (2.40)$$

Використовуючи необхідні умови екстремуму функції декількох змінних, отримуємо так звану нормальну систему для визначення коефіцієнтів a_i (i = 1, 2, …, m):

$$\begin{aligned} &\frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \\ &\frac{\partial S}{\partial a_2} = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\frac{\partial S}{\partial a_m} = 0. \end{aligned} \qquad (2.41)$$

Якщо емпірична формула має вигляд (2.37), то в силу (2.12) для даних запишемо:

$$S\,(a, b) = \sum_{i=1}^{n}[ax_s + b - y_s]^2. \qquad (2.42)$$

Нормальна система для визначення a і b буде мати вигляд:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial a} = 2\sum_{i=1}^{n}[ax_i + b - y_s] \cdot x_s = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial a} = \ 2\sum_{i=1}^{n}[ax_i + b - y_i] \cdot 1 = 0 \end{cases} . \qquad (2.43)$$

Після перетворення отримаємо:

$$\begin{cases} a\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + b\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \\ a\sum_{i=1}^{n} x_i + nb = \sum_{i=1}^{n} y_i \end{cases}. \quad (2.44)$$

Вирішуємо систему (2.44) відомими методами (формулами Крамера), знаходимо коефіцієнти a і b емпіричної залежності.

Середньоквадратичну залежність апроксимації визначаємо по формулі:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1}}. \quad (2.45)$$

Величина дисперсії складає ≈ 95 %.

Результати математичної обробки експериментальних кривих представлені в додатку Б.

Висновки до розділу 2

В розділі наведені відомості про об’єкти та методи дослідження. Представлені характеристики мембран та іонообмінних фільтрів, які були використані в роботі. Наведені методики за якими були виконані дослідження. Зазначені прилади, які використовувались в роботі Також наведені методи математичної обробки результатів експериментів.

РОЗДІЛ 3
ЗАСТОСУВАННЯ ІОННОГО ОБМІНУ В КОМПЛЕКСНИХ МАЛОВІДХОДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ЗНЕСОЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

Через забрудненість природних водойм – джерел водопостачання, недостатню ефективність існуючих технологій водопідготовки, незадовільний стан багатьох водопроводів понад 20 % населення України споживає неякісну питну воду. В більшості випадків складною проблемою водопідготовки є знесолення вод із підвищеним рівнем мінералізації та високим рівнем жорсткості води. Слід відмітити, що на значній частині території України поверхневі водойми та артезіанські води характеризуються підвищеною та високою мінералізацією. Це стосується Донбасу, Приазов’я, Причорномор’я, ряду районів центру України. В ряді випадків, враховуючи забрудненість прісних водойм та високі витрати на транспортування води на великі відстані, доцільним є використання морської води.

Слід зазначити, що проблема забруднення води мінеральними солями значно складніша за проблему її знесолення. В другому випадку задача вирішується за рахунок застосування будь-якого із відомих методів знесолення води. Загальною науковою проблемою є те, що всі відомі методи знесолення води, включаючи і термічні, супроводжуються утворенням відходів – концентрованих розчинів солей або плавів цих солей. Переробка та захоронення і тих, і інших є складною проблемою. Тому на сьогодні практично всі технологічні процеси знесолення води призводять до значного забруднення природних водойм розчинними мінеральними солями.

Найчастіше для опріснення мінералізованих вод, включаючи і морської води, використовують зворотноосмотичні фільтри, які характеризуються відносно невисокими енергозатратами при високій ефективності очищення води. В результаті зворотноосмотичного опріснення відбувається утворення

високомінералізованих концентратів, які характеризуються високим вмістом хлоридів, сульфатів, нітратів та іонів жорсткості. Процес переробки таких концентратів є дуже складним і ресурсозатратним, тому такі відходи просто захоронюють. Отже, для вирішення цієї проблеми можна використовувати процеси іонообмінного розділення даних іонів ще на стадіях, які передують зворотноосмотичному знесоленню води.

3.1 Стабілізаційна обробка води на катіонітах

Ефективність зворотноосмотичного опріснення води в значній мірі залежить від попередньої підготовки води [87, 213]. Крім ефективного механічного очищення води до концентрації по завислих речовинах на рівні 0,1 – 0,2 мг/дм^3, кольоровості 10 град ПКШ, необхідно запобігти відкладенню на поверхні мембрани карбонату кальцію, а інколи і сульфату кальцію, що цілком можливо, якщо врахувати, що вміст сульфатів у морській воді досягає 15 – 35 мг-екв/дм^3, а жорсткість складає 44 – 60 мг-екв/дм^3.

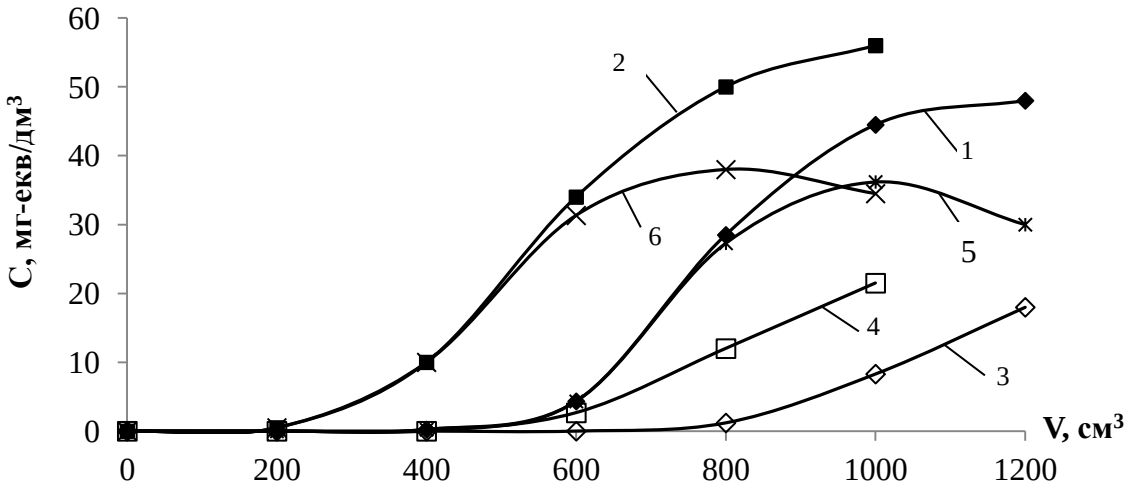
Найпростішим способом стабілізації води щодо осадковідкладень є використання антискалантів [214]. Проте, якщо враховувати, що при опрісненні морської води 30 – 50 % води скидається у вигляді концентрату, то при високій ціні на стабілізатори накипоутворення їх застосування здорожчує процес водопідготовки. Крім того, виникають проблеми щодо скиду у море концентрату, який забруднений додатковими органічними домішками.

Проблему стабілізації води можна вирішити як за рахунок реагентного так й іонообмінного пом’якшення води [37, 215, 216], а також шляхом її декарбонізації [48, 49, 217]. При реагентному пом’якшенні води значно ускладнюється технологія попереднього освітлення води. Крім того, вода має підвищені значення pH. Стабілізаційна обробка води шляхом вилучення сульфатів передбачає використання дорогих алюмінієвих коагулянтів та супроводжується утворенням великих об’ємів осадів, що ускладнює освітлення води.

Вирішити проблему стабілізаційної обробки води лише за рахунок її декарбонізації в разі морської води неможливо, тому що при високих концентраціях іонів кальцію та сульфатів можливі відкладення гіпсу на мембрані. Кращим варіантом є натрій-катіонне пом'якшення води, що забезпечує ефективне видалення іонів жорсткості [216]. Застосування іонного обміну для стабілізаційної обробки води можливе при відносно невисокому солевмісті. При високих концентраціях хлористого натрію процеси десорбції іонів жорсткості переважають процеси сорбції, що різко знижує ефективність пом'якшення води на сильнокислотних катіонітах.

Будь-яке ускладнення технології призводить до її здорожчання як на стадії будівництва, так і на стадії експлуатації. Крім того відомо, що іоніти можуть сорбувати іони солей в певному діапазоні концентрацій. На сьогодні практично не вивчено процеси натрій-катіонного вилучення іонів жорсткості з морської води. Це пов'язано з тим, що при концентраціях хлористого натрію на рівні 5 – 10 % відбувається десорбція іонів жорсткості із сильнокислотних катіонітів. Тому при концентрації солей у морській воді, яка може досягати 3,5 % розраховувати на високу ефективність сорбції іонів кальцію і магнію не доводиться. Але слід врахувати, що мінералізація води в Азовському морі досягає всього 10 – 15 г/дм^3 (1,0 – 1,5 %, середня ≈ 12 г/дм^3) в Чорному морі 17 – 23 г/дм^3 (1,7 – 2,3 %, середня ≈ 20 г/дм^3). Вміст іонів жорсткості сягає всього 50 – 55 мг/дм^3. Тому цілком можливо досягти достатньої ефективності пом'якшення води іонним обміном.

Проведені дослідження показали, що при фільтруванні модельного розчину близького за складом до води Азовського моря ємність іоніту по іонах кальцію досягла 1045 мг-екв/дм^3, по іонах магнію 699 мг-екв/дм^3, сумарна – 1744 мг-екв/дм^3 (рис. 3.1). Це досить добрий результат. Якщо врахувати, що відкладення відбуваються в основному за рахунок солей кальцію, то із приведених даних видно, що на 20 см^3 іоніту можна пом'якшити 1 дм^3 води до значень жорсткості 1,7 – 2,0 мг-екв/дм^3. Така вода цілком стабільна до осадоутворень.



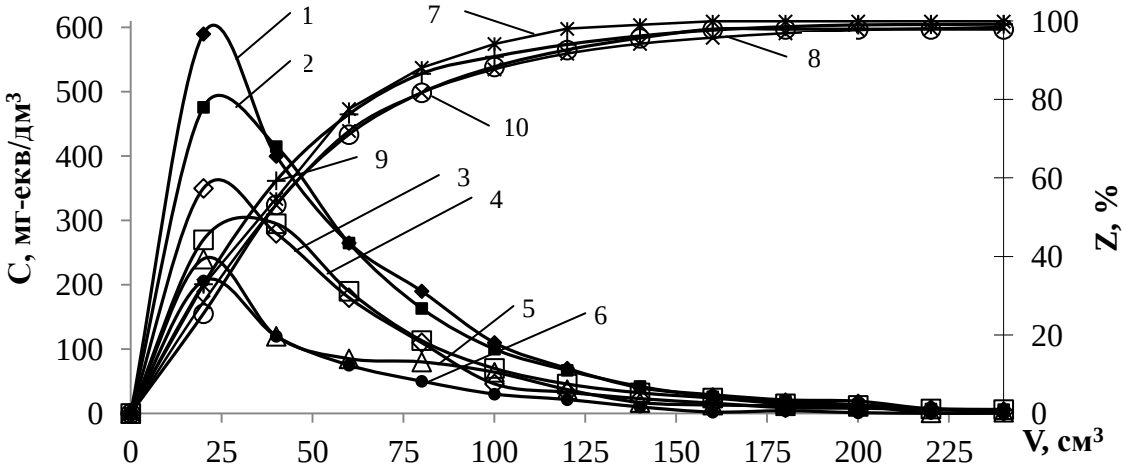
Характеристики розчину: Ж (1; 2), $C_{Ca^{2+}}$ (3; 4), $C_{Mg^{2+}}$ (5; 6)

Модельний розчин: М1 (1; 3; 5), М2 (2; 4; 6)

Рисунок 3.1 – Залежність жорсткості, концентрації іонів кальцію та магнію від пропущеного об'єму модельного розчину М1 та М2 через катіоніт КУ-2-8 в Na^+-формі (V_i = 20 см^3) (ПОДЄ$_1$ = 1744 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_2$ = 1295 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_3$ = 1045 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_4$ = 838 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_5$ = 699 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_6$ = 457 мг-екв/дм^3)

Для регенерації іоніту і переведення його в Na^+-форму використовували розчини, які містять хлорид та сульфат натрію в співвідношеннях таких же як і в морській воді. Із рис. 3.2 видно, що при сумарній концентрації солей 10 та 15 % досягнуто практично повної десорбції як іонів кальцію так і загалом іонів жорсткості при витраті регенераційного розчину 240 см^3 на 20 см^3 іоніту. Тобто питома витрата регенераційного розчину (q_n) складала 12 см^3/см^3. Слід відмітити, що ступеню десорбції по кальцію було досягнуто при витраті регенераційного розчину q_n = 5 см^3/см^3, а по іонах жорсткості загалом при q_n = 6 см^3/см^3.

Дещо нижча ефективність регенерації іоніту була при використанні регенераційних розчинів із сумарною концентрацією хлориду та сульфату натрію ≈ 30 – 50 г/дм^3 (рис. 3.3).

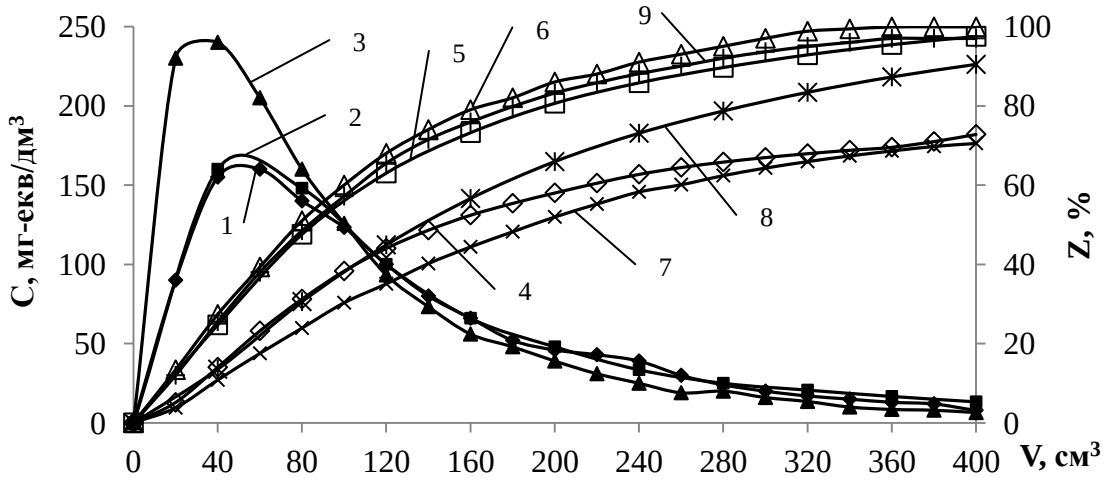


Характеристика розчину: Ж (1; 2), $C_{Ca^{2+}}$ (3; 4), $C_{Mg^{2+}}$ (5; 6)

Ступінь десорбції: Ж (7; 8), Ca^{2+} (9, 10)

Склад регенераційних розчинів: C(NaCl) = 134550 мг/дм^3 і C(Na_2SO_4) = 18933 мг/дм^3 (1; 3; 5; 7; 9), C(NaCl) = 90675 мг/дм^3 і C(Na_2SO_4) = 13075 мг/дм^3 (2; 4; 6; 8; 10)

Рисунок 3.2 – Залежність жорсткості, концентрації іонів кальцію та магнію, ступеню десорбції іонів жорсткості та іонів кальцію від пропущеного об’єму регенераційних розчинів



Характеристика регенераційного розчину: Ж (1; 2; 3)

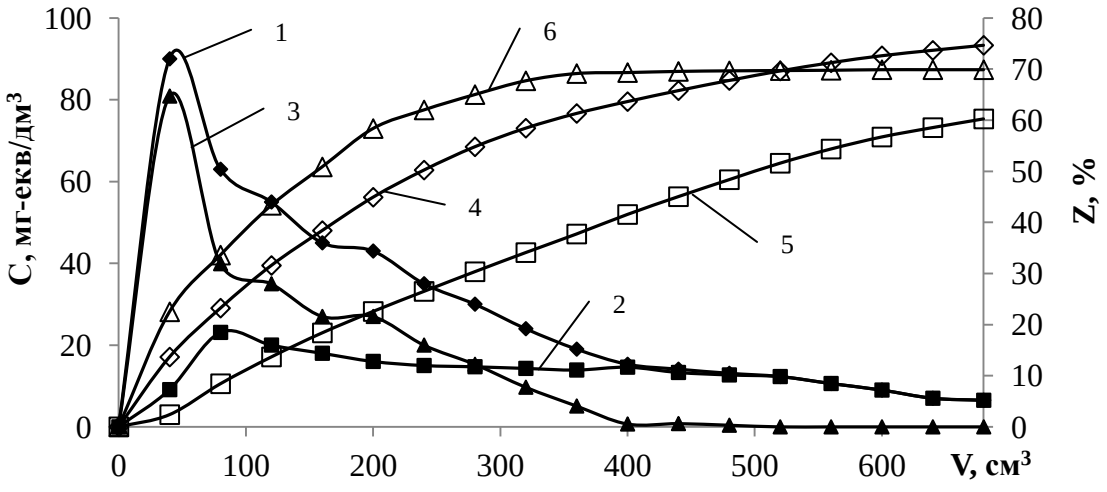
Ступінь десорбції: Ж (4; 5; 6), Ca^{2+} (7; 8; 9)

Склад регенераційних розчинів: C(NaCl) = 25593 мг/дм^3 і C(Na_2SO_4) = 3919 мг/дм^3 (1; 4; 7), C(NaCl) = 33701 мг/дм^3 і C(Na_2SO_4) = 5964 мг/дм^3 (2; 5; 8), C(NaCl) = 43412 мг/дм^3 і C(Na_2SO_4) = 6588 мг/дм^3 (3; 6; 9)

Рисунок 3.3 – Залежність вихідної жорсткості регенераційного розчину, ступеню десорбції іонів жорсткості та ступеню десорбції іонів кальцію від пропущеного об’єму регенераційних розчинів

В даному випадку повної десорбції іонів жорсткості досягнуто при питомій витраті регенераційного розчину q_n = 20 см^3/см^3 при концентрації солей 5 %. При 4 %-й концентрації регенераційного розчину ступінь десорбції при тій же витраті розчину сягав 95 % по сумарній кількості іонів жорсткості, 100 % по іонах магнію та 90 % по іонах кальцію. При використанні 3 %-го розчину ступінь десорбції іонів жорсткості при q_n = 20 см^3/см^3 досяг лише 63 %.

В разі регенерації катіоніту розчином із сумарним вмістом хлориду та сульфату 25 г/дм^3 (рис. 3.4) ступінь десорбції іонів магнію при q_n = 20 см^3/см^3 досяг 69,5 %, по іонах кальцію 44,3 %, в цілому по іонах жорсткості – 63,6 %.



Характеристики регенераційного розчину: Ж (1), $C_{Ca^{2+}}$ (2), $C_{Mg^{2+}}$ (3)

Ступінь десорбції: Ж (4), Ca^{2+} (5), Mg^{2+} (6)

Рисунок 3.4 – Залежність вихідної жорсткості регенераційного розчину, концентрації іонів кальцію та магнію, а також ступеню десорбції іонів жорсткості, кальцію та магнію з катіоніту КУ-2-8 від пропущеного об'єму розчину C(NaCl) = 22107 мг/дм^3, C(Na_2SO_4) = 2893 мг/дм^3

Очевидно, що при загальному солевмісті 25 г/дм^3 сподіватися на ефективне вилучення іонів жорсткості на катіоніті в Na^+-формі не доводиться. Проте, при використанні модельного розчину М2, із складом близьким до складу води Чорного моря, рівень мінералізації якої перевищував 20 г/дм^3 було отримані задовільні результати (рис. 3.1, криві 2; 4; 6).

Ступінь вилучення кальцію в оброблених 800 $см^3$ складав 85 % при залишковому вмісті кальцію у воді 3,67 мг-екв/$дм^3$. Обмінна динамічна ємність по кальцію досягла 838 мг-екв/$дм^3$, по магнію 457 мг-екв/$дм^3$ при сумарній ємності по іонах жорсткості 1295 мг-екв/$дм^3$.

Із приведених результатів видно, що до рівня мінералізації води 20000 мг/$дм^3$ при жорсткості ≈ 50 – 60 мг-екв/$дм^3$ цілком можливо застосовувати натрій-катіонування для стабілізаційної обробки води перед мембранним знесоленням. При її мінералізації вище 25000 мг/$дм^3$ вже переважатимуть процеси десорбції іонів жорсткості із катіоніту з переведенням його в Na^+-форму.

В даному випадку цікавим є той факт, що опріснення води на зворотноосмотичних мембранних фільтрах проходить ефективно при помірних енергозатратах і робочих тисках при відборі концентратів із рівнем мінералізації ≈ 50000 мг/$дм^3$. Як видно із рис. 3.3 при такому рівні солевмісту в регенераційному розчині досягнуто повної регенерації катіоніту при питомій витраті розчину q_n = 20 $см^3/см^3$.

Цікаво відмітити, що при ступені відбору перміату 75 % із розчину М1, близького за складом до води Азовського моря, можна отримати концентрат із вмістом солей ≈ 4 %. Як видно із рис. 3.3 (криві 2; 5; 8) при використанні такого розчину відбувається практично повна десорбція іонів жорсткості з іоніту. Якщо врахувати, що при пропусканні через 1 $м^3$ іоніту розчину М1 можна отримати 60 $м^3$ пом’якшеної води з жорсткістю ≈ 4,2 мг-екв/$дм^3$, а при відборі 40 $м^3$ перміату можна отримати 20 $м^3$ концентрату, якого цілком достатньо для регенерації катіоніту. Для скорочення об’ємів регенераційних розчинів їх склад можна коригувати при незначному додаванні хлориду натрію. В цілому, отримані результати можна використати в технології знесолення морської води і при цьому використовувати отримані концентрати для регенерації катіонообмінних фільтрів.

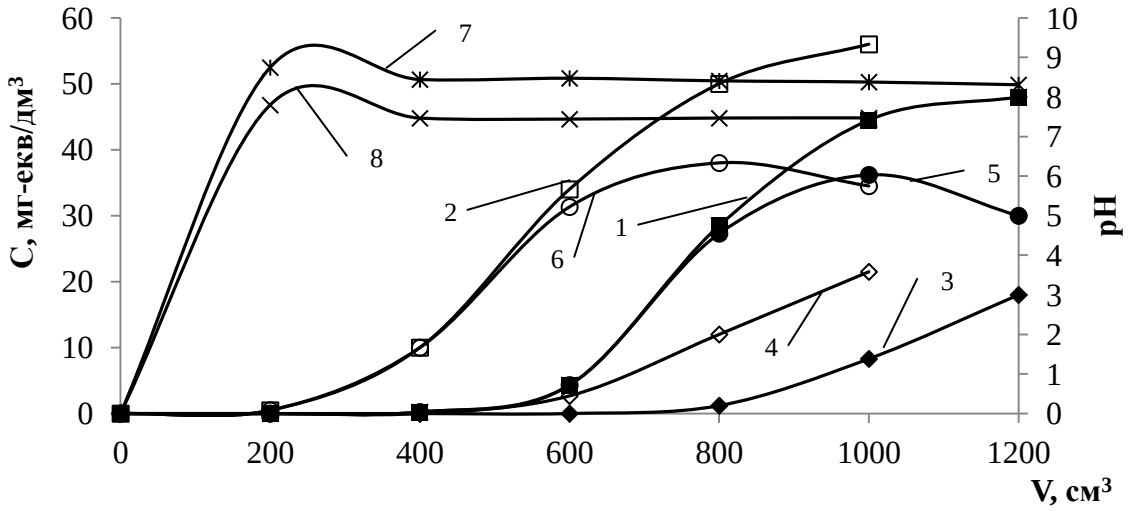
Процес стабілізаційної обробки води, яка містить високі концентрації хлористого натрію проводили при використанні сильнокислотного катіоніту в Na^+-формі та слабокислотного катіоніту Dowex Mac-3 в кислій та Na^+-формі.

Результати по пом'якшенню розчинів М3 та М4 на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 в Na^+-формі приведені на рис. 3.5. Як видно з рис. 3.5, ПОДЄ іоніту по іонах жорсткості знижується з 1744 до 1295 мг-екв/дм^3 при зростанні концентрації іонів натрію у вихідному розчині із 176 до 281 мг-екв/дм^3. При цьому ємність до проскоку знижувалась із 1050 до 495 мг-екв/дм^3. Подальше підвищення вмісту хлориду натрію у воді було недоцільне, тому що вже в 3 %-му розчині хлориду натрію відбувається ефективна десорбція іонів жорсткості [47].

На відміну від сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 слабокислотний Dowex Mac-3 характеризується високою ємністю по іонах жорсткості не лише при очищенні розчинів з низькою концентрацією хлориду натрію (рис. 3.6), але і при значному рівні мінералізації (рис. 3.7). Так в розчині М7 вміст хлориду натрію близький до 3 %, але ПОДЄ катіоніту в даних умовах досягала 3106 мг-екв/дм^3.Більше того, навіть при концентрації хлористого натрію близькій до 100 г/дм^3 (10 %) даний катіоніт забезпечував ефективне вилучення іонів жорсткості з води. ПОДЄ іоніту по іонах кальцію сягала 1500 мг-екв/дм^3, а по іонах жорсткості в цілому – 2600 мг-екв/дм^3 (рис. 3.8).

Це свідчить про те, що даний катіоніт в Na^+-формі здатний сорбувати іони кальцію та магнію в умовах, коли в разі сильнокислотних катіонітів відбувається десорбція іонів жорсткості. Тобто даний катіоніт здатний сорбувати іони жорсткості із розчинів з високим вмістом іонів натрію.

Цікаві результати було отримано при обробці високомінералізованих розчинів на слабокислотному катіоніті Dowex Mac-3 в кислій формі. Як відомо [47], за відсутності карбонат та гідрокарбонат іонів даний катіоніт в кислій формі не сорбує катіони металів з розчинів солей сильних кислот.

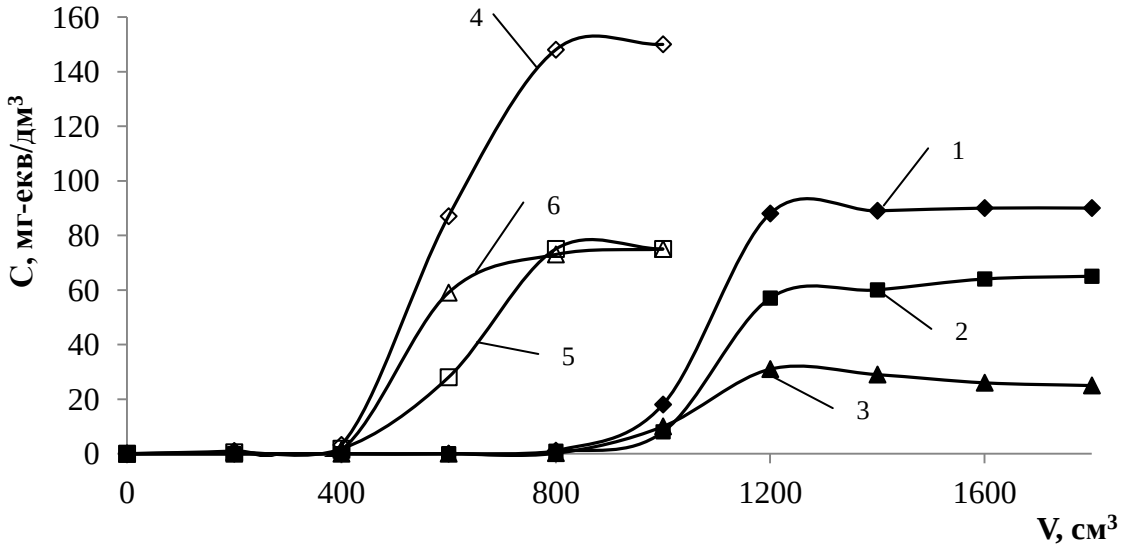


Характеристики розчину: Ж (1; 2), $C_{Ca^{2+}}$ (3; 4), $C_{Mg^{2+}}$ (5; 6), pH (7; 8)

Модельний розчин: М3 (1; 3; 5; 7), М4 (2; 4; 6; 8)

Склад розчину при сорбції кальцію та магнію:

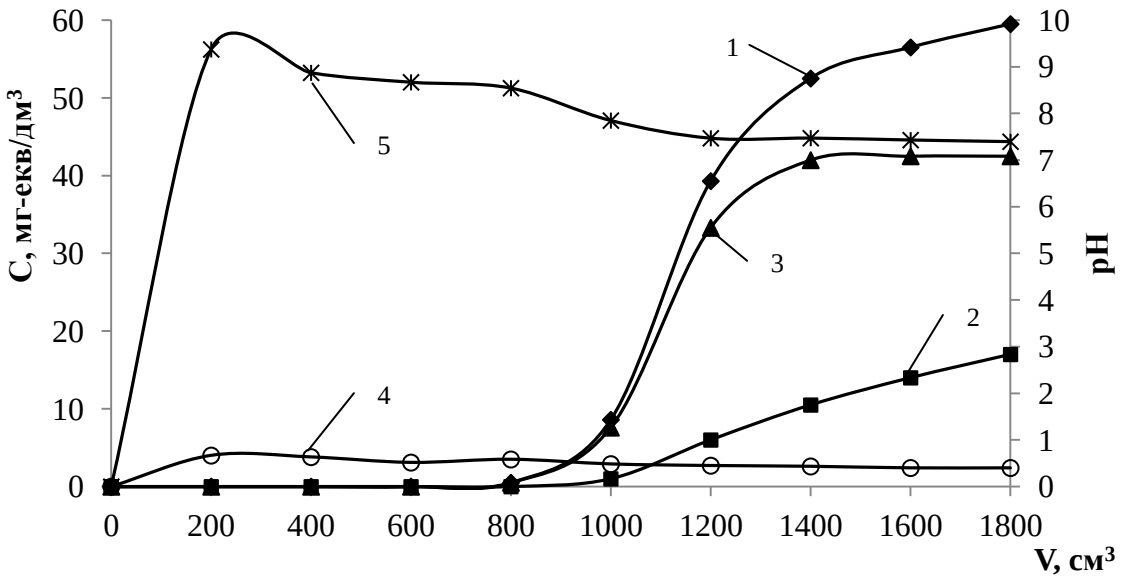
Рисунок 3.5 – Залежність жорсткості, концентрації іонів кальцію, магнію та pH від пропущеного об'єму модельного розчину М3 та М4 через катіоніт КУ-2-8 в Na^+-формі (V_i = 20 см^3). (ПОДЄ$_1$ = 1744 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_2$ = 1295 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_3$ = 1045 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_4$ = 838 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_5$ = 699 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_6$ = 457 мг-екв/дм^3)



Характеристики розчину: Ж (1; 4), $C_{Ca^{2+}}$ (2; 5), $C_{Mg^{2+}}$ (3; 6)

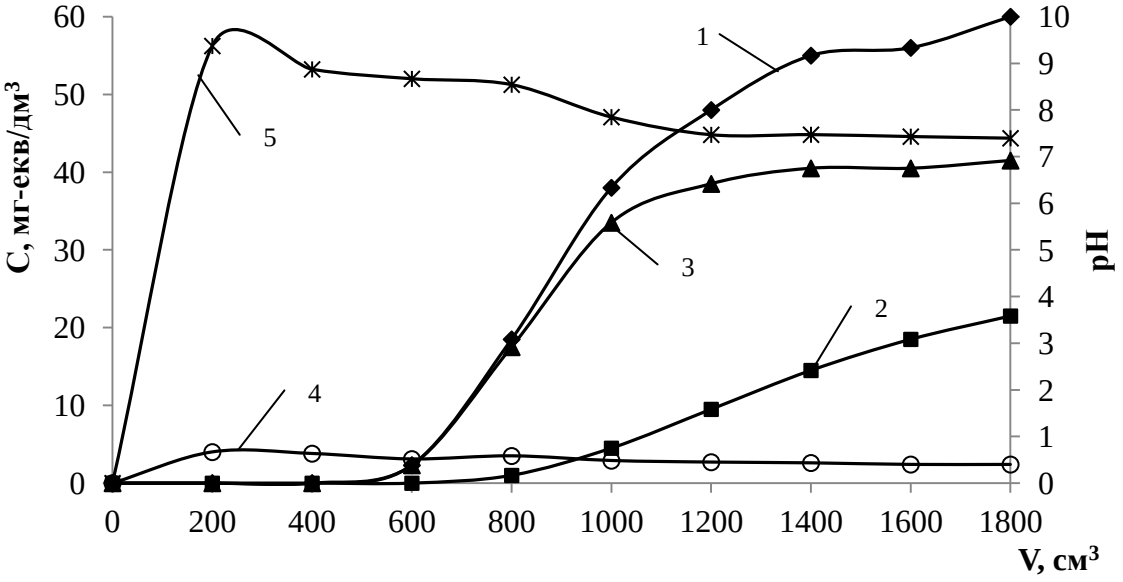
Модельний розчин: М5 (1; 2; 3), М6 (4; 5; 6)

Рисунок 3.6 – Залежність вихідної жорсткості, концентрації іонів кальцію та магнію від пропущенного об'єму розчину М5 та М6 через іоніт Dowex Mac-3 в Na^+-формі (V_i = 20 см^3). (ПОДЄ$_1$ = 4412 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_2$ = 3400 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_3$ = 1012 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_4$ = 4038 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_5$ = 2148 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_6$ = 1890 мг-екв/дм^3)



Характеристики розчину: Ж (1), $C_{Ca^{2+}}$ (2), $C_{Mg^{2+}}$ (3), Л (4), pH (5)

Рисунок 3.7 – Залежність вихідних значень жорсткості, концентрації іонів кальцію, магнію, лужності та pH від пропущенного об'єму розчину М7 через катіоніт Dowex Mac-3 в Na^+-формі (V_i = 20 см^3). (ПОДЄ$_1$ = 3106 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_2$ = 1810 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_3$ = 1296 мг-екв/дм^3)



Характеристики розчину: Ж (1), $C_{Ca^{2+}}$ (2), $C_{Mg^{2+}}$ (3), Л (4), pH (5)

Рисунок 3.8 – Залежність вихідних значень жорсткості, концентрації іонів кальцію, магнію, лужності та pH від пропущенного об'єму розчину М8 через катіоніт Dowex Mac-3 в Na^+-формі (V_i = 20 см^3). (ПОДЄ$_1$ = 2622 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_2$ = 1510 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_3$ = 1112 мг-екв/дм^3)

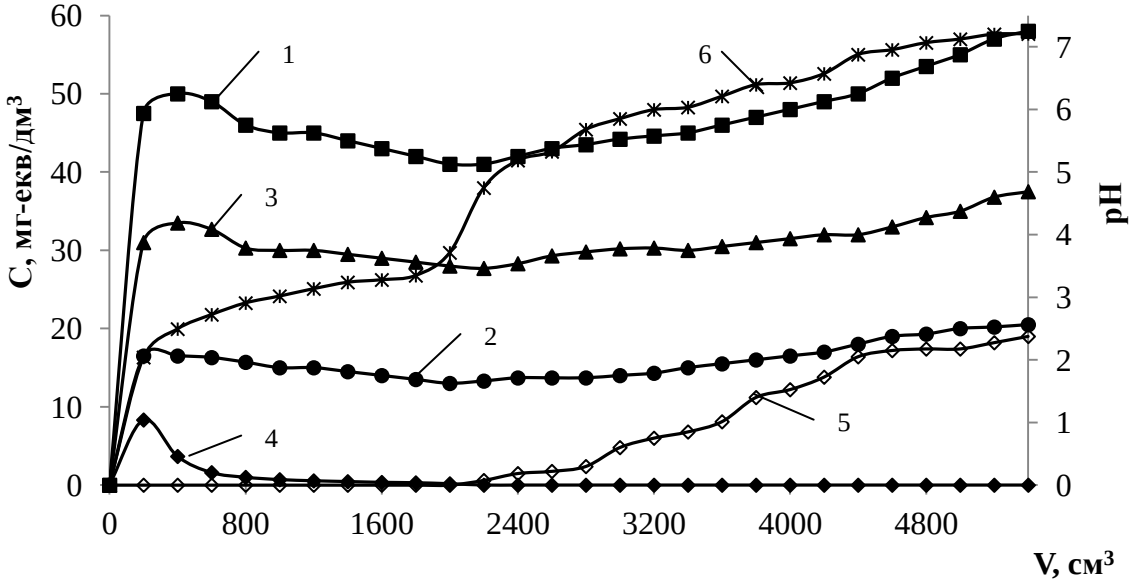
Проте в разі розчинів із гідрокарбонатною лужністю відбувається часткове пом’якшення води із повною її декарбонізацією на першому етапі. При цьому відбувається підкислення води та зниження її pH до 3 – 4. В подальшому, при вичерпанні ємності катіоніту, pH піднімається до 7, а лужність – до початкових значень (рис. 3.9). Даний ефект доцільно застосовувати при обробці води з мінералізацією до 2,0 – 2,5 г/дм^3. В цьому випадку можливе послідовне використання катіоніту Dowex Mac-3 в кислій формі та катіоніту КУ-2-8 в Na^+-формі, що забезпечує декарбонізацію та пом’якшення води при стабільному значенні pH на рівні 7.

Процеси регенерації катіонітів кислотами та солями добре вивчені [49, 218]. Було визначено умови використання відпрацьованих регенераційних розчинів, що утворюються при регенерації сильнокислотних катіонітів для регенерації слабокислотних катіонітів. Як видно з рис. 3.10, при послідовному пропусканні 10 %-го розчину HCl через катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 в Ca^{2+}-, Mg^{2+}- формі досягнуто практично повної десорбції іонів жорсткості як із сильно–, так і з слабокислотного катіоніту. Такий спосіб регенерації катіонітів забезпечує значне зниження витрат кислоти при застосуванні двохступеневого катіонування води при її пом’якшенні та знесоленні.

Якщо порівняти дані, приведені на рис. 3.5 – 3.8, то можна відмітити суттєве зниження ємності сильнокислотного катіоніту по іонах жорсткості при підвищенні концентрації іонів натрію в розчині.

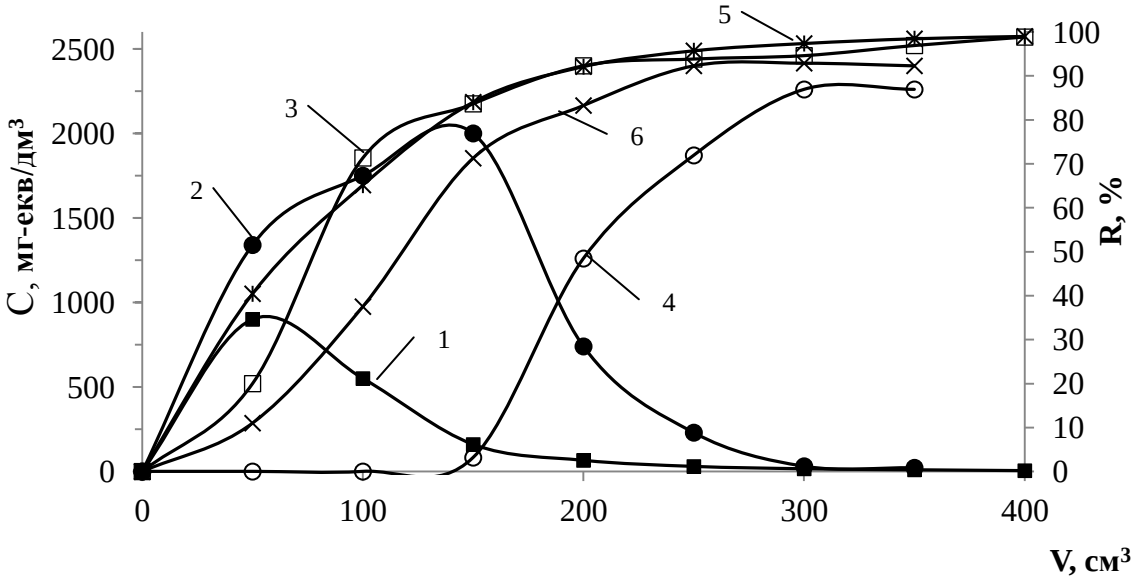
Для слабокислотного катіоніту дана тенденція менш помітна (табл. 3.1). Навіть при концентрації хлористого натрію ≈ 100 г/дм^3 ПОДЄ по іонах жорсткості для катіоніту Dowex Mac-3 перевищує 2600 мг-екв/дм^3. Слід відмітити, що селективність обох катіонітів по іонах кальцію вища в порівнянні з іонами магнію.

В разі слабокислотного катіоніту селективність по іонах кальцію зростає по мірі зростання концентрації хлориду натрію у розчині. Це має велике значення тому, що в більшості випадків утворення відкладень спричиняють саме сполуки кальцію – карбонати та сульфати.



Характеристики розчину: Ж (1), $C_{Ca^{2+}}$ (2), $C_{Mg^{2+}}$ (3), К (4), Л (5), pH (6)

Рисунок 3.9 – Залежність вихідних значень жорсткості, концентрації іонів кальцію, магнію, кислотності, лужності та pH від пропущеного об'єму розчину М9 через катіоніт Dowex Mac-3 в H^+-формі (V_i = 20 см^3)



Характеристики регенераційного розчину: Ж (1; 2), К (3; 4)

Ступінь десорбції: Ж (5; 6)

Регенерація катіоніту: КУ-2-8 (1; 3; 5), Dowex Mac-3 (2; 4; 6)

Рисунок 3.10 – Вихідні криві десорбції іонів жорсткості та залежність кислотності, ступеню десорбції іонів жорсткості від пропущеного об'єму 10 %-го розчину HCl послідовно через катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 в Ca^{2+}-, Mg^{2+}-формі при об'ємі іоніту 50 см^3

Тому тривалість фільтроциклу при пом’якшенні води на катіоніті можна визначити саме по проскоку іонів кальцію. В цілому це дозволить суттєво підвищити ефективність використання катіонітів при іонообмінному пом’якшенні мінералізованих розчинів.

Таблиця 3.1 – Залежність обмінної ємності сильно- та слабокислотних катіонітів по іонах кальцію і магнію в залежності від катіонного складу води

Катіоніт	Концентрація катіонів в розчині, мг-екв/дм^3			ПОДЄ, мг-екв/дм^3		
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}, Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
КУ-2-8	176	22	28	1744	1045	699
	281	24	32	1295	838	457
Dowex Mac-3	15	65	25	4412	3400	1012
	15	75	75	4038	2148	1890
	468	26	33	3106	1810	1296
	1638	24	36	2622	1510	1112

Особливістю натрій-катіонного пом’якшення води є підвищення pH середовища до 8 – 9 після обробки води на іонообмінному фільтрі. Це характерно як для сильно- так і для слабокислотних катіонітів (рис. 3.5, 3.7, 3.8). Обумовлено це переходом гідрокарбонатів кальцію та магнію в гідрокарбонат натрію при обміні іонів жорсткості на іони натрію. Ну а гідроліз гідрокарбонату натрію проходить сильніше, тому що луг є значно сильнішою основою в порівнянні з гідроксидами кальцію та магнію.

При використанні слабокислотного катіоніту в кислій формі сорбція іонів жорсткості можлива лише при певних концентраціях гідрокарбонатів або карбонатів у воді. За інших умов відбувається підкислення води, що призводить до переходу іоніту в асоційовану форму і погіршення його іонообмінних властивостей. Згідно реакції 3.1 процес проходить за схемою:

$$2ПС(O)O^-H^+ + MeCl_2 \neq [ПС(O)O^-]_2Me^{2+} + HCl \qquad (3.1)$$

де П – залишок полімерної матриці;

Me^{2+} – Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Так як соляна кислота сильніша за карбонову кислоту іоніту, реакція 3.1 не проходить. З іншої сторони, в присутності гідрокарбонатів реакція іде з виділенням вугільної кислоти 3.2, 3.3:

$$2ПС(O)O^{-}H^{+}+Me(HCO_3)_2 \leftrightarrow [ПС(O)O^{-}]_2Me^{2+}+H_2CO_3, \quad (3.2)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O+CO_2\uparrow. \quad (3.3)$$

Саме тому ємність слабокислотного катіоніту в кислій формі по іонах жорсткості визначається гідрокарбонатною лужністю води (рис. 3.9). Реакції 3.2, 3.3 зумовлюють як декарбонізацію води, так і її підкислення.

Власне саме низька кислотність карбоксильних груп катіоніту Dowex Mac-3 забезпечує високу ефективність його регенерації, в тому числі і відпрацьованими регенераційними розчинами (рис. 3.10).

3.1.1 Математична обробка процесу сорбції та десорбції іонів жорсткості на катіоніті КУ-2-8

В даному розділі були вивчені процеси іонообмінного пом’якшення катіоніту КУ-2-8 та його регенерація розчинами солей.

При дослідженні процесів сорбції через іоніт об’ємом 20 см^3 пропускали розчини із вмістом солей жорсткості 50 та 56 мг-екв/дм^3. Для впровадження методу необхідно володіти детальними залежностями між основними параметрами процесу в оптимальних умовах його проведення. Тому на основі методи [219] додатково були розраховані рівнянні регресії для встановлення залежності концентрації іонів жорсткості у воді від пропущеного об’єму розчину та початкових значень жорсткості.

В основу розрахунку був покладений повний факторний план (ПФП) типу 2^2. План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 3.2. В результаті відповідних обчислень після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і

перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$У = 25{,}25 + 3{,}00 \cdot X_1 + 25{,}00 \cdot X_2 + 3{,}00 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (3.4)$$

Таблиця 3.2. – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по сорбції іонів жорсткості на катіоніті КУ-2-8

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$Ж_п$, мг-екв/дм^3	V, см^3	Ж, мг-екв/дм^3
1	+1	+1	56	1000	56
2	−1	−1	50	200	0
3	−1	+1	50	1000	44,5
4	+1	−1	56	200	0,5

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{Ж-53}{3}$; $X_2 = \frac{V-600}{400}$; отримали наступне рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$У = 14{,}25 - 0{,}50 \cdot Ж_п - 0{,}067 \cdot V + 0{,}0025 \cdot Ж_п \cdot V; \quad (3.5)$$

Змоделювавши процес з використанням низьких початкових концентрацій іонів жорсткості отримаємо залежність, яка представлена на рисунку 3.11 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведеного рівняння.

Як видно з рис. 3.11 при низьких початкових концентрацій іонів жорсткості, необхідна велика кількість розчину щоб досягти вичерпання ємності іоніту. При високих початкових концентрацій іонів жорсткості, проскок за ними відбувається вже на 200 см^3 фільтрату і для вичерпання ємності іоніту необхідно лише 1000 см^3 початкового розчину.

Використовуючи дане рівняння регресії, досить легко розрахувати об’єм пропущеного розчину до вичерпання ємності іоніту.

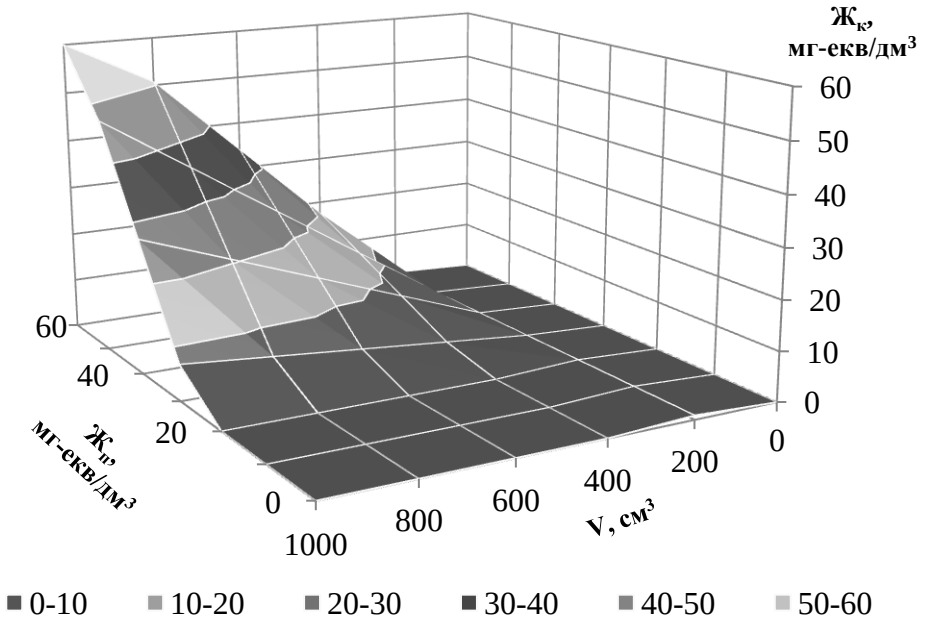


Рисунок 3.11 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при сорбції іонів жорсткості на катіоніті КУ-2-8 (V_i = 20 см^3) в Na^+-формі

При дослідженні процесів десорбції іонів жорсткості з іоніту найкраще себе показали розчини з концентрацією солей 10,0 та 15,0 %.

План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 3.3. В результаті відповідних обчислень після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$У = 206{,}5 - 4{,}0 \cdot X_1 - 2{,}01 \cdot X_2 - 4{,}0 \cdot X_1 \cdot X_2. \qquad (3.6)$$

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{C-12{,}5}{2{,}5}$; $X_2 = \frac{V-140}{100}$; отримали наступне рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$У = 267{,}9 + 17{,}6 \cdot C_{солей} - 0{,}01 \cdot V - 0{,}16 \cdot C_{солей} \cdot V. \qquad (3.7)$$

Таблиця 3.3. – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по сорбції сульфат-іонів на аніоніті АВ-17-8

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцінки
	x_1	x_2	$C_{солей}$, %	V, $см^3$	Ж, мг-екв/$дм^3$
1	+1	+1	15	240	5
2	−1	−1	10	40	415
3	−1	+1	10	240	6
4	+1	−1	15	40	400

Змоделювавши процес з використанням для регенерації іоніту ще й розчини з меншими концентраціями солей, отримаємо залежність представлену на рисунку 3.12 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведеного рівняння.

Як видно з рис. 3.12, чим вища концентрація сольового розчину тим краще проходить десорбція іонів жорсткості з іоніту і тим менше сольового розчину необхідно для регенерації. Відповідно чим нижча концентрація сольового розчину, тим десорбція проходить гірше і необхідно використовувати більше регенераційного розчину.

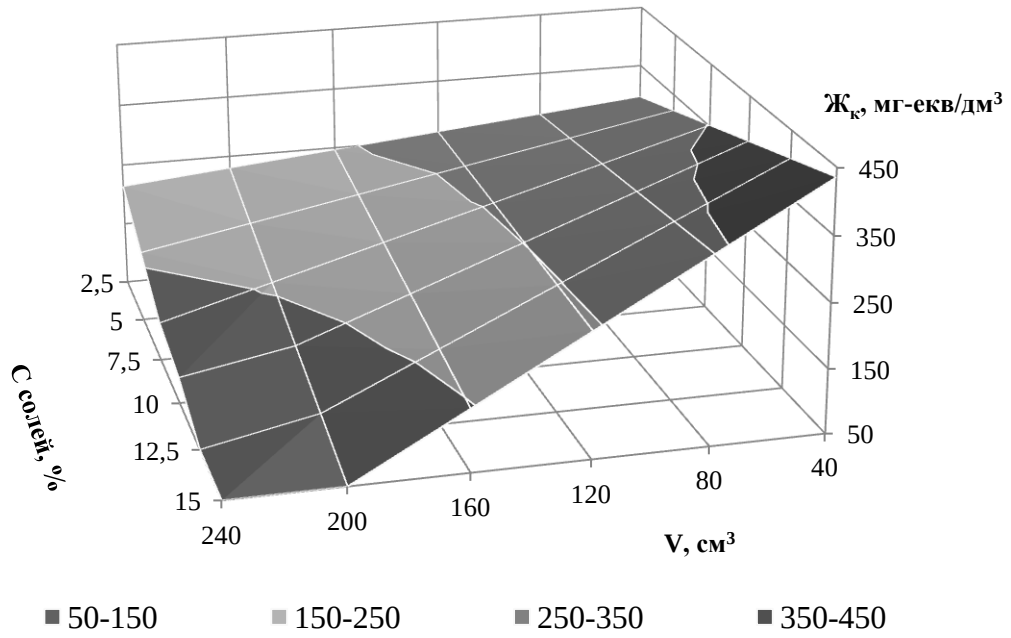


Рисунок 3.12 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 регенерації катіоніту КУ-2-8 розчинами солей

Використовуючи дане рівняння регресії, досить легко розрахувати об’єм необхідного регенераційного розчину для повної регенерації катіоніту від солей жорсткості.

Аналіз представлених графіків показує, що експериментальні точки, які були використані при розрахунку рівнянь регресії, знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння.

3.2 Розділення аніонів в комплексних технологіях знесолення води

3.2.1 Розділення хлоридів та сульфатів

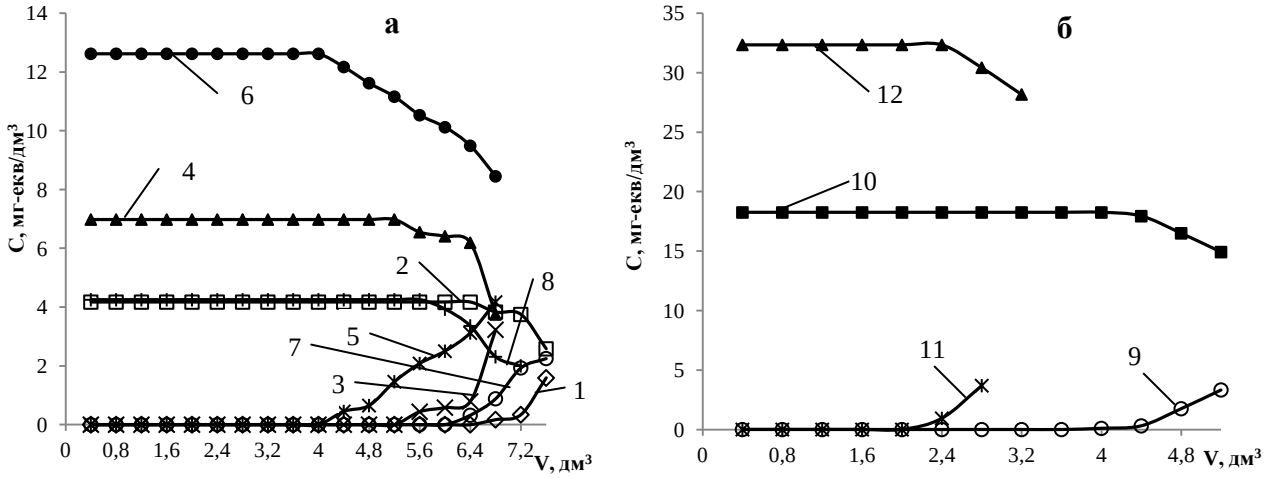
Особливо гостро проблема забезпечення водою населення стоїть у промислових регіонах. Якість водних ресурсів постійно погіршується внаслідок скиду недостатньо очищених високомінералізованих і шахтних вод.

Основними компонентами шахтних вод є натрій, кальцій, магній, бікарбонати, хлориди та сульфати. За хімічною приналежністю в Донбасі третина вод належить до чисто сульфатних, в 54,1 % – переважають сульфати і лише в 16,4 % з них переважають хлориди і гідрокарбонати. Слід відмітити, що при знесоленні води баромембранними методами утворюються концентрати з високим рівнем мінералізації. При низькому вмісті хлоридів та іонів натрію у воді при застосуванні нанофільтрування у концентраті накопичуються в основному сульфати, гідрокарбонати та іони жорсткості, що дає можливість їх ефективного знесолення при реагентному пом’якшенні при використанні високоосновних алюмінієвих коагулянтів [42]. При високих концентраціях хлоридів та сульфатів необхідно застосовувати зворотний осмос. При цьому, наряду з іншими іонами в концентраті відбувається накопичення хлоридів та сульфатів, що суттєво ускладнює їх переробку. Тому розділення хлоридів та сульфатів, при демінералізації шахтних або стічних вод є важливою і актуальною проблемою.

Про ефективність іонообмінного розділення хлоридів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^--формі можна судити по вихідним кривим сорбції, що наведені на рис. 3.13. При реагентному пом'якшенні мінералізованих шахтних вод за допомогою вапна і алюмінієвих коагулянтів концентрація сульфатів, як правило, знижується до значень на рівні 200 мг/дм^3, тому саме ця концентрація сульфатів була вибрана за вихідну [220].

Як видно з рис. 3.13 та табл. 3.4, при вихідній концентрації сульфатів в розчині 200 мг/дм^3 обмінна динамічна ємність до проскоку (ОДЄ$_{до\ пр.}$) сульфатів складає 1,33 г-екв/дм^3.

При підвищенні концентрації хлоридів в розчині до 100, 300 і 500 мг/дм^3 при концентрації сульфатів 200 мг/дм^3, ОДЄ$_{до\ пр.}$ зменшується до значень 1,08; 0,88 і 0,79 г-екв/дм^3 відповідно. При концентрації хлоридів 1000 мг/дм^3 вдалось розділити 2,4 дм^3 розчину, при цьому ПОДЄ$_{до\ пр.}$ становить 0,5 г-екв/дм^3. При подальшому підвищенні концентрації хлоридів до 5000 мг/дм^3 відбувається проскок сульфатів вже у перших пробах, що обумовлено десорбцією сульфат-аніонів при високих концентраціях хлоридів.



Характеристики розчину: $C_{SO_4^{2-}}$ (1; 3; 5; 7; 9; 11); C_{Cl^-} (2; 4; 6; 8; 10; 12)

Склад розчину при сорбції сульфатів: $C_{SO_4^{2-}}$ = 200 мг/дм^3 (1-12); C_{Cl^-} = 0 мг/дм^3 (1, 2); C_{Cl^-} = 100 мг/дм^3 (3, 4); C_{Cl^-} = 300 мг/дм^3 (5, 6); C_{Cl^-}= 100 мг/дм^3 (після регенерації іоніту 10 % NaCl) (7, 8); C_{Cl^-} = 500 мг/дм^3 (9, 10); C_{Cl^-} = 1000 мг/дм^3 (11, 12)

Рисунок 3.13 – Вихідні концентрації сульфатів і хлоридів від об'єму пропущеного розчину через аніоніт АВ-17-8 в Cl^--формі

Таблиця 3.4 – Залежність обмінної ємності до проскоку (ОДЄ$_{до\ пр.}$) та повної обмінної динамічної ємності (ПОДЄ) аніоніту АВ-17-8 в Cl^--формі в залежності від співвідношення концентрацій сульфатів та хлоридів в розчині

№	$C_{SO_4^{2-}}$, мг/дм^3	C_{Cl^-}, мг/дм^3	ОДЄ$_{до\ пр.}$, мг-екв/дм^3	ПОДЄ, мг-екв/дм^3
1	200	0	1330	1590
2		100	1080 (1170*)	1350 (1400*)
3		300	880	1140
4		500	790	980
5		1000	500	560
6		5000	-	40
7	800	0	1083	1834
8		200	835	1651
9		300	750	1351
10		500	583	1269
11		1000	420	960
12	2000	0	630 (625**)	1910 (1710**)
13		300	420	1800
14		500	210	1680

Примітки:

* – обмінна ємність після регенерації 10 %-м розчином NaCl

** – обмінна ємність після регенерації реагентно відновленим 15 %-м розчином NaCl

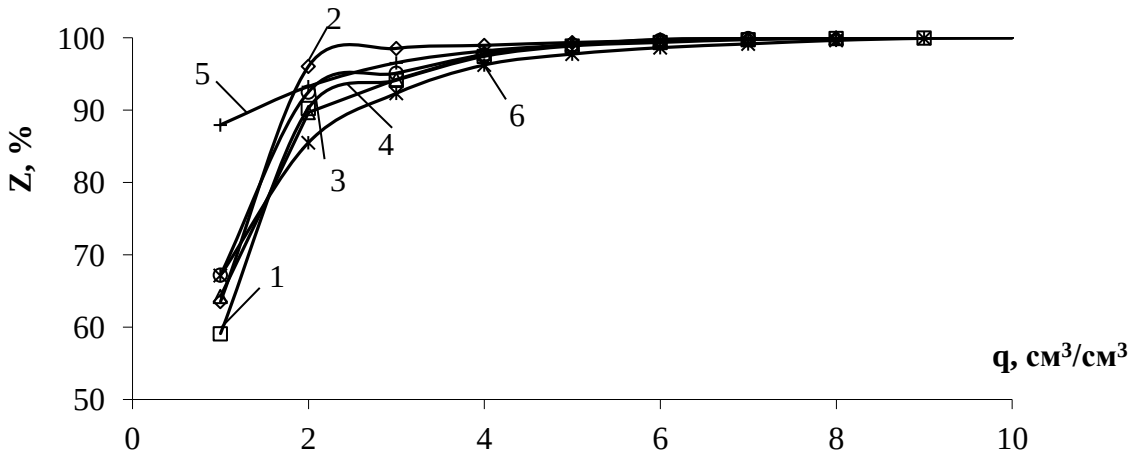
Із отриманих результатів видно, що ефективне розділення хлоридів і сульфатів відбувається в розчині суміші хлоридів і сульфатів з концентрацією хлоридів не більше 1 г/дм^3. Цікавим було подальше вивчення впливу концентрації сульфатів при тих же концентраціях хлоридів. Як видно з табл. 3.4, при підвищенні концентрації сульфатів від 200 до 800 мг/дм^3 в вихідному розчині, де відсутні хлориди, спостерігається зниження значень ОДЄ$_{до\ пр.}$ від 1,33 до 1,08 г-екв/дм^3.

Зміна ПОДЄ має зворотний характер і при підвищенні концентрації сульфатів від 200 до 800 мг/дм^3. В даному випадку ємність збільшується від 1,59 до 1,83 г-екв/дм^3. Аналогічні залежності спостерігаємо в розчинах з концентрацією сульфатів 2000 мг/дм^3 (табл. 3.4).

Отже, ефективність розділення хлоридів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в Cl^--формі залежить від вихідної концентрації хлоридів та сульфатів. Ефективність розділення в процесі сорбції зменшується при підвищенні концентрації як хлоридів, так і сульфатів. При цьому при підвищенні

концентрації сульфатів зменшується обмінна динамічна ємність іоніту до проскоку і суттєво зростає повна обмінна динамічна ємність.

Для оцінки ефективності іонообмінного очищення води також потрібно враховувати ефективність регенерації аніоніту. Для регенерації АВ-17-8 після іонобмінного розділення хлоридів та сульфатів було використано 10-ти та 15 %-і розчини хлористого натрію. Як видно з рисунку 3.14 ефективність регенерації залежить від питомої витрати розчину хлористого натрію і в незначній мірі залежить від його концентрації. При питомій витраті розчину хлориду натрію 5 $см^3/см^3$ ступінь десорбції сульфатів досягає 99 %. Тому рекомендовано застосовувати 10 %-й розчин. Слід відмітити, що після регенерації обмінна ємність іоніту практично не змінюється. Це видно по даних, приведених на рис.3. 13 (криві 7, 8), та табл. 3.4.



Склад розчину при сорбції сульфатів: $C_{SO_4^{2-}}$ = 200 мг/$дм^3$ (1-6); C_{Cl^-} = 0 мг/$дм^3$ (1); C_{Cl^-} = 100 мг/$дм^3$ (2); C_{Cl^-} = 300 мг/$дм^3$ (3); C_{Cl^-}= 500 мг/$дм^3$ (4); C_{Cl^-} = 1000 мг/$дм^3$ (5); C_{Cl^-} = 5000 мг/$дм^3$ (6)

Рисунок 3.14 – Залежність ступеню десорбції сульфатів від витрати 10 % розчину хлориду натрію через іоніт АВ-17-8 в Cl^--, SO_4^{2-}-формі (V_i = 20 $см^3$)

Повторне використання регенераційних розчинів дозволяє значно скоротити затрати на очищення води. В табл. 3.5 приведені результати обробки відпрацьованих регенераційних розчинів хлоридом кальцію:

$$CaCl_2 + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2Cl^-. \qquad (3.8)$$

Таблиця 3.5 – Залежність залишкової концентрації сульфатів і іонів кальцію від витрати розчину $CaCl_2$ (g_{CaCl_2} (мг-екв $CaCl_2$ на мг-екв SO_4^{2-})) при реагентній обробці розчину

	g ([$CaCl_2$]/ [Na_2SO_4]), мг-екв/мг-екв									
	1	1,2	1,5	1,8	2	1	2,4	3,7	5	6,5
$C_{SO_4^{2-}}$, мг-екв/дм^3	58,85	47,92	35,42	33,33	17,92	45,00	24,3	14,58	15,21	13,54
$C_{Ca^{2+}}$, мг-екв/дм^3	75,00	95,00	187,50	217,50	240,00	70,00	276,70	497,00	770,00	950,00

Як видно з табл. 3.5, концентрації сульфатів після реагентної обробки знижуються від 200 – 800 до 20 – 60 мг-екв/дм^3. Із збільшенням надлишку хлористого кальцію залишковий вміст сульфатів знижується, але при цьому зростає вміст іонів кальцію в обробленому розчині. Тому надалі використовували розчини, отримані при використанні хлориду кальцію в стехіометричній кількості до вмісту сульфату натрію в регенераційному розчині.

Як показали дослідження при регенерація іоніту АВ-17-8 розчинами після реагентної обробки, які містили залишкові концентрації сульфатів та іонів жорсткості, то вони забезпечували такий же ступінь регенерації аніоніту, як і у випадку використання свіжих розчинів. Після проведення повторної сорбції сорбційна ємність аніоніту не зменшилась, що дозволяє використовувати дані розчини для регенерації. Таким чином, регенерацію можна проводити при багаторазовому використанні розчину хлориду натрію. Основним продуктом при регенерації є гіпс, який після сушіння і прокалювання можна використовувати для виробництва будівельних матеріалів.

3.2.2 Розділення нітратів і сульфатів

Як вже було зазначено вище, найбільш характерними аніонами високомінералізованих вод є хлориди та сульфати. На сьогодні при очистці

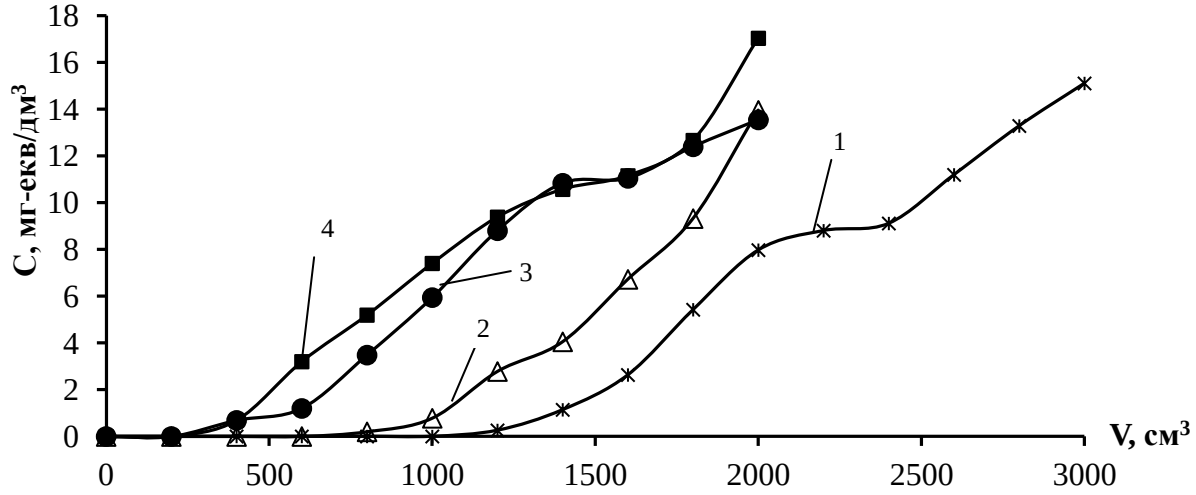
вод з високим вмістом хлоридів і сульфатів перевагу віддають методам зворотного осмосу.

Невирішеною частиною наукової проблеми знесолення води є те, що набагато складніше очищати води, які містять наряду з сульфатами і нітрати. Якщо при електрохімічному розділенні хлоридів та сульфатів в анодній камері відбувається концентрування сірчаної кислоти та окислення хлоридів, які виділяються у вигляді газоподібного хлору, то у випадку нітратів буде утворюватися суміш сірчаної і азотної кислот.

Варто відзначити, що вилучення нітратів із води з низькою мінералізацією не є складним завданням. Застосування іонного обміну дає змогу ефективно видаляти нітрати, знижуючи їх концентрацію у воді до допустимого рівня [154]. Іоніти добре регенеруються розчинами сполук натрію, калію та амонію.

Відомо, що в природних водах в окремих випадках вміст нітратів досягає 100 – 200 мг/дм^3, в концентратах баромембранного опріснення води їх концентрації досягають тисяч мг/дм^3. Вміст сульфатів у шахтних водах сягає 400 – 800 мг/дм^3, а інколи і вищих значень. Тому в роботі використовували модельні розчини на основі водопровідної води (м. Київ), які містили нітрати в концентраціях від 100 до 1000 мг/дм^3, сульфати від 800 до 1500 мг/дм^3.

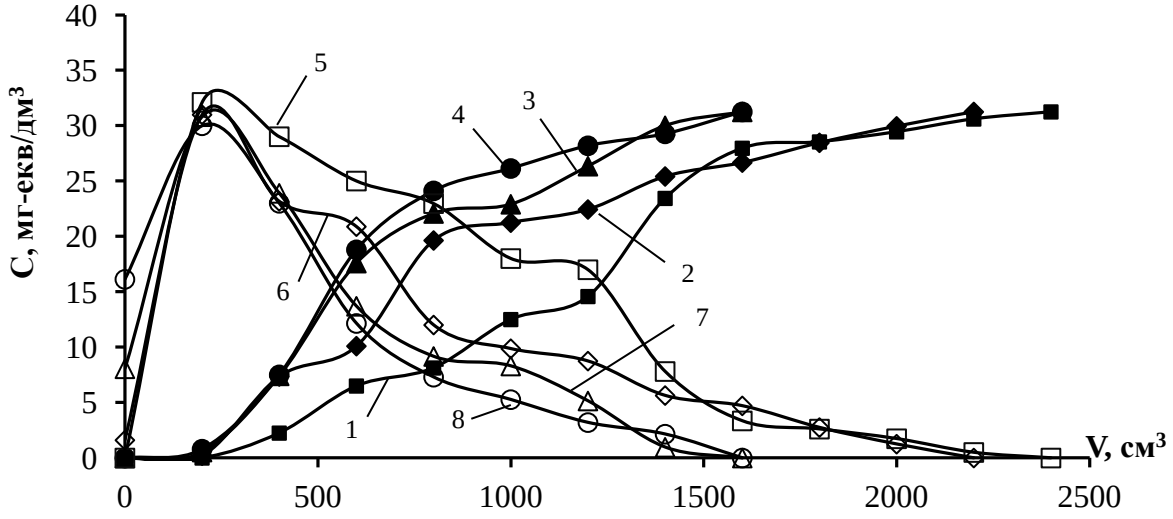
На першому етапі роботи була досліджена ефективність розділення сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8. Щоб у воду не потрапляли інші іони, крім нітратів, аніоніт використовували в NO_3^--формі. Не дивлячись на те, що сульфат-аніон є двохзарядний, він по селективності іонного обміну близький до однозарядних нітрат-аніонів. І все таки, при концентрації сульфатів 800 мг/дм^3 за присутності нітратів (рис. 3.15), ємність аніоніту по сульфатах до проскоку сягала 917 мг-екв/дм^3, повна обмінна ємність за даних концентрацій досягала 1744 мг-екв/дм^3. З підвищенням концентрації нітратів у воді селективність аніоніту по сульфатах падала. При зростанні концентрації сульфатів та нітратів у воді (рис. 3.16), ефективність їх розділення знижується.



Характеристика розчину: $C_{SO_4^{2-}}$ (1-4)

Склад розчину при сорбції: $C_{SO_4^{2-}}$ = 800 мг/дм^3; $C_{NO_3^-}$ = 0 мг/дм^3 (1), $C_{NO_3^-}$ = 100 мг/дм^3 (2), $C_{NO_3^-}$ = 500 мг/дм^3 (3), $C_{NO_3^-}$ = 1000 мг/дм^3 (4)

Рисунок 3.15 – Залежність вихідної концентрації сульфатів при їх сорбції на аніоніті АВ-17-8 в NO_3^--формі від концентрації нітратів в вихідному розчині



Характеристика розчину: $C_{SO_4^{2-}}$ (1-4), $C_{NO_3^-}$ (5-8)

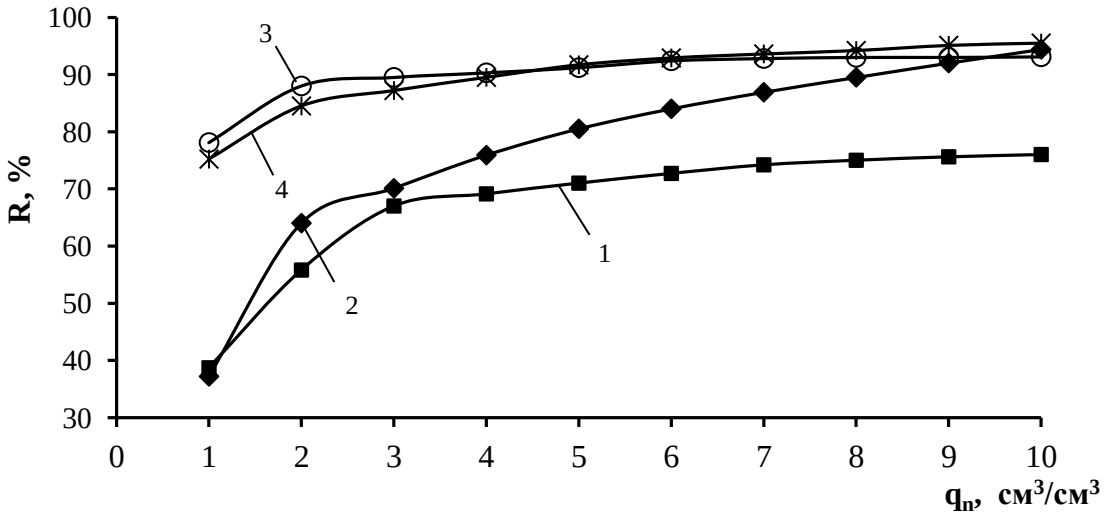
Склад розчину при сорбції: $C_{SO_4^{2-}}$ = 1500 мг/дм^3; $C_{NO_3^-}$ = 0 мг-екв/дм^3 (1; 5), $C_{NO_3^-}$ = 1,61 мг-екв/дм^3 (2; 6), $C_{NO_3^-}$ = 8,06 мг-екв/дм^3 (3; 7), $C_{NO_3^-}$ = 16,13 мг-екв/дм^3 (4; 8)

Рисунок 3.16 – Вплив концентрації нітратів в розчинах на вихідні концентрації сульфатів та нітратів при фільтруванні розчинів через аніоніт АВ-17-8 в NO_3^--формі

Проте із приведених результатів видно, що при концентраціях сульфатів нижчих за 800 мг/дм^3 та при концентраціях нітратів до 100 мг/дм^3 ефективність розділення даних іонів є достатньою (табл. 3.6). Це є важливим аспектом для отримання індивідуальних речовин або продуктів, придатних для використання при знесоленні вод, що містять сульфати та нітрати. В даному випадку при регенерації іоніту в SO_4^{2-}-формі 10 %-м розчином нітрату натрію (рис. 3.17), ступінь десорбції сульфатів сягає 76 – 96 %.

Таблиця 3.6 – Залежність величини обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 до проскоку (ОДЄП) та його повної обмінної ємності (ПОДЄ) по сульфатах від складу розчину

Обмінна ємність по SO_4^{2-}, мг-екв/дм^3	Концентрація сульфатів, мг/дм^3							
	800				1500			
	Концентрація нітратів, мг/дм^3							
	0	100	500	1000	0	100	500	1000
ОДЄП	917	500	167	83	313	250	-	-
ПОДЄ	1744	1289	1019	891	1594	1156	918	839



ПОДЄ іоніту по сульфатах, мг-екв/дм^3: 1559 (1), 1156 (2), 905 (3), 839(4)

Рисунок 3.17 – Залежність ступеню десорбції сульфат-аніонів з аніоніту АВ-17-8 в змішаній сульфатно-нітратній формі від питомої витрати ($q_п$) регенераційного розчину (10 %-й $NaNO_3$) в залежності від ПОДЄ іоніту по сульфатах.

При цьому, при обробці об’єднаних перших 5-ти проб регенераційного розчину розчином нітрату кальцію, отримали осад сульфату кальцію. Ступінь вилучення сульфатів становив 89 – 96 % (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Залежність залишкової концентрації іонів кальцію та сульфат-аніонів при обробці регенераційних розчинів нітрату натрію (10 % по $NaNO_3$), що містять сульфати

№ п/п	Концентрація SO_4^{2-}, мг-екв/дм^3	Витрата $Ca(NO_3)_2$, мг-екв/дм^3	Залишкові концентрації, мг-екв/дм^3		Ступінь вилучення сульфатів, %
			SO_4^{2-}	Ca^{2+}	
1	244,0	244,0	27,5	30,2	88,7
2	244,0	366,0	18,3	142,1	92,5
3	244,0	488,0	15,2	263,3	93,8
4	244,0	537,0	14,5	309,5	94,1
5	244,0	610,0	11,1	378,7	95,5
6	383,0	383,0	38,5	36,4	89,9
7	383,0	460,0	27,4	102,0	92,8
8	383,0	575,0	22,2	214,3	94,2
9	383,0	689,0	18,3	254,5	95,2
10	383,0	766,0	15,4	290,4	96,0

Освітлені відстоюванням та фільтруванням, очищені від сульфатів розчини, використовували для повторної регенерації іоніту. Ступінь регенерації іоніту перевищував 92 %, а ємність іоніту по сульфат-аніонах сягала 1700 мг-екв/дм^3. Таким чином при застосуванні аніоніту АВ-17-8 в NO_3^--формі з води можна вилучати сульфати у вигляді гіпсу.

Для вилучення із води нітратів в присутності іонів жорсткості використовували аніоніт АВ-17-8 в OH^-- та CO_3^{2-}-формі. Згідно [222] при сорбції аніонів з води на аніоніті в OH^-- або CO_3^{2-} формі вода підлужнюється за рахунок переходу OH^-- та CO_3^{2-}-іонів в розчин. При цьому відбувається пом’якшення води за схемою:

$$MgX_2 + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow + 2X^-; \quad (3.9)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + OH^- = CaCO_3\downarrow + H_2O; \quad (3.10)$$

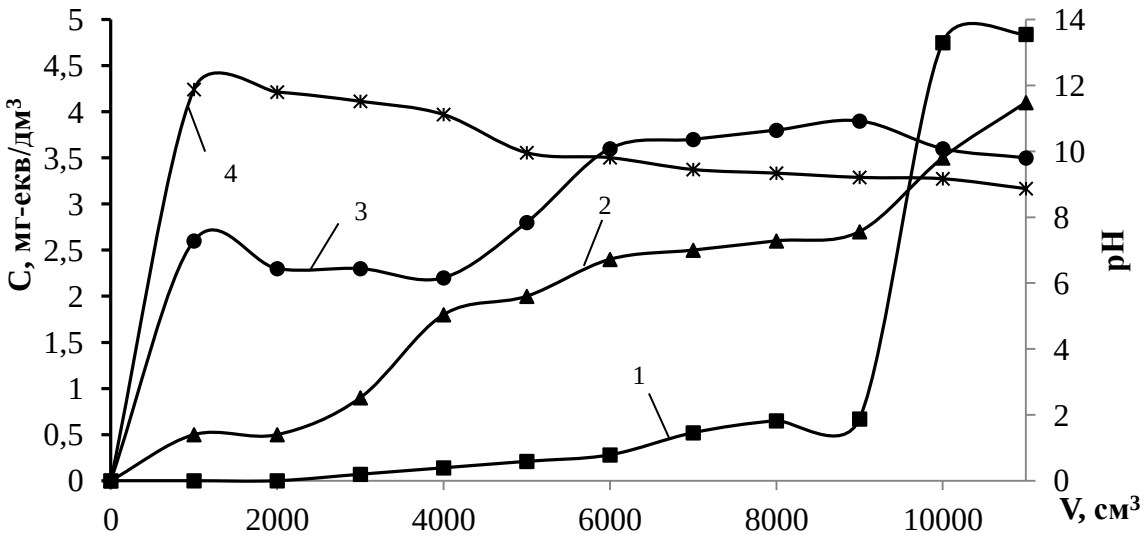
$$Ca(HCO_3)_2 + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow + 2HCO_3^-. \quad (3.11)$$

В даному випадку (рис. 3.16) при застосуванні аніоніту в OH^--формі на 20 $см^3$ аніоніту було пом'якшено 11 $дм^3$ води. При цьому було отримано 3 $дм^3$ води із залишковою жорсткістю менше 1 мг-екв/$дм^3$, 5 $дм^3$ із жорсткістю до 2 мг-екв/$дм^3$ та 9 $дм^3$ із жорсткістю до 3 мг-екв/$дм^3$. Лужність води практично не змінювалась. В цілому було очищено 9 $дм^3$ води від нітратів. За даних умов обмінна ємність іоніту по нітратах досягала 1900 мг-екв/$дм^3$. Слід відмітити, що після пропускання води через іоніт, для ефективного її пом'якшення проби відстоювали до 2-х годин, потім фільтрували та аналізували.

Подібні результати було отримано і при використанні аніоніту в CO_3^{2-}-формі. Ємність іоніту по нітратах сягала 180 – 1900 мг-екв/$дм^3$. Дещо гірше відбувалося пом'якшення води, хоча pH при цьому не піднімалось вище 9, тоді як в попередньому випадку воно сягало 11,88 (рис. 3.18, рис. 3.19).

З іншої сторони саме через недостатній рівень pH пом'якшення води проходило не ефективно. При цьому за рахунок підвищення концентрації карбонатів, які переходили в розчин при сорбції нітратів, зростала лужність води. Якщо порівняти сорбцію хлоридів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в основній формі [222] та сорбцію нітратів, то слід відмітити, що нітрати сорбуються значно краще за хлориди та за величиною ОЄ до проскоку переважають сульфати.

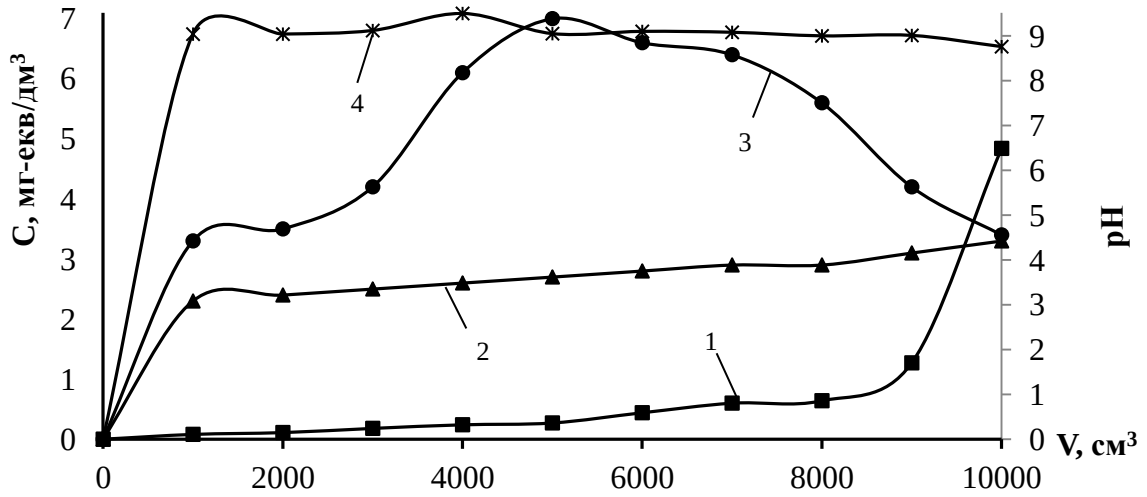
Важливим аспектом є регенерація аніоніту основними реагентами. В даному випадку для регенерації аніоніту в NO_3^--формі використовували 5 %-й розчин аміаку, 1 Н розчин NaOH та Na_2CO_3, 1 Н та 1,5 Н розчин K_2CO_3. Аміак та карбонат калію використовували з урахуванням перспективи переробки відпрацьованих регенераційних розчинів у мінеральні добрива. Наприклад, для приготування рідких добрив, що містять аміачну або калійну селітру можна використовувати відпрацьовані регенераційні розчини аміаку або карбонату калію, що містять нітрати.



Характеристики розчину: $C_{NO_3^-}$ (1), Ж (2), Л (3), pH (4)

Склад розчину при сорбції: Ж = 3,8 мг-екв/дм^3, Л = 3,5 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 300 мг/дм^3, pH = 8,69

Рисунок 3.18 – Залежність вихідних концентрацій нітратів, вихідної жорсткості, лужності та pH середовища від пропущеного об'єму розчину через аніоніт АВ-17-8 в OH^--формі (V_i = 20 см^3); ОЄ = 1935 мг-екв/дм^3, ПОДЄ = 1939 мг-екв/дм^3

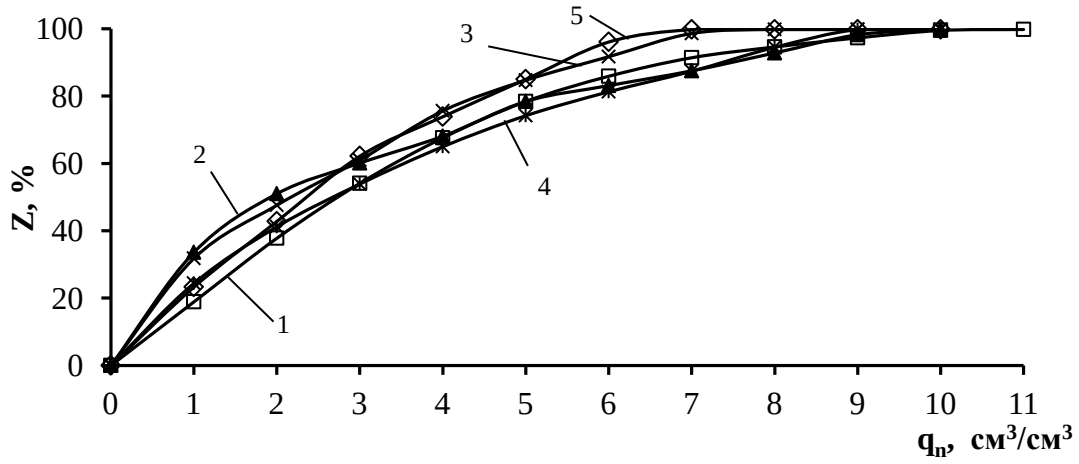


Характеристики розчину: $C_{NO_3^-}$ (1), Ж (2), Л (3), pH (4)

Склад розчину при сорбції: $C_{NO_3^-}$ = 300 мг/дм^3, Ж = 3,8 мг-екв/дм^3, Л = 3,5 мг-екв/дм^3

Рисунок 3.19 – Вплив витрати розчину, пропущеного через іоніт АВ-17-8 в CO_3^{2-}-формі (V_i = 20 см^3) на зміну концентрації нітратів, жорсткості, лужності та pH середовища; ОЄ (NO_3^-) = 1814 мг-екв/дм^3, ПОДЄ = 1903 мг-екв/дм^3

Як видно із рис. 3.20, всі використані розчини забезпечували високий ступінь регенерації при питомій витраті регенераційного розчину ($q_п$) від 5 до 10. При $q_п$ = 5, ступінь регенерації сягав 74 %, а при $q_п$ = 10 ступінь регенерації аніоніту сягав 99 – 100 %. При дробному використанні регенераційних розчинів, коли останні 50 % елюату при $q_п$ = 10 використовуються на першому етапі регенерації на наступному циклі, а свіжий розчин використовується на другому етапі регенерації в попередньому циклі, можна досягти повної десорбції нітратів при $q_п$ = 5.



Регенераційні розчини: 5 % NH_4OH (1); 1 Н NaOH (2); 1 Н Na_2CO_3 (3); 1 Н K_2CO_3 (4), 1,5 Н K_2CO_3 (5)

Рисунок 3.20 – Залежність ступеню десорбції нітратів із аніоніту АВ-17-8 в NO_3^--формі від питомої витрати регенераційного розчину

Таким чином, при двохстадійному аніонуванні розчинів, що містять сульфати та нітрати, з води можна вилучити сульфати у вигляді сульфату кальцію та нітрати у вигляді розчинів нітрату натрію, калію або амонію, придатних для подальшого використання.

3.2.2.1 Математична обробка процесу сорбції сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8

В даному розділі були вивчені процеси сорбції сульфатів та нітратів на аніоніті АВ-17-8 в NO_3^--формі.

При дослідженні процесів сорбції сульфатів через іоніт АВ-17-8 об'ємом 20 $см^3$ пропускали розчини з концентрацією 0; 100; 500; 1000 $мг/дм^3$ по нітрат-іонах. Для впровадження методу необхідно володіти детальними залежностями між основними параметрами процесу в оптимальних умовах його проведення. Тому на основі методи [219] додатково були розраховані рівнянні регресії для залежності залишкових концентрацій сульфат-іонів у воді від початкової концентрації нітратів і об'єму пропущеного розчину.

В основу розрахунку був покладений повний факторний план (ПФП) типу 2^2. План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 3.8.

В результаті відповідних обчислень після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$У = 308{,}29 + 116{,}99 \cdot X_1 + 291{,}73 \cdot X_2 + 116{,}99 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (3.12)$$

Таблиця 3.8 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по сорбції сульфат-іонів на аніоніті АВ-17-8

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів
	x_1	x_2	$C_п$ (NO_3^-), $мг/дм^3$	V, $см^3$	C (SO_4^{2-}), $мг/дм^3$
1	+1	+1	1000	2000	817,44
2	−1	−1	0	400	0,00
3	−1	+1	0	2000	382,60
4	+1	−1	100	400	33,12

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{NO_3^-} - 500)}{500}$; $X_2 = \frac{(V - 1200)}{800}$; отримали наступне рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$У = -64{,}71 - 0{,}118 \cdot C_{NO_3^-} + 0{,}215 \cdot V + 116{,}99 \cdot C_{NO_3^-} \cdot V. \qquad (3.13)$$

Отримана залежність представлена на рисунку 3.21 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведеного рівняння.

Як видно з рис. 3.21, чим нижча концентрація нітрат-іонів, тим краще проходить сорбція сульфатів і вища ефективність їх видалення з водних розчинів. Чим вища концентрація нітратів тим гірше проходить сорбція сульфат-іонів. Тобто ємність іоніту по сульфатах зменшується із збільшенням концентрації нітратів у вихідному розчині. На початковому етапі сорбції затримання сульфатів відбувається ефективно і тому в перших порціях фільтрату концентрація сульфат-іонів не перевищує ГДК.

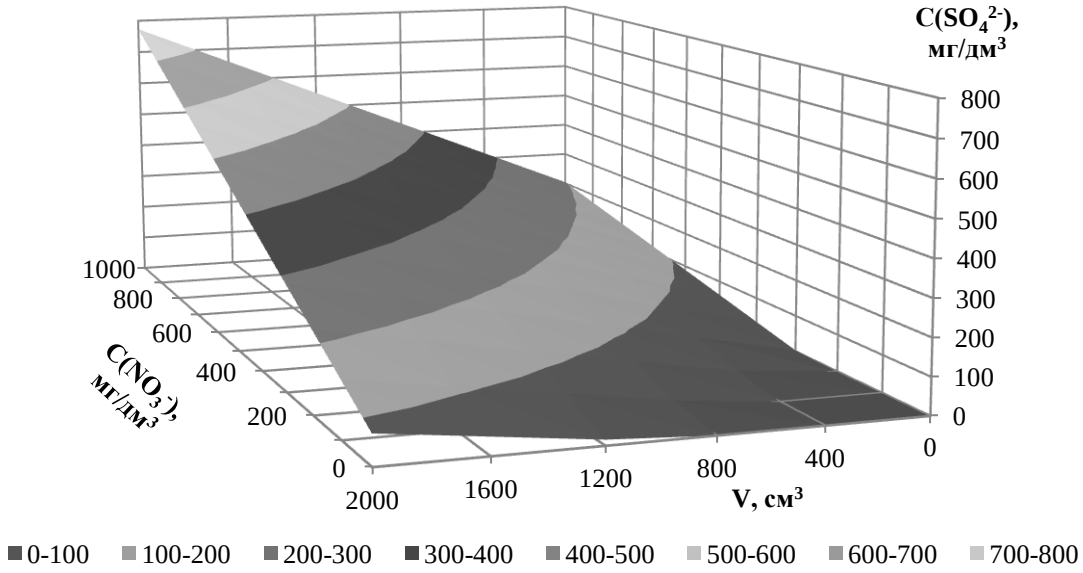


Рисунок 3.21 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при сорбції сульфатів на аніоніті АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в NO_3^--формі

Аналіз представленого графіку показує, що експериментальні точки, які були використані при розрахунку рівнянні регресії, знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння. Використовуючи дані рівняння регресії доволі легко розрахувати об’єм пропущеного розчину до вичерпання ємності аніоніту в залежності від початкової концентрації нітрат-іонів у розчині.

3.2.3 Розділення нітратів і хлоридів

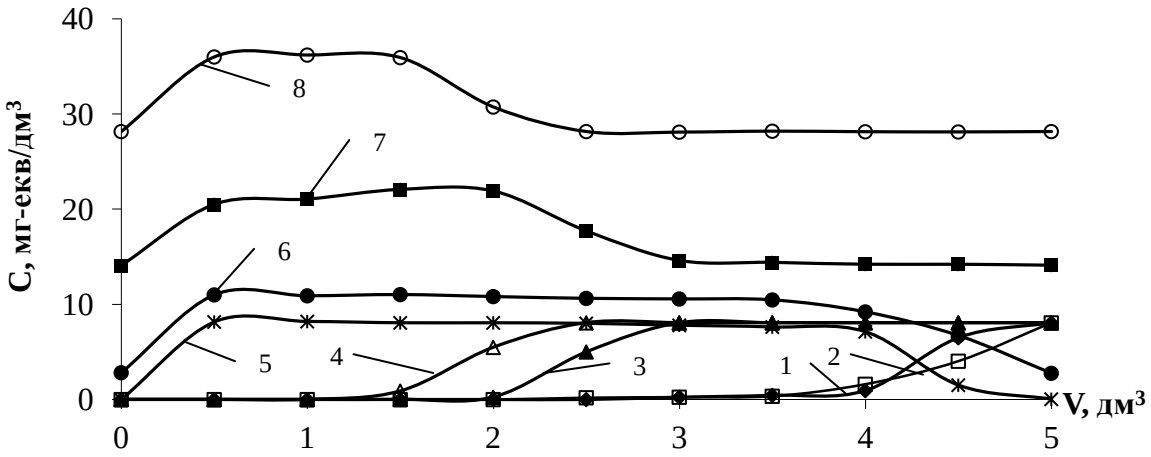
Присутність нітратів у стічних високомінералізованих водах значно ускладнює процес їх переробки. Сьогодні не існує економічно обґрунтованих рішень цієї проблеми.

Найперспективнішим методом вилучення з води нітратів у присутності хлоридів є іонний обмін. Це пов’язано з тим, що нанофільтраційна мембрана пропускає як нітрати, так і хлориди, а зворотноосмотичні мембрани затримують і хлориди, й нітрати. В той же час реагентними методами розділити ці іони практично неможливо. Коли мова йде про знесолення шахтних вод або переробку концентратів баромембранного очищення води, де вміст нітратів та інших аніонів високий, застосування іонного обміну може бути проблематичним.

Ураховуючи високу селективність аніоніту АВ-17-8 по нітратах у розведених розчинах, можна сподіватись на ефективне розділення хлоридів і нітратів за високих концентрацій іонів, що й підтвердили результати, отримані при застосуванні іонообмінного виділення з води нітратів у присутності хлоридів за концентрації нітратів 500 – 1500 мг/дм^3, а хлоридів – 100 – 1000 мг/дм^3.

Суттєвий вплив на вилучення нітратів за концентрації 500 мг/дм^3 і вище мали хлориди (рис. 3.22). За концентрації хлоридів до 100 мг/дм^3 ємність іоніту по нітратах перевищувала 1500 мг-екв/дм^3. Таке високе значення було досягнуто як за рахунок значної концентрації нітратів у розчинах, так і внаслідок високої селективності іоніту по нітратах.

Високу селективність іоніту по нітратах підтверджує те, що за концентрації хлоридів 500 і 1000 мг/дм^3, нітратів – 500 мг/дм^3 повна обмінна ємність за нітратами сягала 986 та 735 мг-екв/дм^3 відповідно, при цьому вміст хлоридів у регенераційному розчині в першому випадку сягав 22 г-екв/дм^3, у другому – 36,2 г-екв/дм^3.

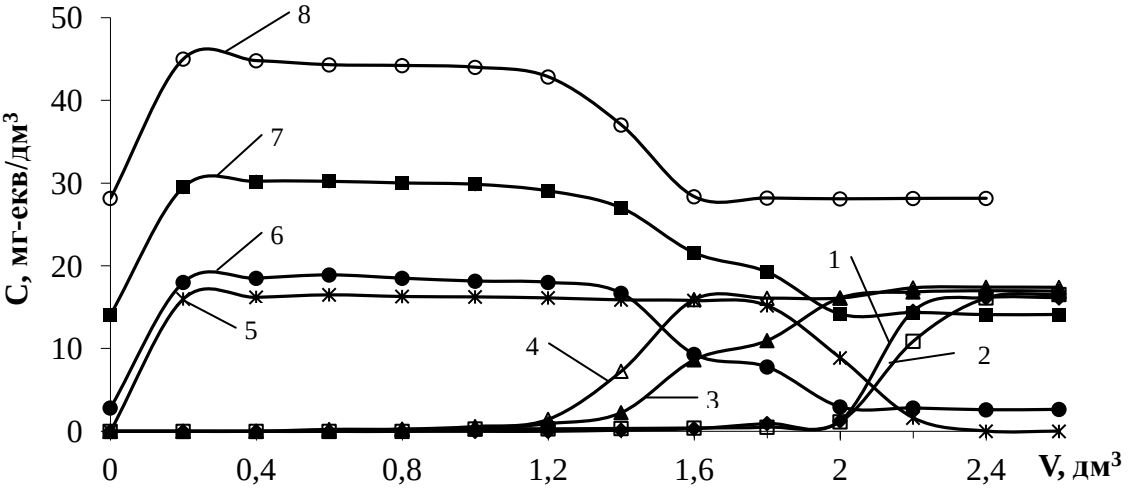


Характеристики розчину: $C_{NO_3^-}$ (1-4), C_{Cl^-} (5-8)

Склад розчину: $C_{NO_3^-}$ = 500 мг/дм^3 (1-8), C_{Cl^-} = 0 мг/дм^3 (1; 5), C_{Cl^-} = 100 мг/дм^3 (2; 6), C_{Cl^-} = 500 мг/дм^3 (3; 7), C_{Cl^-} = 1000 мг/дм^3 (4; 8)

Рисунок 3.22 – Залежність вихідних концентрацій нітратів та хлоридів від об'єму розчину, пропущеного через аніоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3), в Cl^--формі з вмістом 500 мг/дм^3 нітратів за різних концентрацій хлоридів (ПОДЄ$_1$ = 1703 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_2$ = 1503 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_3$ = 986 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_4$ = 735 мг-екв/дм^3)

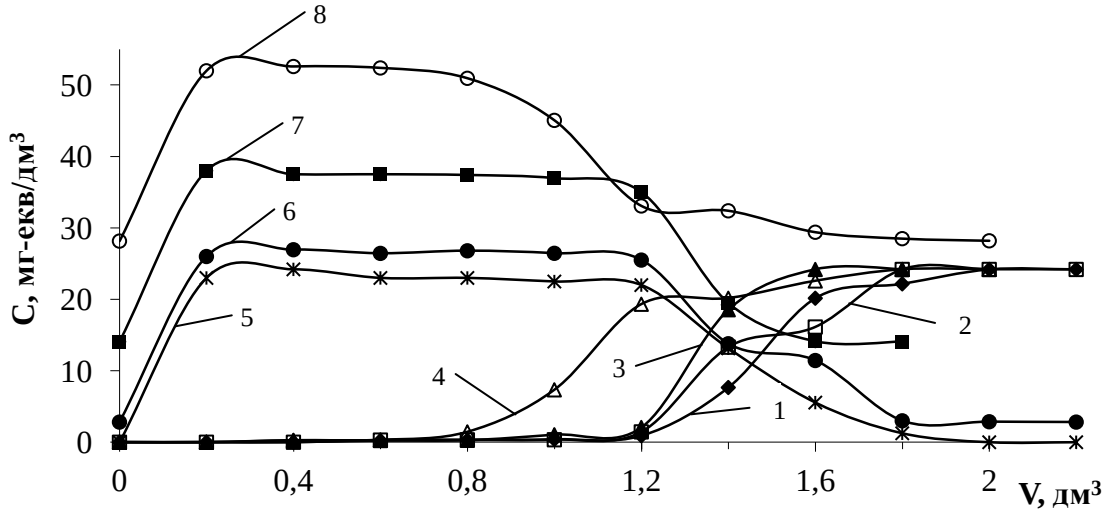
У разі підвищення концентрації нітратів до 1000 мг/дм^3 (рис. 3.23) спостерігають зростання ПОДЄ іоніту по нітратах за всіх концентрацій хлоридів. За низьких концентрацій хлоридів ПОДЄ по NO_3^- сягає 1677 – 1700 мг-екв/дм^3. За концентрації хлоридів 500 та 1000 мг/дм^3 ПОДЄ по нітратах знижується до 1233 та 1152 мг-екв/дм^3 відповідно. Це обумовлено тим, що при високих концентраціях хлоридів відбувається десорбція нітратів з іоніту. За даних умов концентраційний фактор певною мірою нівелює селективність іоніту. Проте в результаті підвищення концентрацій нітратів до 1500 мг/дм^3 (рис. 3.24) та зростання концентрації хлоридів у розчинах до 23 – 52 мг-екв/дм^3 повна обмінна динамічна ємність іоніту по нітратах не тільки не знизилась, але й зросла. Навіть за концентрації хлоридів у вихідному розчині 500 та 1000 мг/дм^3 ємність аніоніту по нітратах досягала 1520 та 1408 мг-екв/дм^3 відповідно. Очевидно, що за високих концентрацій нітратів у розчині ємність іоніту по нітратах зростає відповідно до підвищення концентрацій нітратів у воді.



Характеристики розчину: $C_{NO_3^-}$ (1-4), C_{Cl^-} (5-8)

Склад розчину: $C_{NO_3^-}$ = 1000 мг/дм^3 (1-8), C_{Cl^-} = 0 мг/дм^3 (1; 5), C_{Cl^-} = 100 мг/дм^3 (2; 6), C_{Cl^-} = 500 мг/дм^3 (3; 7), C_{Cl^-} = 1000 мг/дм^3 (4; 8)

Рисунок 3.23 – Вихідні криві сорбції нітратів та десорбції хлоридів на аніоніті АВ-17-8 у Cl^--формі (V_i = 20 см^3) у разі пропускання розчинів, що містять 1000 мг/дм^3 нітратів за різних концентрацій хлоридів (ПОДЄ$_2$ = 1677 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_3$ = 1233 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_4$ = 1152 мг-екв/дм^3)



Характеристики розчину: $C_{NO_3^-}$ (1-4), C_{Cl^-} (5-8)

Склад розчину: $C_{NO_3^-}$ = 1500 мг/дм^3 (1-8), C_{Cl^-} = 0 мг/дм^3 (1; 5), C_{Cl^-} = 100 мг/дм^3 (2; 6), C_{Cl^-} = 500 мг/дм^3 (3; 7), C_{Cl^-} = 1000 мг/дм^3 (4; 8)

Рисунок 3.24 – Вихідні криві сорбції нітратів та десорбції хлоридів на аніоніті АВ-17-8 у Cl^--формі (V_i = 20 см^3) у разі пропускання розчинів, що містять 1500 мг/дм^3 нітратів за різних концентрацій хлоридів (ПОДЄ$_2$ = 1643 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_3$ = 1520 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_4$ = 1408 мг-екв/дм^3)

При цьому в разі підвищення концентрацій хлоридів у вихідному розчині ємність іоніту по нітратах падає. Якщо порівнювати значення ПОДЄ, то ефект зниження обмінної ємності по нітратах у разі підвищення вмісту хлоридів зменшується з підвищенням концентрації нітратів (табл. 3.9). Так, за концентрації нітратів 500 мг/дм^3 ПОДЄ по NO_3^- знижується з 1703 до 735 мг-екв/дм^3 при підвищенні вмісту хлоридів з 0 до 1000 мг/дм^3. За концентрації нітратів 1000 мг/дм^3 ПОДЄ при зміні вмісту хлоридів у тому ж діапазоні знижується з 1700 до 1152 мг-екв/дм^3, а при 1500 мг/дм^3 – з 1680 до 1408 мг-екв/дм^3.

Проте, коли стоїть питання не лише про виділення нітратів, але й про їх розділення з хлоридами, важливішим є показник не повної обмінної динамічної ємності, а обмінної ємності іоніту по нітратах до проскоку.

Як видно з табл. 3.9, в роботі розраховували ОДЄ до і після проскоку нітратів у концентрації 40 мг/дм^3. Цей показник вибрали як гранично допустиме значення концентрації нітратів у питній воді. Установлено, що ОДЄ знижувалась при підвищенні концентрації як нітратів, так і хлоридів.

Таблиця 3.9 – Залежність обмінної динамічної ємності (ОДЄ) аніоніту АВ-17-8 по нітратах від складу розчинів, що містять хлориди та нітрати

Концентрація, мг/дм^3		ОДЄ, мг-екв/дм^3		ПОДЄ, мг-екв/дм^3
$[NO_3^-]$	$[Cl^-]$	до проскоку, $[NO_3^-] < 40$ мг/дм^3	після проскоку, $[NO_3^-] > 40$ мг/дм^3	
500	0	1008	1572	1703
500	100	806	1492	1593
500	500	605	927	986
500	1000	403	564	735
1000	0	1129	1455	1700
1000	100	810	1451	1677
1000	500	720	887	1233
1000	1000	480	885	1152
1500	0	720	1456	1680
1500	100	615	1210	1643
1500	500	480	1089	1520
1500	1000	345	847	1408

Отже, за концентрації нітратів 500 та 1000 мг/дм^3 ОДЄ до проскоку по NO_3^- сягала 1008 та 1129 мг-екв/дм^3 відповідно в разі відсутності хлоридів у вихідному розчині. У результаті підвищення концентрації хлоридів зі 100 до 1000 мг/дм^3 ОДЄ до проскоку по NO_3^- за тих же значень концентрацій нітратів знижується з 806 та 810 мг-екв/дм^3 до 403 та 480 мг-екв/дм^3. За концентрації нітратів 1500 мг/дм^3 ОДЄ до проскоку по NO_3^- із підвищенням концентрації хлоридів з 100 до 1000 мг/дм^3 падає з 615 до 345 мг-екв/дм^3.

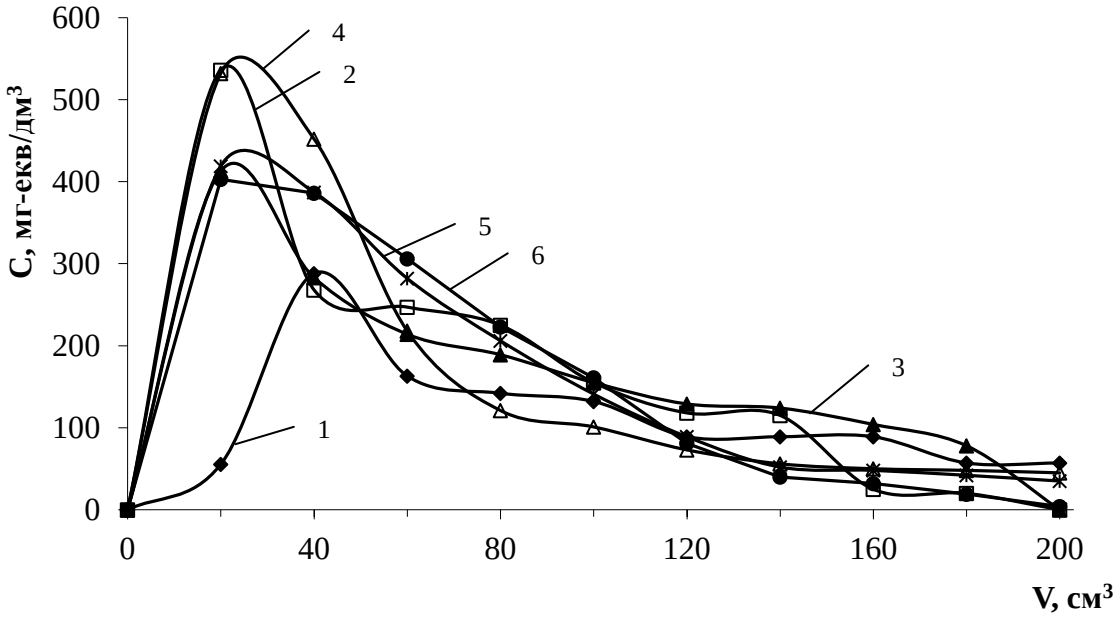
З наведених даних можна зробити висновок, що виділяти нітрати іонним обміном краще за низьких концентрацій, тобто доцільно використовувати аніоніти для вилучення нітратів із природних, стічних чи шахтних вод перед їх концентруванням на баромембранних установках. За необхідності вилучення нітратів із концентрованих розчинів застосування іонообмінного методу доцільно за концентрації нітратів до 1000 мг/дм^3.

У разі застосування іоніту в Cl^--формі для його регенерації доцільно використовувати хлориди натрію, калію чи амонію. Хлорид натрію є доступним реагентом. Під час застосування хлоридів амонію чи калію відпрацьовані розчини можна використовувати для виробництва мінеральних добрив.

У цілому, як видно з рис. 3.25 і 3.26, регенерація аніоніту АВ-17-8 у NO_3^--формі відбувається досить ефективно у разі використання розчинів NaCl, KCl або NH_4Cl.

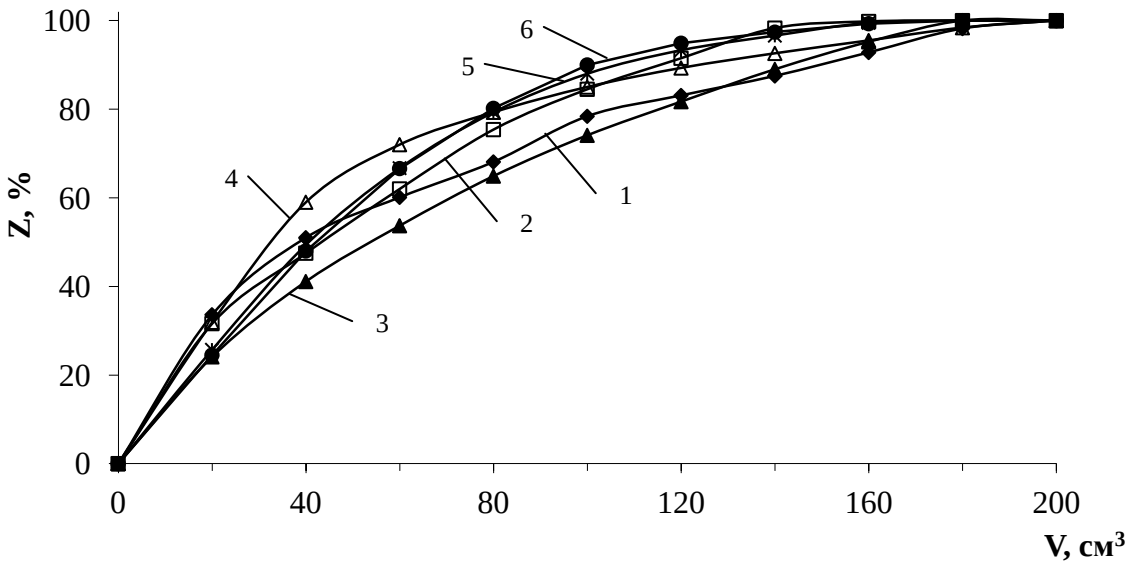
Концентрація нітратів у регенераційних розчинах сягає 400 – 500 мг-екв/дм^3 (~ 30 г/дм^3 по нітратах). За питомої витрати регенераційного розчину на заданий об’єм іоніту (5 м^3/м^3) ступінь регенерації сягає: 85 % (NaCl), 88 % (KCl), 90 % (NH_4Cl). Подібні результати щодо регенерації отримано при використанні лугу, соди та поташу концентрацією 1 г-екв/дм^3, при цьому іоніт переходив в OH^-- та CO_3^{2-} -форми.

Отже, для вилучення з води аніонів з одночасним її пом’якшенням можна використовувати іоніт в основній формі.



Регенераційні розчини: 1,0Н NaOH (1); 1,1Н Na_2CO_3 (2); 0,78Н K_2CO_3 (3); 1,7Н NaCl (4); 1,7Н KCl (5); 1,7Н NH_4Cl (6)

Рисунок 3.25 – Вихідні криві десорбції нітрат-аніонів з аніоніту АВ-17-8 у NO_3^--формі (V_i = 20 см^3) при використанні різних регенераційних розчинів



Регенераційні розчини: 1,0Н NaOH (1); 1,1Н Na_2CO_3 (2); 0,78Н K_2CO_3 (3); 1,7Н NaCl (4); 1,7Н KCl (5); 1,7Н NH_4Cl (6)

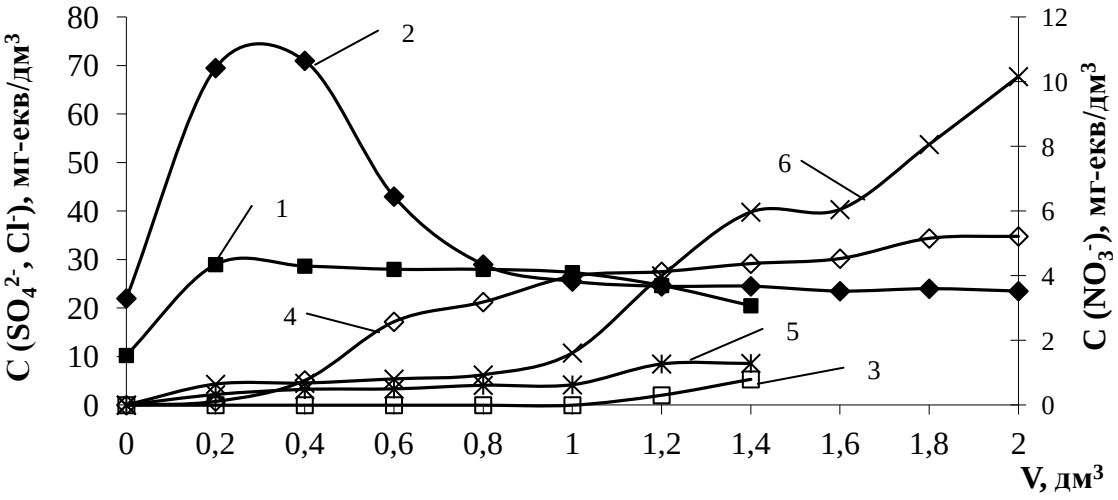
Рисунок 3.26 – Залежність ступеня десорбції нітратів з аніоніту АВ-17-8 у NO_3^--формі (V_i = 20 см^3) від пропущеного об’єму регенераційних розчинів

3.2.4 Розділення хлоридів, сульфатів та нітратів

Дуже часто в природних, стічних чи шахтних вода наряду з нітратами присутні хлориди та сульфати. Тому необхідно було визначити ефективність очистки води від нітратів в присутності хлоридів та сульфатів.

В якості модельних розчинів використовували розчини, які за складом близькі до шахтних вод (рис. 3.27). Незважаючи на високу концентрацію сульфатів і хлоридів у розчинах сорбція нітратів проходила достатньо ефективно. Повна обмінна ємність іоніту по нітратах при концентрації сульфатів ≈ 36 мг-екв/дм^3 і концентрації нітратів 8,34 мг-екв/дм^3 досягала 438 мг-екв/дм^3, а по сульфатах – 1314 мг-екв/дм^3. При більш низькій концентрації нітратів, обмінна ємність знижувалась до 208 мг-екв/дм^3. В цілому, співвідношення між кількістю сорбованих сульфатів і нітратів менше ніж співвідношення концентрацій даних іонів в розчині, що свідчить про більш високу селективність даного іоніту по нітратах порівняно з сульфатами. Однак проскок по нітратах в обох випадках спостерігався з перших проб, тоді як по сульфатах при їх концентрації 15 мг-екв/дм^3 проскок настав тільки після фільтрування 1 дм^3 розчину, що досить багато для даного об’єму іоніту. Слід зазначити, що зниження вмісту у розчині сульфатів та нітратів супроводжується еквівалентним збільшенням в розчині концентрації хлоридів.

Подібна залежність помічена при більш низьких концентраціях аніонів у воді (рис. 3.28). В даному випадку на початковому етапі сорбції відзначено практично повне вилучення сульфатів з води при концентрації нітратів 5 – 30 мг/дм^3. Концентрація хлоридів при цьому досягає 500 – 700 мг/дм^3, що вище допустимого рівня для питної води і вище допустимого рівня на скид в каналізацію або прісні водойми. Ємність по сульфатах в цьому випадку досягала 1162 мг-екв/дм^3, по нітратах 344 мг-екв/дм^3. Надалі для очищення води від нітратів використовували аніоніт в основній і карбонатній формі. Очевидно, що при іонному обміні в даному випадку в воду будуть переходити гідроксид або карбонат-аніони.

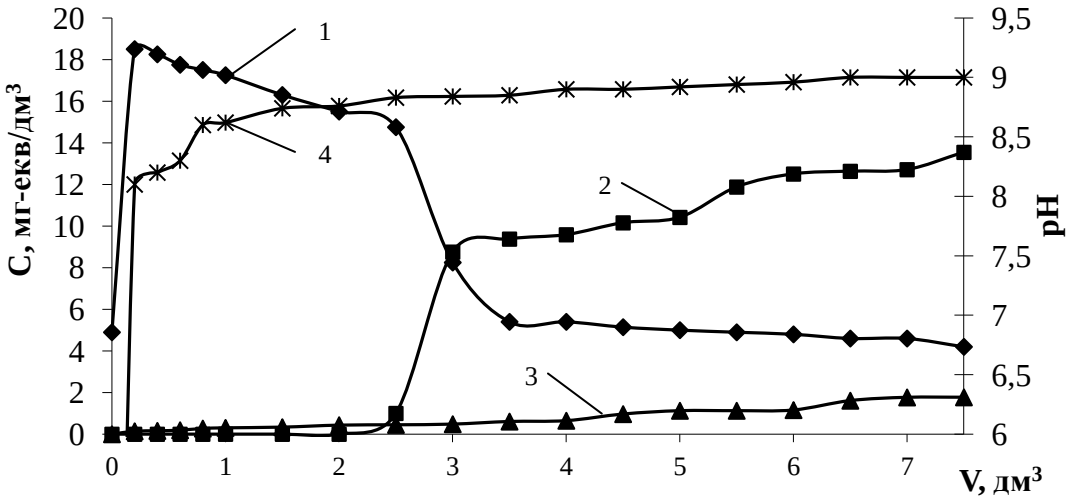


Характеристика розчину: C_{Cl^-} (1; 2), $C_{SO_4^{2-}}$ (3; 4), $C_{NO_3^-}$ (5; 6)

Склад розчинів: C_{Cl^-} = 10,25 мг-екв/дм^3, $C_{SO_4^{2-}}$ = 15,00 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$= 2,18 мг-екв/дм^3, pH = 7,52 (1; 3; 5)

C_{Cl^-} = 22,00 мг-екв/дм^3, $C_{SO_4^{2-}}$ = 35,83 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 8,06 мг-екв/дм^3, pH = 8,34 (2; 4; 6)

Рисунок 3.27 – Залежність вихідних концентрацій хлоридів, сульфатів та нітратів від пропущеного об’єму водних розчинів через іоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в Cl^--формі (ПОДЄ$_3$ = 976 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_4$ = 1314 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_5$ = 208 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_6$ = 438 мг-екв/дм^3)

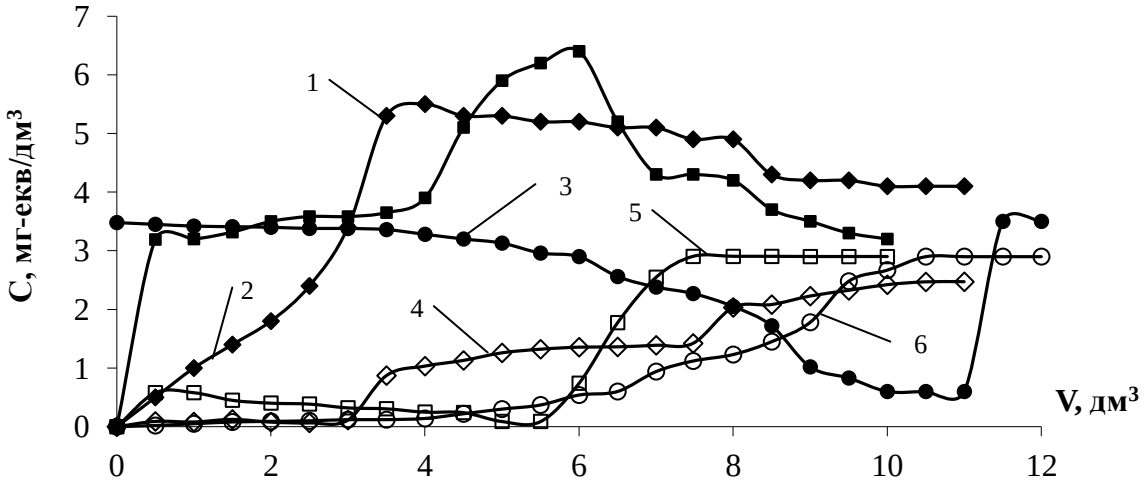


Характеристика розчину: C_{Cl^-} (1), $C_{SO_4^{2-}}$ (2), $C_{NO_3^-}$ (3), pH (4)

Склад розчину: C_{Cl^-} = 4,90 мг-екв/дм^3, $C_{SO_4^{2-}}$ = 9,38 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 1,77 мг-екв/дм^3, pH = 8,23

Рисунок 3.28 – Залежність вихідних концентрацій хлоридів, сульфатів, нітратів та pH розчину, пропущеного через іоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в Cl^--формі (ПОДЄ$_2$ = 1162,3 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_3$ = 344 мг-екв/дм^3)

Це може сприяти ефективному пом’якшенню природної води або концентратів, що утворюються при її очищенні [222]. При цьому рівень мінералізації води буде знижуватися, на відміну від використання іоніту в Cl^--формі. Як видно із рис. 3.29 при використанні аніоніту в OH^-- і CO_3^{2-}-формі на першому етапі обробки води спостерігається зниження концентрації, як нітратів, так і хлоридів.



Характеристики розчину: C_{Cl^-} (1; 2; 3), $C_{NO_3^-}$ (4; 5; 6)

Форма іоніту: OH^- (1; 4), CO_3^{2-} (2; 5), Cl^- (3; 6)

Склад розчину: Ж = 4,32 мг-екв/дм^3, Л = 3,44 мг-екв/дм^3, C_{Cl^-} = 3,5 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 3,55 мг-екв/дм^3, pH = 8,3

Рисунок 3.29 – Залежність вихідних концентрацій хлоридів та нітратів від пропущеного об’єму розчину через іоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в різних формах (ПОДЄ$_1$ = 117 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_2$ = 40 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_4$ = 1232 мг-екв/дм^3; ПОДЄ$_5$ = 1150 мг-екв/дм^3, ПОДЄ$_6$ = 1320 мг-екв/дм^3)

При цьому відбувається підвищення pH та лужності води при істотному зниженні її жорсткості (рис. 3.30). Це обумовлено наступними процесами, що описуються реакціями 3.14 та 3.15, а також реакціями 3.8 – 3.10 та 3.16

$$An^+OH^- + X^- \leftrightarrow An^+X^- + OH^-, \quad (3.14)$$

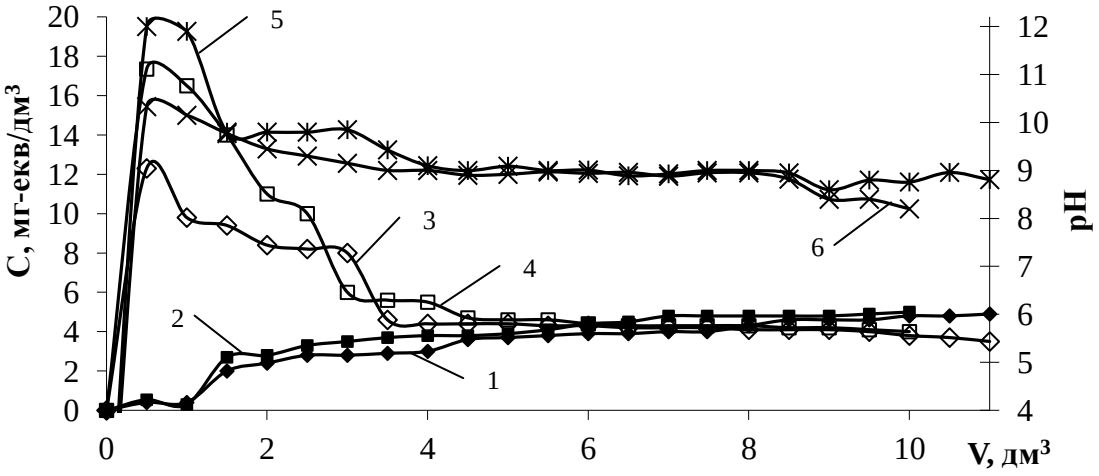
$$(An^+)_2CO_3^{2-} + 2X^- \leftrightarrow 2An^+X^- + CO_3^{2-}, \quad (3.15)$$

$$CaX_2 + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O, \quad (3.16)$$

де: An^+ – фрагмент полімеру аніоніту;

X^- – Cl^- чи NO_3^-.

На початковому етапі обробки води її жорсткість знижується до 0,3 – 0,4 мг-екв/дм^3. Надалі жорсткість води піднімається до початкового рівня.



Характеристика розчину: Ж (1; 2), Л (3; 4), pH (5; 6)

Форма іоніту: OH^- (1; 3; 5), CO_3^{2-} (2; 4; 6)

Склад розчину: Ж = 4,32 мг-екв/дм^3, Л = 3,44 мг-екв/дм^3, C_{Cl^-} = 3,5 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 3,55 мг-екв/дм^3, pH = 8,3

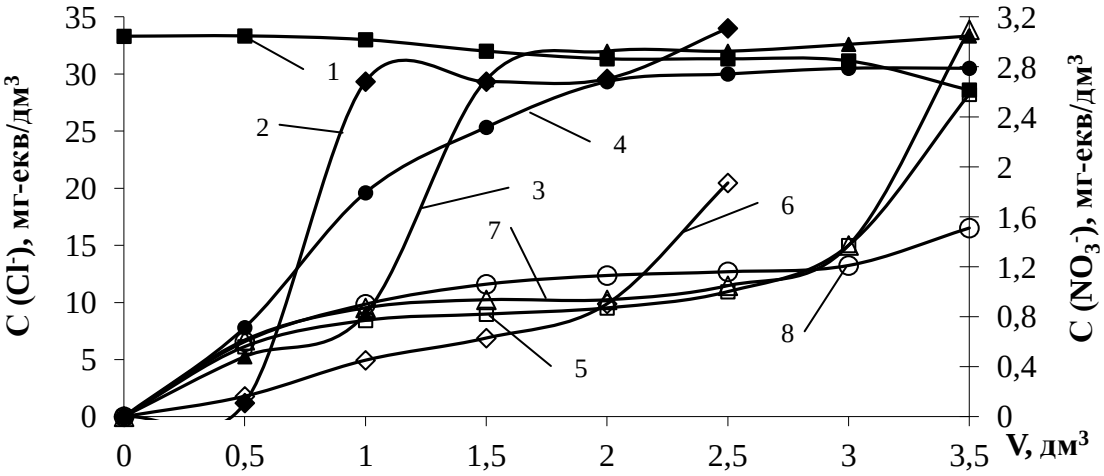
Рисунок 3.30 – Залежність залишкової жорсткості, лужності та pH від пропущеного об’єму розчину через іоніту АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в різних формах

При використанні аніоніту в основній формі (рис. 3.29) нітрати майже повністю видаляються в перших 3 дм^3 води. Обмінна динамічна ємність по нітратах до проскоку склала 532 мг-екв/дм^3, повна обмінна ємність досягла 1240 мг-екв/дм^3. На аніоніті в карбонатної формі обмінна ємність до проскоку по нітратах досягла 890 мг-екв/дм^3 при повній обмінній динамічній ємності 1050 мг-екв/дм^3.

Хлориди сорбувалися на аніоніті на початковому етапі, поки йшов обмін гідроксид-аніонів на хлориди або нітрати. Надалі, після переходу іоніту в сольову форму відбувається витіснення хлоридів нітратами, тому концентрація хлоридів на виході майже в 2 рази перевищує їх вихідну концентрацію. Подібна залежність спостерігається і при використанні іоніту в карбонатній формі. Однак, в цілому, хлоридів виділяється менше, ніж при

використанні аніоніту в хлоридній формі (рис. 3.29, крива 3). Це дуже важливо, якщо враховувати можливість отримання регенераційних розчинів, що не містять хлориди і їх подальшу переробку в добрива.

Менш ефективно відбувається виділення нітратів на аніоніті з більш концентрованих розчинів. При концентрації хлоридів 1068 мг-екв/дм^3 ємність іоніту по нітратах при початковій концентрації 60 мг/дм^3 була досить низькою незалежно від форми іоніту і не перевищувала 78 мг-екв/дм^3 (рис. 3.31).



Характеристика розчину: C_{Cl^-} (1; 2; 3; 4), $C_{NO_3^-}$ (5; 6; 7; 8)

Форма іоніту: Cl^- (1; 5), OH^- (2; 6), CO_3^{2-} (3; 7), CO_3^{2-} + OH^- (4; 8)

Склад розчину: Ж = 26,50 мг-екв/дм^3, Л = 5,60 мг-екв/дм^3, C_{Cl^-} = 30,00 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 1,29 мг-екв/дм^3, pH = 8,2

Рисунок 3.31 – Залежність вихідних концентрацій хлоридів та нітратів від пропущеного об’єму розчину через іоніту АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в різних формах

Пом’якшення води при використанні іоніту в основній і карбонатній формі було значним тільки в перших одній-двох пробах об’ємом по 500 см^3 (табл. 3.10), що близько до результатів отриманих з розчинами, які не містять нітратів [5]. Кальцій краще зв’язується при використанні аніоніту в карбонатній формі. В цілому, при використанні аніоніту в основній і карбонатній формі більш ефективно відбувається очищення води від нітратів при невисокому рівні її мінералізації. Як видно з рис. 3.30, при очищенні води від нітратів також відбувається часткове пом’якшення води. З вищенаведених

даних видно, що нітрати і сульфати мають селективність вище, в порівнянні з хлоридами, тому після очищення води іоніт переходить в основному в нітратну або нітратно-сульфатну форму.

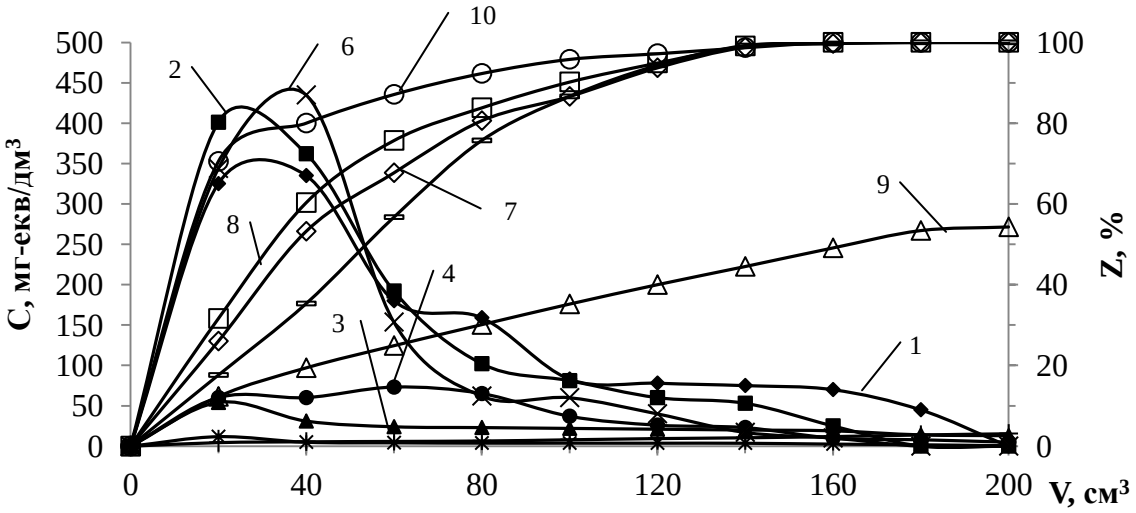
Таблиця 3.10 – Залежність залишкових значень pH, жорсткості, концентрації іонів кальцію у воді (Ж = 26,5 мг-екв/дм^3, $C_{Ca^{2+}}$ = 10,2 мг-екв/дм^3, $C_{Mg^{2+}}$ = 17,3 мг-екв/дм^3, C_{Cl^-} = 30,09 мг-екв/дм^3, $C_{NO_3^-}$ = 80 мг/дм^3), ступеню її пом'якшення (Z) та очистки від іонів кальцію (A) від пропущеного об'єму розчину через аніоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в OH^-- (I), CO_3^{2-}- (II) і в OH^-- + CO_3^{2-}- (III) змішаній формі.

V, дм^3	pH			Ж, мг-екв/дм^3			C(Ca^{2+}), мг-екв/дм^3			Z, %			A, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,5	11,88	10,3	10,40	2,25	17,4	16,0	2,25	1,2	0,4	91,8	34,3	39,6	77,9	88,2	96,0
1,0	10,36	9,93	10,05	15,0	17,4	17,5	5,5	1,3	1,1	45,5	34,3	34	42,2	87,2	89,2
1,5	9,60	8,60	9,43	22,5	24,0	18,0	6,0	6,7	7,1	18,2	9,4	32,1	41,2	34,3	30,4
2,0	8,60	8,17	8,20	22,5	24,5	22,0	6,0	9,5	7,6	18	7,5	17	40,0	6,9	25,5
2,5	8,11	7,82	7,93	23,6	25,0	24,5	7,0	9,9	8,0	14,2	5,6	7,5	31,1	2,9	21,6
3,0	8,10	7,81	7,42	24,7	25,1	24,7	9,2	10,0	8,0	6,8	6,3	6,8	9,8	2,0	21,6
3,5	8,05	7,73	7,37	25,2	25,4	24,8	9,9	10,1	8,0	4,9	4,2	6,4	2,9	1,0	21,6
4,0	8,00	7,69	7,35	25,8	25,5	25,0	10,2	10,2	8,0	2,6	3,8	5,7	0,0	0,0	21,6

При високому вмісті хлоридів (рис. 3.31) сорбція нітратів протікає неефективно. В даному випадку напрямок процесу визначається співвідношенням концентрацій аніонів.

Використання іонітів в процесах очищення води можливо при забезпеченні високої ефективності регенерації іонообмінних матеріалів. Тому для регенерації аніоніту використовували 1Н розчин гідроксиду і карбонату калію, 10 % -і розчини аміаку і хлориду натрію (рис. 3.32). Розчини гідроксиду і карбонату калію, а також розчин аміаку використовували з урахуванням можливої їх переробки в рідкі добрива. Як видно з рис. 3.32 розчини карбонату і гідроксиду натрію забезпечують повну регенерацію іоніту при питомій витраті розчину реагенту 7 дм^3 на 1 дм^3 іоніту. Для гідроксиду калію повної десорбції нітратів досягнуто при питомій витраті реагенту 7 – 8 дм^3 на 1 дм^3 іоніту. При питомій витраті даних регенераційних розчинів 5 дм^3/дм^3 ступінь регенерації досягає 87 – 90 %. Менш ефективним було використання

аміаку, основність якого недостатня, для повного переведення аніоніту в основну форму, як у випадку гідроксиду калію. В даному випадку при питомій витраті 10 %-го розчину аміаку 5 – 10 дм^3/дм^3 ступінь десорбції нітратів досягає 35 – 54 %, а ступінь десорбції сульфатів не перевищує 3,1 %.



Характеристика розчину: $C_{NO_3^-}$ (1; 2; 3; 4), $C_{SO_4^{2-}}$ (5; 6)

Ступінь десорбції (Z): NO_3^- (7; 8; 9; 10), SO_4^{2-} (11; 12)

Регенераційні розчини: 1Н КОН (1; 7), 1Н K_2CO_3 (2; 8), 10 % NH_4OH (3; 5; 9; 11), 10 % NaCl (4; 6; 10; 12)

Форма іоніту: NO_3^- (1; 2; 7; 8); $NO_3^- + SO_4^{2-}$ (3; 4; 5; 6; 9; 10; 11; 12)

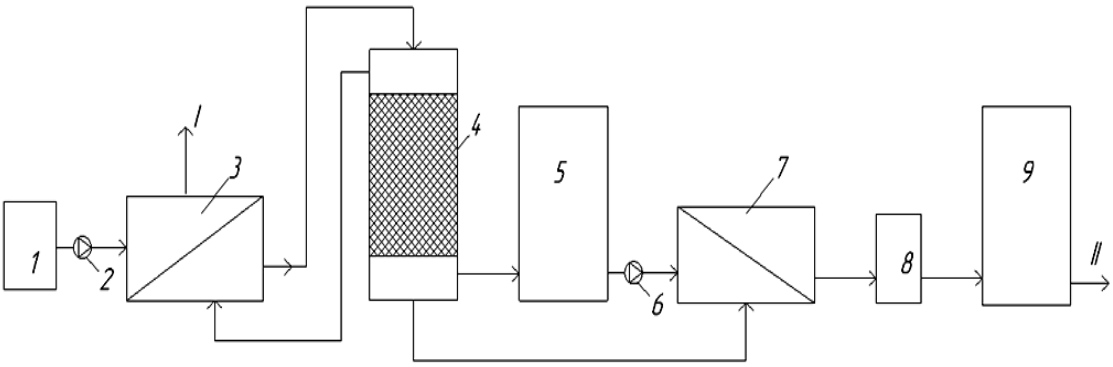
Рисунок 3.32 – Залежність вихідних концентрацій нітратів і сульфатів, ступеню десорбці нітратів та сульфатів від витрати регенераційних розчинів, які пропущені через іоніт АВ-17-8 (V_i = 20 см^3) в різних формах

Хлористий натрій, як і хлористий амоній [155] забезпечують ефективну десорбцію, як нітратів, так і сульфатів. Однак в цьому випадку проблема утилізації відпрацьованих розчинів, які містять хлориди стає досить складною.

3.3 Комплексні маловідходні технології знесолення води

Принципову технологічну схему знесолення води приведено на рис. 3.33. Як видно з рис. 3.33 морську воду спочатку пропускають через ультрафільтраційну установку (3) для очищення води від механічних домішок.

Освітлена вода пом’якшується на катіонообмінних фільтрах (4) і подається насосами (6) на зворотноосмотичні фільтри (7).

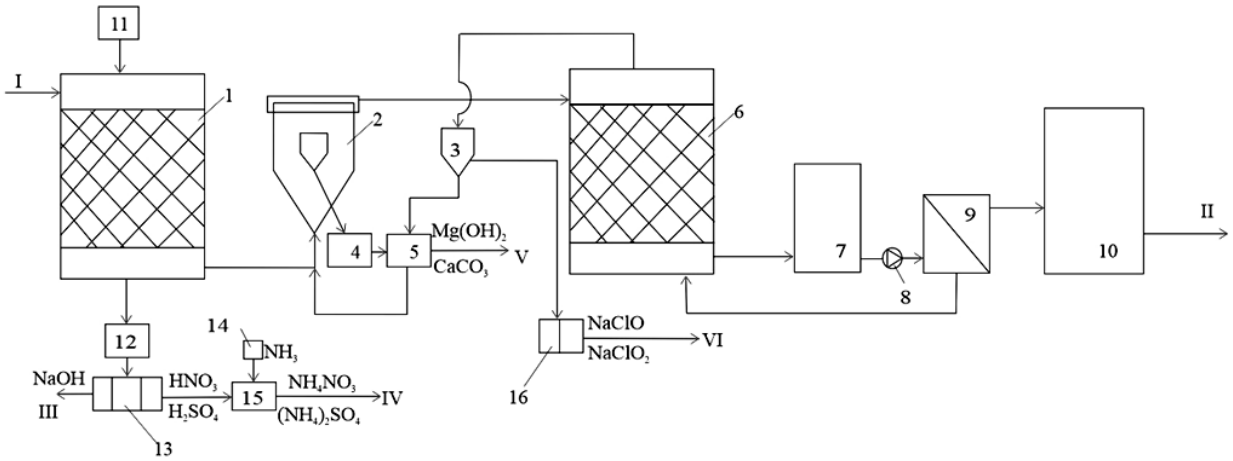


1 – водозабірна споруда; 2, 6 – насоси; 3 – ультрафільтраційна установка; 4 – іонообмінні фільтри; 5 – резервуар пом’якшеної води; 7 – блок зворотноосмотичних фільтрів; 8 – камера озонування; 9 – резервуар чистої води. I – скид концентрату; II – подача води до споживача

Рисунок 3.33 – Принципова технологічна схема зворотноосмотичного знесолення води при натрій-катіонному пом’якшенні на стадії попередньої обробки

Фільтрат після озонування збирається в резервуарі чистої води і направляється до споживача. Концентрат перед скидом використовується для регенерації катіонообмінних фільтрів та промивки ультрафільтраційних установок. Якщо виходити з вимог до складу стічних вод, які можна скидати в каналізацію або природні водойми, то концентрати, що утворюються при іонообмінному або баромембранному знесоленні води, не допускається до скидання без попереднього очищення.

Тому в розробленій технологічній схемі (рис. 3.34) очищення води від нітратів передбачена повна переробка рідких відходів. Технологія передбачає використання високоосновного аніоніту в основній або карбонатній формі. Нітрати уловлюються на аніоніті, а хлориди, в разі перевищення допустимих концентрацій, виділяються на зворотноосмотичній установці [222]. Регенераційні розчини з аніоніту використовуються для виробництва рідких добрив, а концентрати, які містять хлориди використовуються для отримання лугу і окислених сполук хлору [223].



1 – аніонообмінний фільтр; 2 – просвітлювач із завислим шаром осаду; 3 – резервуар відстійник; 4 – шламосховище; 5 – фільтр-прес; 6 – механічний фільтр; 7 – резервуар пом'якшеної води; 8 – насос; 9 – зворотноосмотичний фільтр; 10 – резервуар знесоленої води; 11 – витратний бак регенераційного розчину; 12 – резервуар відпрацьованого розчину; 13, 16 – електролізер; 14 – витратний бак розчину аміаку; 15 – реактор. I – подача води; II – подача води до споживача; III – відбір розчину лугу; IV – подача розчину на переробку; V – осад на переробку; VI – розчину для дезінфекції води

Рисунок 3.34 – Принципова технологічна схема демінералізації води, яка містить нітрати, хлориди та сульфати

Якщо у воді поряд з хлоридами та нітратами присутні і сульфати, то при вибраній схемі очищення води, нітрати і сульфати виділяються з води на аніоніті в основній формі (1), хлориди виділяються на зворотноосмотичній установці (9). При цьому в разі використання аніоніту в основній або карбонатній формі відбувається підлужнення води з її пом'якшенням. Осади гідроксиду магнію і карбонату кальцію відокремлюються в освітлювачі (2) з подальшим зневодненням на фільтр-пресі (5) і подачею на переробку. Пом'якшена і освітлена вода після доочистки на фільтрі (6) подається на зворотноосмотичну установку, де відбувається її повне знесолення. Після коригування рівня мінералізації дану воду можна використовувати як у виробництві, так і в якості питної води. При наявності у воді тільки нітратів, хлоридів і гідрокарбонатів іонообмінний фільтр (1) можна регенерувати розчинами гідроксиду або карбонату калію. Вибір реагенту залежить від співвідношення у воді концентрацій кальцію і магнію. При високому вмісті

кальцію і низькому вмісті гідрокарбонатів іоніт краще використовувати в карбонатній формі і регенерувати карбонатом калію.

При високому вмісті магнію, або при високих концентраціях гідрокарбонатів у вихідній воді краще використовувати при регенерації гідроксид калію з переведенням аніоніту в основну форму. Відпрацьовані регенераційні розчини, які містять нітрат калію спрямовуються на виробництво рідких добрив. Якщо у воді крім хлоридів і нітратів присутні сульфати, то на аніоніті сорбуються в основному нітрати і сульфати. Для регенерації краще використовувати 4 %-й розчин лугу. При електролізі регенераційних розчинів в трикамерному електролізері з катіонною і аніонною мембранами отримують луг і суміш сірчаної та азотної кислот. Після нейтралізації кислот аміаком отримують суміш сульфату і нітрату амонію, які також є добривами. Концентрат, що утворюється при знесоленні води на зворотноосмотичному фільтрі, містить хлориди, іони натрію і катіони жорсткості. Згідно з роботою [223] в двокамерному електролізері з таких концентратів можна отримувати розчини для знезараження води.

Запропонована технологія забезпечує отримання знесоленої води з переробкою відходів в продукти, придатні для подальшого використання.

Висновки до розділу 3

1. Показано, що води з мінералізацією до 20 г/дм^3, близькі за складом до вод Азовського моря, можна ефективно пом’якшувати на натрій-катіонному фільтрі (катіоніт КУ-2-8) перед зворотноосмотичним опрісненням води. Розчини хлориду та сульфату натрію забезпечують ефективну регенерацію катіоніту при сумарній концентрації солей 4 – 15 % за питомої витрати розчину від 5 до 20 см^3/см^3.

2. Встановлено, що здатність сильнокислотних катіонітів при пом’якшенні води обмежена концентрацією іонів натрію, яка не повинна перевищувати 500 – 550 мг-екв/дм^3. Ємність слабокислотного катіоніту Dowex

Mac-3 в Na^+-формі по іонах жорсткості залишається високою при підвищенні концентрації хлористого натрію в розчині до 100 г/дм^3. Катіоніт Dowex Mac-3 в кислій формі забезпечує декарбонізацію води із частковим її пом'якшенням, яке обмежується рівнем гідрокарбонатної лужності.

3. Встановлено, що ефективність розділення хлоридів і сульфатів, нітратів та сульфатів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 залежить від величини та співвідношення їх концентрацій у воді та висоти шару іоніту, зростання якої завжди сприяє підвищенню ефективності розділення аніонів. В цілому із збільшенням концентрації сульфатів ефективність розділення аніонів знижується при зростанні ємності іоніту по сульфатах.

4. При розділенні хлоридів та нітратів, хлоридів, сульфатів та нітратів показано, що при використанні іоніту в основній, карбонатній і сольовій формі при концентрації хлоридів у воді до 200 мг/дм^3 відбувається ефективна очистка води від сульфатів та нітратів при незначній сорбції хлоридів на аніоніті в основній і карбонатній формі. Підвищення концентрації хлоридів із 100 до 1000 мг/дм^3 в усіх випадках призводить до зниження обмінної динамічної ємності іоніту по нітратах. При концентрації хлоридів більше 1000 мг/дм^3 нітрати та сульфати погано сорбуються на іоніті в основній і карбонатній формі.

5. Визначено умови регенерації аніонітів в сульфатній, нітратній та хлоридній формі при використанні розчинів аміаку, лугу, соди чи поташу, хлориду натрію, калію або амонію. Було отримано розчини, які придатні для виробництва мінеральних добрив та осади сульфату кальцію, який можна використовувати при виробництві будівельних матеріалів.

6. Запропоновані технологічні схеми пом'якшення та демінералізації води на стадії попередньої водопідготовки перед її зворотноосмотичним опрісненням.

РОЗДІЛ 4
ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА КОНЦЕНТРАТІВ ТА ІНШИХ РІДКИХ ВІДХОДІВ ЩО МІСТЯТЬ ХЛОРИДИ

Проблема знесолення природних та стічних вод є однією із найскладніших проблем в технології водоочищення. Не дивлячись на значний прогрес в даній галузі, створення та впровадження нового обладнання та технологій очищення води рівень забрудненості природних водойм постійно зростає. Особливо гостро стоїть проблема підвищення рівня мінералізації води, тому що існуючі технології очищення стічних вод при достатньо високій ефективності по очищенні води від завислих речовин, колоїдних домішок, розчинних і нерозчинних органічних полютантів практично не придатні для знесолення води. З іншого боку розроблені досконалі установки баромембранного, електродіалізного, іонообмінного та термічного опріснення води вирішують проблему знесолення води локально, але ніяк не вирішують її в цілому. Це пов’язано з тим, що будь-який метод знесолення при отриманні прісної води передбачає утворення концентрованих сольових відходів, які частіше за все скидаються в природне середовище, суттєво погіршуючи якість природних вод. Не вирішує проблему і випаровування розчинів солей до сухого стану. Не дивлячись на значні енерговитрати при випарюванні та висушуванні розчинів, ще більші затрати виникають при захороненні отриманих сухих залишків мінеральних солей в спеціально обладнаних сховищах. Розміщення їх на звичайних звалищах побутових відходів цілком обґрунтовано заборонено чинним екологічним законодавством. Єдиним виходом при вирішенні даної проблеми є повна переробка концентрованих сольових відходів з отриманням корисних продуктів.

Найбільш поширеною технологією знесолення води на даний час є зворотний осмос, оскільки його застосування практично повністю виключає використання реагентів і значно скорочується кількість солей, що скидаються в поверхневі джерела. Він має високу ефективність завдяки високій

селективності мембран. Але для запобігання забрудненню водних об’єктів необхідна розробка рішень для переробки концентратів, що утворюються при баромембранному очищенні води.

Переробку концентратів баромембранного знесолення води, що містять лише сульфати, гідрокарбонати та іони жорсткості можна звести до реагентного висадження сульфатів та іонів жорсткості у вигляді карбонату кальцію, гідроксиду магнію та гідроксоалюмосульфату кальцію. Проте в присутності хлоридів таким чином демінералізацію провести неможливо, так як хлориди в цьому випадку з води не виділяються. При проведенні електролізу розчинів, що містять хлориди та сульфати можна отримати сірчану кислоту та активний хлор [225]. Але при цьому сірчана кислота містить домішки хлоридів (соляної кислоти) та активного хлору. Крім того, уловлювання і переробка активного хлору є складним процесом. При наявності в розчині лише хлорид-аніонів, карбонатів та гідрокарбонатів можна отримувати при електродіалізі луг та соляну кислоту або гіпохлорит натрію [68, 226]. Тому ефективним є зворотноосмотичне опріснення води при попередньому іонообмінному розділенні хлоридів та сульфатів або хлоридів, сульфатів та нітратів.

Для вивчення процесів електролітичної переробки хлормістких концентратів воду очищену іонним обміном від сульфатів, знесолювали на зворотноосмотичній установці. Результати приведено в табл. 4.1 та 4.2. Як видно з табл. 4.1 при використанні зворотноосмотичної мембрани Filmtec TW-30-1812-50 при фільтруванні розчину з концентрацією хлоридів ~ 1000 мг/дм^3 при ступені відбору концентрату 66 % концентрація хлоридів сягає 4000 мг/дм^3. При цьому селективність мембрани по хлоридах знижується з 95,17 % до 74,50 %, а середній вміст хлоридів у перміаті не перевищує 180 мг/дм^3. В разі фільтрування отриманого концентрату з використанням даної мембрани при ступені відбору перміату 74 % селективність мембрани знижується з 86 до 70 %, а концентрація хлоридів в концентраті зростає до 16,5 г/дм^3 (табл. 4.2).

Таблиця 4.1 – Зміна концентрації хлоридів, іонів жорсткості, лужності та pH середовища в перміаті (I) та концентраті (II), продуктивності (J) та селективності (R) мембрани Filmtec TW-30-1812-50 по хлоридах та іонах жорсткості із збільшенням ступеню відбору перміату (Z) при фільтруванні модельного розчину (C_{Cl^-} = 1029,5 мг/дм^3, Ж = 0,15 мг-екв/дм^3, Л = 0,28 мг-екв/дм^3, pH = 7,15) (P = 4 атм)

Z, %	C_{Cl^-}, мг-екв/дм^3		Ж, мг-екв/дм^3		Л, мг-екв/дм^3		pH		J, дм^3/м^2·год	R, %	
	I	II	I	II	I	II	I	II		Cl^-	Ж
10	1,40	28,00	0,00	0,35	0,09	0,55	7,55	7,56	12,50	95,17	100,00
20	1,50	36,00	0,00	0,40	0,15	0,55	7,10	7,66	11,54	94,65	100,00
30	2,40	37,00	0,00	0,50	0,17	0,90	6,98	7,77	10,34	93,33	100,00
40	3,83	46,00	0,00	0,60	0,18	1,30	7,25	7,96	8,82	89,64	100,00
50	4,40	64,00	0,01	1,00	0,19	1,50	7,22	8,12	7,32	90,43	98,33
60	7,60	80,00	0,02	1,20	0,20	1,60	7,24	8,32	3,70	88,13	98,00
66	20,20	115,00	0,08	1,60	0,21	1,80	7,80	8,45	1,78	74,75	93,33

Таблиця 4.2 – Зміна концентрації хлоридів, іонів жорсткості, лужності та pH середовища в перміаті (I) та концентраті (II), продуктивності (J) та селективності (R) мембрани Filmtec TW-30-1812-50 по хлоридах та іонах жорсткості із збільшенням ступеню відбору перміату (Z) при фільтруванні модельного розчину (C_{Cl^-} = 3900 мг/дм^3, Ж = 1,60 мг-екв/дм^3, Л = 1,63 мг-екв/дм^3, pH = 8,32) (P = 4 атм)

Z, %	C_{Cl^-}, мг-екв/дм^3		Ж, мг-екв/дм^3		Л, мг-екв/дм^3		pH		J, дм^3/м^2·год	R, %	
	I	II	I	II	I	II	I	II		Cl^-	Ж
10	18,06	111,01	0,02	2,40	0,13	2,6	7,06	8,42	13,64	83,43	86,67
20	17,49	114,00	0,02	2,60	0,11	2,7	7,06	8,52	11,54	84,24	99,17
30	15,18	126,99	0,03	2,60	0,12	2,9	7,07	8,52	10,71	86,68	98,85
40	22,25	144,00	0,04	2,70	0,16	3,0	7,09	8,62	10,00	82,48	98,46
50	25,49	178,00	0,06	3,00	0,17	3,5	7,20	8,82	8,57	82,30	97,78
60	46,00	236,00	0,08	3,40	0,21	3,7	7,30	8,91	7,89	74,16	97,33
70	72,99	340,00	0,11	4,30	0,27	4,5	7,50	8,92	5,66	69,07	96,76
74	84,99	464,99	0,13	5,60	0,38	5,5	7,70	8,93	7,06	75,00	96,98

Концентрація хлоридів у перміаті при усередненні відібраних 7,4 дм^3 фільтрату сягає 1205 мг/дм^3. Очевидно, що даний перміат доцільно повертати на попередню стадію фільтрування, так як вміст хлоридів у ньому близький до того, що є у воді, яка повертається на баромембранне знесолення. Таким чином, при обробці води за схемою на рис. 4.1 об'єм концентрату можливо скоротити з 34 % від початкового об'єму води, при одно стадійному фільтруванні, до 8,2 % при фільтруванні концентрату на зворотноосмотичному фільтрі.

Слід відмітити, що мембрана Filmtec TW-30-1812-50 відноситься до зворотноосмотичних мембран низького тиску і забезпечує ефективність знесолення води при тисках до 1 МПа (в даному випадку Р = 0,4 МПа) при високій продуктивності мембрани. При цьому при фільтруванні концентрату відмічено певне зниження селективності мембрани без суттєвого зниження її продуктивності. Тому в цілому застосування даної схеми дозволяє значно скоротити об'єм концентрату при підвищенні концентрації хлоридів у ньому з 4 до 16-17 г/дм^3 при незначному підвищенні споживання електроенергії.

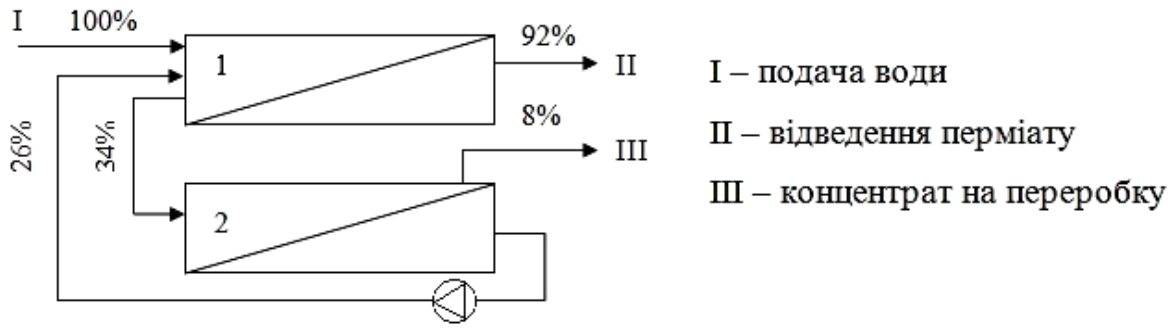
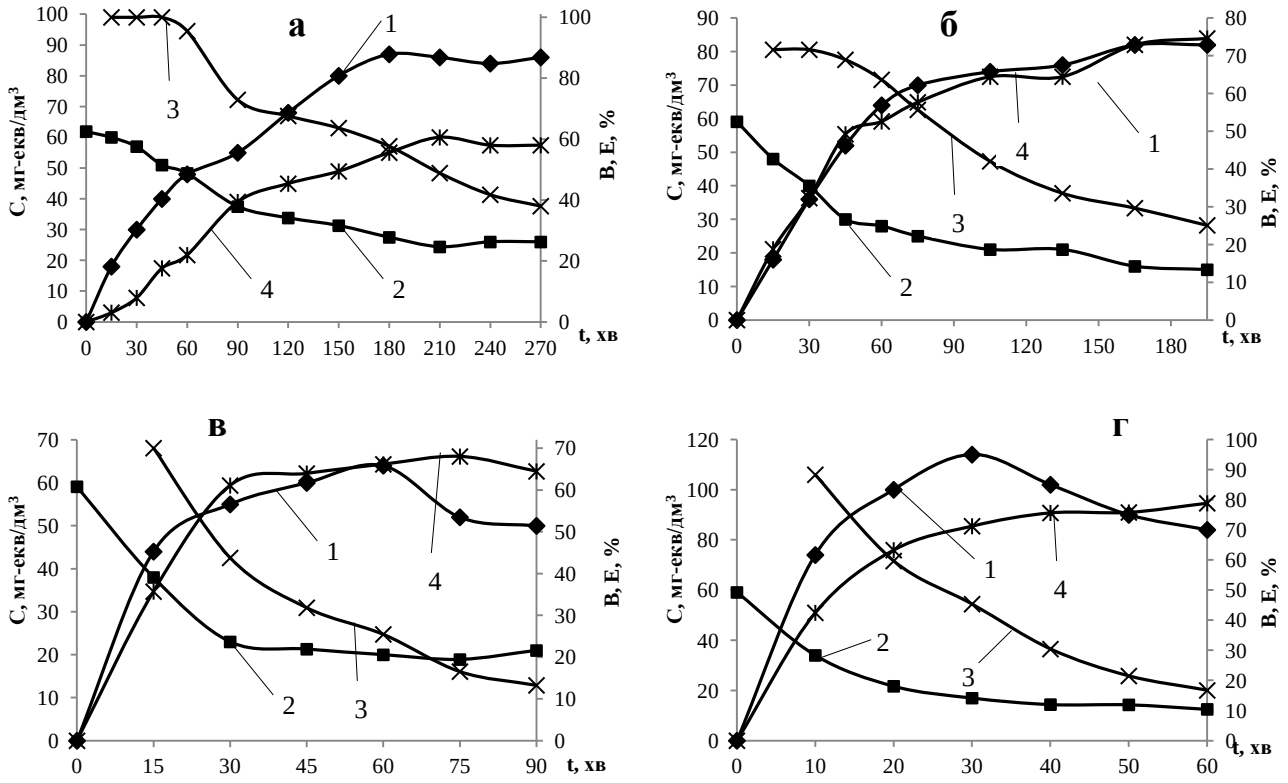


Рисунок 4.1 – Схема опріснення води на зворотноосмотичному фільтрі (1) при доочищенні концентрату на зворотноосмотичному фільтрі (2)

Виходячи з даних результатів в подальшому при розробці електрохімічних процесів окислення та концентрування хлоридів, розчини хлоридів були близькі за рівнем концентрації хлоридів до концентратів баромембранного знесолення води.

4.1 Отримання активного хлору електролізом розчинів, що містять хлориди в концентрації до 4 г/дм^3

В розділі 3 були розглянуті аспекти іонообмінного кондиціонування води, що передбачає вилучення сульфатів перед баромембранним знесоленням (ст. 79 – 90). Даний підхід направлений на спрощення процесів переробки концентратів, які в основному містять хлориди та очищені від сульфатів. Одним із напрямків переробки таких концентратів є отримання розчинів гіпохлориту натрію або інших окислених сполук хлору, придатних для використання при знезараженні та дезінфекції води. В даному випадку залишки сульфатів та нітратів в незначній концентрації не впливають на якість отриманих реагентів, тому що переважаючими по концентрації в розчині є хлорид-аніони, які в основному переходять в окислені сполуки хлору, вміст яких у розчині значно вищий за вміст домішок сульфатів чи нітратів. Якщо враховувати, що доза активного хлору при знезараженні води рідко перевищують 3 – 5 мг/дм^3, то з реагентом у воду будуть вноситись сульфати чи нітрати в концентраціях значно нижчих 1 мг/дм^3, що на порядки нижче їх ГДК у воді. Іншим важливим аспектом є наявність у концентратах іонів жорсткості у тих чи інших концентраціях. За даних умов проведення електролізу в однокамерних електролізерах ускладнюється сповільненням катодних процесів викликаних відкладенням гідроксидів магнію та кальцію на катоді [80]. Застосування двокамерних електролізерів з катіонними мембранними призведе до отруєння катіонних мембран іонами жорсткості. Тому в подальших дослідженнях нами використовувались двокамерні електролізери з аніонною мембраною МА-41. В даному разі катод захищений від відкладень гідроксидів кальцію чи магнію, що дає можливість проводити електроліз розчинів, що містять хлориди незалежно від вмісту катіонів жорсткості. Результати по визначенню впливу анодної густини струму на ефективність електролізу розчинів з концентрацією хлоридів ~ 60 мг-екв/дм^3 приведені на рис. 4.2.



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), В (3), Е (4)

Анодна щільність струму, А/дм^2: 0,83 (а); 1,67 (б); 4,17 (в); 8,33 (г)

Рисунок 4.2 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення води від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу при концентрації хлоридів в анодній камері C_{Cl^-} = 59,1 мг-екв/дм^3, при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3

Як видно з рис. 4.2 інтенсивність окислення хлоридів зростає з підвищенням анодної щільності струму. Так при підвищенні анодної щільності струму з 0,83 А/дм^2 до 8,33 А/дм^2 час досягнення концентрації активного хлору на рівні ~ 60 мг-екв/дм^3 скорочується з 1 години 30 хвилин (90 хвилин) до 10 хвилин. При цьому в середньому концентрація активного хлору в анодній камері сягає 80 – 86 мг-екв/дм^3 при анодній щільності струму 0,83 – 1,6 А/дм^2. При густині струму 4,17 А/дм^2 максимальна концентрація активного хлору в аноліті знижується до 64 мг-екв/дм^3, а при анодній щільності струму j = 8,33 А/дм^2 вміст активного хлору зростає до 114 мг-екв/дм^3, що майже у двічі більше вихідної концентрації хлоридів.

Залишкова концентрація хлоридів у цьому випадку знижується з 59,1 до 17,1 мг-екв/дм^3. Тобто в окислений стан перейшло лише 42,1 мг-екв/дм^3 хлоридів. Очевидно, що в даному випадку процес окислення хлоридів не зупиняється на стадії утворення Cl_2. Ймовірно при цьому відбувається утворення гіпохлориту та інших окислених сполук хлору за реакціями:

$$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2; \quad (4.1)$$

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O; \quad (4.2)$$

$$ClO^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + 2Cl^- + H_2O; \quad (4.3)$$

$$ClO_2^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + H_2O. \quad (4.4)$$

Слід відмітити, що паралельно з реакцією окислення хлориду до активного хлору відбувається дифузія гідроксид-аніонів з катодної області, де вони утворюються при відновленні води з утворенням водню (реакція 4.5), через аніонну мембрану в еквівалентній кількості до окислених хлоридів.

$$2H_2O - 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-. \quad (4.5)$$

На катоді відновлення води з утворенням водню та гідроксид-аніонів відбувається в еквівалентній кількості до окислених хлоридів. За даних умов дифузія гідроксид-аніонів через аніонну мембрану забезпечує підтримання стабільного рівня pH в анодній камері. В іншому разі відбувалося б підкислення розчину при взаємодії активного хлору з водою за реакцією 4.6

$$H_2O + Cl_2 \leftrightarrow HCl + HClO. \quad (4.6)$$

Якщо виходити з того, що при проведенні електролізу в двокамерному електролізері в 1 дм^3 концентрація хлоридів при щільності струму 8,33 А/дм^2 знизилась на 42,1 мг-екв/дм^3 при досягненні концентрації окислених сполук хлору за активним хлором 114 мг-екв, то можна визначити вміст різних окислених сполук хлору з урахуванням того, що 1 ммоль ClO^- визначається як

2 мг-екв Cl_2, 1 ммоль ClO_2^- визначається як 4 мг-екв Cl_2, 1 ммоль ClO_3^- визначається як 6 мг-екв Cl_2.

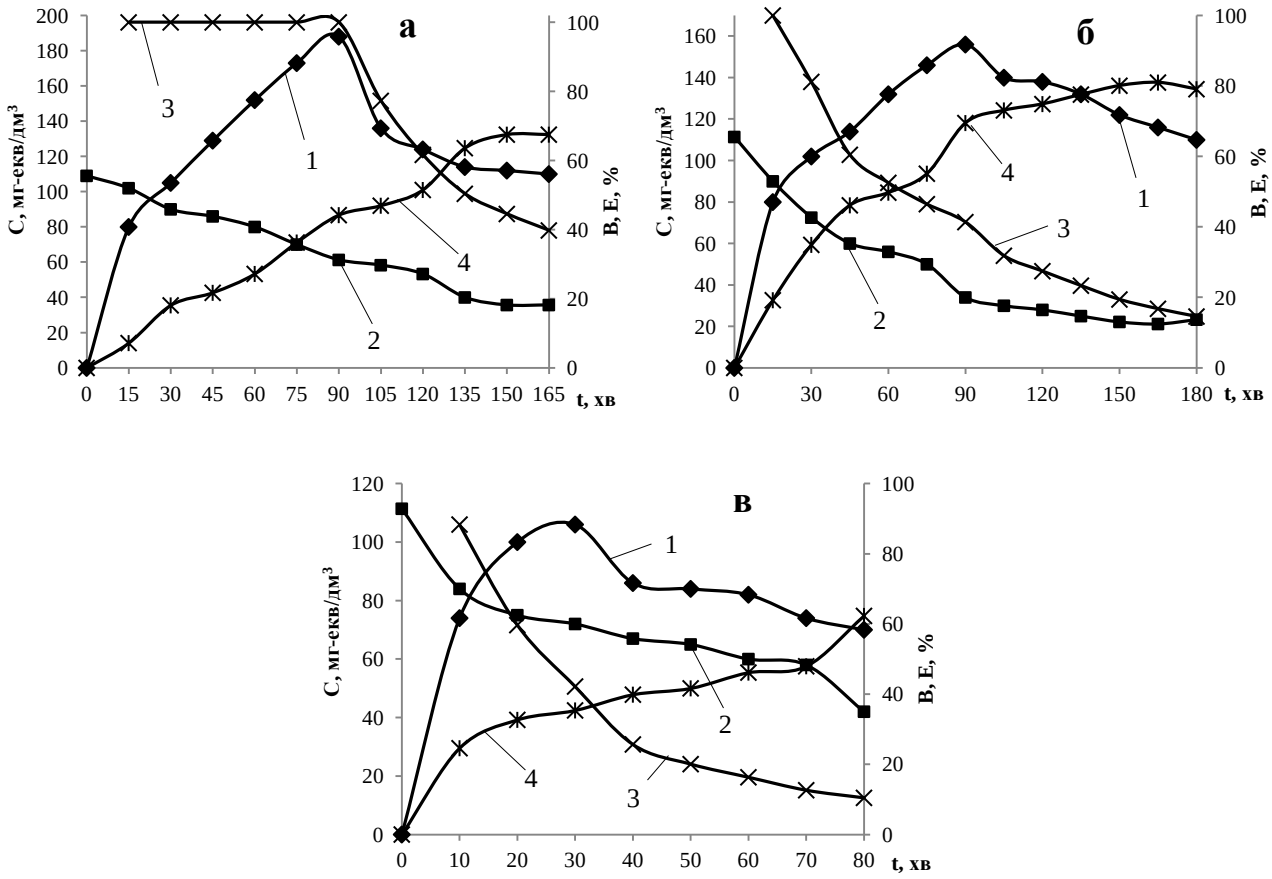
В разі, коли вміст Cl_2 складе 4 ммоля на 1 дм^3, а вміст ClO^- буде 15 ммоль/дм^3, то при загальному вмісті активного хлору 114 мг-екв/дм^3 вміст ClO_2^- складе 19 ммоль/дм^3. Для утворення даних кількостей окисленого хлору якраз необхідно 42 мг-екв хлоридів (Cl^-).

Якщо врахувати, що в аноліті постійно ідуть процеси перетворення окислених сполук хлору, то визначити реальний склад розчину досить складно. До того ж в цьому немає особливої потреби, тому що подібні розчини часто використовують для знезараження води, для окислення сполук заліза (II) та марганцю (II) у воді [227].

Головною проблемою, яка виникає в даному процесі є втрати активного хлору. Як видно з рис. 4.2 г після досягнення концентрації 114 мг-екв/дм^3 в аноліті відбувається зниження його концентрації до 84 мг-екв/дм^3 при загальному зниженні вмісту неокислених хлоридів до 12 мг-екв/дм^3. Це явище можна пояснити лише втратою хлору за рахунок дегазації у вигляді Cl_2 та ClO_2. Утворення Cl_2 відбувається за реакцією 4.1, а утворення ClO_2 можливе за реакцією 4.7:

$$Cl_2 + 2ClO_2^- \rightarrow 2Cl^- + 2ClO_2\uparrow. \qquad (4.7)$$

Подібні результати отримані при електролізі концентрату зворотноосмотичного опріснення води (рис. 4.3), в яких концентрація хлоридів сягала ~ 4 г/дм^3 (111,4 мг-екв/дм^3). Найвищої концентрації окислених сполук хлору було досягнуто при проведенні електролізу при найменшій із використаних щільностей струму – 1,67 А/дм^2. При цьому через 1 годину було досягнуто концентрації окислених сполук хлору за активним хлором на рівні 188 мг-екв/дм^3. При цьому окислилось лише ~ 50 мг-екв хлоридів. Це ще раз підтверджує, що в розчині знаходиться суміш окислених сполук хлору, утворення яких описується рівняннями 4.1 – 4.6.



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), В (3), Е (4)

Анодна щільність струму, А/дм^2: 1,67 (а); 4,17 (б); 8,33 (в)

Рисунок 4.3 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення розчину від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу концентрату після зворотного осмосу, який розміщено в анодній камері, при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3 при вихідній концентрації хлоридів в аноліті ~ 111 мг-екв/дм^3 (4 г/дм^3)

При підвищенні щільностей струму до 8,33 А/дм^2 (рис. 4.3 в) максимальна концентрація окислених сполук хлору сягала лише 106 мг-екв/дм^3. Досягнуто даної концентрації за активним хлором було за 30 хвилин, тоді як при щільності струму 1,67 А/дм^2 було досягнуто максимальної концентрації за активним хлором через півтори години. Слід відмітити, що із підвищенням щільності струму швидкість окислення хлоридів зростає, що цілком логічно. При цьому ступінь виділення хлоридів при j = 1,67 А/дм^2

через дві години електролізу сягає 51,5 %, а при j = 4,17 А/дм^2 сягає 74,9 % при зниженні вмісту хлоридів з 111,4 мг-екв/дм^3 до 28 мг-екв/дм^3.

Зниження максимальної концентрації окислених сполук хлору в аноліті із підвищенням анодної щільності струму пояснюється зростанням швидкості дегазації розчину при видаленні активного хлору (Cl_2) та діоксиду хлору (ClO_2), що утворюються за реакціями 4.1 та 4.7. Саме втратами хлору у вигляді газів Cl_2 та ClO_2 пояснюється різке зниження виходу окислених сполук хлору за активним хлором із часом електролізу. Якщо при щільності струму 1,67 А/дм^2 протягом першої години співвідношення кількості активного хлору до кількості окислених хлоридів знижувалось від 8,21:1 до 5,01:1, то за наступних пів години воно падало до 3,76:1 і далі знижувалось через дві години до 2:1 і через 2,5 години 1,4:1. Це свідчить про те, що на початковому етапі електролізу в розчині утворювалась відносно значна кількість гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів з високим ступенем окислення хлору. Надалі відносна кількість окислених сполук хлору в розчині знижувалась через виділення газоподібних Cl_2 та ClO_2. Із підвищенням щільності струму тенденція посилювалась через інтенсифікацію процесів окислення хлору. Тому при щільності струму 4,17 А/дм^2 співвідношення між кількістю активного хлору і окислених хлоридів знижувалось з 4,2:1 до 1,24:1, а при j = 8,33 А/дм^2 з 2,7:1 до 1:1.

Про відносні втрати хлору у вигляді Cl_2 та ClO_2 можна судити по зміні pH середовища в аноліті. Згідно з реакціями 4.2, 4.3 та 4.4 гідроксид-аніони зв’язуються при взаємодії з активним хлором з утворення ClO^-, ClO_2^- та ClO_3^-. При цьому кількість гідроксидів, що переносяться при дифузії через аніонну мембрану еквівалентна кількості утвореного активного хлору. В разі, коли активний хлор виділяється з розчину у вигляді газу, або зв’язується по реакції 4.6 з утворенням діоксиду хлору, в аноліті відбувається накопичення гідроксид-аніонів, що призводить до підвищення pH середовища. Як видно з рис. 4.3 pH середовища при невисоких значеннях щільності струму зростає з 7

до 8,49 – 8,94. При щільності струму 8,33 А/дм^2 і при об'ємі аноліту 74 см^3 при значних втратах хлору за рахунок дегазації pH зростає за 1,3 години до 11,59.

4.2 Вплив концентрації хлоридів, анодної щільності струму та pH середовища на процеси окислення хлоридів в двокамерному електролізері

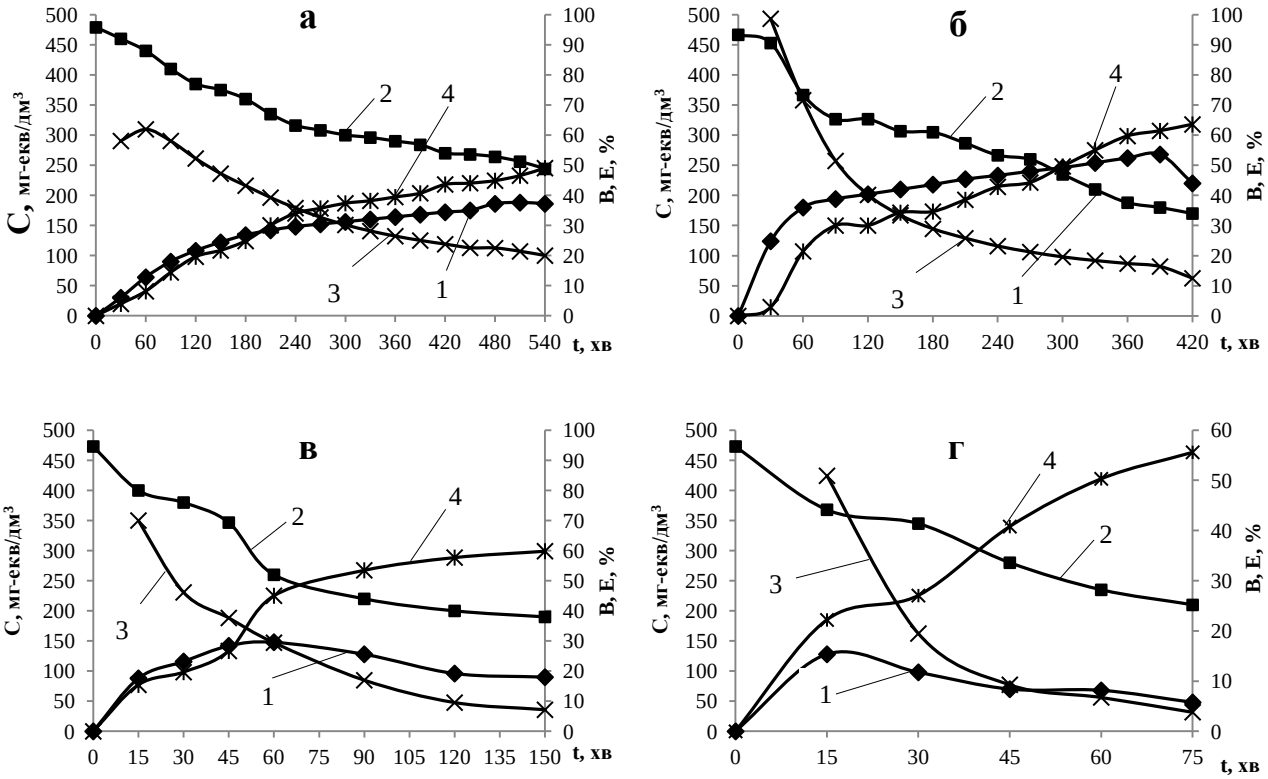
Відомо, що виходи окислених сполук хлору в процесі електролізу зростають з підвищенням концентрації хлоридів у розчині [228]. Тому нами було вивчено процеси окислення хлоридів в двокамерному електролізері при концентраціях хлоридів на рівні 16 г/дм^3. Саме до таких концентрацій піднімали вміст хлоридів при фільтруванні первинних концентратів на зворотноосмотичному фільтрі при використанні мембран низького тиску (табл. 4.2). Електроліз проводили в двокамерному електролізері змінюючи анодну щільність струму із 1,67 А/дм^2 до 16,67 А/дм^2 (рис. 4.4).

Як видно з рис. 4.4 підвищення концентрації хлоридів в аноліті дозволило отримати вищі концентрації активного хлору в розчині в результаті електролізу. За щільності струму 1,67 А/дм^2 спостерігається поступове зростання концентрації активного хлору в аноліті до 188 мг-екв/дм^3 протягом 9 годин. При цьому співвідношення кількості активного хлору до кількості окислених хлоридів сягало 3,56:1 на першій годині електролізу і за 2 – 3 години знизилось до 1,5:1, далі до 1,24:1 і до значень (0,84 – 1):1. Це говорить про те, що утворення сполук хлору зі ступенем окислення + 3 та + 5 відносно інтенсивно відбувається лише на початку процесу. Надалі окислення в основному забезпечує утворення Cl_2 та ClO^-. Якщо судити по незначному підвищенню pH середовища (з 7 до 8), то можна сказати, що втрати активного хлору за рахунок дегазації незначні.

Проте, якщо врахувати, що із підвищенням pH середовища на аноді зростає швидкість конкуруючої з окисленням хлору реакції окислення кисню, то по зміні pH складно судити про втрати хлору у вигляді Cl_2 та ClO_2.

Так, при окисленні кисню, відбувається навпаки, підкислення середовища:

$$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+. \quad (4.8)$$



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), B (3), E (4)

Анодна щільність струму: А/дм^2: 1,67 (а); 4,17 (б); 8,33 (в); 16,67 (г)

pH: $pH_{поч.}$ = 7,00, $pH_{кінц}$ = 8,00 (а); $pH_{поч.}$ = 7,02, $pH_{кінц}$ = 9,01 (б); $pH_{поч.}$ = 7,10, $pH_{кінц}$ = 8,21 (в); $pH_{поч.}$ = 7,05, $pH_{кінц}$ = 8,01 (г);

Рисунок 4.4 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення розчину від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу концентрату після зворотного осмосу (C_{Cl^-} = 480 мг-екв/дм^3), який розміщено в анодній камері, при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3

Можливо саме через реакцію 4.8 відбувається значне зниження виходу за струмом активного хлору. При щільності струму 4,17 А/дм^2 в даному електролізері було досягнуто вмісту активного хлору в аноліті на рівні 274 мг-екв/дм^3 при залишковій концентрації хлоридів 180 мг-екв/дм^3. В даному випадку співвідношення кількості активного хлору по кількості

окислених хлоридів дорівнює 0,95:1. Залишкове pH середовища 9,01. Очевидно, що в даному випадку процеси окислення хлору зупиняються на рівні отримання Cl_2 та ClO^-. При цьому відбувається часткова втрата Cl_2 за рахунок його дегазації.

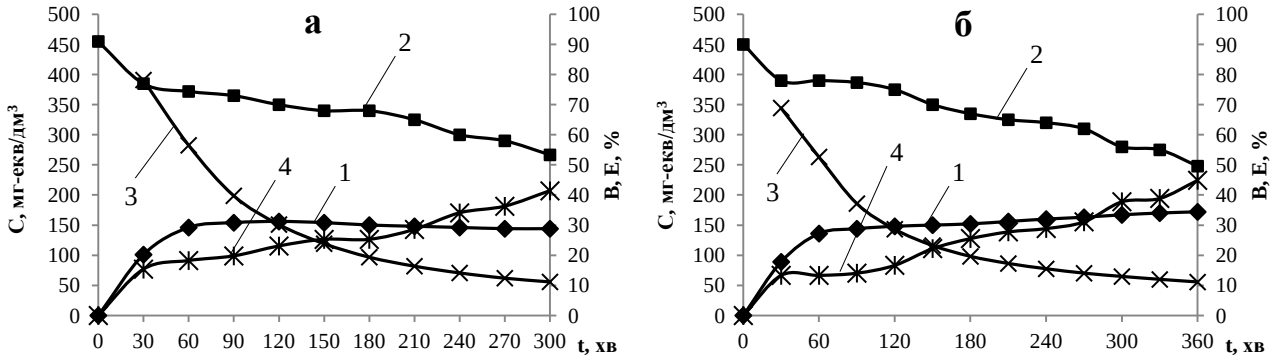
За щільності струму 8,33 та 16,67 А/дм^2 інтенсивність дегазації хлору зростає при зростанні вкладу в анодні процеси окислення кисню (реакція 4.8). Усе це призводить до значних втрат активного хлору. Так співвідношення кількості активного хлору до кількості окисленого хлору через 1 – 2 години складає всього 0,2:1. Тобто в розчині після окислення хлоридів залишилась не більше як 1/5 їх частина. Головною причиною цього є зниження pH середовища при високих щільностях струму за рахунок реакції 4.8. pH середовища при j = 8,33 А/дм^2 сягає 8,21, а при j = 16,67 А/дм^2 – 8,01. Якщо врахувати, що за рахунок випаровування з води втрачено не менше 1/5 від окислених хлоридів, що складає 210 мг-екв/дм^3, то підвищення pH може бути на рівні 0,69, тобто з 7,00 до 7,69. Реально в даному випадку pH зростає з 7,00 до 8,01. Можливо це пов’язано із більшим об’ємом втраченого хлору або з надеквівалентною дифузією гідроксидів через аніонну мембрану за рахунок високої концентрації лугу в катодній області.

Щодо оцінки впливу реакції середовища при даному рівні концентрацій хлоридів ~ 1600 мг/дм^3 на ефективність їх окислення, то було проведено електроліз розчинів хлориду натрію в двокамерному електролізері при розміщенні даного розчину в анодній області при pH 5,91 і pH 10,00 (рис. 4,5) та pH 7,0 (рис. 4,4 б).

Як було сказано раніше при pH 7 було досягнуто концентрації активного хлору в аноліті на рівні 274 мг-екв/дм^3. Ступінь вилучення хлоридів за 5 годин сягав 60 %, а середній вихід за струмом, розрахований по зміні концентрації хлоридів, в середньому складав 16,3 %. Після електролізу pH = 9,01.

При початковому pH = 5,91 максимальна концентрація по активному хлору не перевищувала 156 мг-екв/дм^3. Ступінь вилучення хлоридів за 5 годин

склав 41 %, а середній вихід за струмом при окисленні хлоридів складав 14,55 %. Кінцеве значення pH = 7,81.



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), B (3), E (4)
pH: $pH_{поч.}$ = 5,91 та $pH_{кінц}$ = 7,81 (а); $pH_{поч.}$ = 10,00 та $pH_{кінц}$ = 7,84 (б)

Рисунок 4.5 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення розчину від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу при концентрації хлоридів в анодній камері C_{Cl^-} = 455 мг-екв/дм^3, лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3 та анодній щільності струму 4,17 А/дм^2

Коли у вихідному розчині pH = 10,00 максимальна концентрація активного хлору в аноліті не перевищувала 172 мг-екв/дм^3, ступінь вилучення хлоридів за 5 годин сягав 39 %, а середній вихід за струмом при окисленні хлоридів сягав 12,93 %.

Очевидно, що краще всього проходить окислення хлоридів з отриманням активного хлору при початковому pH = 7,00. Справа в тому, що реакція взаємодії активного хлору з водою проходить з утворенням кислот за реакцією 4.6. Тому очевидно, що при підкисленні води рівновага реакції 4.6 буде зміщена вліво, тобто з утворенням активного хлору із хлорнуватистої та соляної кислот. Це буде сприяти видаленню хлору у вигляді газу. Крім того реакція 4.6 з утворенням ClO_2 також краще проходить в кислому середовищі. Саме тому при вихідному pH = 5,90 концентрація активного хлору в розчині була найнижчою. Ступінь видалення хлоридів був нижчим як при pH = 7,00, але вищим як при pH = 10,00. Очевидно, що підвищення ступеню видалення

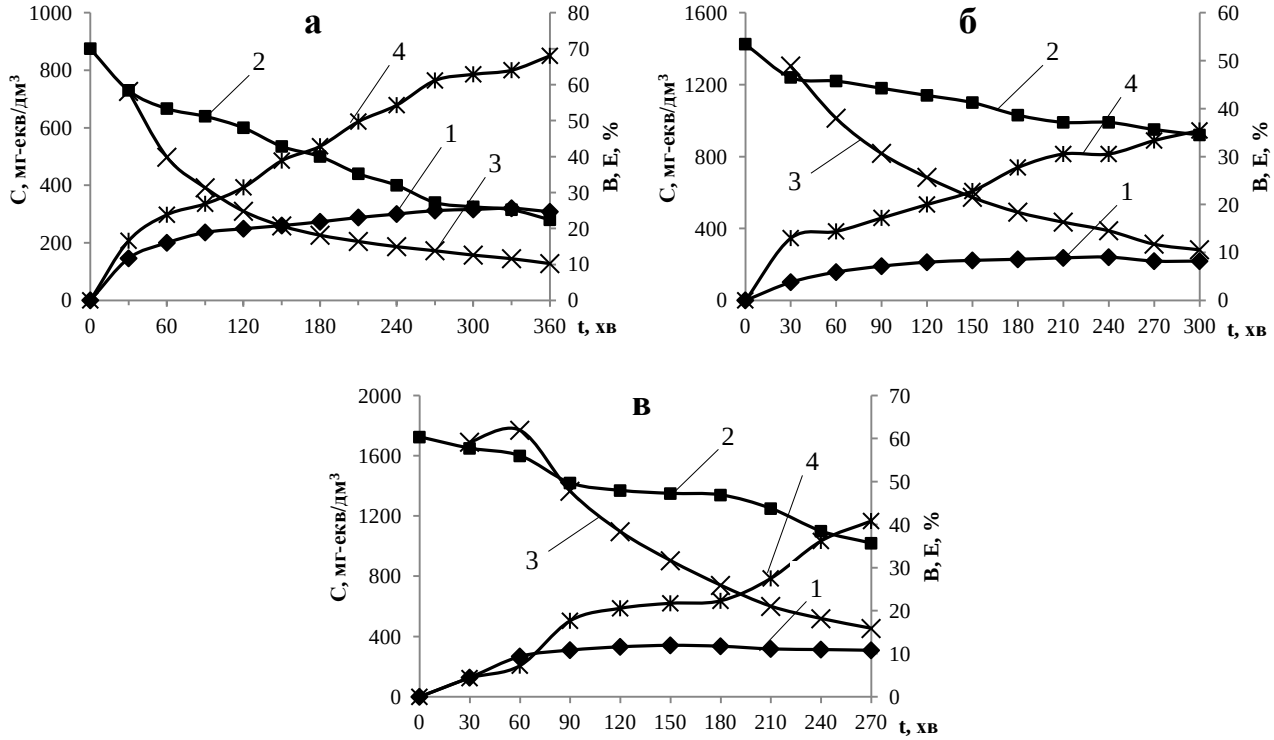
хлоридів при переході від pH = 5,90 до pH = 7,00 мало залежало від pH, а було обумовлено дещо вищою концентрацією хлоридів в розчині з pH = 7,00. А от при pH = 10,00 коли концентрація хлоридів була нижча, аніж при pH = 5,90 та pH = 7,00 зниження виходу за струмом при окисленні хлоридів було в першу чергу обумовлено підвищеним вмістом гідроксид-аніонів, що сприяло прискоренню конкуруючої реакції, що проходить на аноді з окисленням кисню 4.9:

$$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O. \qquad (4.9)$$

Слід відмітити, що саме завдяки реакції 4.9 pH середовища в розчині знизився з 10,00 до 7,81.

Якщо звернути увагу на вихід за струмом окислених хлоридів, який має відносно невисокі значення, то слід зауважити, що не всі конкуруючі анодні процеси пов’язані із втратою енергії та призводять до зниження виходу продуктів процесу. Так, реакція 4.9 напевне призводить до втрати енергії без утворення окислених сполук хлору. Проте при проходженні послідовно реакцій 4.1 – 4.2, або 4.1 – 4.3 чи 4.1 – 4.4 кількість хлоридів в розчині не зменшується, але концентрація окислених сполук хлору, які визначаються як вільний хлор, зростає. Це в цілому корисні процеси з точки зору отримання реагентів для знезараження води.

При подальшому підвищенні концентрації хлоридів в розчині суттєво зростає вихід за струмом по реакції окислення безпосередньо хлоридів. Показник, розрахований як середнє значення по зниженню концентрації хлоридів з урахуванням реальних результатів та теоретично розрахованих за законом Фарадея, в даному випадку зростає з 19,7 % до 34,9 % та до 42,6 % при підвищенні концентрації хлоридів у вихідних розчинах з 875 до 1425 та 1725 мг-екв/дм^3 відповідно (рис. 4.6). Якщо врахувати, що значна частина хлоридів окислюється не лише до Cl_2, але і до утворення гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів, то можна сказати, що реальний вихід за струмом по активному хлору вищий.



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), В (3), Е (4)

Концентрація хлоридів, мг-екв/дм^3: 875 (а), 1425 (б), 1725 (в)

pH: $pH_{поч.}$ = 7,01, $pH_{кінц}$ = 9,02 (а); $pH_{поч.}$ = 7,10, $pH_{кінц}$ = 11,20 (б); $pH_{поч.}$ = 7,00, $pH_{кінц}$ = 11,71 (в)

Рисунок 4.6 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення води від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу при лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3, анодній щільності струму 4,17 А/дм^2 при різній концентрації хлоридів в анодній камері

Зниження виходу за струмом активного хлору (рис. 4.6) в даному випадку обумовлене не зниженням концентрації хлоридів у аноліті (залишкові концентрації сягають (300 – 1100 мг-екв/дм^3), а втратами активного хлору та діоксиду хлору через випаровування.

Слід відмітити, що вихід за струмом активного хлору та окислення хлоридів зростають із зростанням концентрації хлоридів, а ступінь вилучення хлоридів, при вибраній силі струму, знижується. Це можна пояснити тим, що за низької щільності струму доля окислених хлоридів навіть при 100 %-у виході за струмом буде вищою при менших вихідних концентраціях хлоридів.

Тобто кількості окислених хлоридів при заданій щільності, а отже і силі струму протягом фіксованого часу розраховані за законом Фарадея будуть однаковими і меншими за їх кількість у вихідному розчині. Але оскільки ступінь очищення розраховується за формулою 2.8, то при постійному значені чисельника, при зростанні значення C_0 значення Е буде зменшуватись.

Тому зниження ступеню вилучення хлоридів за низьких значень щільності та сили струму із зростанням вихідної концентрації хлоридів явище закономірне.

4.2.1 Математична обробка процесу отримання активного хлору з відпрацьованих розчинів хлориду натрію

В даному розділі були вивчені процеси переробки хлоридних розчинів з отримання окислених сполук хлору. Процес проводили в двокамерному електролізері з аніонною мембраною МА-41 при густині струму 4,17 А/дм^2.

Для того, щоб визначити максимальну концентрацію активного хлору в анодній камері, яку можна отримати методом електродіалізу, були проведені процеси електролізу при збільшенні вихідних концентрацій хлоридів в анодній камері. При цьому початкова концентрація хлоридів складала 875; 1425 або 1725 мг-екв/дм^3.

Для впровадження методу необхідно володіти детальними залежностями між основними параметрами процесу в оптимальних умовах його проведення. Тому на основі методики [219] додатково були розраховані рівнянні регресії для залежності концентрації активного хлору у воді від початкової концентрації хлоридів та часу електролізу. В основу розрахунку був покладений повний факторний план (ПФП) типу 2^2. План-матриця ПФП 2^2 і результати експерименту приведені в таблиці 4.3.

В результаті відповідних обчислень після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів і

перевірки рівняння регресії на адекватність, невідома залежність має наступний вигляд:

$$У = 230,75 - 12,25 \cdot X_1 + 93,75 \cdot X_2 - 12,25 \cdot X_1 \cdot X_2. \quad (4.10)$$

Таблиця 4.3 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження по отриманню окислених сполук хлору методом електродіалізу

№ п/п	Матриця планування		Натуральне значення факторів		Значення параметрів
	x_1	x_2	$C_п$ (Cl^-), мг-екв/дм^3	t, хв	C (Cl_2), мг-екв/дм^3
1	+1	+1	1725	270	309
2	−1	−1	875	30	146
3	−1	+1	875	270	340
4	+1	−1	1725	30	128

Після заміни в отриманому рівнянні кодових значень натуральними, $X_1 = \frac{(C_{Cl^-} - 1300)}{425}$; $X_2 = \frac{(t - 150)}{120}$; отримали наступне рівнянні регресії в натуральному вигляді:

$$У = 70,72 + 0,033 \cdot C_{Cl^-} + 1,09 \cdot t - 0,00024 \cdot C_{Cl^-} \cdot t. \quad (4.11)$$

Отримана залежність представлена на рисунку 4.7 у вигляді площини, на якій лежить рішення приведеного рівняння.

Як видно з рис. 4.7, ефективність окислення хлоридів залежить від часу електролізу і не значно залежить від початкової концентрації хлорид-іонів у розчинів. Тобто концентрація окислених сполук хлору буде збільшуватись в залежності від часу процесу.

Аналіз представленого графіку показує, що експериментальні точки, які були використані при розрахунку рівнянні регресії, знаходяться на побудованій площині рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння.

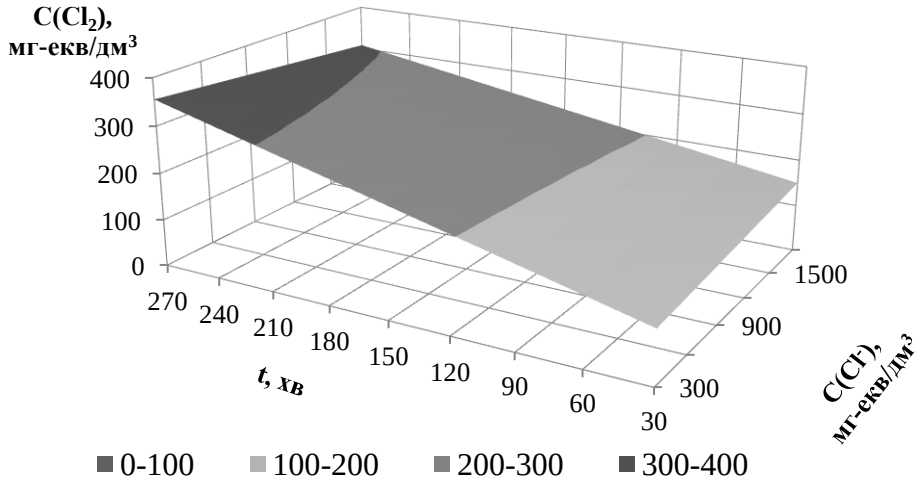
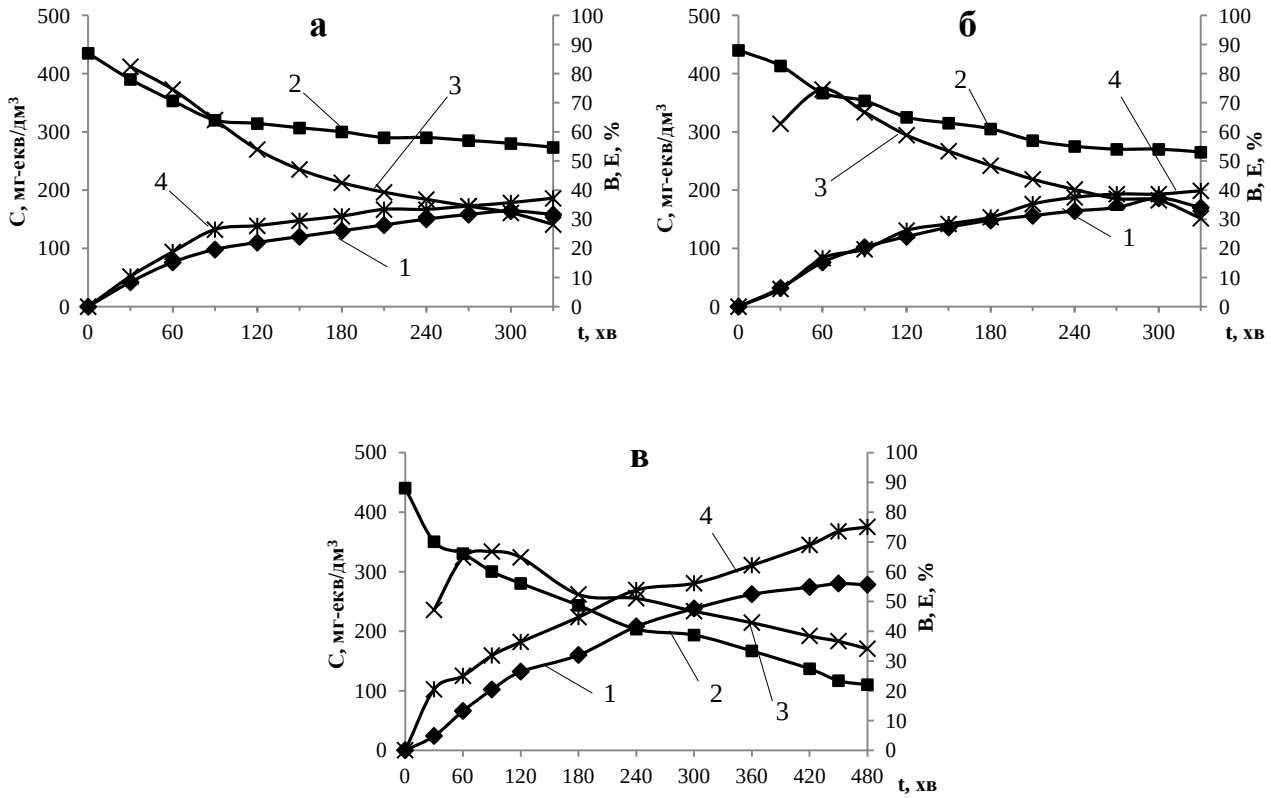


Рисунок 4.7 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при отриманні окислених сполук хлору

Використовуючи дані рівняння регресії доволі легко розрахувати кількість окислених сполук хлору, які утворяться за певний проміжок часу із розчину з певною початковою концентрацією хлорид-іонів.

4.3 Вплив іонів жорсткості на окислення хлоридів електролізом

Перевагою двокамерного електролізера з аніонною мембраною є його ефективна робота в присутності іонів жорсткості. Про вплив іонів жорсткості на ефективність електрохімічного окислення хлоридів можна судити по рис. 4.8. Як видно з рис. 4.8 концентрація хлоридів в даному випадку була на рівні ~ 15 г/дм^3, що відповідає їх вмісту в концентраті після двохстадійного фільтрування. Якщо судити по концентраціях активного хлору в даних розчинах, то при співвідношеннях еквівалентних кількостей NaCl до $CaCl_2$ в межах 70:30 та 50:50 результати електролізу близькі до отриманих при використанні чистого розчину NaCl. Так що при згаданих співвідношеннях іони кальцію ніяк не впливають на процеси окислення хлоридів. А от при співвідношенні NaCl:$CaCl_2$ = 30:70 ефективність окислення хлоридів зростає. Вихід активного хлору за струмом за час експерименту не падає нижче 34 %. В розчині хлористого натрію даний показник знижувався з 58 % до 20 %.

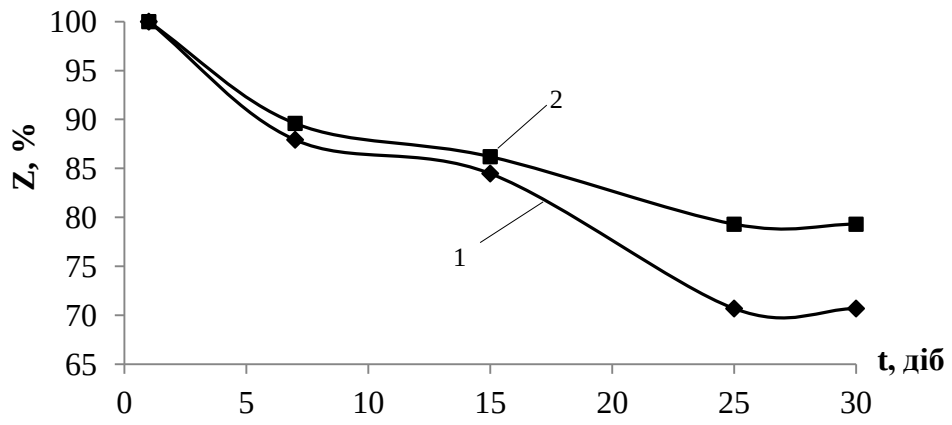


Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), B (3), E (4)
Співвідношення NaCl:$CaCl_2$: 70:30 (а), 50:50 (б), 30:70 (в)

Рисунок 4.8 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), виходу за струмом активного хлору (3) та ефективності очищення води від хлоридів (4) в анодній камері двокамерного електролізера з аніонною мембраною МА-41 від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 440 мг-екв/дм^3, лужності в катодній камері 200 мг-екв/дм^3, анодній щільності струму 1,67 А/дм^2

Крім того концентрація активного хлору в розчині зростала до 280 мг-екв/дм^3, а ступінь вилучення хлоридів до 75 % за 8 годин. В чистому розчині хлориду натрію при щільності струму 1,67 А/дм^2 концентрація активного хлору в аноліті не перевищувала 188 мг-екв/дм^3 при ступені вилучення хлоридів за той же час електролізу – 45 %. Таким чином, наявність іонів кальцію не лише не погіршує ефективність електрохімічного окислення хлоридів, але і сприяє її підвищенню, що, можливо, пов’язано із вищою стійкістю гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів кальцію в порівнянні з відповідними солями натрію.

Про стійкість отриманих розчинів окислених сполук хлору до розкладу при зберіганні можна судити по рис. 4.9.



pH: 7,81 (1); 11,10 (2)

Рисунок 4.9 – Залежність частки вмісту активного хлору в аноліті від часу зберігання розчину при pH 7,81 (1) та 11,10 (2) з концентрацією активного хлору C_{Cl_2} = 58 мг-екв/дм^3, отриманого після електролізу розчину хлориду натрію та кальцію (1:1) з концентрацією хлоридів C_{Cl^-} = 118 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Як видно з рис. 4.8 при pH розчину 7,81 (крива 1) за 30 діб розкладається ~ 30 % окислених сполук хлору (за активним хлором). При pH = 11,10 (крива 2) процес розкладу проходить дещо повільніше і ступінь розкладу за даний час сягає 20 %.

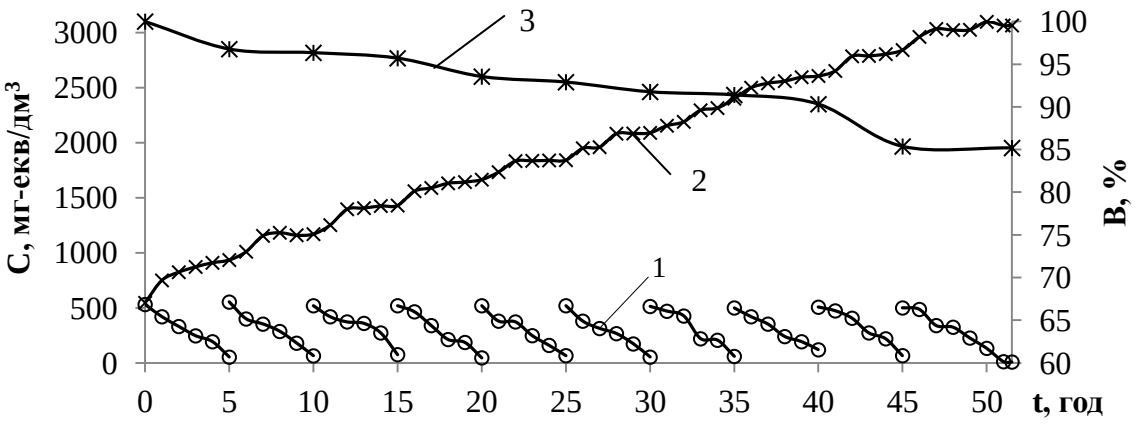
4.4 Концентрування розчинів хлоридів методом електродіалізу

Як відомо із літератури [228] та показано в результатах приведених на ст. 120 – 126, ефективність окислення сполук хлору зростає із підвищенням концентрації хлоридів. Як правило, для отримання гіпохлориту натрію використовують розчини хлориду натрію концентрацією > 100 г/дм^3. Якщо врахувати, що при опрісненні низькомінералізованих та солоних вод концентрацію хлоридів в концентратах можна підняти до 16 – 20 г/дм^3, то виникає проблема подальшого концентрування даних розчинів. Як було показано раніше в даних розчинах хлориду натрію складно досягти

концентрації активного хлору вище 350 мг-екв/дм^3 (2,5 %) через втрати активного хлору за рахунок його дегазації. В той же час концентрація активного хлору в розчинах гіпохлориту, що виробляються промисловістю із концентрованих розчинів NaCl сягає 8-15 %. Тому при вирішенні задачі концентрування розчинів хлориду натрію можна буде в цілому вирішити завдання утилізації концентратів – відходів зворотноосмотичного опріснення води.

Проблему вирішували при використанні трикамерного електролізера з катіонною та аніонною мембранами, відповідно МК-40 та МА-41. В робочу центральну камеру електролізера подавали розчин NaCl на знесолення, а в анодну і катодну камери додавали розчини лугу. В катодну камеру на початковому етапі додавали розчин лугу з концентрацією 100 мг-екв/дм^3 для забезпечення достатньої електропровідності, в анодну камеру додавали розчин лугу з концентрацією 650 мг-екв/дм^3. Концентрація хлоридів на початку експерименту ~ 530 мг-екв/дм^3 в робочій та анодній камері. Тобто розчин хлориду натрію, близький за концентрацією до концентрату зворотноосмотичного опріснення води, розміщали в робочій та анодній камері. Лужність розчину в анодній камері доводили до ~ 650 мг-екв/дм^3. Це необхідно для того, щоб запобігти підкисленню аноліту при електролізі та утворенню активного хлору. За таких умов при щільності струму 4,17 А/дм^2 відбувається концентрування хлориду натрію в аноліті та підвищення лужності в католіті. В цілому на катоді відбувається відновлення води з виділенням водню та утворенням гідроксид-аніону (реакція 4.5)

При цьому при дифузії катіонів натрію в катодну область через катіонну мембрану відбувається концентрування розчину NaOH в катодній камері. В анодній камері можливе проходження двох конкуруючих реакцій – 4.1 з утворенням активного хлору та 4.8 з утворенням вільного кисню. При високих значеннях лужності та pH в основному протікає реакція 4.8. Як видно з рис. 4.10 завдяки цьому постійно зростає концентрація хлоридів в анодній камері при їх дифузії з робочої камери електролізера.



Характеристика розчину: $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (1), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (2), $B_{Cl^-ан.\ кам.}$ (3)

Рисунок 4.10 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та анодній (2) камерах, виходу за струмом хлориду натрію в анодній камері (3) від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій та анодній камерах трикамерного електролізера при концентрації лугу в катодній камері 100 мг-екв/дм^3, анодній камері 650 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)

Слід відмітити, що в цілому кількість іонів натрію, що переходять в катодну камеру еквівалентна кількості хлоридів, що переходять в анодну камеру із робочої зони. При цьому кількість натрію, що переходить в катодну камеру майже еквівалентна кількості утворених на катоді гідроксид-аніонів, а кількість хлоридів, що перейшли в анодну камеру еквівалентна кількості окислених на аноді гідроксид-аніонів. Контролювати ці процеси можна при визначенні змін лужності в катодній (I), робочій (II) та анодній (III) камерах (рис. 4.11) та при контролі концентрації хлоридів у робочій та анодній камері.

Процеси концентрування хлористого натрію проходять, в основному, за описаною схемою:

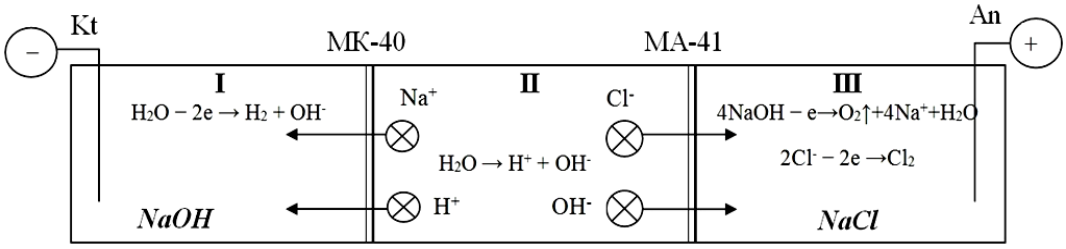
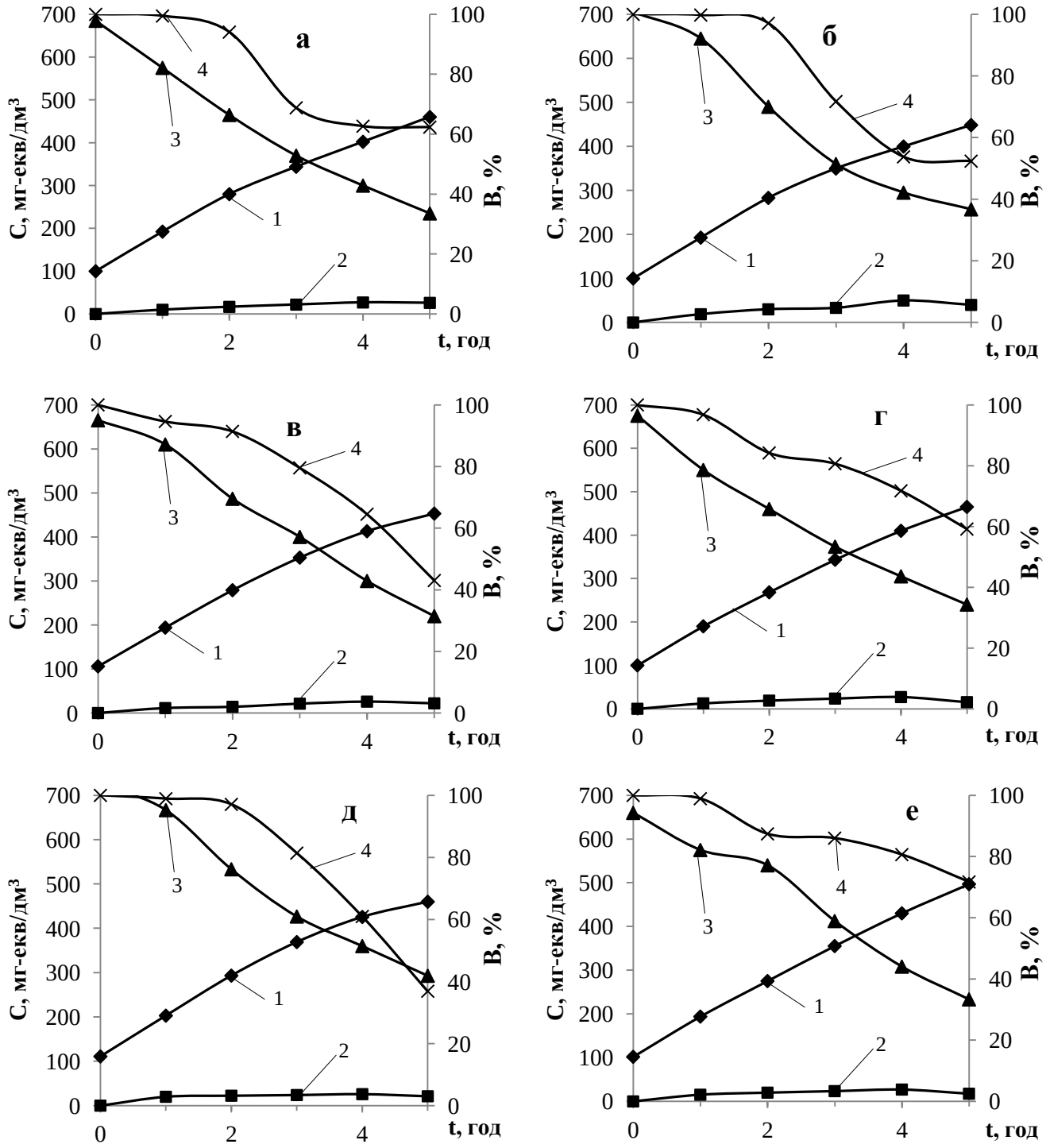


Рисунок 4.11 – Схема процесу електролізу розчину NaCl в трикамерному електролізері

Проте, як видно з рис. 4.12 та 4.13, в робочій камері відмічено утворення лугу, що спричиняє підвищення лужності середовища, яка в окремих випадках сягає 30 мг-екв/дм^3. Обумовлено це дифузією протонів через катіонну мембрану. Звичайно, і гідроксид-аніони переносяться через аніонну мембрану в анодну область. Але швидкість дифузії протонів суттєво вища в порівнянні з швидкістю дифузії гідроксид-аніонів, що і спричиняє підвищення лужності в робочій камері (II). Власне, на процес в значній мірі впливає і те, що селективність сульфонатних груп катіонної мембрани вища по катіонах натрію, аніж по протонах. Саме тому навіть за умов значної переваги в концентрації іонів натрію в робочому розчині над концентрацією протонів останні все-таки переносяться в катодну область. При цьому швидкість процесу зростає при зниженні концентрації іонів натрію в робочому розчині. Однак, по мірі зниження в цьому ж розчині концентрації хлоридів зростає швидкість дифузії гідроксид-аніонів в анодну область. В даному випадку селективність аніоніту по хлоридах не набагато вища, як по гідроксид-аніонах. Саме тому в процесі електролізу відбувається накопичення гідроксид-аніонів і зростання лужності в робочій камері (II). Процес окислення хлоридів в аноліті при високих значеннях лужності проходить повільно. Концентрація активного хлору в аноліті не перевищує 1 мг-екв/дм^3.

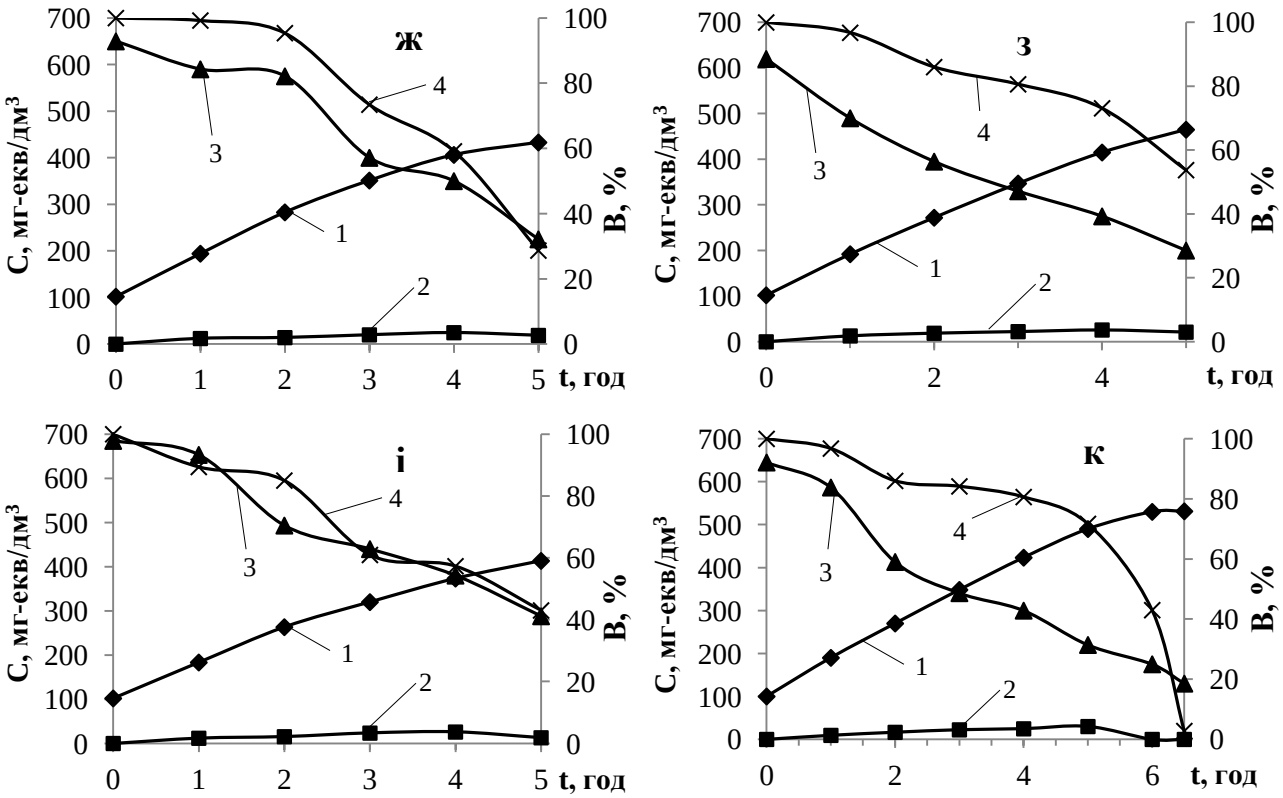
Враховуючи те, що концентрація хлориду натрію в робочій камері (II) обмежена рівнем, якого можна досягти в концентраті зворотноосмотичного опріснення, а лужність в катодній зоні при збереженні високих значень виходу за струмом також має свої обмеження процес концентрування хлористого натрію проводили в періодичному режимі. За даних умов періодично змінювали розчини в катодній (I) та робочій (II) камерах. При цьому при закінченні певного періоду електролізу лужність в католіті зростала із 100 до 450 – 480 мг-екв/дм^3, концентрація хлоридів в робочій камері знижувалась до 15 – 25 мг-екв/дм^3, лужність в анодній камері знижувалась з 660 до 220 – 270 мг-екв/дм^3.



Характеристика розчину: $Л_{кат.кам.}$(1), $Л_{роб.кам.}$(2), $Л_{ан.кам.}$(3), $В_{OH^-\ кат.кам.}$ (4)

Концентрація хлориду натрію в анодній камері: C_{NaCl} = 546,7 мг-екв/дм^3 (а), C_{NaCl} = 870,5 мг-екв/дм^3 (б), C_{NaCl} = 1112,5 мг-екв/дм^3 (в), C_{NaCl} = 1350,0 мг-екв/дм^3 (г), C_{NaCl} = 1600,0 мг-екв/дм^3 (д), C_{NaCl} = 1775,0 мг-екв/дм^3 (е)

Рисунок 4.12 – Зміна лужності в катодній (1), робочій (2) та анодній (3) камерах, виходу за струмом лугу (4) в катодній камері в залежності від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації лугу в катодній камері 100 мг-екв/дм^3, в анодній 660 мг-екв/дм^3 (j = 4,16 А/дм^2)



Характеристика розчину: $Л_{кат.кам.}$(1), $Л_{роб.кам.}$(2), $Л_{ан.кам.}$(3), $В_{OH^-\ кат.кам.}$ (4)

Концентрація хлориду натрію в анодній камерів: C_{NaCl} = 2000,0 мг-екв/дм^3 (ж), C_{NaCl} = 2275,0 мг-екв/дм^3 (з), C_{NaCl} = 2531,3 мг-екв/дм^3 (і), C_{NaCl} = 2750,0 мг-екв/дм^3 (к).

Рисунок 4.13 – Залежність лужності в катодній (1), робочій (2) та анодній (3) камерах, виходу за струмом лугу (4) в катодній камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації лугу в катодній камері 100 мг-екв/дм^3, в анодній 560 мг-екв/дм^3 (j = 4,16 А/дм^2)

Після завершення періоду міняли розчин в робочій та катодній камері, а в анодній камері розчином лугу доводили лужність до 660 мг-екв/дм^3 (рис. 4.12, 4.13). При таких умовах, як видно з рис. 4.10 та табл. 4.4, в анодній камері підняли концентрацію хлоридів до 3105 мг-екв/дм^3, що відповідає 110 г/дм^3 по хлоридах або ~ 180 г/дм^3 по NaCl. Як видно з табл. 4.4 з найвищим виходом іде дифузія хлоридів з робочої в анодну камеру. Ефективність окислення гідроксидів до певної міри знижується за рахунок конкуруючої реакції окислення хлоридів, а ефективність утворення гідроксид-аніонів на катоді знижується за рахунок міграції протонів з робочої камери (II) в катодну область.

Таблиця 4.4 – Залежність виходу за струмом лугу в катодній області, дифузії хлоридів та окислення гідроксид-аніонів в анодній області від часу електролізу в трикамерному електролізері при концентруванні хлориду натрію в анодній області при концентрації хлоридів в робочій камері 520 мг-екв/дм^3, лужності в катодній камері 100 мг-екв/дм^3, в анодній камері 600 мг-екв/дм^3 (j = 4,17 А/дм^2)

t, год	C (Cl^-) в анод. обл., мг-екв/дм^3	Вихід за струмом, %			
		Л кат. обл.	Дифузія Cl^- з робочої зони	Концентрація Cl^- в анод. обл.	Окислення OH^- в анод. обл.
-	750,7	-	-	-	-
1	825	99,52	99,95	99,98	97,94
2	872,7	97,32	99,98	99,96	98,01
3	910	96,44	99,46	99,92	97,52
4	935,5	96,00	98,65	99,93	97,44
5	1010,5	95,05	88,59	99,88	86,40
6	1155	94,88	99,95	99,86	98,13
7	1183	94,76	99,97	99,67	97,55
8	1160,5	94,59	99,99	99,53	96,98
9	1170,5	94,34	99,85	98,89	94,18
10	1252,5	94,19	97,84	98,00	88,14
11	1396	94,08	99,94	97,17	97,88
12	1406,7	93,98	99,95	96,68	97,05
13	1426,0	93,74	99,98	96,06	96,68
14	1430,0	93,55	99,80	95,78	92,15
15	1560	93,41	97,05	95,13	87,13
16	1590	93,34	99,92	94,66	98,02
17	1631,7	93,23	99,96	94,22	97,26
18	1643,3	93,18	99,97	93,96	96,88
19	1665,0	93,09	98,88	93,59	95,13
20	1733,3	93,03	96,82	93,27	90,25
21	1833,7	92,97	99,90	92,88	98,21
22	1836,3	92,92	99,92	92,16	99,01
23	1839,7	92,85	99,95	91,77	98,34
24	1842,0	92,80	97,33	91,01	95,05
25	1950	92,76	96,68	90,00	94,36
26	1960	92,65	96,16	89,24	95,16
27	2082,5	92,51	95,84	88,65	94,58
28	2084,2	92,39	94,96	87,66	93,94
29	2089,7	92,22	94,04	87,05	92,80
30	2155	92,04	93,87	86,16	91,98
31	2190	91,86	93,15	85,20	92,03
32	2295	91,05	92,82	84,43	91,55
33	2315,0	88,94	92,01	83,68	90,42
34	2400,0	88,23	91,35	82,97	88,15
35	2500	87,70	90,88	82,06	85,64
36	2540	86,94	89,90	81,77	84,23
37	2560	85,72	88,15	81,00	83,87

Продовження таблиці 4.4

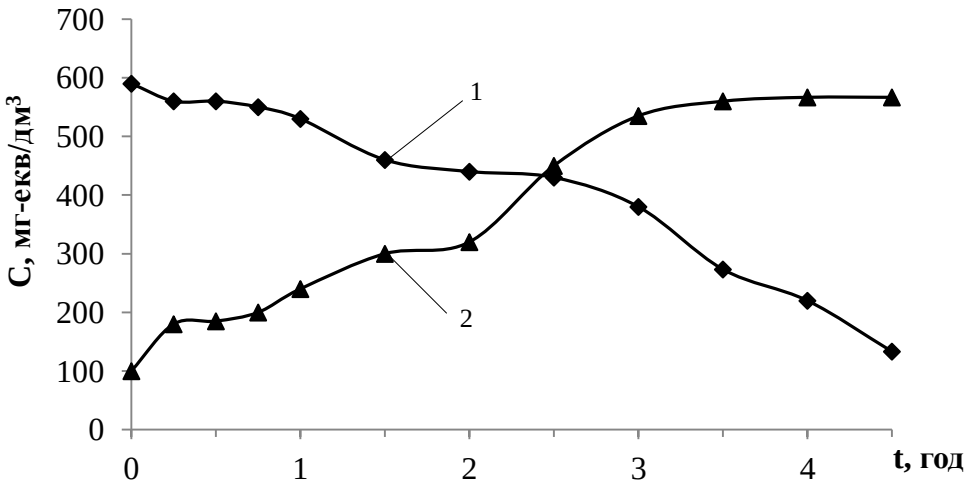
38	2595,0	84,43	87,66	79,55	82,96
39	2606,3	83,06	85,44	79,01	81,57
40	2652	82,25	84,13	78,00	80,38
41	2785	81,11	83,57	77,27	83,12
42	2798	79,66	82,32	76,86	82,15
43	2825,0	79,02	81,60	76,16	81,98
44	2842,0	78,00	81,00	75,95	81,57
45	2961,3	77,16	80,03	75,43	81,19
46	3023,4	76,01	78,89	74,68	88,17
47	3033,4	74,98	77,77	73,95	87,58
48	3045,7	73,03	76,95	73,01	87,03
49	3065,0	70,66	75,81	72,13	86,88
50	3098,0	68,55	74,68	71,01	86,07
51	3105,0	66,76	72,35	69,86	85,99
51,5	3125,7	65,82	70,27	68,00	85,72

До певної міри на зниження лужності в анодній області впливає міграція гідроксид-аніонів з робочої камери в анодну. Цей процес також конкурує з дифузією хлоридів в анодну область. Як видно з табл. 4.4, по мірі зростання концентрації хлоридів в анодній області сповільнюються процеси дифузії хлоридів в анодну область та утворення гідроксидів в катодній та їх окислення в анодній області. В цілому вихід за струмом знижується з 90 – 97 % до 65 – 78 %, що пов’язано із зростанням опору процесу за рахунок підвищення концентрації хлоридів в анодній області та із підвищенням швидкості реакції розкладу хлоридів. Слід відмітити, що концентрація хлоридів в робочій зоні знижується до ~ 50 мг-екв/дм^3 (~ 1775 мг/дм^3) і їх можна легко доочищати на зворотноосмотичній установці (табл. 4.1, 4.2 та рис. 4.1) з отриманням знесоленої води та концентрату із вмістом хлоридів ~ 500 мг-екв/дм^3. Концентрат, як було показано вище, можна переробляти в трикамерному електролізері з отриманням результатів, приведених на рис. 4.10, 4.12, 4.13 та в табл. 4.4.

Варто зазначити, що при концентруванні розчину дистиляцією на 1 м^3 витрачається 3600 кВт·год. В разі використання електрохімічного концентрування – енергозатрати знижуються в 2,8 рази і становлять 1250 кВт·год.

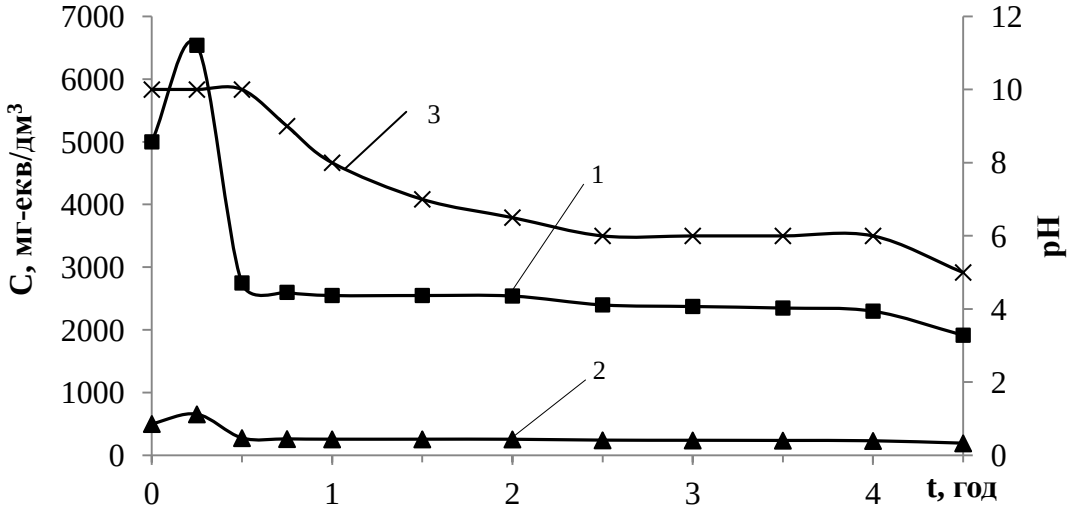
Іншим варіантом концентрування хлоридів електродіалізом є електрохімічна обробка розчинів хлористого натрію з концентрацією хлоридів на рівні 20 г/дм^3 з отриманням розчинів хлористого кальцію. На початку даних досліджень в анодній камері розмістили розчин хлориду кальцію концентрацією 300 г/дм^3 (5000 мг-екв/дм^3). За рахунок додавання 6 г сухого вапна в аноліт ($V_{анол}$ = 195 см^3) його лужність підняли до 500 мг-екв/дм^3. В робочій камері використали розчин хлориду натрію концентрацією 590 мг-екв/дм^3 (17750 мг/дм^3 по Cl^-). В катодній камері був розчин лугу концентрацією 100 мг-екв/дм^3.

Як видно з рис. 4.14 за 5 годин електролізу при густині струму 4,16 А/дм^2 концентрація хлоридів в робочій камері знизилась з 590 до 133,3 мг-екв/дм^3, а лужність в катодній камері зросла до 566,7 мг-екв/дм^3. В даному випадку вихід за струмом за процесом дифузії хлоридів із робочої камери склав 95,76 %, а за процесом дифузії іонів натрію – 97,86 %. Тобто ефект знесолення розчину хлориду натрію з отриманням лугу за виходом по струму був високим. З іншої сторони лише протягом 0,5 годин концентрація хлоридів зростала в анодній області (рис. 4.15). В подальшому концентрація хлоридів, лужність та pH розчину знижувались. Головним чином це обумовлено окисленням хлоридів до активного хлору та випаровуванням останнього. Тобто, за даних умов підвищення концентрації хлоридів в анодній камері не було досягнуто. Обумовлено це тим, що за таких високих концентрацій хлоридів саме вони відновлюються на аноді. Не було досягнуто позитивного ефекту і при додаванні в анодну камеру 30 г сухого вапна при підвищенні лужності до 625 мг-екв/дм^3 (рис. 4.16, 4.17). В даному випадку концентрація хлоридів була на рівні 6250 мг-екв/дм^3, тобто на максимальному рівні досягнутому в попередньому досліді. За таких умов не лише не відмічено концентрування хлоридів в аноліті, але і не відмічено суттєвого зниження концентрації хлоридів в робочій камері. При цьому вихід лугу за струмом в католіті знизився до 70,77 %, а вихід за струмом по дифузії хлоридів знизився до 68,89 %.



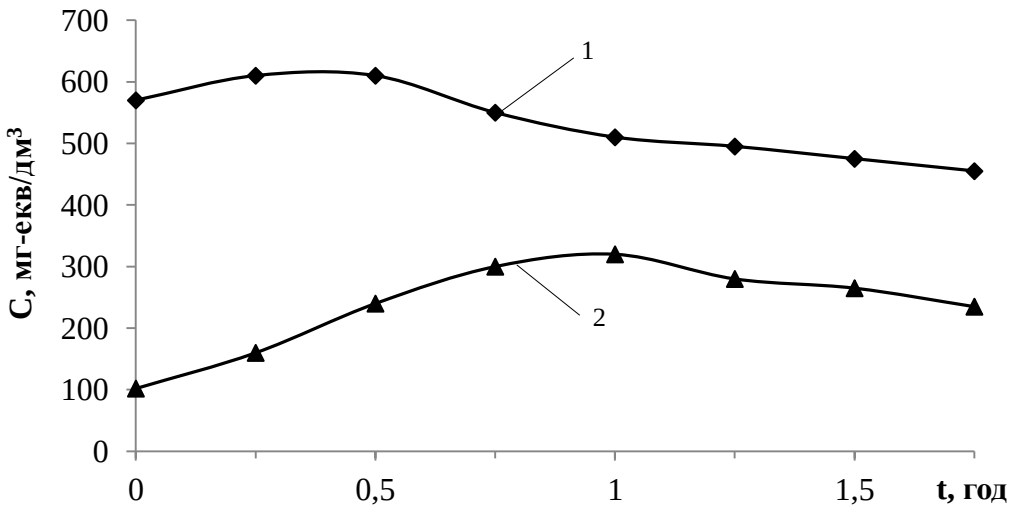
Характеристика розчину: C_{Cl^-} роб. кам. (1), Л кат. кам.(2)

Рисунок 4.14 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та лужності в катодній (2) камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 5000 мг-екв/дм^3) та лужності 500 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 100 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)



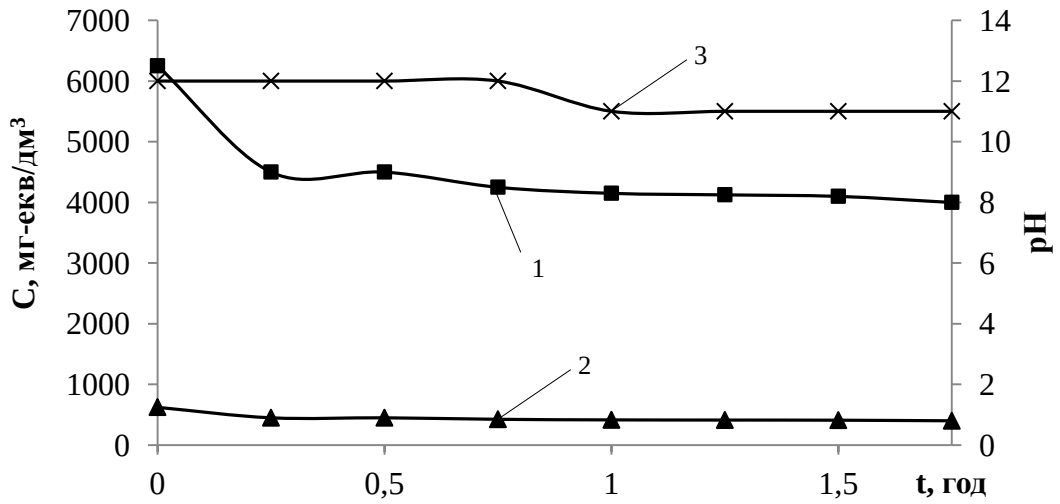
Характеристика розчину: C_{Cl^-} ан. кам. (1), Л ан. кам.(2), pH (3)

Рисунок 4.15 – Залежність концентрації хлоридів (1), лужності (2) та pH (3) в анодній камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 5000 мг-екв/дм^3) та лужності 270 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 100 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)



Характеристика розчину: $C_{Cl^-\text{роб. кам.}}$ (1), $Л_{\text{кат. кам.}}$(2)

Рисунок 4.16 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та лужності в катодній (2) камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 570 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 6250 мг-екв/дм^3) та лужності 625 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 102 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)



Характеристика розчину: $C_{Cl^-\text{ан. кам.}}$ (1), $Л_{\text{ан. кам.}}$(2), pH (3)

Рисунок 4.17 – Залежність концентрації хлоридів (1), лужності (2) та pH (3) в анодній камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 570 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 6250 мг-екв/дм^3) та лужності 625 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 102 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)

Тому були проведені дослідження для визначення концентрацій хлористого кальцію в анодній області, яких можна досягти при електродіалізі. Як видно з рисунків 4.18 та 4.19, при додаванні CaO в анодну камеру лужність досягала ~ 400 мг-екв/дм^3. За даних умов концентрація хлоридів в анодній камері на першому етапі підняли до 460 мг-екв/дм^3, а лужність в катодній області підняли до 473 мг-екв/дм^3. Вихід за струмом по концентруванні хлоридів в середньому склав 96,45 %, а лугу 99,18 %.

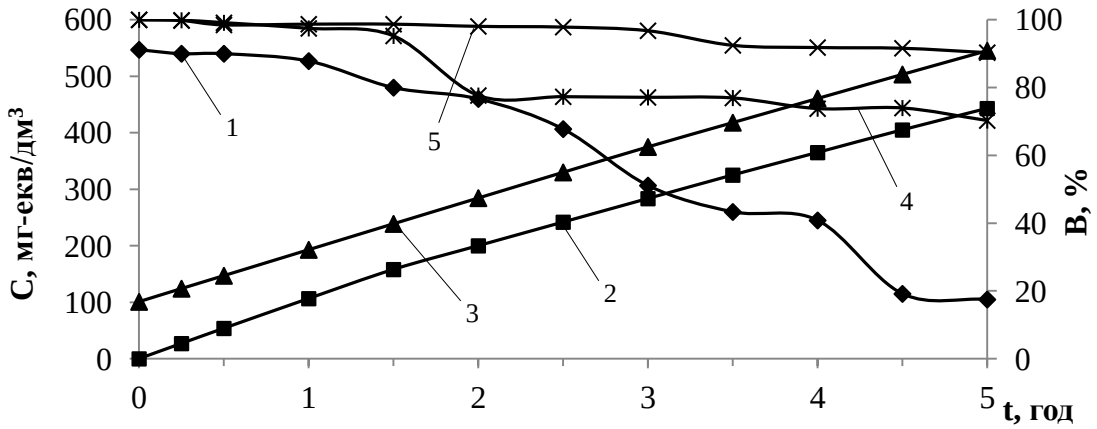
На другому етапі (рис. 4.19) вихід за струмом по концентруванні хлоридів склав 90,16 %, а лугу – 94,35 %.

В подальшому (рис. 4.20) концентрація хлоридів в анодній області досягла 900 мг-екв/дм^3. При подальшому електролізі (рис. 4.21) концентрацію хлоридів за 5 годин електролізу підняли з 900 до 1350 мг-екв/дм^3.

Але в подальшому концентрація хлоридів знизилась до 1020 мг-екв/дм^3. Це пов’язано з окисленням хлоридів до Cl_2 та дегазацією останнього. Очевидно, що отримати більш концентровані розчини хлористого кальцію даним методом неможливо через обмежену розчинність вапна у воді.

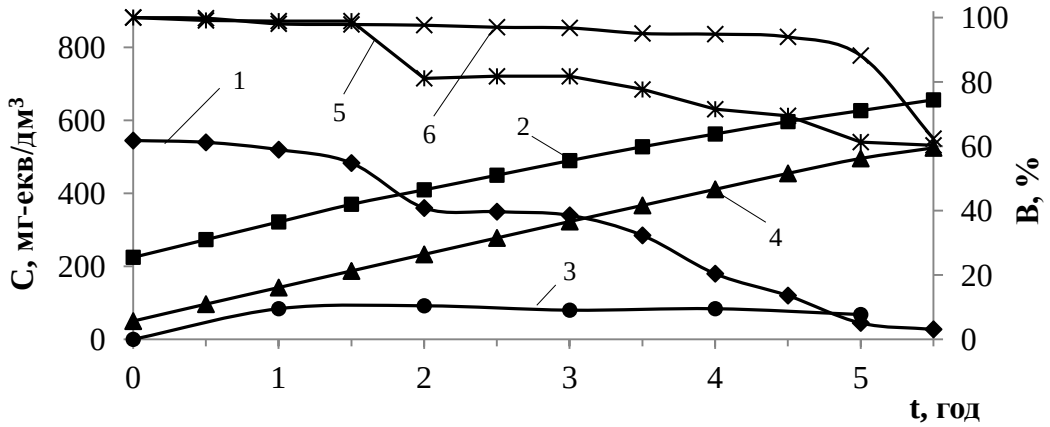
4.5 Електроліз розчинів хлористого натрію в дво- та трикамерних електролізерах при додаванні в анодну область аніоніту АВ-17

Як видно із раніше приведених результатів, внаслідок втрат активного хлору за рахунок дегазації, концентрацію активного хлору в анодній камері двокамерного електролізера вдавалось підвищити не більше як до 3 %. З іншого боку видно, що в анодній камері наряду з Cl_2 утворюється гіпохлорит та хлорит натрію. Тому для уловлювання окислених сполук хлору в аноліті використовували високоосновний аніоніт АВ-17-8 в Cl^--формі. Особливістю роботи двокамерного електролізера є здатність підтримувати pH аноліту за рахунок дифузії гідроксид аніонів через аніонну мембрану з катодної камери, де вони утворюються при відновленні водню. Принаймні зниження pH в аноліті не спостерігалось.



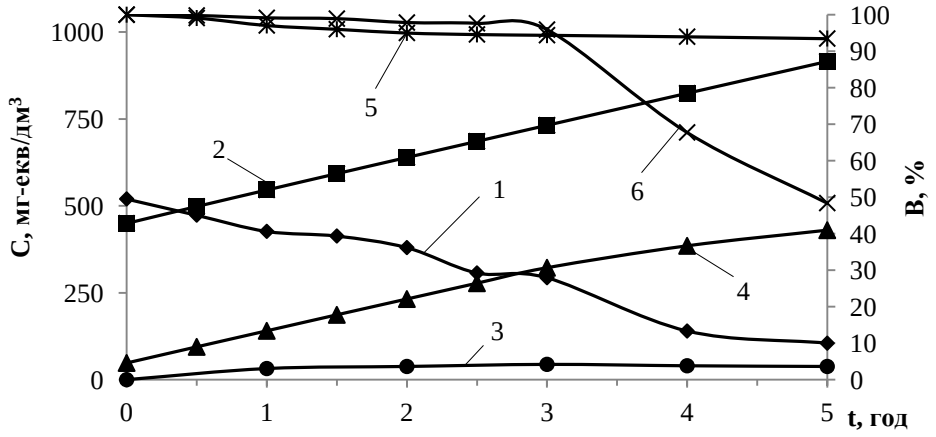
Характеристика розчину: $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (1), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (2), Л $_{кат.\ кам.}$(3), $B_{Cl^-ан.\ кам.}$ (4), $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (5)

Рисунок 4.18 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та анодній (2) камері, лужності (3) в катодній камері, виходу за струмом хлоридів в анодній (4) та лугу в катодній (5) камерах від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 547 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 0 мг-екв/дм^3) та лужності 460 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 98 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)



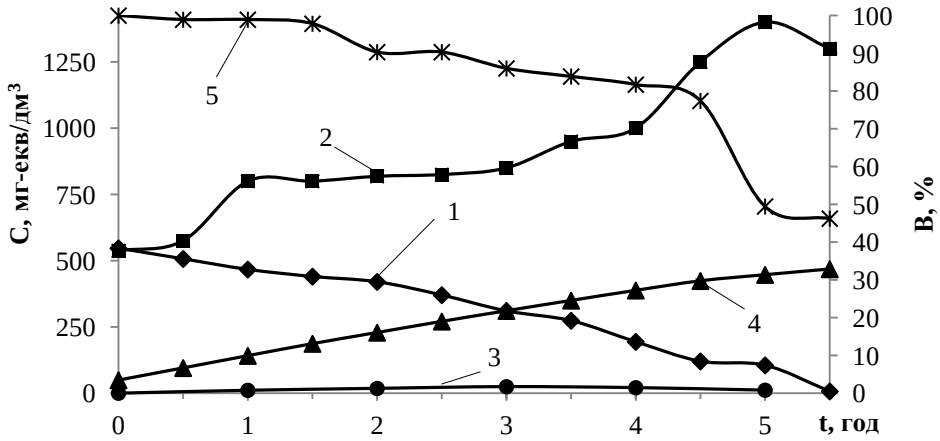
Характеристика розчину: $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (1), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (2), $C_{Cl_2ан.\ кам.}$ (3), Л $_{кат.\ кам.}$(4), $B_{Cl^-ан.\ кам.}$ (5), $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (6)

Рисунок 4.19 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та анодній (2) камері, концентрації активного хлору в анодній камері (3), лужності (4) в катодній камері, виходу за струмом хлоридів в анодній (5) та лугу в катодній (6) камерах від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 545 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 225 мг-екв/дм^3) та лужності 270 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 50 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2).



Характеристика розчину: $C_{Cl^-\text{роб. кам.}}$ (1), $C_{Cl^-\text{ан. кам.}}$ (2), $C_{Cl_2\text{ан. кам.}}$ (3), Л $_{\text{кат. кам.}}$(4), $B_{Cl^-\text{ан. кам.}}$ (5), $B_{OH^-\text{кат. кам.}}$ (6)

Рисунок 4.20 – Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та анодній (2) камері, концентрації активного хлору в анодній камері (3), лужності (4) в катодній камері, виходу за струмом хлоридів в анодній (5) та лугу в катодній (6) камерах від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 520 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 450 мг-екв/дм^3) та лужності 400 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 48 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)

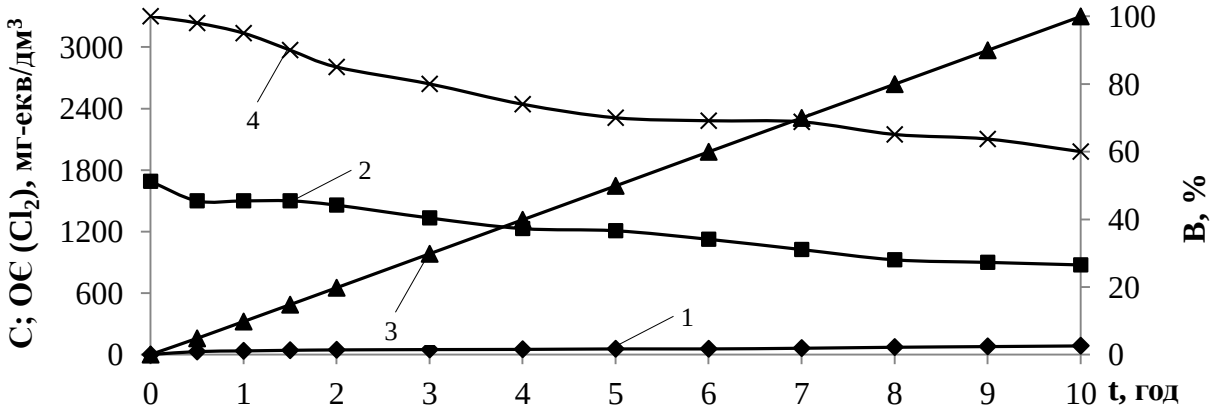


Характеристика розчину: $C_{Cl^-\text{роб. кам.}}$ (1), $C_{Cl^-\text{ан. кам.}}$ (2), $C_{Cl_2\text{ан. кам.}}$ (3), Л $_{\text{кат. кам.}}$(4), $B_{OH^-\text{кат. кам.}}$ (5)

Рисунок 4.21 –Залежність концентрації хлоридів в робочій (1) та анодній (2) камері, концентрації активного хлору в анодній камері (3), лужності (4) та виходу за струмом лугу в катодній (5) камері від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 546,7 мг-екв/дм^3), який розміщено в робочій камері трикамерного електролізера при концентрації хлориду кальцію (C_{CaCl_2} = 537,5 мг-екв/дм^3) та лужності 375 мг-екв/дм^3 в анодній камері, і лужності в катодній камері 49 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,16 А/дм^2)

Як видно з рис. 4.22 концентрація хлоридів в аноліті за 10 годин електролізу при щільності струму знизилась з 2690 мг-екв/дм^3 до 875 мг-екв/дм^3 при відносно не високій концентрації активного хлору в аноліті. Концентрація останнього вже через 0,5 години електролізу досягла 30 мг-екв/дм^3 і поступово зростала до 86,7 мг-екв/дм^3. Обмінну ємність аніоніту по активному хлору визначали відбираючи його проби об'ємом 1 см^3 і визначали ємність за активним хлором.

Відібраний аніоніт заміняли на свіжий аніоніт в Cl^--формі. Як видно з 4.22 рисунку ємність аніоніту по активному хлору, який сорбувався в ClO^- або ClO_2^--формі зростала з часом. За 10 годин електролізу було сорбовано 174,8 мг-екв активного хлору. Вихід окислених сполук хлору за струмом був на досить високому рівні ≈ 98 – 60 % і знижувався з часом по мірі зниження концентрації хлоридів у розчині.

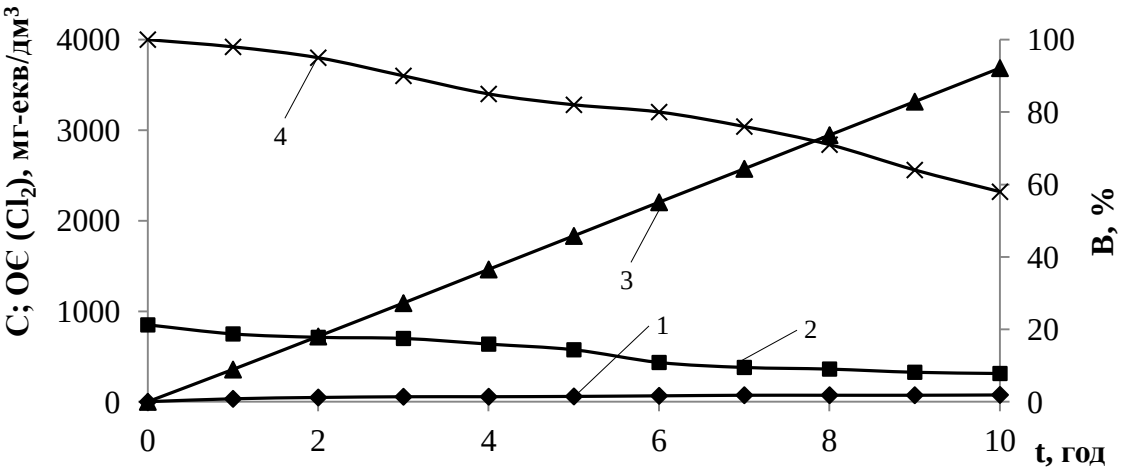


Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

Рисунок 4.22 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3) та виходу за струмом активного хлору (4) в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 1690,1 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 56 см^3 в анодній камері, при лужності 200 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Як видно з рис. 4.23, де перед початком експерименту замінили аніоніт в хлоритній формі на аніоніт в хлоридній формі, а розчин в катодній камері залишили без змін, вихід за струмом гіпохлорит-аніонів, що сорбуються на

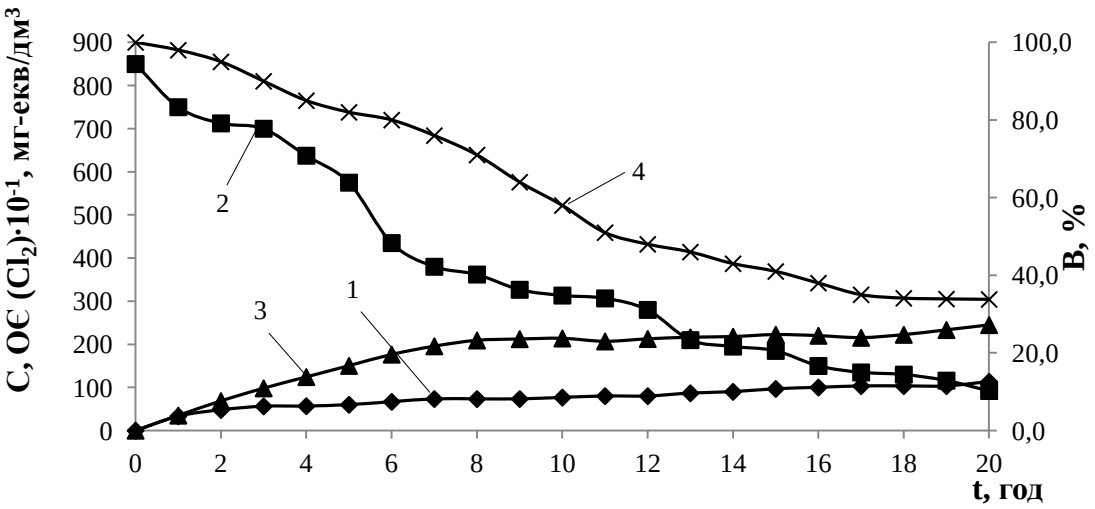
аніоніті був досить високим на початку експерименту (98 – 100 %) та знижувався до 58 % за 10 годин електролізу.



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

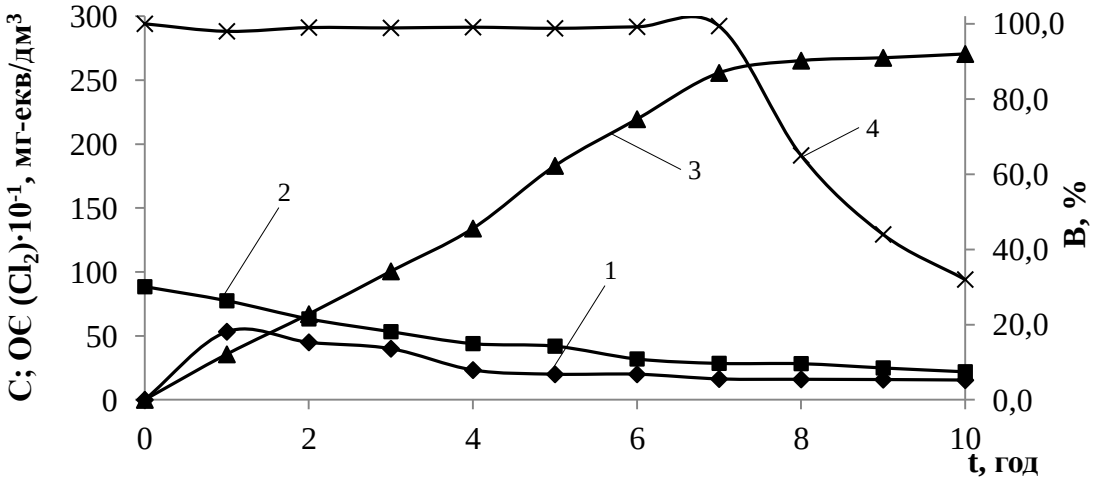
Рисунок 4.23 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3) та вихід за струмом активного хлору (4) в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 850 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 50 см^3 в анодній камері, при лужності 200 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Як і у попередньому досліді вміст активного хлору в розчині не перевищував 80 мг-екв/дм^3. Ємність аніоніту за активним хлором перевищувала 3000 мг-екв/дм^3, що пов'язано з тим, що активний хлор сорбувався в основному у вигляді гіпохлорит-аніонів, 1 ммоль якого містить 2 мг-екв активного хлору. При проведенні електролізу протягом 20 годин (рис. 4.24) вміст хлоридів було знижено до 18,5 мг-екв/дм^3 без суттєвого підвищення ємності аніоніту по активному хлору. Це обумовлено тим, що при збільшенні часу електролізу ємність аніоніту за гіпохлорит-аніоном вичерпалась, а процес очищення проходив аналогічно процесу без використання аніоніту із значними втратами газоподібного хлору. При заміні використаного аніоніту на свіжий в Cl^--формі його ємність по активному хлору зростала навіть при концентрації хлоридів у розчині на рівні 88,5 мг-екв/дм^3 (рис. 4.25).



Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

Рисунок 4.24 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2), обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3), виходу за струмом активного хлору (4) в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 850 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 50 см^3 в анодній камері, при лужності 200 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)



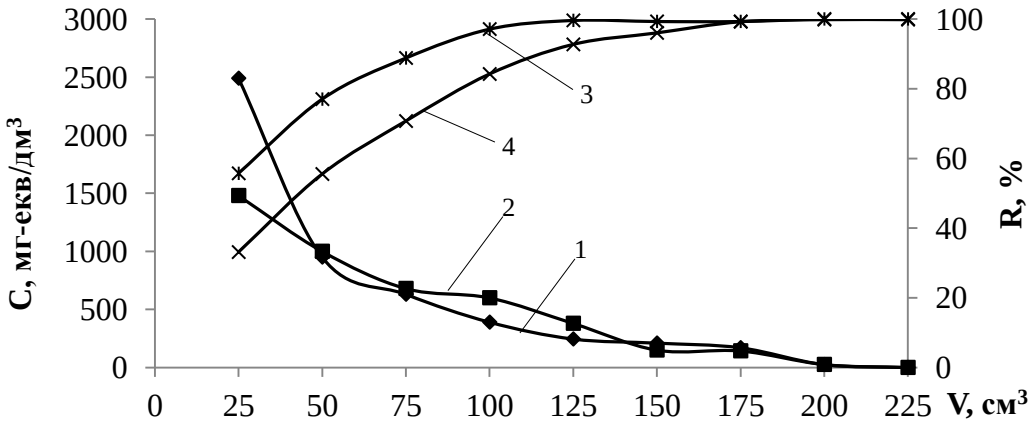
Характеристика розчину: C_{Cl_2}(1), C_{Cl^-}(2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

Рисунок 4.25 – Залежність концентрації активного хлору (1), хлоридів (2) та обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3) та виходу за струмом по активному хлору (4) в анодній камері двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 88,5 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 53 см^3 в анодній камері, при лужності 200 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2,j = 4,17 А/дм^2)

Головним джерелом хлоридів були десорбовані із аніоніту хлориди при сорбції гіпохлорит-аніонів. В цілому концентрація хлоридів знижувалась у межах від 88 мг-екв/дм^3 до 20 мг-екв/дм^3. Концентрація активного хлору була на рівні 20-50 мг-екв/дм^3, а ємність іоніту за активним хлором перевищила 2500 мг-екв/дм^3. Слід відмітити, що при зниженні концентрації хлоридів протягом останніх трьох годин було відмічено сповільнення зростання ємності аніоніту по активному хлору із зниженням його виходу за струмом з 95 – 98 % до 35 – 64 %.

В цілому даний процес переробки концентратів, що містять хлориди, цілком задовільний. Проте очищений від хлоридів розчин містить залишки активного хлору. Крім того в розчинах часто спостерігається підвищення pH середовища, що викликає необхідність його подальшої обробки.

Значною перевагою даного методу є переведення аніоніту з сольової хлоридної форми в хлоритну. Звичайно, даний аніоніт можна використовувати для знезараження води, так як з нього десорбуються окислені сполуки хлору при фільтруванні через нього води, включаючи звичайні поверхневі води із жорсткістю і лужністю до 4 – 5 мг-екв/дм^3 та із вмістом хлоридів і сульфатів до 100 – 150 мг/дм^3. Але головною перешкодою в даному процесі є ускладнення технологій використання аніоніту в хлоритній або гіпохлоритній формі через необхідність транспортування іоніту до місця використання в хлоритній або гіпохлоритній формі та при поверненні відпрацьованого іоніту в сульфатній або хлоридній формі. Це необхідно тому, що вартість аніоніту є високою і його доцільно використовувати багаторазово. Тому нами були вивчені процеси десорбції сполук окисленого хлору з аніоніту при обробці його розчинами лугу та соди. Результати приведені на рис. 4.26. Як видно з рисунку 4.26 аніони ClO^- та ClO_2^- добре десорбуються з аніоніту як розчином лугу так і розчином соди. При використанні 5 об’ємів розчину на 1 об’єм іоніту при використанні розчину лугу ступінь регенерації іоніту сягає 97 %, а при використанні розчину соди ступінь десорбції окислених сполук хлору сягає 84 %.



Параметри процесу: C_{Cl_2}(1; 2), R (3; 4)

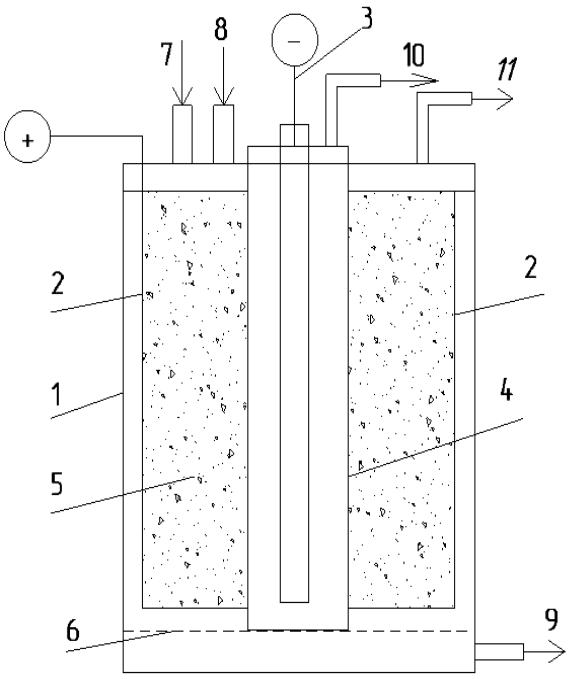
Регенераційні розчини: NaOH 5 % (1;3), Na_2CO_3 15 % (2; 4)

Рисунок 4.26 – Залежність концентрації активного хлору (1, 2) та ступеню десорбції (R) гіпохлоритів та хлоритів (3, 4) від пропущених об’ємів 5 %-го розчину лугу (1, 3) та 15 %-го розчину соди (2, 4) через аніоніт АВ-17-8 в хлоритно-гіпохлоритній формі

При цьому загальна концентрація по активному хлору при використанні лугу сягала 4 %, а при використанні соди – 3,3 %. В разі, коли регенерацію аніоніту проводили при витраті 2,5-х об’ємів розчину на 1 об’єм іоніту концентрація активного хлору в розчині лугу сягає 6,1 %, в розчині соди 4,4 %. Такі розчини доцільно використовувати для знезараження води. Тому варто проводити дробну регенерацію із використанням першої частини розчину як реагенту для знезараження води, а другу частину для регенерації іоніту на наступному етапі. Далі для повної регенерації іоніту доцільно використовувати чисті розчини лугу та соди з подальшим їх застосуванням на попередніх стадіях регенерації. Відрегенерований іоніт доцільно використовувати для вилучення хлоридів з води або відпрацьованих елюатів, як це було показано в роботах [80, 221]. Після переведення іоніту в хлоридну форму замість лужної регенерації доцільно проводити його обробку в анодній камері двокамерного електролізеру з переведенням в гіпохлоритну або хлоритну форму. І лише після цього доцільно регенерувати лугом чи розчином

соди. Таким чином в якості відходів будуть утворюватись розчини, придатні для знезараження води, очищення її від сполук марганцю та заліза.

Для реалізації даного процесу можна використовувати електролізер, схема якого приведена на рис. 4.27. Даний електролізер може мати вигляд циліндра, в центральній частині якого розміщено катод у вигляді циліндра і який заключено в герметичний циліндр виготовлений із аніонообмінної мембрани МА-41.



1 – корпус електролізера;
2 – циліндричний анод з титану, вкритого оксидом рутенію;
3 – катод із легованої сталі;
4 – герметичний циліндр із мембрани МА-41 заповнений розчином лугу;
5 – завантаження аніоніту АВ-17-8;
6 – сітка;
7 – подача води;
8 – подача розчину лугу або промивної води;
9 – відведення очищеної води, регенераційного розчину та промивної води;
10 – відведення водню з катодної зони;
11 – відведення газів з анодної зони.

Рисунок 4.27 – Схема електролізера з аніонітом для вилучення хлоридів із води

Анод виконано також у циліндричній формі із титану, покритого оксидом рутенію. Анодну область заповнено аніонітом АВ-17-8.

Спочатку через аніоніт в основній чи карбонатній формі фільтрують воду, яку очищають від хлоридів. Форма іоніту вибирається в залежності від складу води. Якщо у воді присутні іони кальцію, то аніоніт краще використовувати в карбонатній формі [116]. Тоді при сорбції хлоридів десорбуються карбонати, які із кальцієм виділяються у вигляді нерозчинних сполук.

$$(An^+)_2CO_3^{2-} + 2Cl^- \rightarrow 2An^+Cl^- + CO_3^{2-}, \quad (4.12)$$

де An^+ - полімерний залишок аніоніту.

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow. \quad (4.13)$$

Це дає можливість доочищати оброблену на аніоніті воду без додаткових реагентів.

Коли у воді є надлишок іонів магнію, то аніоніт краще використовувати в основній формі. Тоді в обробленій воді протікають реакції 4.14 та 4.15.

$$An^+OH^- + Cl^- \rightarrow AnCl + OH^-, \quad (4.14)$$

$$2OH^- + Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow. \quad (4.15)$$

Вони забезпечують вилучення з води іонів магнію.

В разі натрій-катіонованої води чи концентрату, який утворюється після опріснення такої води у них в основному присутній хлорид натрію. При пропусканні такої води через аніоніт в основній формі головним чином утворюється луг, а у карбонатній формі – сода.

$$An^+OH^- + NaCl \leftrightarrow An^+Cl^- + NaOH, \quad (4.16)$$

$$(An^+)_2CO_3^{2-} + 2NaCl \leftrightarrow 2An^+Cl^- + Na_2CO_3. \quad (4.17)$$

Отримані розчини лугу та соди доочищаються електролізом з отримання очищеної води та концентрованого розчину лугу або соди [229].

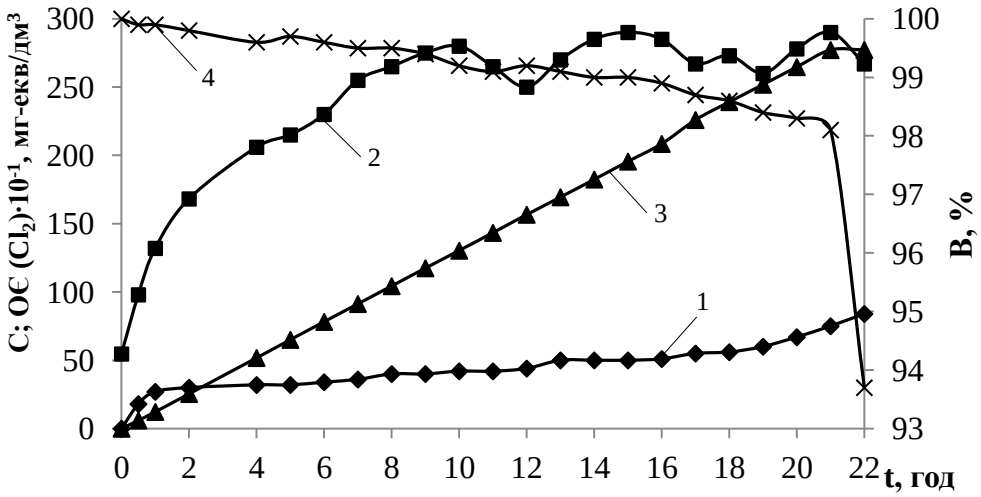
Після того, як ємність іоніту по хлоридах вичерпалась фільтр відключають на регенерацію. Для цього на катод і анод подають постійний струм при анодній щільності струму ~ 4-6 А/дм^2. Після окислення сорбованих на аніоніті хлоридів до гіпохлорит-аніонів подачу електричного струму відключають, а через аніоніт пропускають розчин соди або лугу для десорбції гіпохлорит-аніонів та переведення аніоніту в основну або карбонатну форму. Після промивки аніоніту водою його знову використовують для очищення

води від хлоридів. Отримані при регенерації аніоніту розчини гіпохлориту натрію використовують для знезараження води.

Для отримання більш концентрованих розчинів гіпохлориту натрію регенерацію аніоніту лужними реагентами ведуть дробним методом, відбираючи першу 1/3 частини всього розчину на використання, а інші 2/3 залишаючи для повторного використання, вводячи при цьому в кожному циклі 1/3 від об'єму регенераційного розчину у вигляді свіжоприготовлених розчинів лугу або соди. Для приготування регенераційних розчинів використовують промивні води, які вже містять залишки реагентів.

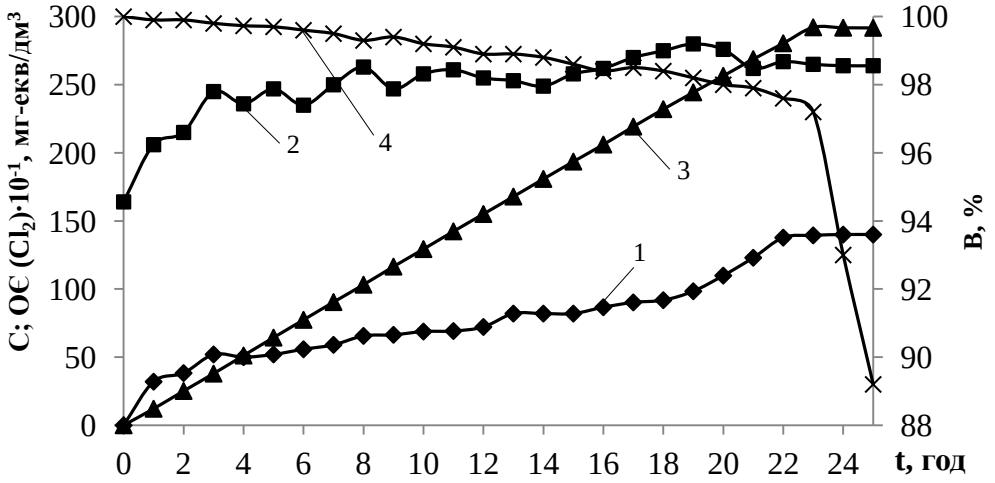
Крім двокамерних електролізерів для переробки розчинів хлориду натрію використовували трикамерні електролізери, анодна камера в яких була заповнена аніонітом. Катодна камера в даному випадку була заповнена слабким розчином лугу і призначалась для отримання більш концентрованих розчинів лугу. Від робочої камери вона відділена катіонною мембраною. В робочій (середній) камері розміщували розчини, що містять хлорид натрію. В анодній камері крім розчину хлориду натрію розміщували аніоніт АВ-17-8 в хлоридній формі. Концентрація хлориду натрію в робочій камері сягала 420 мг-екв/дм^3 (рис. 4.28, 4.29), в анодній камері 54,7 мг-екв/дм^3 (рис. 4.28) та 164 мг-екв/дм^3 (рис. 4.29). В обох випадках початкова лужність у катодній камері сягала ~ 50 мг-екв/дм^3. Електроліз проводили, періодично змінюючи розчин у робочій камері. При цьому контролювали лужність (кислотність) в усіх трьох камерах, концентрацію хлоридів в робочій та анодній камері, концентрацію активного хлору в анодній камері та ємність іоніту по активному хлору. Як видно з рис. 4.28 та 4.29 концентрація активного хлору в анодній камері зростала повільно.

Більший приріст концентрації активного хлору в аніоніті спостерігався в разі вищої початкової концентрації хлоридів в анодній камері. В обох випадках по мірі проходження електролізу ємність аніоніту по окислених сполуках хлору зростала і сягала 2800 – 2900 мг-екв/дм^3 за активним хлором.



Характеристика процесу: $C_{Cl_2\,ан.\,кам.}$ (1), $C_{Cl^-\,роб.\,кам.}$ (2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

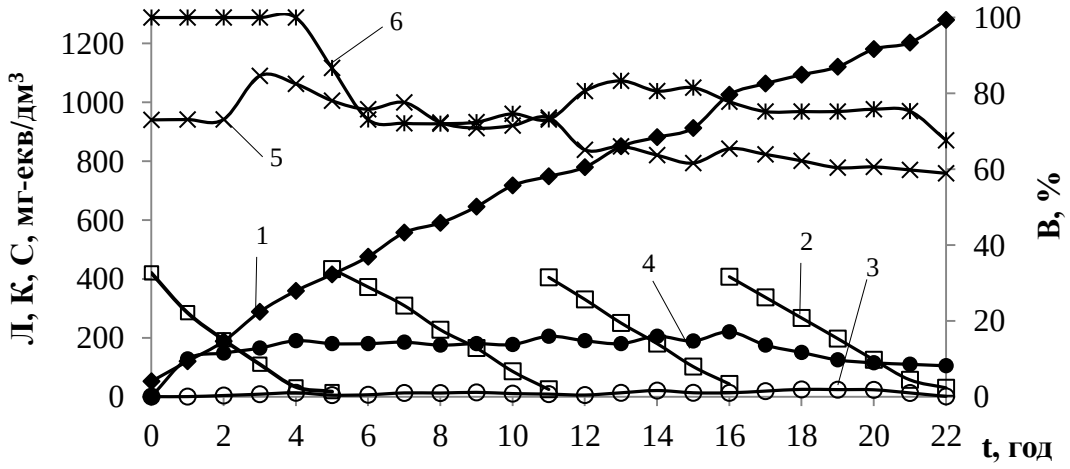
Рисунок 4.28 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2) в анодній камері, обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3) та вихід за струмом активного хлору (4) в анодній камері трикамерного електролізера від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 54,7 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 140 см^3 в анодній камері, при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 420 мг-екв/дм^3 в робочій камері і при лужності 52 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)



Характеристика процесу: $C_{Cl_2\,ан.\,кам.}$ (1), $C_{Cl^-\,роб.\,кам.}$ (2), $ОЄ_{Cl_2}$(3), В (4)

Рисунок 4.29 – Залежність концентрації активного хлору (1) та хлоридів (2) в анодній камері, обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору (3) та вихід за струмом активного хлору (4) в анодній камері трикамерного електролізера від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 164 мг-екв/дм^3 та об'ємі іоніту 140 см^3 в анодній камері, при концентрації хлоридів C_{Cl^-} = 420 мг-екв/дм^3 в робочій камері і при лужності 49 мг-екв/дм^3 в катодній камері (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Вихід за струмом по окислених сполуках хлору поступово знижувався. В процесі електролізу спостерігалось постійне підвищення лужності католіту (рис. 4.29, 4.30). При цьому після 5 – 6 годин електролізу, коли концентрація хлоридів в робочій камері знижувалась до 17 – 43 мг-екв/дм^3, розчин у робочій камері замінювали на вихідний.



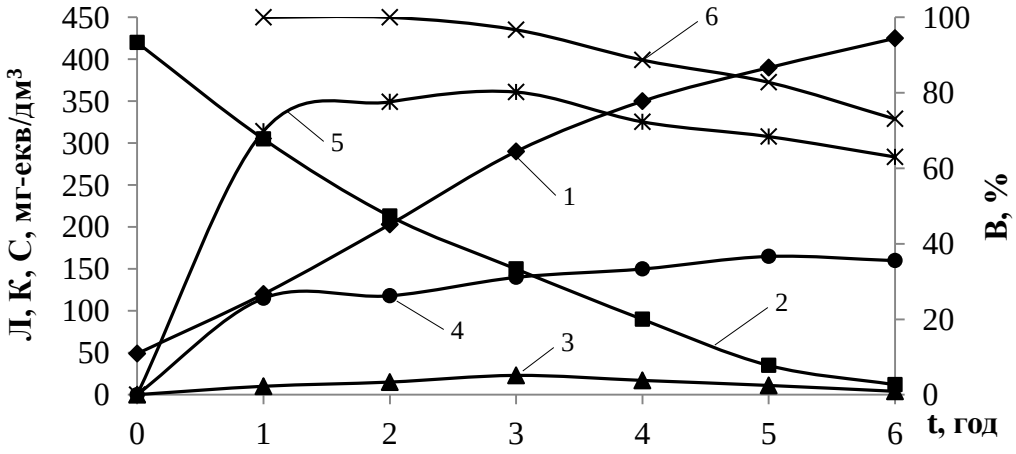
Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (2), $К_{роб.\ кам}$ (3), $К_{ан.\ кам.}$(4), $В_{OH^-кат.\ кам.}$ (5), $В_{Cl^-роб.\ кам.}$ (6)

Рисунок 4.30 – Зміна лужності в катодній камері (1), концентрації хлоридів в робочій камері (2), кислотності в робочій (3) та анодній (4) камерах, виходу лугу за струмом в катодній камері (5) та дифузії хлоридів (6) з робочої камер в анодну камеру трикамерного електролізера з часом електролізу при початковій концентрації хлоридів в анодній камері 54,7 мг-екв/дм^3, в робочій камері 420 мг-екв/дм^3, об'ємі аніоніту в анодній камері 140 см^3 при початковій лужності в катодній камері 52 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Слід відмітити, що в процесі електролізу відбувалось часткове підкислення робочого розчину та значне підкислення аноліту. Обумовлено це дифузійними та електродними процесами.

На катоді постійно відбувається утворення водню та гідроксид-аніонів. Але вихід за струмом лугу, як видно з рис. 4.30 та 4.31 далекий від 100 %. Обумовлено це тим, що при підкисленні робочого розчину в католіт дифундують не лише катіони натрію з утворенням лугу, але і протони, які нейтралізують гідроксид-аніони, які утворились на катоді і спричиняють, в результаті, зниження лужності католіту.

Підкислення аноліту обумовлено анодними процесами, які протікають як з участю хлоридів (реакції 4.1 та 4.6) так і при окисленні води(реакція 4.8). Очевидно, що гіпохлорит-аніони сорбуються на аніоніті і це забезпечує зниження втрат окислених сполук хлору у вигляді Cl_2 та ClO_2.



Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (2), $К_{роб.\ кам}$ (3), $К_{ан.\ кам.}$(4), $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (5), $B_{Cl^-роб.\ кам.}$ (6)

Рисунок 4.31 – Зміна лужності в катодній камері (1), концентрації хлоридів в робочій камері (2), кислотності в робочій (3) та анодній (4) камерах, виходу лугу за струмом (5) в катодній камері та дифузії хлоридів (6) з робочої камери в анодну камеру трикамерного електролізера з часом електролізу при початковій концентрації хлоридів в анодній камері 164 мг-екв/дм^3, в робочій камері 420 мг-екв/дм^3, об'ємі аніоніту в анодній камері 140 см^3 при початковій лужності в катодній камері 49 мг-екв/дм^3 ($I = 0,5$ А, $f_a = f_k = 12$ см^2, $j = 4,17$ А/дм^2)

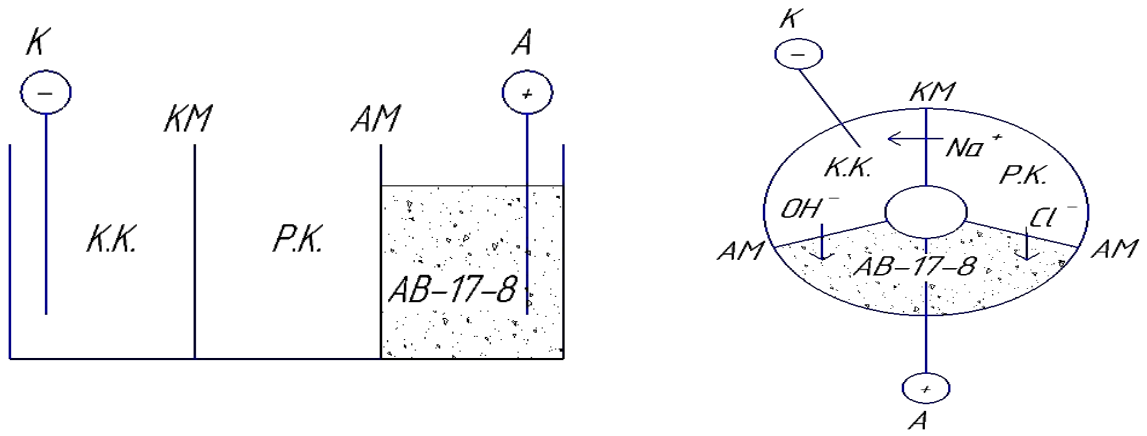
Підвищення кислотності в аноліті, яка інколи перевищує 200 мг-екв/дм^3, призводить до погіршення дифузії хлоридів з робочої камери в анодну область. Це пов'язано з тим, що при значній кислотності в анодній області посилюється дифузія гідроксид-аніонів з робочої області в анодну. В даному випадку, не дивлячись на низьку концентрацію гідроксид-аніонів в робочій камері, через значну кислотність в анодній камері різниця концентрацій гідроксид аніонів в цих камерах стає достатньою, щоб вони створили конкуренцію по дифузії в анодну камеру хлоридам. Це спричиняє значне зниження виходу за струмом по дифузії хлоридів. Очевидно, що підвищення

швидкості дифузії гідроксид аніонів з робочої в анодну камеру спричиняє певне підкислення робочого розчину. Це, в свою чергу, призводить до міграції протонів з робочої в катодну камеру та до зниження виходу за струмом лугу в католіті.

Усе це добре підтверджують дані приведені на рис. 4.30 та 4.31. Так за 22 години електролізу вихід за струмом по дифузії хлоридів з робочої камери в анодну знизився із 100 % до 67,6 %, а за 6 годин із 100 % до 73,1 %. Вихід лугу в католіті склав відповідно 73,1 – 58,9 % та 70,0 – 63,0 %. При цьому кислотність в аноліті виросла за 4 години до 180 – 190 мг-екв/дм^3 і протягом 10 – 15 годин залишалась на рівні 160 – 220 мг-екв/дм^3.

При цьому підкислення аноліту призводить до сповільнення реакції виділення з води кисню, що сприяє проходженню конкуруючої реакції окислення хлоридів до активного хлору. З іншої сторони підкислення аноліту не бажане, тому що спричиняє розкладання гіпохлорит- та хлорит-аніонів з утворенням Cl_2 та ClO_2, що виділяються з розчину у вигляді газів. Застосування аніоніту в значній мірі дозволяє підвищити ефективність уловлювання активного хлору за рахунок зв’язування гіпохлорит- та хлорит-аніонів. Значного підвищення ефективності процесу можна досягти при переході від звичайної лінійної схеми: катод – катодна область – катіонна мембрана – робоча камера – аніонна мембрана – аніонна камера – анод (рис. 4.32 а) до замкненої схеми: катод – катодна камера – катіонна мембрана – робоча камера – аніонна мембрана – анодна камера – анод – анодна камера – аніонна мембрана – катодна камера – катод і далі по циклу (рис. 4.32 б).

При використанні такого електролізера хлориди будуть накопичуватися в анодній камері і окислюватися до активного хлору. В той же час з катодної області через другу аніонну мембрану в аноліту будуть проходити гідроксид-аніони, які будуть сприяти утворенню окиснених сполук хлору з підвищеним ступенем окиснення за рахунок реакцій 4.1 – 4.4.

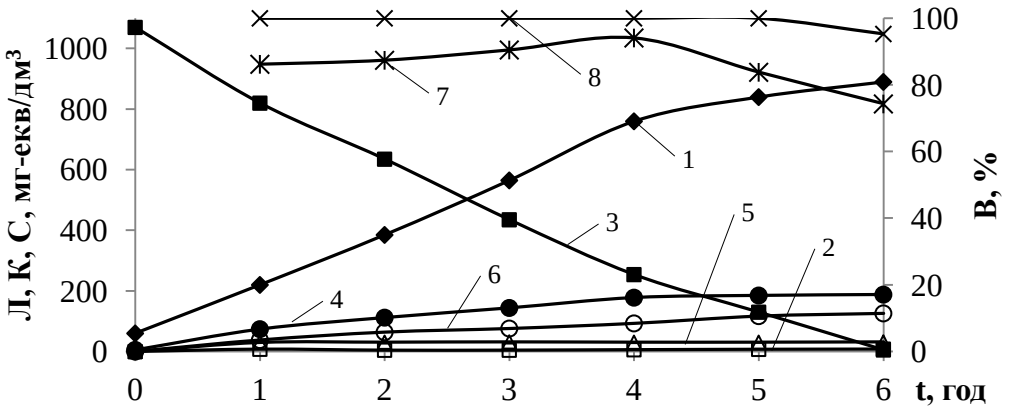


а б

Рисунок 4.32 – Лінійна (а) та замкнена (б) схеми трикамерних електролізерів для переробки розчинів хлориду натрію з використанням аніоніту АВ-17- 8

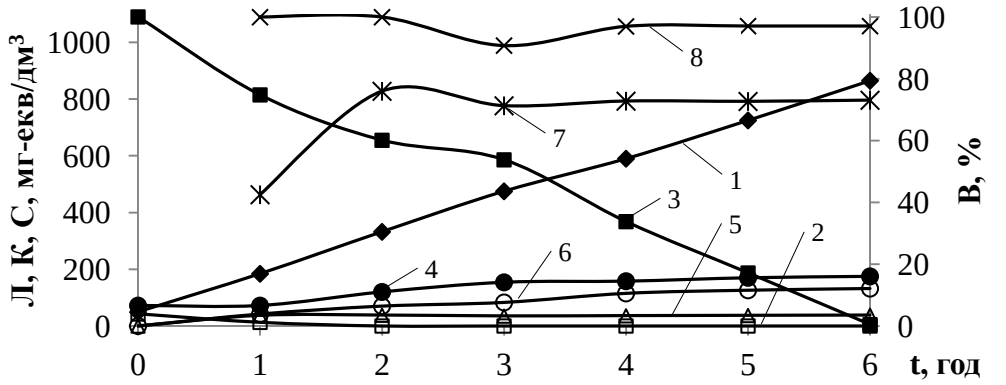
Проте і реалізована схема електрохімічної переробки розчинів хлориду натрію в трикамерному електролізері дозволяє очищати розчини, що містять хлорид натрію з отриманням реагентів для дезінфекції та знезараження води.

Очевидно, що і в даному випадку можливо десорбувати окислені сполуки хлору з аніоніту розчинами лугу або соди, як це було описано раніше. Проте в даному випадку розчини що очищаються від хлоридів подаються не в анодну область, а в робочу камеру. При цьому процес проходить як з отриманням окислених сполук хлору, так і з отриманням розчину лугу. Так, з рис. 4.30 видно, що при задовільному виході за струмом крім окиснених сполук хлору можна отримати 5 %-й розчин лугу, який до того ж методом електродіалізу можна концентрувати до 40 % [229]. Тому було цікаво, як проходитиме електроліз розчину хлориду натрію при використанні в анодній області аніоніту в основній або карбонатній формі. Дані про проведення електролізу розчинів NaCl в трикамерному електролізері при використанні в анодній області аніоніту АВ-17-8 в основній формі приведені на рис. 4.33, а в карбонатній формі на рис. 4.34. Як видно з рисунків, застосування аніоніту в основній та карбонатній формі до певної міри компенсує необхідність в гідроксид- або карбонат-аніонах для зниження кислотності аноліту під час електродіалізу.



Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $Л_{роб}$ (2), $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (3), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (4), $C_{Cl_2 ан.\ кам.}$ (5), $К_{ан.\ кам.}$(6); $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (7); $B_{Cl^-роб.\ кам.}$ (8). E_{Cl_2} = 800 мг-екв/дм^3

Рисунок 4.33 – Залежність лужності в катодній (1) та робочій (2) камерах, концентрації хлоридів в робочій (3) та анодній (4) камерах, концентрації активного хлору (5) та кислотності (6) в аноліті, виходу за струмом лугу (7) в катодній камері та дифузії хлоридів (8) з робочої камери трикамерного електролізера (мембрана МК-40 та МА-41) від часу електролізу при початковій лужності в катодній камері 60 мг-екв/дм^3, концентрації хлоридів в робочій камері 1070 мг-екв/дм^3, в анодній камері 5,6 мг-екв/дм^3 при застосуванні 140 см^3 аніоніту АВ-17-8 в основній формі в анодній області (I = 1,0 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 8,33 А/дм^2)



Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $Л_{роб}$ (2), $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (3), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (4), $C_{Cl_2 ан.\ кам.}$ (5), $К_{ан.\ кам.}$(6); $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (7); $B_{Cl^-роб.\ кам.}$ (8). E_{Cl_2} = 1276 мг-екв/дм^3

Рисунок 4.34 – Залежність лужності в катодній (1) та робочій (2) камерах, концентрації хлоридів в робочій (3) та анодній (4) камерах, концентрації активного хлору (5) та кислотності (6) в аноліті, виходу за струмом лугу (7) в катодній камері та дифузії хлоридів (8) з робочої камери трикамерного електролізера (мембрана МК-40 та МА-41) від часу електролізу при початковій лужності в катодній камері 49 мг-екв/дм^3, концентрації хлоридів в робочій камері 1090 мг-екв/дм^3, в анодній камері 72 мг-екв/дм^3 при застосуванні 140 см^3 аніоніту АВ-17-8 в карбонатній формі в анодній області (I = 1,0 А, $f_a = f_k$ = 12 см^2, j = 8,33 А/дм^2)

В даному випадку кислотність аноліту зростає повільніше і за 5 – 6 годин сягає 117 – 132 мг-екв/дм^3. При цьому на 5 – 10 % зростає вихід за струмом лугу в католіті в порівнянні із випадком, коли аніоніт використовували в сольовій формі. З іншої сторони на початку електролізу аноліт через іонообмінні процеси набуває значної лужності, що різко знижує вихід за струмом окислених сполук хлору. У випадку з застосуванням аніоніту в основній формі вихід за струмом окислених сполук хлору сягає 56 %, а в карбонатній формі – 89 %. В разі застосування аніоніту в хлоридній формі вихід за струмом окислених сполук хлору сягає 100 %. Проте в даному випадку значно знижуються втрати активного хлору, а вихід за струмом по дифузії хлоридів з робочої камери сягає 95 – 100 %. Залишкова лужність очищених від хлориду натрію розчинів складає 2,7 – 7,3 мг-екв/дм^3. Ємність аніоніту за активним хлором можна підвищити до 3000 мг-екв/дм^3 при послідовному очищені від хлориду натрію 2-х або 3-х об’ємів води. До речі в даному випадку концентрацію хлориду натрію було знижено з 1000 мг-екв/дм^3 до 5,1 – 5,3 мг-екв/дм^3.

Слід відмітити, що переробку розчинів хлориду натрію в двокамерних електролізерах краще проводити при наявності в розчинах іонів жорсткості. Конструкція електролізера дозволяє запобігти отруєнню катоду продуктами гідролізу іонів жорсткості. В разі переробки концентрованих розчинів хлориду натрію доцільно використовувати трикамерний електролізер, який крім окислених сполук хлору дозволяє отримувати розчини лугу. Даний підхід вимагає доочищення розчинів від іонів жорсткості.

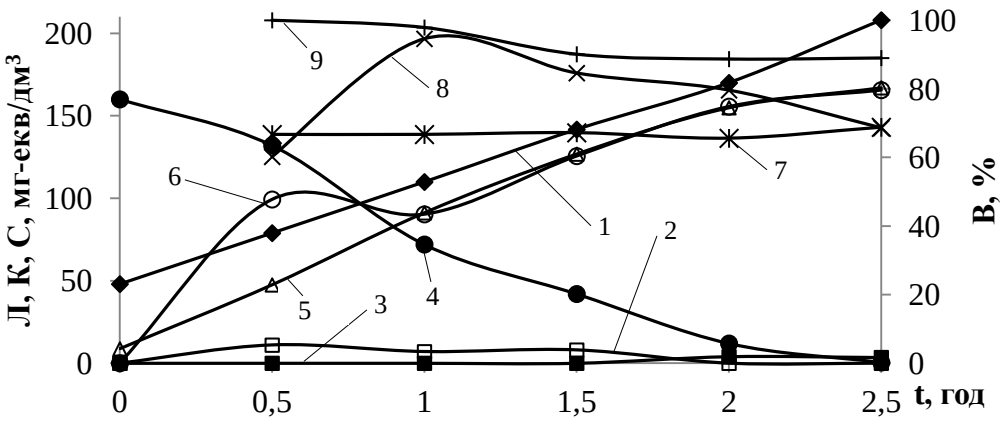
4.6 Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію

Трикамерний електролізер з катіонною та аніонною мембранами дає можливість переробляти розчини хлориду натрію різної концентрації з отриманням розчинів лугу та активного хлору. Проте, на відміну від сульфату

натрію [221, 230], де в католіті концентрується луг, а в аноліті сірчана кислота, при електролізі хлориду натрію в аноліті можливе утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти. При цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації Cl_2 та ClO_2. Вирішити дану проблему можна за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Іншим цікавим варіантом є отримання стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, отримувати хлориди алюмінію при використанні алюмінієвого аноду. В цьому випадку при розміщенні розчину хлориду натрію в центральній робочій камері, в катодній камері буде концентруватись луг за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область і утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню (реакція 4.5). В анодній області буде утворюватись розчин хлориду алюмінію при розчиненні металевого алюмінію та за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область.

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

Як видно з рис. 4.35 при анодній щільності струму 4,17 А/дм^2 за 2,5 години концентрація хлориду натрію в робочій камері знижувалась з 160 мг-екв/дм^3 (≈ 10 г/дм^3) до 0,5 мг-екв/дм^3 (≈ 29 мг/дм^3). Вихід за струмом лугу був на рівні 65 – 69 %, дифузії хлоридів на рівні 60 – 95 %, а розчинення алюмінію на рівні 89 – 100 %. Очевидно певне зниження виходу за струмом пов'язане із значним зниженням концентрації солі в робочій області. Так, концентрація хлориду натрію за 1,5 години електролізу знизилась до 40 мг-екв/дм^3, що зумовило значний опір системи. Для підтримання заданої сили струму напругу довелось підняти з 10 В до 50 – 55 В. Не дивлячись на це протягом останньої години сила струму знизилась до 0,4 А, а далі і до 0,1 А.

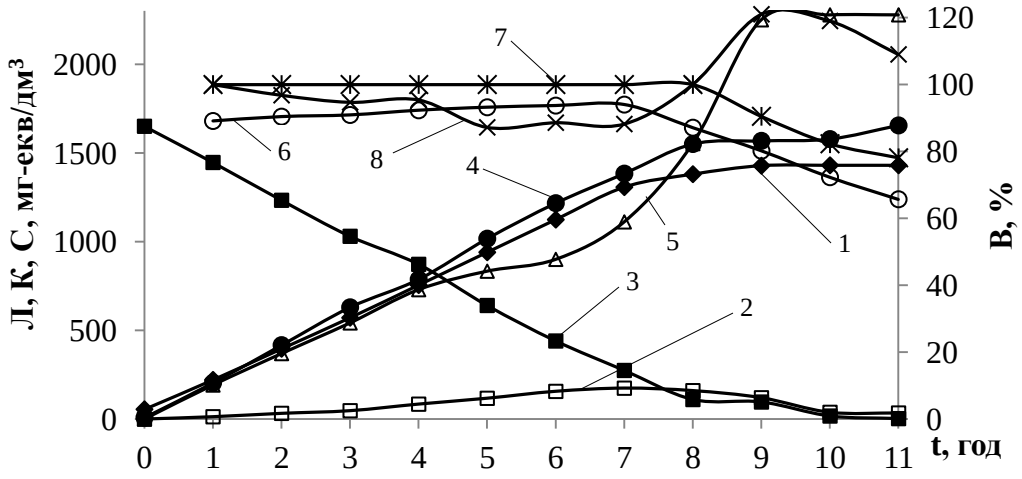


Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $Л_{роб}$ (2), $К_{роб}$ (3), $С_{Cl^-роб.\ кам.}$ (4), $С_{Cl^-ан.\ кам.}$ (5), $С_{Al^{3+}ан.\ кам.}$ (6), $В_{OH^-кат.\ кам.}$ (7); $В_{Cl^-роб.\ кам.}$ (8), $В_{Al^{3+}ан.\ кам.}$ (9)

Рисунок 4.35 – Залежність лужності в катодній області (1), лужності (2) або кислотності (3), концентрації хлоридів (4) в робочій камері, концентрації хлоридів (5) та алюмінію (6) в аноліті, виходу за струмом лугу (7) в католіті, дифузії хлоридів (8) з робочої в анодну камеру та іонів алюмінію (9) в аноліті від часу електролізу в трикамерному електролізері (мембрани МК-40 та МА-41) при використанні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 48 мг-екв/дм^3, кислотності аноліту (концентрація HCl) 8,75 мг-екв/дм^3, pH аноліту 3,1 і концентрації NaCl в робочій камері 160 мг-екв/дм^3 (I = 0,5 А, f_a = f_k = 12 см^2, j = 4,17 А/дм^2)

Тому для вивчення впливу концентрування лугу в катодній області та хлориду алюмінію а анодній області на процес електролізу було використано в робочій камері концентрований розчин хлориду натрію – на рівні 100 г/дм^3 (рис. 4.36). Електроліз проводили при силі струму 1 А, за щільності струму 8,33 А/дм^3. За даних умов електропровідність робочого розчину була високою протягом тривалого часу, тому вихід за струмом по утворенню лугу був досить високим – на рівні 90 – 94 % протягом перших 7 годин електролізу. Надалі вихід за струмом знижувався до 87 – 65 %. Це можливо і тому, що по мірі зростання лужності в катодній області зростала швидкість дифузії протонів з робочої камери в катодну. Обумовлено це також тим, що електропровідність мембрани по протонах вища, як по іонах натрію. Крім того за перших 7 годин концентрація іонів натрію в робочій камері знизилась більше, як у п’ять разів, а лужність в католіті досягла 1300 мг-екв/дм^3. Це призвело до того, що лужність робочого розчину за даний час піднялась до

174 мг-екв/дм^3. В подальшому лужність робочого розчину знизилась до 34 мг-екв/дм^3, що призвело до зниження виходу за струмом по дифузії хлоридів з робочої в анодну камеру. Протягом перших 8 годин даний показник сягав 100 %, а при конкуруючій дифузії гідроксид-аніонів з робочої камери в анодну він знизився до 90 – 78 %. Слід відмітити, що вихід за струмом іонів алюмінію за перші 8 годин електролізу досягав 87 – 100 %. Протягом останніх 3-х годин він перевищив 100 % і сягав 109 – 121 %. Пояснити це явище можна тим, що протягом перших 8 годин електролізу, коли швидкість дифузії хлоридів перевищувала швидкість розчинення алюмінію у розчині відбувалось підкислення розчину за рахунок накопичення хлористого водню.



Характеристика процесу: $Л_{кат}$ (1), $Л_{роб}$ (2), $C_{Cl^-роб.\ кам.}$ (3), $C_{Cl^-ан.\ кам.}$ (4), $C_{Al^{3+}ан.\ кам.}$ (5), $B_{OH^-кат.\ кам.}$ (6); $B_{Cl^-роб.\ кам.}$ (7), $B_{Al^{3+}ан.\ кам.}$ (8)

Рисунок 4.36 – Залежність лужності (1) в катодній та робочій (2) камерах, концентрації хлоридів (3) в робочій та анодній (4) камері, концентрації алюмінію (5) в анодній камері, виходу за струмом лугу (6) в католіті, дифузії хлоридів (7) з робочої в анодну камеру та іонів алюмінію (8) в аноліті від часу електролізу в трикамерному електролізері при використанні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 51 мг-екв/дм^3, кислотності аноліту 8,25 мг-екв/дм^3 за концентрації NaCl в робочій камері 100 г/дм^3 ($I = 1$ А, $f_a = f_k = 12$ см^2, $j = 8{,}33$ А/дм^2)

В подальшому розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок його розчинення при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. В результаті концентрація

алюмінію в аноліті досягла 2278 мг-екв/дм^3 при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм^3. Це говорить про те, що основним продуктом процесу в даному випадку, наряду з хлоридом алюмінію ($AlCl_3$) є 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)Cl_2$). Даний продукт є високоефективним коагулянтом при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод [231]. В цілому було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130,85 г/дм^3 тобто 13,085 %.

По Al_2O_3 концентрація коагулянту сягала 11,62 %. В кращих зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які є на ринку, концентрація Al_2O_3 не перевищувала 16 %. Вміст Al_2O_3 в очищеному сухому сульфаті алюмінію сягає 15 %. Тому для визначення межі концентрування розчину отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камері після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері (таблиця 4.5). Як видно з таблиці за 18 годин електролізу робочого розчину з концентрацією хлористого натрію 1708 мг-екв/дм^3 (~ 100г/дм^3) при щільності струму 4,17 мг-екв/дм^3 концентрація хлоридів в робочій камері знизилась до 3 мг-екв/дм^3 (106,5 мг/дм^3) при зростанні лужності в католіті до 1410 мг-екв/дм^3, в робочій камері до 184 мг-екв/дм^3. Концентрація хлоридів в аноліті досягла 1706 мг-екв/дм^3, а концентрація іонів алюмінію 2618 мг-екв/дм^3. Вихід за струмом лугу в католіті сягав 76,3 – 100 % за 12 годин електролізу, а далі знижувався до 79 %. Дифузія хлоридів із робочої в анодну камеру відбувалась кількісно (вихід за струмом сягав 100 %). А от розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Тому вихід за струмом сягав 129 – 150 %. Це говорить про те, що майже на 1/3 алюміній поступає в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо судити по співвідношенню хлоридів та алюмінію у аноліті, то в даному випадку можна сказати, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію

($Al(OH)Cl_2$) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію ($Al(OH)_2Cl$). Концентрація коагулянту по Al_2O_3 сягала 13,4 %.

На наступному етапі замінили розчини на вихідні в катодній та робочій камері і електроліз проводили ще 16 годин при тій же густині струму. При цьому, як і на попередньому етапі лужність в католіті зростала до 1440 мг-екв/дм^3, що суттєво нижче приросту концентрації хлоридів в аноліті (1590 мг-екв/дм^3). Це обумовлено частковою міграцією протонів з робочої зони в католіт та підвищення лужності в робочому розчині до 148 мг-екв/дм^3.

Цікаво відмітити, що сума лужності в католіті та робочому розчині дорівнює 1588 мг-екв/дм^3, що дуже близько до приросту концентрації хлоридів в аноліті, що цілком відповідає правилу еквівалентності процесів, які проходять при електродіалізі.

При проведенні подальшого електролізу на другому етапі концентрація іонів алюмінію в аноліті зростала швидше, як концентрація хлоридів, що обумовлено хімічним розчиненням алюмінію. За 6 годин електролізу вона досягла 3111 мг-екв/дм^3. Концентрація 1/3 гідроксохлориду алюмінію по Al_2O_3 в даному випадку досягла 15,9 %. Надалі частина алюмінію випала в осад у вигляді гідроксиду алюмінію. Концентрація алюмінію знизилась до 1100 мг-екв/дм^3. Обумовлено це підвищенням pH при хімічному розчиненні алюмінію, що проходить за реакцією 4.18

$$Al + 4HCl + 2H_2O \rightarrow 2Al(OH)Cl_2 + 3H_2 \uparrow. \qquad (4.18)$$

При підвищенні pH вище 4,7 відбулось висадження гідроксиду алюмінію. Очевидно процес проходив за реакцією 4.19:

$$Al(OH)Cl_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 2HCl. \qquad (4.19)$$

При цьому відбулось підкислення води, що сприяло розчиненню як металевого алюмінію з електроду, так і частковому розчиненню утвореного осаду.

Таблиця 4.5 – Зміна лужності середовища в катодній та робочій камерах, концентрації хлоридів в робочій та анодній камері, концентрації алюмінію в анодній камері, виходу за струмом лугу в катодній камері, алюмінію в анодній камері, дифузії хлоридів із робочої до анодної камери з часом електролізу в трикамерному електролізері з алюмінієвим анодом на першому (I) та другому (II) етапах електролізу (I = 0,5 А, $f_a = f_k = 0,12$ дм^2, j = 4,17 А/дм^2)

t, год		Л, мг-екв/дм^3				C (Cl^-), мг-екв/дм^3				C (Al^{3+}), мг-екв/дм^3		В, %					
		К. О.		Р. К.		Р. К.		А. О.				OH^-, К. О.		Al^{3+}, А. О.		Cl^-, Р. К.-А.О.	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0,0	0,0	50,0	45,0	0,0	0,0	1708,0	1708,0	8,5	1706,0	0,0	2618,0	-	-	-	-	-	-
2,0	2,0	181,0	254,0	17,0	28,0	1450,0	1521,0	267,0	1890,0	250,0	2778,0	76,3	100,0	131,0	146,0	100,0	96,5
4,0	4,0	342,0	526,0	33,0	67,0	1275,0	1315,0	451,0	2080,0	440,0	2944,0	76,5	100,0	129,0	140,0	100,0	100,0
6,0	6,0	553,0	672,0	62,0	148,0	1100,0	1105,0	610,0	2300,0	755,0	3111,0	87,8	76,5	131,0	136,0	99,3	100,0
8,0	8,0	775,0	840,0	90,0	152,0	950,0	945,0	762,0	2450,0	1037,0	1100,0	95,0	88,5	136,0	-	100,0	100,0
10,0	10,0	940,0	990,0	152,0	170,0	659,0	761,0	1045,0	2630,0	1196,0	1430,0	95,3	78,0	135,0	-	100,0	99,7
12,0	12,0	1250,0	1250,0	172,0	174,0	512,0	553,0	1198,0	2805,0	1572,0	2236,0	100,0	100,0	137,0	-	100,0	99,6
14,0	14,0	1300,0	1400,0	187,0	152,0	275,0	278,0	1442,0	3083,0	1691,0	2722,0	98,0	78,6	129,0	-	99,0	99,8
16,0	16,0	1400,0	1440,0	185,0	148,0	75,0	97,0	1641,0	3296,0	2296,0	3305,0	88,5	75,0	150,0	-	100,0	99,4
18,0		1410,0		184,0		3,0	8,0	1706,0		2618,0		79,2		152,0	-	99,4	

Тому за останні 10 годин електролізу концентрація алюмінію в розчині знову досягла 3305 мг-екв/дм^3, що відповідає концентрації хлориду алюмінію по Al_2O_3 16,9 %. Даний розчин також придатний для використання як коагулянт і містить активного компоненту більше, як сульфат алюмінію у твердому вигляді.

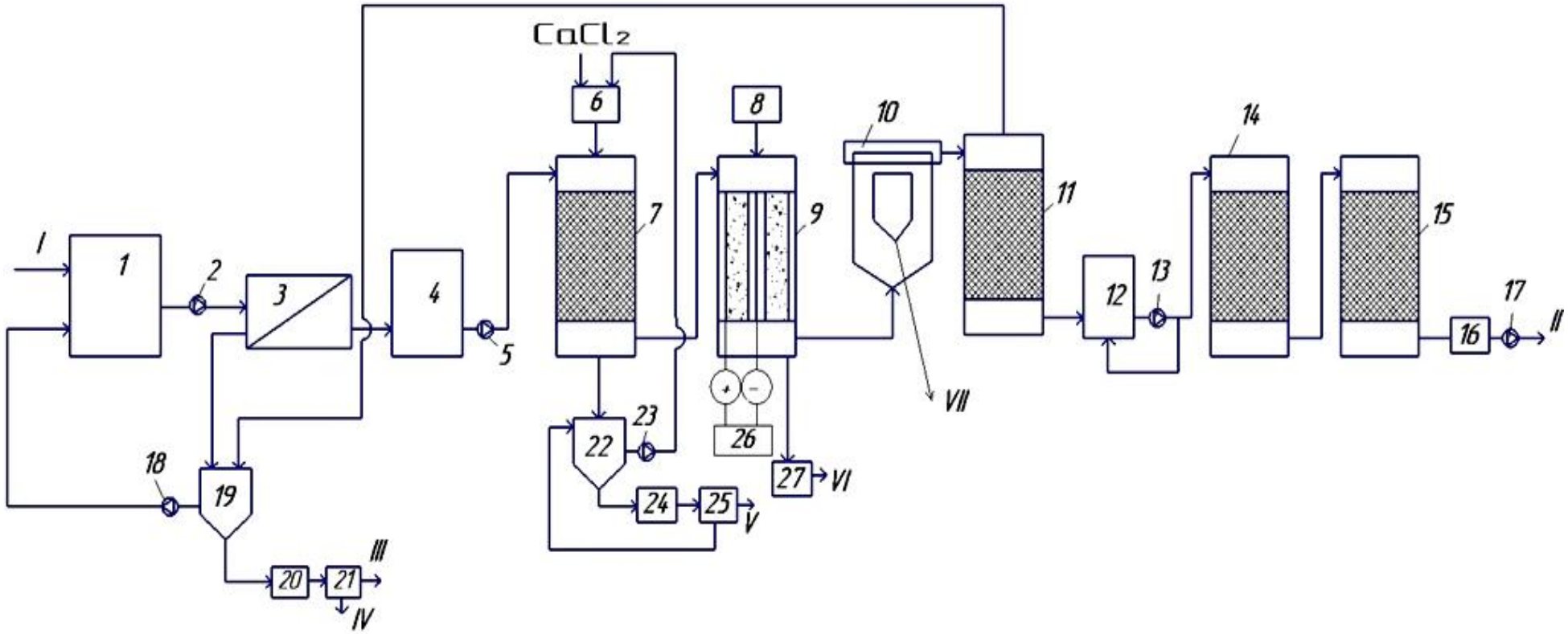
Дана технологія перспективна при використанні відходів металевого алюмінію. В цьому випадку можна переробляти металобрухт алюмінію і концентрати, що містять хлорид натрію у алюмінієві коагулянти з отриманням розчинів лугу, придатних для використання в технологіях очищення води.

4.7 Технологічні схеми знесолення природних та стічних вод

4.7.1 Технологія демінералізації стічних вод, що містять сульфати, хлориди та іони жорсткості

Часто шахтні води містять в значних концентраціях сульфати, хлориди та іони жорсткості при значній карбонатній лужності. Саме для таких вод перспективне використання аніонообмінних фільтрів в основній або карбонатній формі. Для вирішення проблеми повної утилізації відходів доречно проводити попереднє розділення хлоридів та сульфатів на високоосновному аніоніті. Хлориди доцільно виділяти з води на високоосновному аніоніті в карбонатній, основній або змішаній карбонатно-основній формі. Для цього доцільно використати двокамерний електролізер, анодна камера якого заповнена аніонітом АВ-17-8 (рис. 4.27).

Принципову технологічну схему установки по демінералізації шахтних вод представлено на рис. 4.37. Шахтна вода надходить в резервуар (1), звідки насосом подається на ультрафільтраційну установку (3), потім на аніонообмінний фільтр в хлоридній формі (7), де очищається від сульфатів.



1 – резервуар шахтних вод; 2, 5, 13, 17, 18, 23 – насоси; 3 – ультрафільтраційна установка; 4, 12, 16 – резервуар очищеної води; 6 – витратний бак розчину хлориду кальцію; 7 – аніонообмінний фільтр (завантаження АВ-17-8); 8 – витратний бак розчину лугу або соди; 9 – електролізер з аніонітом АВ-17-8; 10 – просвітлювач із завислим шаром осаду; 11 – механічний фільтр; 14 – катіонообмінний фільтр (слабокислотний катіоніт в кислій формі); 15 – аніонообмінний фільтр (низькоосновний аніоніт в основній формі); 19, 22 – резервуар усереднював; 20, 24 – шламосховище; 21, 25 – фільтр-прес; 26 – джерело постійного струму; 27 – резервуар для збору розчину гіпохлориту натрію. I – подача шахтної води; II – відведення очищеної води; III – осад на захоронення; IV – скид в каналізацію; V, VII – на переробку; VI – до споживача

Рисунок 4.37 – Технологічна схема демінералізації шахтних вод

Після цього вода поступає на електролізер з аніонітом (9) в основній або карбонатній формі, де з неї вилучаються хлориди і відбувається підлужнення води.

При підвищенні pH води та в присутності у воді іонів жорсткості вони переходять у нерозчинну форму – $CaCO_3\downarrow$ та $Mg(OH)_2\downarrow$. Осад відділяється у просвітлювачі із завислим шаром осаду (10) і направляється на переробку.

Вода освітлюється на механічному фільтрі (11) та проходить через слабокислотний катіоніт (14) в кислій і низькоосновний аніоніт (15) в основній формі. Це забезпечує її повну нейтралізацію. Після такої обробки вода має мінералізацію не вище 0,10 г/дм^3, кислотність до 0,05 мг-екв/дм^3, лужність до 0,1 мг-екв/дм^3. Її можна використовувати як у промисловості так і комунальних господарствах.

Промивні води від промивки механічних фільтрів збираються у резервуарі відстійнику (19) і після освітлення повертаються в голову технологічної лінії.

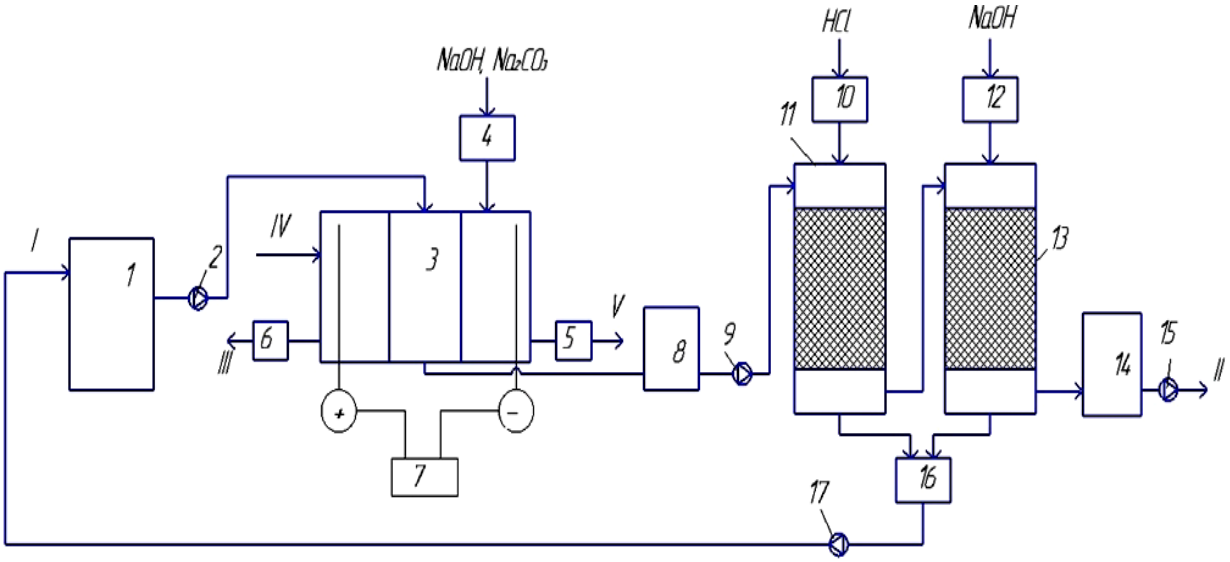
Аніоніт в сульфатній формі регенерується розчином хлористого кальцію з отриманням гіпсу, який використовується при виготовленні будівельних матеріалів. Аніоніт в хлоридній формі регенерується шляхом електролізу з отриманням хлорит- та гіпохлорит-аніонів, які з аніоніту вимиваються розчином лугу або соди.

Дані відпрацьовані регенераційні розчини направляються для використання при дезінфекції обладнання чи приміщень, а також для знезараження води.

4.7.2 Принципова технологічна схема установки для переробки концентратів та елюатів, що містять хлорид натрію

Застосування трикамерного електролізера дозволяє переробляти розчини хлориду натрію в широкому діапазоні концентрацій останнього. Принципова технологічна схема установки представлена на рис. 4.38.

Установка працює наступним чином. В катодну камеру електролізера (3) подають слабкий розчин лугу ≈ 50 мг-екв/дм^3, в анодній камері знаходиться аніоніт АВ-17-8 та слабкий розчин хлориду натрію ≈ 60 мг-екв/дм^3. Через центральну робочу камеру пропускають розчин хлориду натрію із швидкістю, що забезпечує зниження вмісту хлоридів до 0,5 – 5,0 мг-екв/дм^3. При підвищенні лужності в катодній камері до 1350 – 1400 мг-екв/дм^3 розчин лугу заміняють на вихідний з лужністю ≈ 50 мг-екв/дм^3.



1 – резервуар розчину NaCl; 2, 9, 15, 17 – насоси; 3 – трикамерний електролізер; 4, 12 – витратні баки розчину лугу або соди; 5 – резервуар з розчином гіпохлориту або хлориту натрію; 6 – резервуар з розчином лугу; 7 – джерело постійного струму; 8, 14 – резервуари обробленої води; 10 – витратний бак соляної кислоти; 11 – фільтр із слабокислотним катіонітом; 13 – фільтр із низькоосновним аніонітом; 16 – нейтралізатор. I – подача розчину NaCl; II – відведення знесоленої води; III – відведення 5 %-го розчину лугу; IV – подача розведеного розчину лугу; V – відведення розчину гіпохлориту (хлориту) натрію

Рисунок 4.38 – Принципова технологічна схема установки переробки розчинів хлориду натрію з використанням трикамерного електролізера

При переході аніоніту в аноліті в ClO^-- або ClO_2^--форму електролізер відключають, промивають аніоніт 5 %-м розчином лугу. Отриманий розчин гіпохлориту чи хлориту натрію використовують для знезараження води. Після промивки іоніту реактор знову включають для переробки розчину хлориду натрію.

Знесолену воду після електролізера пропускають через катіонообмінний (11) та аніонообмінний (13) фільтр заповнені слабокислотним катіонітом та низькоосновним аніонітом відповідно в кислій та основній формі. Це дає можливість повністю нейтралізувати воду і використовувати її на виробництвах та в енергетиці. Оскільки у воді, обробленій в електролізері кислотність або лужність незначні, то іоніти регенеруються рідко, а відпрацьовані регенераційні розчини після змішування в нейтралізаторі (16) можна направляти в камеру з вихідним розчином хлориду натрію в голову технологічної схеми.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що концентрати баромембранного опріснення води, що попередньо очищені від сульфатів, доцільно переробляти електрохімічним методом з утворенням окислених сполук хлору. При цьому інтенсивність окислення хлоридів підвищується із збільшенням анодної густини струму та із збільшенням початкової концентрації хлоридів в розчині. Наявність в концентраті іонів жорсткості підвищує ефективність окислення хлоридів за рахунок більшої стійкості гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів кальцію.

2. Встановлено, що електрохімічне концентрування розчинів хлористого натрію або кальцію вирішує проблему утилізації концентратів баромембранного опріснення води. В результаті проведення цього процесу можна отримати розчини хлористого натрію із значним вмістом компоненту – приблизно 180 г/дм^3.

3. Для запобігання втрат активного хлору при дегазації запропоновано в процесах електрохімічного окислення хлоридів використовувати високоосновний аніоніт АВ-17-8 для фіксації окислених сполук хлору. При цьому було отримано розчини для знезараження води, очищення її від сполук марганцю та заліза та розчини лугу. Ємність іоніту з часом електролізу зростає, а вихід за струмом окислених сполук хлору знижується по мірі зниження концентрації хлоридів в розчині.

4. Показано, що хлоридні регенераційні розчини можна переробляти електрохімічно з отриманням алюмінієвих коагулянтів. При використанні алюмінієвого аноду в результаті процесу було отримано суміш хлориду та гідроксохлориду алюмінію, які добре відомі в якості коагулянтів в процесах освітлення води. Електрохімічним методом було отримано розчин алюмінієвих коагулянтів концентрацією 16 %.

5. В процесах електрохімічної переробки хлоридних концентратів зворотноосмотичного опріснення води було отримано розчини окислених сполук хлору, які придатні для дезінфекції та знезараження води; концентровані розчини хлористого натрію, які придатні для отримання більш концентрованих розчинів окислених сполук хлору; алюмінієві коагулянти, які доцільно застосовувати в процесах освітлення та знебарвлення природних та стічних вод.

6. Запропоновано технологічні схеми опріснення високомінералізованих вод, що дозволяють отримувати очищену воду при повній переробці утворених концентратів у цільові продукти.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі знайдені ефективні рішення демінералізації води з комплексною переробкою високомінералізованих стоків.

1. Показано, що води з мінералізацією до 20 г/дм^3 можна ефективно пом'якшувати на натрій-катіонному фільтрі (катіоніт КУ-2-8) перед зворотноосмотичним опрісненням води. Розчини хлориду та сульфату натрію забезпечують ефективну регенерацію катіоніту при сумарній концентрації солей 4 – 15 % за питомої витрати розчину від 5 до 20 см^3/см^3.

2. Встановлено, ємність слабокислотного катіоніту Dowex Mac-3 в Na^+-формі по іонах жорсткості залишається високою при підвищенні концентрації хлористого натрію в розчині до 100 г/дм^3. Катіоніт Dowex Mac-3 в кислій формі забезпечує декарбонізацію води із частковим її пом'якшенням, яке обмежується рівнем гідрокарбонатної лужності.

3. Встановлено, що ефективність розділення хлоридів і сульфатів, нітратів та сульфатів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 залежить від величини та співвідношення їх концентрацій у воді та висоти шару іоніту, зростання якої завжди сприяє підвищенню ефективності розділення аніонів. В цілому із збільшенням концентрації сульфатів ефективність розділення аніонів знижується при зростанні ємності іоніту по сульфатах.

4. При розділенні хлоридів та нітратів, хлоридів, сульфатів та нітратів показано, що при використанні іоніту в основній, карбонатній і сольовій формі при концентрації хлоридів у воді до 200 мг/дм^3 відбувається ефективна очистка води від сульфатів та нітратів при незначній сорбції хлоридів на аніоніті в основній і карбонатній формі. Підвищення концентрації хлоридів із 100 до 1000 мг/дм^3 в усіх випадках призводить до зниження обмінної динамічної ємності іоніту по нітратах.

5. Визначено умови регенерації аніонітів в сульфатній, нітратній та хлоридній формі при використанні розчинів аміаку, лугу, соди чи поташу, хлориду натрію, калію або амонію.

6. Встановлено, що концентрати баромембранного опріснення води, що попередньо очищені від сульфатів, доцільно переробляти електрохімічним методом з утворенням окислених сполук хлору. При цьому інтенсивність окислення хлоридів підвищується із збільшенням анодної густини струму та із збільшенням початкової концентрації хлоридів в розчині. Наявність в концентраті іонів жорсткості підвищує ефективність окислення хлоридів за рахунок більшої стійкості гіпохлоритів, хлоритів та хлоратів кальцію.

7. Встановлено, що електрохімічне концентрування розчинів хлористого натрію або кальцію вирішує проблему утилізації концентратів баромембранного опріснення води. В результаті проведення цього процесу можна отримати розчини хлористого натрію із значним вмістом компоненту – приблизно 180 г/дм^3.

8. Для запобігання втрат активного хлору при дегазації запропоновано в процесах електрохімічного окислення хлоридів використовувати високоосновний аніоніт АВ-17-8 для фіксації окислених сполук хлору. При цьому було отримано розчини для знезараження води, очищення її від сполук марганцю та заліза та розчини лугу. Ємність іоніту з часом електролізу зростає, а вихід за струмом окислених сполук хлору знижується по мірі зниження концентрації хлоридів в розчині.

9. Показано, що хлоридні регенераційні розчини можна переробляти електрохімічно з отриманням алюмінієвих коагулянтів. При використанні алюмінієвого аноду в результаті процесу було отримано суміш хлориду та гідроксохлориду алюмінію, які добре відомі в якості коагулянтів в процесах освітлення води. Електрохімічним методом було отримано розчин алюмінієвих коагулянтів концентрацією 16 %.

10. Запропоновано комплексну технологію опріснення високомінералізованих вод, що дозволяють отримувати очищену воду при повній переробці утворених концентратів у цільові продукти, а саме: мінеральні добрива, розчини для дезінфекції і знезараження води та алюмінієві коагулянти.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Gomelya M. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / M. Gomelya, V. Hrabitchenko, A. Trohimennko, T. Shablij // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 4/10 (82). – С. 4-9.

2. Трус И. Н. Малоотходные процессы очистки сточных вод от сульфатов и хлоридов / И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко, Н. Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 4. – С. 42-48.

3. Гомеля Н. Д. Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н. Д. Гомеля, В. Н. Грабитченко, Г. Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 57-65.

4. Грабітченко В. М. Розділення сульфатів та нітратів під час іонообмінного знесолення води / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2014. – № 2 (13). – С. 72-75.

5. Гомеля М. Д. Оцінка впливу хлоридів на іонообмінне очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, В. М. Грабітченко, І. М. Трус // Экология и промышленность. – 2015. – № 1 – С. 61-65.

6. Грабітченко В. М. Очищення високомінералізованих вод / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Вісник одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – Випуск 59. – С. 31-36.

7. Макаренко І. М. Іонообмінне знесолення та пом’якшення вод із підвищеним рівнем мінералізації та жорсткості // І. М. Макаренко, І. М. Трус, В. М. Грабітченко / Науковий та науково-виробничий збірник Одеського політехнічного університету. – Одеса. – 2014. – №1(43). – С. 235-241.

8. Гомеля М. Д. Іонообмінна стабілізаційна обробка мінералізованих вод перед їх зворотноосмотичним опрісненням / М. Д. Гомеля,

В. М. Грабітченко, В. В. Рисухін // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2016. – № 26. – С. 7-15.

9. Патент № 101915 Україна, МПК^7 C02F 5/00. Спосіб очищення води від сульфатів з одночасним її пом'якшенням / Гомеля М. Д., Трус І. М., Грабітченко В. М.; заявл. 26.03.2015; Опубл. 12.10.2015 р., бюл. № 19.

10. Патент № 101916 Україна, МПК^7 C25B 1/00, C01B 17/88. Спосіб електрохімічного отримання сірчаної кислоти / Гомеля М. Д., Трус І. М., Грабітченко В. М., Макаренко І. М.; заявл. 26.03.2015; Опубл. 12.10.2015 р., бюл. № 19.

11. Патент № 101941 Україна, МПК^7 C02F 5/00, C02F 1/42. Спосіб демінералізації та пом'якшення шахтних вод / Гомеля М. Д., Трус І. М., Грабітченко В. М., Петриченко А. І.; заявл. 31.03.2015; Опубл. 12.10.2015 р., бюл. № 19.

12. Патент № 103013 Україна, МПК^7 C02F 5/00, C02F 1/66. Спосіб очищення стічних вод від сульфатів в процесі вапнування / Гомеля М. Д., Трус І. М., Грабітченко В. М.; заявл. 19.06.2015; Опубл. 25.11.2015 р., бюл. № 22.

13. Патент № 104287 Україна, МПК^7 C02F 5/02, C02F 1/66. Спосіб вилучення сульфатів із стічних вод при їх пом'якшенні / Гомеля М. Д., Грабітченко В. М., Трус І. М.; заявл. 22.06.2015; Опубл. 25.01.2016 р., бюл. № 2.

14. Патент № 104306, МПК^7 C02F 1/46, C01D 1/42, C25B 1/00. Спосіб електрохімічного концентрування розчинів / Гомеля М. Д., Трус І. М., Грабітченко В. М.; заявл. 26.06.2015; Опубл. 25.01.2016 р., бюл. № 2.

15. Грабітченко В. М., Трус І. М., Петриченко А. І., Гомеля М. Д. Комплексна очистка шахтних вод // Збірник тез доповідей V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів та студентів "Вода в харчовій промисловості". – Одеса. –2014. – С. 102.

16. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Переробка концентратів зворотноосмотичного опріснення води, що містять сульфати та нітрати // Збірник праць другої всеукраїнської науково-технічної конференції

студентів, аспірантів і молодих учених «Молодь: наука та інновації». – Дніпропетровськ. – 2014. – С. 9-57 – 9-58.

17. Трус И. Н., Грабитченко В. Н., Гомеля Н. Д. Использование методов ионного обмена для деминерализации сточных вод // Материалы VI Международной Інтернет-конференции молодых учених, аспирантов, студентов «Инновационные технологии: теория, инструменты, практика». – Пермь. – 2015. – С. 30 – 32.

18. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Іонообмінний метод розділення нітратів та хлоридів // Збірник тез доповідей VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості». – Одеса. – 2015. – С. 53.

19. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Видалення та розділення хлоридів та нітратів // Тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». – Київ. – 2015. – С. 36.

20. Гомеля Н. Д., Трус И. Н., Грабитченко В. Н., Петриченко А. И. Исследование процессов ионообменного извлечения из воды нитратов в присутствии хлоридов // Сборник докладов пятой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». – Великий Новгород. – 2015. – С. 53 – 54.

21. Грабітченко В. М., Гомеля М. Д. Оцінка ефективності іонообмінного очищення води від нітрат-аніонів // Матеріали десятої міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні». – Миколаїв. – 2015. – С. 101 – 103.

22. Грабитченко В. Н., Трус И. Н., Петриченко А. И. Удаление нитратов с одновременным умягчением сточных вод // Сборник тезисов 4-й Всероссийской Интернет-конференции «Грани науки 2015». – Казань. – 2015. – С. 276.

23. Грабитченко В. Н., Трус И. Н., Гомеля Н. Д. Разделение нитратов и хлоридов при помощи метода ионного обмена // Матеріали XII міжнародної науково-технічної конференції «АВІА-2015». – Київ. – 2015. – Т. 29. – С. 81-84.

24. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Очищення води від нітратів при застосуванні методу іонного обміну // Збірник наукових праць V-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2015). – Вінниця. – 2015. – С. 72.

25. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Очищення води від нітратів при одночасному її пом'якшенні // Тези доповідей IX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». – Київ. – 2016. – С. 74.

26. Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д. Іонообмінне знесолення стічних вод, що містять нітрати, сульфати та хлориди // Матеріали XII Всеукраїнських наукових «Таліївських читань». – Харків. – 2016. – С. 28 – 30

27. V. Hrabitchenko, Y. Martynyuk, I. Trus, M. Gomelya Nitrates removal from water during its simultaneous mitigation // Збірник тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості». – Одеса. – 2016. – С. 23 – 24.

28. Гомеля М.Д., Грабітченко В. М. Очищення високомінералізованих вод, що містять нітрати, хлориди та сульфати // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – Київ. – 2016. – С. 73 – 74.

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

30. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН 2.1.5.1315–03. – [Чинний від 2003–04–30]. – М.: Минздрав РФ 2003. – № 78. – 53 с.

31. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды./ АН УССР, ИКХХВ. 3-е изд., перераб. и доп. – К., Наук. думка, 1980. – 563 с.

32. Пилипенко А. Т. Методы предотвращения накипеобразования при опреснении соленых вод / А. Т. Пилипенко, И. Г. Вахнин, В. И. Максин, З. А. Самченко // Химия и тезнология воды. – 1991. – Т 13. – № 11 – С. 996 – 1013.

33. Гнусин Н. П., Тихонова И. А., Лукнацец И. Г. Соосаждение кальция и магния в щелочном умягчении пресных вод // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 5. – С. 421 – 424.

34. Гомеля М. Д. Пом'якшення води відпрацьованими лужними розчинами травлення алюмінію / М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, Ю. В. Находько // Экотехнологии и ресурсозбережение. – 1999. – № 4. – С.43 – 46.

35. 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». – 2010. – № 673. – С. 270 – 273.

36. Шаблий Т. А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т. А. Шаблий, И. Н. Макаренко, Е. В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 1. – С. 53 – 58.

37. 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.

38. Рисухін В. В. Носачова, Ю. В.; Гомеля, М. Д. Вилучення сульфат-іонів з вод з підвищеним рівнем мінералізації при їх реагентному пом'якшенні / В. В. Рисухін, Ю. В. Носачова, М. Д. Гомеля // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2010. – № 3. – С. 16 – 19.

39. Макаренко І. М. Маловідходні технології опріснення води / І. М. Макаренко // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 2. – С. 84 – 89.

40. Голтвяницька О. В. Підвищення ефективності реагентного пом'якшення води за допомогою алюмініймістких коагулянтів / О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій, В. С. Камаєв, М. Д. Гомеля // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2010. – № 4. – С. 12 – 15.

41. Голтвяницкая Е. В. Влияние алюминийсодержащих коагулянтов на эффективность реагентного умягчения высокоминерализованных вод Донбасса / Е. В. Голтвяницкая, Т. А. Шаблий, Н. Д. Гомеля // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 32. – С. 17 – 20.

42. Рисухін В. В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Восточноевропейский журнал передовых технологий. – 2011. – С. 51 – 55.

43. Шаблій Т. О. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та її пом'якшення / Т. О. Шаблій, В. В Рисухін, М. Д. Гомеля // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 43. – С. 31 – 38.

44. Lubavina E. A. Використання слабокислотного катіоніту для кондиціювання води / E. A. Lubavina, V. G. Mykhaylenko, V. S.Parykin // Праці Одеського політехнічного університету. – 2007. – № 1(27). – С. 239 – 241.

45. Шаблий Т. О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Є. М. Панов // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 33 – 38.

46. Макаренко І. М. Застосування катіонітів для кондиціювання води в процесах її баромембранного знесолення / І. М. Макаренко, О. В. Глушко, В. В. Рисухін, О. М. Терещенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013 – № 3/6 (63). – С. 48 – 52.

47. Макаренко І. М. Стабілізаційна обробка морської води у процесі її зворотноосмотичного опріснення / І. М. Макаренко // Экология и промышленность. – 2014. – № 4. – С. 60 – 65.

48. Макаренко І. М. Застосування слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 для стабілізаційної обробки води / І. М. Макаренко, О. В. Глушко, В. В. Рисухін, В. П. Малін // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 3, № 6 (57). – С. 16 – 20.

49. Рисухін В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DOWEX-MAC-3 на ефективність його регенерації / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник Національнорго технічного університету «ХПІ».– 2012 – № 34. – С. 137 – 145.

50. Селицкий Г. А. Очистка природных и сточных вод от сульфатов / Г. А. Селицкий, Д. В. Ермаков // Экол. пр-ва N 5. – 2009. – С. 55 – 59.

51. Walha K. Treatment by nanofiltration and reverse osmosis of high salinity drilling water for seafood washing and processing Prozesswasser [Очищення високомінералізованих вод для промивки морепродуктів за допомогою нанофільтрації та зворотного осмосу] / K. Walha, B. R. Amar, F. Quemeneur, P. Jaouen // Desalination. – 2008. – V. 219, № 1 – 3. – P. 231 – 239.

52. Пат. 2322398 Россия, МПК C 02 F 1/66 (2006.01), C 02 F 1/58 (2006.01). Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов / Ким М. П., Молодчик Г. Л., Агапов А. Е., Азимов Б. В., Навитый А. М. – заявл. 02.10.2006; опубл. 20.04.2008.

53. Лебедев В. Н. Десульфатация стоков химической очистки бадделеитового концентрата Ковдоровского ГОКА / В .Н. Лебедев, Э. П. Локшин, И. С. Бармин // Обогащение руд. – 2007. – № 3. – С. 42 – 44.

54. Беренгартен М. Г. Создание систем очистки шахтных (рудничных) вод / М. Г. Беренгартен, Д. А. Баранов, Т. Э Воробьева. // Вода: химия и экол. – 2008. – № 1. – С. 13 – 17.

55. Буцева Л. Н. Очистка сточных вод от сульфатов известкованием и коагуляцией с применением оксихлорида алюминия / Л. Н. Буцева, Л. В.

Потапова // Очистка природных и сточных вод: Сборник научных трудов, Москва, 2009: Юбилейный выпуск. М.: ГНЦ «НИИВОДГЕО». – 2009. – С. 49 – 51.

56. Заявка 2449996. Великобритания, МПК C 02 F 9/04 (2006.01), C 02 F 1/66 (2006.01). A Treatment method for Effluent [Удаление сульфатов из сточных вод] / Dargue A., Grainger P.. – заявл. 06.06.2008; опубл. 10.12.2008.

57. Акбасова А. Д. Обессоливание и обеззараживание колодезных вод мавзолея Арыстанбаб / А. Д. Акбасова, М. О. Байхамурова // Advances in current natural sciences. – 2015. – № 1. – С. 716.

58. Заявка 2008109110/15. Россия, МПК C 02 F 1/66 (2006.01), C 02 F 1/56 (2006.01). Способ нейтрализации кислых сульфатсодержащих сточных вод / Назаров В. Д., Смирнов Ю. Ю., Назаров М. В. – заявл. 07.03.2008; опубл. 20.05.2009.

59. Кубасов В. Л. Схема очистки воды от ионов сульфатов / В. Л. Кубасов, В. Б. Чинкин // Цв. Металургия. – 2010. – №3. – С. 26 – 27.

60. Luptáková A. Bacterial reduction of barium sulphate by sulphate-reducing bacteria [Бактеріальний розклад сульфату барію сульфатредукуючими бактеріями] / A. Luptáková, I. Kotuličová1, M. Bálintová, S. Demčák // Nova Biotechnologica et Chimica. – 2015. – № 14-2. – С. 135 – 140.

61. Qinghua Z. Numerical simulation of barium sulfate precipitation process in a continuous stirred tank with multiple-time-scale turbulent mixer model. [Численное моделирование процесса осаждения сульфата бария в мешалке непрерывного действия при помощи модели турбулентного смесителя с множеством временных масштабов] / Z. Qinghua, M. Zai-Sha, Y. Chao, Z. Chengjun // Ind. and Eng. Chem. Res. –2009. – V. 48, № 1. – С. 424 – 429.

62. Омельчук Ю. А. Очистка шахтных вод от урана коагуляцией / Ю. А. Омельчук, Е. В. Рудковская, Н. Д. Гомеля // Энерготехнол. и ресурсозбережениею – 2011. – № 5. – С. 36 – 40.

63. Пат. 2436739 Россия, МПК C 02 F 9/14 (2006.01), C 02 F 1/58 (2006.01), C 02 F 1/62 (2006.01). Способ удаления сульфатов и тяжелых

металлов из сточных вод / СИМЕНС АГ, Рибензам М. – заявл. 10.08.2007; опубл. 20.12.2011.

64. Пат. 2438999 Россия, МПК C 02 F 9/04 (2006.01), C 02 F 1/66 (2006.01), C 02 F 1/62 (2006.01). Способ нейтрализации подотвальных кислых сульфатсодержащих сточных вод / Назарова В. Д., Уваров М. В., Сафаров А. М., Сафарова В. И., Шайдулина В. А. – заявл. 28.04.2010; опубл. 10.01.2012.

65. Хомяк Э., Машко Ю. Предварительные результаты исследования влияния препарата «Байкал ЭМ1» на показатели сточных вод прачечных «Донэкспресс» / Э. Хомяк, Ю. Машко // Менеджер-эколог – 2008. – № 7-8. – С. 39 – 40.

66. Julien D. Comparison of adsorption equilibrium models for study of Cl^-, NO_3^- and SO_4^{2-} removal from aqueous solutions by anion exchange resin. [Сравнение реагентных моделей адсорбции хлоридов, нитратов и сульфатов из водных растворов анионообменными смолами] / D. Julien, D. Alain // J. Hazardous Mater. –2011. – № 1–3. – P. 300 – 307.

67. Fowler C. J. Enhanced anion exchange for selective sulfate extraction: Overcoming the hofmeister bias. [Улучшенный анионный обмен при селективной экстракции сульфата: преодоление подхода Гофмейстера] / C. J. Fowler, T. J. Haverlock, B. A. Moyer, J. A. Shriver, D. E. Gross, M. Marques, J. L. Sessler, A. Hossain Md., K. J. Bowtan-James // Amer. Chem. Soc. – 2008. – V. 130, № 44. – P. 14386 – 14387.

68. 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 // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 40 – 44.

69. Haghsheno R. Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. [Удаление из сточных вод анионов сульфатов с использованием анионообменной смолы] / R. Haghsheno, Аю Mohebbi, H. Haahemipour, A. Sarrafi. // J. Hazardous Mater. – 2009. – V. 166, № 2 – 3. – P. 961 – 966.

70. Chun-bo C. Ziran kexue ban [Обработка сточных вод регенерацией ионообменных смол методом осаждения] / C. Chun-bo // J. Harbin Univ. Commer. Ed. – 2010. – V. 26, № 3 – P. 291 – 294.

71. Hafez A. Wasterwater treatment and water reuse of food processing industries [Очистка сточных вод от производства пищевых продуктов с их повторным использованием] / A. Hafez, M. Khedr, H. Gadallah // Desalination . – 2008. – V. 214, № 1-3. – P. 261 – 272.

72. Tholen J. Membrane technology: Recovery of waste and water with membranes. [Мембранная технология: регенерация воды из стоков] / J. Tholen, B. Brand, E. van Schaick // Filtr. and Separ.– 2009. – V. 46. – C. 28 – 29.

73. Bes-Pia A. Pickling wastewater reclamation by means of nanofiltration [Очистка сточных вод от обработки кожи методом нанофильтрации] / A. Bes-Pia, B. Cuartas-Uribe, J. A. Mendoza-Roca, M. V. Galiana-Aleixandre, M. I. Iborra-Clar, M. I. Alcaina-Miranda. // Desalination . – 2008. – V. 221, № 1-3. – P. 225 – 233.

74. Гомеля Н. Д. Влияние стабилизационной обработки воды на слабокислотном катионите в кислой форме на качество нанофильтрационного опреснения шахтной воды / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, Я. В. Радовенчик // Наук. вісн. Нац. гірн. ун-ту. – 2014. – № 5. – С. 100 – 105.

75. Curcio E. Hybrid nanofiltration-membrane crystallization system for the treatment of sulfate wastes [Комбинированная система нанофильтрации и мембранной кристаллизации для очистки сульфатных стоков] / E. Curcio, X. Ji, A. M. Quazi, S. Barghi, G. Di Profio, E. Fontananova, T. Macleod, E. Drioli // J. Membr. Sci. – 2010. – V. 360, № 2. – P. 493 – 498.

76. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы / Дытнерский Ю. И. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

77. Ковалев С. В. Исследование и разработка технологического процесса очистки гальваностоков и сульфатсодержащих растворов с применением мембран / С. В. Ковалев, К. С. Лазарев, А. В. Эрлих // Сборник научно-исследовательских работ финалистов конкурса аспирантов и молодых

ученых в области энергосбережения в промышленности . – Новочеркасск. – 2010. – С. 209 – 303.

78. Walha K. Treatment by nanofiltration and reverse osmosis of high salinity drilling water for seafood washing and processing [Обессоливание воды с высоким солесодержанием в процессах нанофильтрации и обратного осмоса] / K. Walha, B. R. Amar, F. Quemeneur, P. Jaouen // Desalination . – 2008. – V. 219, № 1 – 3. – P. 231 – 239.

79. Щербатюк М. О. Обессоливание минерализованных шахтных вод с помощью обратноосмотического метода / М. О. Щербатюк, В. Г. Львов, А. И. Сердюк // Природничі науки. – 2009. – V. 1. – С. 430 – 435.

80. Кучерик Г. В. Использование электролиза для выделения хлоридов и сульфатов из щелочных регенерационных растворов / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – № 1/2012 (13). – С.68 – 72.

81. Быковский Н. А., Фанакова Н. Н. Состав сточных вод установок водоподготовки и их электрохимическая очистка // Вторая Общероссийская научно-техническая конференция «Новые технологии в азотной промышленности». – г. Невинномысск. – 2007. – С. 43 – 44.

82. Umara A. Anaerobic microbial fuel cell treating combined industrial wastewater: Correlation of electricity generation with pollutants [Анаеробний мікробний паливний елемент для очищення промислових стічних вод: Співвідношення вироблення електроенергії з забруднювачами] / A. Umara, J. Wang, P. Arshid, A. B. Zulfiqar, T. Madiha, S. Shahida // Bioresource Technology. – 2016. – V. 200, № 1 – 7. – P. 1 – 8.

83. Hsiang-Yung L. Preparation of mineral source water from deep sea water: Reduction of sulfate ion using selemion ASV membrane [Получение минеральной воды из глубоководной морской воды. Снижение содержания сульфатов ASV-мембраной с избирательной проницаемостью] / L. Hsiang-Yung, L. Chih-Shan, L. Shih-Chi, K. Ming-Hong, H. Jyh-Ping, T. Shiojenn, L. Sung-Hwa // AIChE Journal. – 2011 – V. 57, P. 1033 – 1042.

84. Лепеш Г. В. Исследование сущности электрохимического процесса, как технологической составляющей очистки воды / Г. В. Лепеш, Е. И. Грицай, В. А. Хотулев // Технико-технологические проблемы сервиса. – 2013. – № 2 (24). – Р. 42 – 49

85. Лепеш Г. В. Обоснование и разработка агрегатов электрореагентной очистки питьевой воды / Г. В. Лепеш, А. П. Матвеенко, Э. С Носов. // Технико-технол. пробл. сервиса – 2010. – № 1. – Р. 64 – 79.

86. Drouiche N. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater [Электрокоагуляция для очистки сточных вод от гальванических процессов] / N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, M. Mameri // Desalination. – 2007. – V. 214, № 1-3. – P. 31 – 37.

87. Yangguo Z. Contributions of fermentative acidogenic bacteria and sulfate-reducing bacteria to lactate degradation and sulfate reduction [Очистка сточных вод, содержащих лактат и сульфаты] / Z. Yangguo, R. Nanqi, W. Aijie // Chemosphere. – 2008. – V. 72, № 2. – P. 233 – 242.

88. Mačingová E. Biological Removal of Anorganic Pollutants from Acid Mine Drainage [Біологічне видалення неорганічних полютантів з кислих шахтних стоків] / E. Mačingová, A. Luptáková, M. Praščáková // Journal of the Polish Mineral Engineering Society. – 2015. – P. 13 – 18.

89. Sabumon P. C. Development of enhanced sulphidogenesis process for the treatment of wastewater having low COD/SO_4^{2-} ratio [Очистка сточных вод, содержащих сульфаты, с образованием сульфидов при низких значениях отношения ХПК/сульфаты] / P. C. Sabumon // J. Hazardous Mater. –2008. – V. 159 , № 2-3. – P. 616 – 625.

90. Velasco A. Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulfide production and lead precipitation. [Оцінка співвідношення подачі ХСК/сульфату в якості критерію управління для біологічного виробництва сірководню і осадів свинцю] / A. Velasco, M. Ramirez, T. Volke-Sepulveda, A. Gonzalez-Sanchez, S. Revah // J. Hazardous Mater. –2008. – V. 151 , № 2-3. – P. 407 – 413.

91. Chittala G. Chemoautotrophic activated carbon oxidation: an advanced oxidation process for the reduction of sulphate in pharmaceutical effluent [Хемотрофне окислення активованим вугіллям: вдосконалений процес окислення для відновлення сульфатів в стічних водах фармацевтичних підприємств] / G. Chittala, G Sekaran, P. S. Mogadati, M Anjireddy // International journal of life sciences biotechnology and pharma research. – 2006. – № 2. – P. 327 – 333.

92. Hui L. Steady-state model-based evaluation of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification integrated (SANI) process [Очистка сточных вод в процессах восстановления сульфатов и нитри-/денитрификации] / L. Hui, W. Jin, L. Shen, C. Guang-Hao, M. C. van Loosdrecht, E. A.George // Water Res. – 2009. – V. 43, № 14. – P. 3613 – 3621.

93. Sarti A. The treatment of sulfate-rich wastewater using an anaerobic sequencing batch biofilm pilot-scale reactor [Обработка сточных вод, содержащих большие концентрации сульфата в анаэробном лабораторном биореакторе] / A. Sarti, A. J. Silva, M. Zaiat, E. Foresti // Desalination. – 2009. – V. 249, № 1. – P. 241 – 246.

94. Промислова екологія: навч. посіб. / [С. О. Апостолюк, В. С. Джигирей, І. А. Соколовський та ін.]. – [2-ге вид., виправл. і доповн.]. – К.: Знання, 2012. – 430 с.

95. Bulc T. G. The use of constructed wetland for dye-rich textile wastewater treatment [Очистка сточных вод текстильного производства в системах с высшей водной растительностью] / T. G. Bulc, A. Ojstrsek // J. Hazardous Mater. –2008. – V. 155 , № 1-2. – P. 76 – 82.

96. Saritpongteeraka K. Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater. [Ефекти регулювання pH золи і стоків, коефіцієнта рециркуляції на ефективність очищення стічних вод від сульфатів в анаеробного реакторів з перегородками] / K. Saritpongteeraka, S.Chaiprapat // Bioresour. Technol. –2008. – V. 99 , № 18. – P. 8987 – 8994.

97. Martins M. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. [Властивості і активність бактерій, стійких до важких металів, при зниженні вмісту сульфатів у дренажних водах гірських виробок] / M. Martins, M. L. Faleiro, R. J. Barros, A. R. Verissimo, M. A. Barreiros, M. C. Costa // J. Hazardous Mater. –2009. – V. 166 , № 3. – P. 706 – 713.

98. Wakeman K. D. Silage supports sulfate reduction in the treatment of metals-and sulfate-containing waste waters [Використання силосу для відновлення сульфатів при обробці метал-і сульфатмісних стічних вод] / K. D. Wakeman, L. Erving, M. L. Riekkola-Vanhanen, J. A. Puhakka // Water Res. –2010. – V. 44 , № 7. – P. 4932 – 4939.

99. Pagnanelli F. Assessment of solid reactive mixtures for the development of biological permeable reactive barriers. [Оцінка ефективності твердих реагуючих сумішей для розробки проникних біологічних реактивних бар’єрів] / F. Pagnanelli, C. Cruz Viggi, S. Mainelli, L. Toro // J. Hazardous Mater. –2009. – V. 170 , № 3. – P. 998 – 1005.

100. Seadira T. Acid Mine Drainage Treatment Using Constructed Wetland [Очистка кислотних шахтних вод при використанні водно-болотних угідь] / T. Seadira, J. Baloyi, M. Raphulu, R. Moutloali, A. Ochieng // Intl' Conf. on Chemical, Integrated Waste Management & Environmental Engineering. –2014. – P. 131 – 137.

101. Gonzalez-Silva B. M. Inhibition of sulfate reduction by iron, cadmium and sulfide in granular sludge [Исследования влияния железа, кадмия и сульфида на удаление сульфата активным илом] / B. M. Gonzalez-Silva, R. Briones-Gallardo, E. Razo-Flores, L. B. Celis // J. Hazardous Mater. –2009. – V. 172 , № 1. – P. 400 – 407.

102. Маков М. В. Очистка сточных вод микроэлектроники методом гальванокоагуляции / М. В. Маков, В. С. Харин // Материалы 18-й Всероссийскоя конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2011». – г. Москва. – 2011. – С. 286.

103. Лаврик Н. Л. Изучение эффективности очистки воды от сульфатов металлов методом неполного замораживания / Н. Л. Лаврик, В. В. Борискин, К. Л. Данилов, В. А. Бреднев // Химия в интересах устойчив. развития. –2009. – V. 17 , № 1. – С. 43 – 50.

104. Stephan T. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation. [Видалення сульфату з висококонцентрованих стічних вод кристалізацією] / T. Stephan, C. William P., K. Jurg, B. Damien J. // Water Res. . – 2009. – V. 43 , № 3. – P. 762 – 772.

105. Миронюк Н. И. Направления переработки и утилизации высококонцентрированных многокомпонентных солевых водных растворов / Н. И. Миронюк, В. В. Зольников, Б. С. Жирнов // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2009» – г. Уфа. – 2009, с. 269 – 270.

106. Jian-ming C. Effect of mineral processing wastewater on flotation of sulfide minerals [Очистка сточных вод от производства минералов методом флотации] / C. Jian-ming, L. Run-qing, S. Wei, Q. Guan-zhou // Trans. Nonferrous Metals Soc. – 2009. – V. 19, № 2. – P. 454 – 457.

107. Харламова Т. А. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод / Т. А. Харламова, А. В. Колесников, М. Т. Сарбаева, А. Б. Баешов, Г. Т. Сарбаева // «Гальванотехника и обработка поверхности». – 2013. – V. 21, № 1. – С. 54 – 61.

108. Godfrey M. Application of coal fly ash to circumneutral mine waters for the removal of sulphates as gypsum and ettringite [Применение угольной летучей золы для удаления сульфатов из дренажных шахтных вод] / M. Godfrey, P. Leslie F., G.Wilson M., O. Tunde V., B. Gillian // Miner. Eng. – 2010. – V. 23, № 3. – P. 252-257.

109. Очилов Г. М. Адсорбционная очистка шахтных стоков с использованием местных углей и композиций на их основе / Г. М. Очилов, Д. С. Салиханова, Р. Х. Гумаров, А. А. Агзамходжаев // Узб. хим. ж. – 2009. – № 5. – С. 25-28.

110. Пат. 2361819 Россия, МПК C 02 F 1/42 (2006.01), C 02 F 1/46 (2006.01). Способ обессоливания воды / Бикбулатов И. Х., Быковский Н. А., Кантор Е. А., Фанакова Н. Н. – заявл. 12.03.2008; опубл. 20.07.2009.

111. Stauder S. Einsatz der Membrantechnik zur Entsalzung eines harten, chlorid- und selenhaltigen Grundwassers [Применение мембранной техники для обессоливания жестких, содержащих хлориды и селен грунтовых вод] / S. Stauder, J. Klinger, G. Baldauf, H. Mück // DVGW Energ. Wasser-Prax. – 2007. – V. 58, № 6. – P. 10 – 15.

112. Tofighy A. M. Salty water desalination using carbon nanotube sheets [Опреснение соленой воды с использованием листов углеродных нанотрубочек] / M. A. Tofighy, T. Mohammadi // Desalination. – 2010. – V. 258, № 3. – P. 182 – 186.

113. Mohan D. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts [Очистка сточных вод дешевыми активированными углями, полученными из отходов сельскохозяйственной продукции] / D. Mohan, P. S. Kunwar, K. S. Vinod // J. Hazardous Mater. – 2008. – V. 152, № 3. – P. 1045 – 1053.

114. Carmona M. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium and chloride removal [Очистка растворов, содержащих смесь глицерина и воды от биосинтеза дизельного топлива методом ионного обмена: удаление ионов натрия и хлорида] / M. Carmona, A. Lech, A. de Lucas, A. Perez, J. F Rodriguez. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2009. – V. 84, № 8. – P. 1130 – 1135.

115. Голованчиков А. Б. Моделирование ионообменной колонны для очистки раствора гидроксида натрия от анионов хлора / А. Б. Голованчиков, Н. С. Шибитов, Н. В. Шибитова, Д. Р. Александрин // ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ – 2015. – № 2 (157). – С. 15 – 18.

116. Кучерик Г. В. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 / Г. В. Кучерик, Ю. А.

Омельчук, Н. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/11(62). – С. 35 – 38.

117. Jian L. Удаление из питьевой воды остаточного хлора с использованием ионообменных смол / L. Jian, Y. Ying-tao, M. Hong-na // Yingyong huagong. – 2008. – V. 37, №11. – P. 1331 – 1334.

118. Xiao-an C. Подготовка воды с повышенным солесодержанием с использованием мембранной технологии / C. Xiao-an, W. Xin-hua // Yingyong huagong. – 2009. – V. 25, №16. – P. 41 – 43.

119. Malamis S. Investigation of Cr(III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives [Удаление из сточных вод ионов хрома в мембранном биореакторе с минеральными добавками] / S. Malamis, E. Katsou, D. Chazilias, M. Loizidou // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 333, №1-2. – P. 12 – 19.

120. Naidu L. D. Nanofiltration in Transforming Surface Water into Healthy Water: Comparison with Reverse Osmosis [Нанофільтрація як трансформація забрудненої води в чисту: порівняння із зворотним осмосом] / L. D. Naidu, S. Saravanan, M. Chidambaram, M. Goel, A. Das, J. Sarat, C. Babu // Journal of Chemistry – 2015. – V. 2015 – P. 1 – 6.

121. Wenna W. Pollutant mass distribution in the organic pollution RO system [Розподіл забруднювачів в органічній системі зворотного осмосу] / W. Wenna, J. Hai, Z. Wenzhi, L. Bang, J. Dawei // Industrial water treatment. – 2015. – V 35, №5. – P. 34 – 38.

122. Gazagnes L. Desalination of sodium chloride solutions and seawater with hydrophobic ceramic membranes [Обессоливание растворов хлорида натрия и морской воды посредством керамических мембран] / L. Gazagnes, S. Cerneaux, M. Persin, E. Prouzet, A. Larbot // Desalination – 2007. – V 217, №1-3. – P. 260 – 266.

123. Nataraj S. K. Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewate [Очистка сточных вод бумажной промышленности в процессах микрофильтрации/электродиализа] / S.

K. Nataraj, S. Sridhar, I. N. Shaikha, D. S. Reddy, T. M. Aminabhavi // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – V 57, №1. – P. 185 – 192.

124. Трус І. М. Опріснення шахтних вод з високою жорсткістю при використанні електродіалізу / І. М. Трус, І. М. Макаренко, Т. О. Шаблій // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія : Технічні науки. – 2014. – № 2. – С. 49 – 54.

125. Chao Y.-M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal [Очистка промышленных сточных вод в процессе электродиализа] / Y.-M. Chao, T. M. Liang // Desalination – 2008. – V 221, №1-3. – P. 433 – 439.

126. Блажко С. И. Новая комбинированная технология очистки хозяйственно-бытовых сточных вод для малых объектов / С. И. Блажко // Водоочистка – 2010. – №6. – С. 41 – 50.

127. Мишурина О. А. Технология электрохимической очистки сточных вод / О. А. Мишурина, Э. Р. Муллина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – 2015. – № 4. – С. 29 – 31.

128. Kryschi. R. Chemikalienfreie Trinkwasserdesinfektion [Обеззараживание питьевой воды без использования химических реагентов] / R. Kryschi // Schiff und Hafen – 2008. – V. 60, № 6. – P. 59.

129. Кудрявцев С. В. Совершенствование технологических параметров установок получения электролитического гипохлорита натрия для обеззараживания воды / С. В. Кудрявцев // Водоочистка – 2010. – № 4. – С. 44 – 51.

130. Фесенко Л. Н. Сравнительный анализ электрохимических методов получения хлорсодержащих реагентов для обеззараживания воды / Л. Н. Фесенко // Водоочистка – 2010. – № 8. – С. 17 – 22.

131. Пат. EP20070703453 Германия, C 02 F 1/467 (2006.01). Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels durch elektrochemische Aktivierung (ECA) von Wasser und Verfahren zur Desinfektion von Wasser mittels eines solchen Desinfektionsmittels [Способ и устройство для приготовления

обеззараживающего раствора в электрохимическом процессе] / Salathe Peter, Fischer Christian, Jost Bernd, GroSS Steven – заявл. 14.02.2007; опубл. 15.11.2008.

132. Быковский Н. А. Состав сточных вод установок водоподготовки и их электрохимическая очистка / Н. А. Быковский, Н. Н. Фанакова // Материалы 2-й Общероссийской научно-технической конференции «Новые технологии в азотной промышленности» – г. Невинномысск. – 2007. – С. 43 – 44.

133. 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.

134. Yong L. Изучение превращения хлорид иона при очистке электрохимическим окислением свалочного фильтрата / L. Yong, Z. Shi-lin, L. Dan, D. Zeng // Sichuan shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban. – 2008. – V. 31, № 2. – P. 229 – 233.

135. Пат. 2315132 Россия, С 25 В 1/46 (2006.01). Способ получения хлора и хлорсодержащих окислителей и установка для его осуществления / Немков Н. М., Титаренко В. И., Мамылова Е. В., Низковских В. М., Низковских Е. В., Постников П. М., Шумаков Г. Н. – заявл. 10.10.2005; опубл. 20.01.2008.

136. Wricke B. Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Hypochloriten [Обеззараживание питьевой воды с использованием хлора и гипохлоритов] / B. Wricke // bbr. – 2009. – V. 60, № 1. – P. 68 – 72.

137. Видер Б. Л. Электролизные установки НПК «Эколог2» – результаты работы и перспективы / Б. Л. Видер, Г. Е. Иткин, М. В. Климов // Материалы IV Международной научно-практической конференций «Технологии очистки воды – техновод-2008». – г. Новочеркасск. – 2008. – С. 252 – 255.

138. Appleyard S. Assessing the use of simple dye-sensitized solar cells for drinking water chlorination by communities with limited resources [Оцінка використання простих сенсибілізованих барвником сонячних елементів для

хлорування питної води в спільнотах з обмеженими ресурсами] / S. Appleyard // Renew. Energy. – 2009. – V. 34, № 6. – P. 1651 – 1654.

139. Пат. 2281258 Россия, C 02 F 9/10 (2006.01). Способ извлечения сульфата и хлорида натрия из минерализованных вод / Янковский Н. А., Степанов В. А. – заявл. 07.09.2004; опубл. 10.08.2008.

140. Даценко В. В. Очистка вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора / В. В. Даценко, Э. Б. Хоботова, Н. В. Дмитренко // Энерготехнол. и ресурсосбережение. – 2010. – № 4. – P. 63 - 66.

141. Bapat S. A. Parthenium hysterophorus: Novel adsorbent for the removal of heavy metals and dyes [Parthenium hysterophorus: новий сорбент для видалення іонів важких металів та барвників] / S. A. Bapat, D. K.Jaspal // Global J. Environ. Sci. Manage. – 2011. – № 2(2). – P. 135 – 144.

142. Shokrian F. Removal of NaCl from aqueous solutions by using clinoptilolite [Видалення іонів NaCl з водних розчинів при використанні клиноптоліту] / F. Shokrian, K. Solaimani, G. H. Nematzadeh, P. Biparva // Intl J Farm & Alli Sci. – 2015. – V. 4(1). – P. 50 – 54.

143. Rasines G. On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water [Про використання вуглецевої сажі, модифікованої легованим азотом для електросорбціі хлориду натрію з 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.

144. Bacardit A. High chrome exhaustion in a non-float tanning process using a sulphonic aromatic acid [Эффективное извлечение хрома в нефлотированном процессе с использованием сульфоновой ароматической кислоты] / A. Bacardit, J. M. M., L. Olle, E. Bartoli, D. M. Borras // Chemosphere. – 2008. – V. 73, № 5. – P. 820 – 824.

145. Shuo W. Equilibrium and kinetic studies on the removal of NaCl from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes [Обессоливание воды электросорбцией на наночастицах углерода] / W. Shuo, W. DaZhi, J. LiJun,

G. Qianming, Z. YueFeng, L. Ji // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – V. 58, № 1. – P. 12 - 16.

146. Giammarino M. Nitrates in drinking water: relation with intensive livestock production [Нітрати у питній воді: зв'язок з інтенсивним тваринництвом] / M. Giammarino, P. Quatto // Journal of Preventive Medicine and Hygiene – 2015. – V. 56. 4. – P. 187 – 189.

147. Yanhao Z. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor [Аутогідрогенотрофна денітрифікація питної води з використанням полівініхлоридної мембрани в плівковому реакторі] / Z. Yanhao, Z. Fohua, X. Siqing, W. Xuejiang, L. Jixiang // J. Hazardous Mater. – 2009. – № 1. – P. 203 – 209.

148. Dong-Wan C. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron [Роль глиняних мінералів у зменшенні концентрації нітратів в грунтових водах при використанні нуль-валентного заліза] / C. Dong-Wan, C. Chul-Min, J. Byong-Hun, K. Yongje, K. M. Ali, S. Hocheol // Chemosphere. – 2010. – № 2. – P. 611 – 616.

149. Bao-Yu G.. Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue [Підготовка та характеристика четвертинного амінного аніоніту для очищення від залишків пшениці] / G. Bao-Yu, X. Xing, W. Yu, Y. Qin-Yan, X. Xiu-Ming // J. Hazardous Mater. – 2009. – № 3. – P. 461 – 468.

150. Jianfa L. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite [Видаленні нітратів за допомогою нуль-валентного заліза та бентоніту] / L. Jianfa, L. Yimin, M. Qingling // J. Hazardous Mater. – 2010. – № 3. – P. 188 – 193.

151. Xu X.. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties [Адсорбция нитратов пшеничной соломой модифицированной аминами. Характеристика адсорбента, сорбция в колонках, десорбция] / X. Xu, G. Bao-Yu, Z. Qian-Qian, Y. Qin-Yan, L. Qian // J. Hazardous Mater. –2011. – V. 186, № 2. – P. 206 – 211.

152. Jung-Hwa J. Denitrification of simulated nitrate-rich wastewater using sulfamic acid and zinc scrap [Денитрификация синтетических сточных вод с

высоким содержанием нитратов сульфаминовой кислотой и цинковым скрапом] / J. Jung-Hwa, G. Ankur, S. Ho-Jun, P. Jinwon // Chem. Pap. – 2011. – V. 65, № 6 – P. 437 – 446.

153. Shelir E. Mathematical modelling and reactor design for multi-cycle bioregeneration of nitrate exhausted ion exchange resin [Математичне моделювання і конструкція реактора для біорегенерації нітратної іонообмінної смоли] / E. Shelir, J. R. Deborah // Water Research. – 2016. – V. 88. № 1 – P. 766 – 776.

154. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2012. – № 1. – С. 84 – 90.

155. Primo O. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange [Видалення нітратів з стічних вод свалок з використанням іонного обміну] / O. Primo, M. J. Rivero, A. M. Urtiaga, I. Ortiz // J. Hazardous Mater. – 2009. – V. 164, № 1. – P. 389 – 393.

156. Ларионов А. Процесс ACWA NITREAT эффективно удаляет нитраты, образует мало отходов и отличается небольшим энергопотреблением / А. Ларионов // Вода Mag. – 2010. – С. 24 – 26.

157. Neale P. A. Magnetic ion exchange: Is there potential for international development? [Перспективы развития и внедрения технологии магнитных ионообменных смол] / P. A. Neale, A. I. Schafer // Desalination. – 2009. – V. 248, № 1 – 3. – P. 160 – 168.

158. Hayrynen K. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration [Удаление аммония и нитратов из рудничных сточных вод обратным осмосом и нанофильтрацией] // K. Hayrynen, E. Pongracz, V. Vaisanen, N. Pap, M. Manttari, J. Langwaldt, L. K. Riitta // Desalination. – 2009. – V. 240, № 1-3. – P. 280 – 289.

159. Kombo Mpindou G. O. M.. Estudio experimental de la eliminación de nitratos mediante nanofiltración: aplicación a la determinación de modelos de transporte [Экспериментальное исследование удаления нитратов

нанофильтрацией: применение к определению транспортных моделей]: PhD Thesis / G. O. M. Kombo Mpindou. – Valencia, 2015. – 319 p.

160. Yuntao G. Комбинированный процесс коагуляции и ультрафильтрации для очистки пластовой воды на юге КНР / G. Yuntao, C. Pengfei, Z. Xihui // Qinghua daxue xuebao. Ziran kexue ban – 2009. – V. 50, № 2. – P. 1416 – 1420.

161. Иевлева О. С. Влияние высокомолекулярных аминов на извлечение нитратов из водных растворов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 3. – С. 232 – 243.

162. Иевлева О. С. Влияние низкомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // Химия и технол. воды. – 2010. – Т. 32, № 4. – Р. 438 – 447.

163. Гончарук В. В. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления / В. В. Гончарук, В. О. Осипенко, М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 2. – С. 125 – 131.

164. Epsztein R. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme [Селективное удаление нитратов с подземных вод с использованием гибридной схемы нанофильтрация-обратный осмос] / R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 279. – P. 372 – 378.

165. Булавина Е. В. Электровосстановление нитрат-ионов на медьсодержащих композитных электродах с ионообменной/углеродной основой: дис. на соискание ученой степеникандидата химических наук: 02.00.05 / Булавина Екатерина Владимировна. – Воронеж, 2015. – 137 с.

166. Durivault L. Cu-Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium [Материалы, полученные механическим размолом. Их свойства и электрокаталитическая активность к восстановлению в щелочной среде] / L.

Durivault, O. Brylev, D. Reyter, M. Sarrazin, D. Belanger, L. Roue // J. Alloys and Compounds. – 2007. – V. 432, № 1 – 2. – P. 323 – 332.

167. Kim J. Effect of the Organic and Nitrogen Removal and Electricity Production on Changing the External Resistor and the Inflow Loading in the Biocathode Microbial Fuel Cell [Влияние органических соединений, удаления азота и выработка электроэнергии на изменение внешнего резистора и притока завантаження в микробиологической ячейке] / J. Kim, B. Kim, H. Kim, Zuwhan Yun // Journal of Korean Society on Water Environment. – 2015. – V. 31, № 5. – P. 556 – 562.

168. Осипенко В. О. Очистка воды от нитратов с глубоким их концентрированием методом электродиализа / В. О. Осипенко, М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 138 – 144.

169. Jian Z. Nitrogen removal efficiency of iron-carbon micro-electrolysis system treating high nitrate nitrogen organic pharmaceutical wastewater [Эффективное удаление азота из сточных вод фармацевтического производства железо-углеродной микроэлектролизной системой] / Z. Jian, D. Song-hua, C. Yao, H. Bin // J. Cent. S. Univ. Technol. – 2009. – V. 16. – P. 368 – 373.

170. Dehghani M. Optimizing Electrocoagulation Process for the Removal of Nitrate from Aqueous Solution [Оптимизации процесса электрокоагуляции для удаления нитратов из водных растворов] / M. Dehghan, M. Hoseini, M.-K. F. Fath-Aabaadi, Z. Elhamiyan, N. Shamsedini, M. Ghanbarian, S. Shahsavani, A. N. Baghani // Jundishapur J Health Sci. – 2016. – V. 8, № 1. – P. 2 – 5.

171. Ghanbari F. Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study [Одновременное применение железного и алюминиевого анода для удаления нитратов] / 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.

172. Reyter D. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO_2 coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio [Удаление

нитрата в процессе электролиза при использовании медного и Ti/IrO_2 электродов. Влияние соотношения площади анод/катод] / D. Reyter, D. Belanger, L. Roue // Water Res. – 2010. – V. 44, № 2. – P. 1918 – 1926.

173. Xiao L. Wastewater treatment and microbial communities in an integrated photo-bioelectrochemical system affected by different wastewater algal inocula [Очистка сточных вод и микробные сообщества в интегрированной фото-биоэлектрохимической системе зависит от различных сточных вод водорослевого инокулята] / L. Xiao, E.B. Young, J.J. Grothjan, S. Lyon, H. Zhang, Z. He // Algal Res. – 2015. – V. 12. – P. 446 – 454.

174. Pradhan S. Impact of salinity on organic matter and nitrogen removal from a municipal wastewater RO concentrate using biologically activated carbon coupled with UV/H_2O_2 [Влияние солености на органические вещества и удаления азота из сточных вод муниципальных обратноосмотических концентратов с использованием биологически активированного угля в сочетании с УФ/H_2O_2] / S. Pradhana, L. Fana, F. A. Roddicka, E. Shahsavarib, A. S. Ballb // Water Research. – 2016. – V. 94. – P. 103 – 110.

175. Ayyasamy P. M. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes [Удаление из грунтовых вод нитратов с использованием водных макрофитов] / P. M. Ayyasamy, S. Rajakumar, M. Sathishkumar, K. Swaminathan, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, S. Lee // Desalination. – 2009. – V. 242, № 1-3. – P. 286 – 296.

176. Пат. 2322399 Россия, C 02 F 3/32 (2006.01), C 02 F 101/16 (2006.01) Способ очистки сточных вод от аммонийных солей, нитратов и нитритов / Вайсман Я. И., Рудакова Л. В., Калинина Е. В. – заявл. 03.07.2006; опубл. 20.04.2008.

177. Luigi R. Application of photocatalysis as a post treatment method of a heterotrophic-autotrophic denitrification reactor effluent [Применение фотокатализа как послеочистки в гетеротрофно-автотрофном денитрификационном реакторе] / Luigi R., C. D. Rocca, V. Belgiorno, M. Bekbolet // Chemosphere. – 2008. – V. 72, № 11. – P. 1706 – 1711.

178. Dhulap V. P. Seasonal study and its impact on sewage treatment in the angular horizontal subsurface flow constructed wetland using aquatic macrophytes [Сезонные исследования и их влияние на очистку сточных вод в болотах с помощью водных макрофитов] / V. P. Dhulap, I. B. Ghorade, S. S. Patil // IMPACT: IJRET – 2014. – V. 2, № 5. – P. 213 – 224.

179. Zhe H. Извлечение нитратного азота при очистке питьевой воды в биоинженерном сооружении / H. Zhe, L. Yong, Z. Qin-li, B. Jing-hui // Hefei gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban. – 2010. – V. 33. – P. 572 – 575.

180. Schipper L. A. Nitrogen transformation in a denitrification layer irrigated with dairy factory effluent [Денитрификация при очистке сточных вод с использованием почвенной системы] / L. A. Schipper, A. McGill // Water Res. – 2008. – V. 42, № 10 – 11. – P. 2456 – 2464.

181. Tsui L. The feasibility of applying immature yard-waste compost to remove nitrate from agricultural drainage effluents: A preliminary assessment [Применение несозревшего компоста для удаления нитратов из дренажных сточных вод агросектора] / L. Tsui, I. G. Krapac, W. R. Roy // J. Hazardous Mater. – 2007 – V. 144, № 1 – 2. – P. 585 – 589.

182. Upadhyaya G. Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system [Одновременное удаление нитратов и мышьяка из питьевой воды путем использования системы биореактора с фиксированным слоем] / G. Upadhyaya, J. Jackson, T. M. Clancy, P. H. Sung, J. Brown, K. F. Hayes, L. Raskin // Water Res. – 2010. – V. 44, № 7. – P. 4958 – 4969.

183. Zhang Y. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor [Аутогедрогенотрофная денитрификация питьевой воды при использовании ПВХ мембран в пленочном реакторе] / Z. Yanhao, Z. Fohua, X. Siqing, W. Xuejiang, L. Jixiang // J. Hazardous Mater. – 2009. – V. 170, № 1. – P. 203 – 209.

184. Волошин В. С. Технологические процессы отходообразования при биологической очистке / В. С. Волошин, Т. Г. Данилова, О. Н. Аксенова // Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту. – 2008. – № 18. – С. 244 – 247.

185. McAdam E. J. Immersed membrane bioreactors for nitrate removal from drinking water: Cost and feasibility [Применение мембранных биореакторов для удаления нитратов при подготовке питьевой воды] / E. J. McAdam, S. J. Judd // Desalination. – 2008. – V. 231, № 1-3. – P. 52 – 60.

186. Fernandez-Nava Y. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations [Денитрификация сточных вод, содержащих высокие концентрации нитрата и кальция] / Y. Fernandez-Nava, E. Maranon, J. Soons, L. Castrillon // Bioresour. Technol. – 2008. – V. 99, № 17. – P. 7976 – 7981.

187. Jinyou S. Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR) [Биологическая денитрификация сточных вод, содержащих высокие концентрации нитратов, в модифицированном мембранном биореакторе в аноксичных окислительных условиях] / S. Jinyou, H. Rui, H. Weiqing, S. Xiuyun, L. Jiansheng, W. Lianjun // J. Hazardous Mater. – 2009. – V. 172, № 1-3. – P. 595 – 600.

188. Bao-chen C.. Изучение каталитического восстановления при удалении нитратов из питьевой воды / C. Bao-chen, Z. Fu, X. Zheng-li, L. Shu-zhi // Yingyong huagong. – 2008. – V. 37. – P. 1081 – 1085.

189. Гавриленко А. В. Нанокатализаторы в очистке сточных вод / А. В. Гавриленко // Сборник тезисов Всероссийской школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы» - г. Белгород - 2008, С. 37 – 40.

190. Лозовский А. В. Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO_2 в реакции восстановления нитрат-ионов в водных средах / А. В. Лозовский, И. В. Столярова, Р. В. Приходько, В. В. Гончарук // Химия и технол. воды. – 2009. – V. 31, № 6. – P. 631 – 642.

191. Mahamudur I. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency

[Синтез и физико-химические свойства слоистых двойных гидроксидов в системе Zn-Al-Cl и их использование для удаления нитратов] / I. Mahamudur, P. Rajkishore // Desalination. – 2010. – V. 256, № 1 – 3. – P. 120 – 128.

192. Kyung-Hee S. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [Микробное удаление из природных вод нитратов в присутствии Fe^0] / S. Kyung-Hee, D. K.Cha // Chemosphere. – 2008. – V. 72, № 2. – P. 257 – 262.

193. Lie Y. Восстановление нитратного азота при использовании наночастиц Fe^0 с добавлением $Al_2(SO_4)_3$ / Y. Lie, X. Bin, X. Sheng-ji, G. Nai-yun, L. Da-peng, T. Fu-xiang // Zhongguo jishui paishui. – 2010. – V. 26, № 3. – P. 69 – 71, 75.

194. Chaplin B. P. Stimulating in situ hydrogenotrophic denitrification with membrane-delivered hydrogen under passive and pumped groundwater conditions [Интенсификация водородотрофной денитрификации с водородом, высвобожденным мембранным методом, в условиях пассивной и напорной подачи] / B. P. Chaplin, M. R. Schnobrich, M. A. Widdowson, M. J. Semmens, P. J. Novak // J. Environ. Eng. – 2009. – V. 135, № 8. – P. 666 – 676.

195. Hee Sun M.. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier [Длинносрочные испытания аутотрофной денитрификационной колонки для применение ее в качестке пропускного реактивного барьера] / M. Hee Sun, S. Do Yun, N. Kyoungphile, K. Jae Young // Chemosphere. – 2008. – V. 73, № 5. – P. 723 – 728.

196. Fernandez-Nava Y. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources [Денитрификация сточных вод, содержащих высокие концентрации нитрата альтернативным источником углерода] / Y. Fernandez-Nava, E. Maranon, J. Soons, L. Castrillon // J. Hazardous Mater. – 2010. – V. 173, № 1 – 3. – P. 682 – 688.

197. Youichi S. Разложение ионов нитрата отходами бамбука / S. Youichi, N. Toshiyuki, H. Katsutochi, H. Kazumasa, N. Kiyomi // Sci. and Technol. Energ. Mater. – 2010. – V. 71, № 1 – 3. – P. 1 – 7.

198. Wang T. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution [Использования синтезированных наночастицы железа с зеленым чаем и эвкалиптом для удаления нитратов из водного раствора] / T. Wang, J. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu // Journal of Cleaner Production. – 2014. – V. 83. – P. 413 – 419.

199. Songa W. Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property [Адсорбція нітратів з водних розчинів магнітними біополімерами, які складаються з стебла кукурудзи та їх хімічна регенерація] / W. Songa, B. Gaoa , X. Xua, F. Wanga, N. Xuea, S. Suna, W. Songb, R. Jiab // Journal of hazardous materials. – 2016. – V. 304. – P. 280 – 290.

200. Mohsenipour M. Nitrate Adsorption on Clay Kaolin: Batch Tests [Адсорбция нитратов на каолине: испытание изделий] / M. Mohsenipour, S. Shahid, K. Ebrahimi // Journal of Chemistry. – 2015. – V. 2015 – P. 1 – 7.

201. Lizhu H. A two-stage soil infiltration system incorporated with heterotrophic denitrification (TSISHD) for urban runoff treatment [Двухстадийная система земляной инфильтрации для очистки городских сточных вод] / H. Lizhu, X. Xue, S. Yiran, F. Chuanping // Hydrology Research. – 2015. – V. 47, № 22. – P. 10 – 25.

202. Usman A. R. A. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO_3^- removal from aqueous solutions [Хімічно модифіковане біовугілля для видалення нітратів з водних розчинів] / A. R. A. Usman, M. Ahmad, M. El-Mahrouky, A. Al-Omran, Y. S. Ok, A. S. Sallam // Environ. Geochem. Health. – 2016. – V. 38 – P. 511 – 521.

203. Jin-Hee Y. Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode

[Повышение удаления нитратов из раствора нитратов, хлоридов и сульфат-ионов с использованием нитрата-селективного углеродного электрода] / Y. Jin-Hee, C. Jae-Hwan // Desalination. – 2013. – V. 320. – P. 10 – 16.

204. Bhardwaja D. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer [Синтез и модификация клиноптилолита и монтмориллонита для удаления нитратов и получения азотных удобрений] / D. Bhardwaja, M. Sharmab, P. Sharmac, R. Tomard // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – V. 228. – P. 292 – 300.

205. Samarghandi M. R. Application of photo-fenton process for the removal of nitrate from aqueous solutions [Применение процесса Фентона для удаления нитратов из водных растовров] / M. R. Samarghandi, B. G. Khojasteh // Jundishapur Journal of Health Sciences. – 2013. – V. 5, № 2. – P. 99 – 106.

206. Lin X. Удаление нитратов из грунтовых вод денитрификационной стенкой / X. Lin, W. Jia-quan // Hefei gongye daxue xuebao. – 2008. – V. 31, № 10. – P. 1561 – 1564.

207. Broseus R. Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionization [Технология очистки питьевой воды от примесей растворимых частиц твердых фракций, нитратов и ионов аммония в аппарате для ионизации воды с использованием емкостного электрического барьера] / R. Broseus, J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez, H. Suty // Desalination – 2009. – V. 249, № 2 – P. 217 – 223.

208. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 201 с.

209. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

210. MultiLab User Guide [Електронний ресурс] // Fourier Systems Ltd.. – 2009. – Режим доступу до ресурсу: http://www.mokslotechnologijos.lt/images/Userfiles/MultiLab_vartotojo_gidas_EN.pdf.

211. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Інженерна екологія» [Електронний ресурс] // Донецьк, ДонНТУ. – 2008. – Режим доступу до ресурсу: http://ea.dgtu.donetsk.ua:8080/bitstream/123456789/16121/1/%D0%9C%D0%A3%D1%96%D0%BD%D0%B6.%20%D0%B5%D0%BA.pdf.

212. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / Брановицкая С.В., Медведев Р.Б., ,Фиалков Ю.А. – Київ: Вища школа, 1986. – 216 с.

213. Трус І. М. Вплив попереднього механічного доочищення води на ефективність зворотноосмотичного опріснення води / І. М. Трус, М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.– 2013. – № 9 (198) Ч.2. – С. 197 – 202.

214. Башкинский Е. В. Применение комплексонов для стабилизации воды / Е. В. Башкинский, В. А. Дегтярев, В. Б. Куропятник // Охрана водоемов и атмосферы от вредных выбросов предприятий черной металлургии: Тем. сб. науч. тр. – М.: Металлургия. – 1987. – С. 9 – 11.

215. Макаренко И. Н. Применение гидроксоалюмината натрия при кондиционировании воды для систем охлаждения в промышленности и энергетике / И. Н. Макаренко, Т. А. Шаблий, Т. В. Крысенко // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 5. – С. 542 – 551.

216. Талхи Ф. М. Дослідження методів попередньої підготовки води з високою жорсткістю для мембранного кондиціонування / Ф. М. Талхи, Н. В. Макаров, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // Вісник нац. техн. ун-ту України «Київськ. пол. інститут». – 2008. – № 4. – С. 127 – 131.

217. Боженко А. М. Выбор смеси ионитов для эффективного умягчения и обезжелезивания воды / А. М. Боженко, И. Н. Гомеля, Ю. А. Омельчук // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2007. – вип. 4(24). – С. 144 – 149.

218. Голтвяницкая Е. В. Оценка эффективности использования слабокислотного катионита Dowex MAC-3 в катионном умягчении воды / Е. В. Голтвяницкая, Т. А. Шаблий, Н. Д. Гомеля, С. С. Ставская // Вісник НТУУ

«КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 2 (8). – С. 87–92.

219. Асатурян, В. И. Теория планирования эксперимента : Учеб.пособие для вузов / В. И. Асатурян . – Москва : Радио и связь, 1983 . – 248 с.

220. Гомеля Н. Д. Очистка воды от сульфатов известкованием при добавлении реагентов содержащих алюминий / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, Ю. В. Носачева // Химия и Технология Воды. – 2014. – № 2. – С. 129 – 137.

221. Кучерик Г. В. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2012. – Т. 1, № 41. – С. 138 – 143.

222. Трус И. Н. Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обессоливании воды / И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий // Металургическая и горнорудная промышленность. – 2014. – № 5. – С. 119 – 122.

223. Trus I. Electrocemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine / I. Trus, V. Hrabitchenko, M. Gomelya // British Journal Of Science, Education and Culture. – 2014. – № 2(6). – P. 103 – 108.

224. Шаблий Т. А. Переработка отработанных щелочных и нейтральних регенерационных растворов ионообменного умягчения воды методом электролиза / Т. А. Шаблий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 63 – 66.

225. 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 – 71.

226. Яковлев С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Ленинград: Стройиздат, 1987. – 158 с.

227. Лебедева Ю. Д. Производственные сточные воды. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов и нефтепромыслов / Ю. Д. Лебедева, Т. Е. Нагибина, И. Л. Монгайт. – Москва, 1960. – (Медгиз). – (Выпуск 5).

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

229. Трус І. М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 4/6 (64). – С. 10 – 13.

230. Гомеля Н. Д. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды / Н. Д. Гомеля, Т. Н. Красильникова, Л. А. Яцюк // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 3. – С. 51 – 55.

Додаток А

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця А.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)		Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	Δ X	E_x, %
1		2	3	4	5
Рис. 3.1	М1	Ж	мг-екв/дм^3	0,347	0,724
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,076	0,912
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,245	0,899
	М2	Ж	мг-екв/дм^3	0,307	0,615
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,133	1,112
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,282	0,902
Рис. 3.2	М1	Ж	мг-екв/дм^3	0,318	0,289
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,289	0,878
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,303	0,817
	М2	Ж	мг-екв/дм^3	0,374	0,312
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,452	0,989
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,071	0,333
Рис. 3.3		Ж1	мг-екв/дм^3	0,347	0,217
		Ж2	мг-екв/дм^3	0,448	0,303
		Ж3	мг-екв/дм3	0,408	0,255
Рис. 3.4		Ж	мг-екв/дм^3	0,181	0,201
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,082	0,355
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,245	0,303
Рис. 3.5	М3	Ж	мг-екв/дм^3	0,312	0,651
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,218	1,212
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,397	1,098
		pH	од.	0,272	3,112
	М4	Ж	мг-екв/дм^3	0,233	0,417
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,280	1,303
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,428	1,241
		pH	од.	0,229	2,945
Рис. 3.6	М5	Ж	мг-екв/дм^3	0,281	0,312
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,224	0,345
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,099	0,320
	М6	Ж	мг-екв/дм^3	0,445	0,301
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,239	0,319
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,232	0,310
Рис. 3.7		Ж	мг-екв/дм^3	0,177	0,298
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,053	0,313
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,128	0,301
		Л	мг-екв/дм^3	0,015	0,407
		pH	од.	0,254	2,716
Рис. 3.8		Ж	мг-екв/дм^3	0,248	0,413
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,081	0,378
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,165	0,398
		Л	мг-екв/дм^3	0,015	0,405
		pH	од.	0,201	2,147

Продовження таблиці А1

1		2	3	4	5
Рис. 3.9		Ж	мг-екв/дм^3	0,218	0,376
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,078	0,382
		[Mg^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,142	0,379
		К	мг-екв/дм^3	0,017	0,212
		Л	мг-екв/дм^3	0,036	0,189
		pH	од.	0,152	2,113
Рис. 3.10		Ж	мг-екв/дм^3	1,944	0,216
		К	мг-екв/дм^3	0,608	0,117
		Ж	мг-екв/дм^3	2,693	0,201
		К	мг-екв/дм^3	1,588	0,126
Рис. 3.13	а	[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,091	0,659
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,062	1,874
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,115	0,596
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,126	3,348
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,094	0,645
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,123	1,985
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,045	4,205
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,098	3,365
	б	[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,087	0,980
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,056	3,166
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,112	0,849
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,089	0,647
Табл. 3.4		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,049	0,347
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,133	0,364
Рис. 3.15		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,136	1,713
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,229	1,645
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,176	1,301
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,223	1,314
Рис. 3.16		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,299	1,069
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,297	1,112
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,378	1,212
		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,308	0,988
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,031	0,655
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,029	0,614
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,015	0,072
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,008	0,083
Табл. 3.5		[SO_4^{2-}]	мг-екв/дм^3	0,305	1,115
		[Ca^{2+}]	мг-екв/дм^3	0,282	0,276
Рис. 3.18		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,001	0,101
		Ж	мг-екв/дм^3	0,008	0,298
		Л	мг-екв/дм^3	0,009	0,219
		pH	од.	0,226	2,452
Рис. 3.19		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,001	0,213
		Ж	мг-екв/дм^3	0,009	0,317
		Л	мг-екв/дм^3	0,014	0,250
		pH	од.	0,179	1,984
Рис. 3.22		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,010	0,111
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,004	0,098
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,007	0,087
		[NO_3^-]	мг-екв/дм^3	0,007	0,091
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,115	1,618
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,099	1,539
		[Cl^-]	мг-екв/дм^3	0,243	1,724

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 3.22	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,425	1,513
Рис. 3.23	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,021	0,121
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,014	0,133
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,017	0,097
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,017	0,103
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,028	1,714
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,047	1,673
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,227	1,585
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,454	1,612
Рис. 3.24	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,027	0,122
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,029	0,134
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,024	0,098
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,034	0,141
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,018	1,419
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,043	1,445
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,213	1,517
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,426	1,498
Рис. 3.27	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,354	1,727
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,442	1,803
	$[SO_4^{2-}]$	мг-екв/дм^3	0,016	1,214
	$[SO_4^{2-}]$	мг-екв/дм^3	0,536	2,188
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,002	0,127
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,013	0,211
Рис. 3.28	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,404	1,912
	$[SO_4^{2-}]$	мг-екв/дм^3	0,251	1,978
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,201
	pH	од.	0,190	2,109
Рис. 3.29	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,075	1,824
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,056	1,736
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,075	1,815
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,178
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,137
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,006	0,209
Рис. 3.30	Ж	мг-екв/дм^3	0,015	0,529
	Ж	мг-екв/дм^3	0,030	0,865
	Л	мг-екв/дм^3	0,042	0,515
	Л	мг-екв/дм^3	0,117	1,174
	pH	од.	0,220	2,243
	pH	од.	0,185	1,984
Рис. 3.31	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,423	1,321
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,471	1,386
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,452	1,412
	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,402	1,285
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,346
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,215
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,005	0,452
	$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,004	0,316
Табл. 3.10	pH	од.	0,243	3,001
	pH	од.	0,220	2,813
	pH	од.	0,196	2,642
	Ж	мг-екв/дм^3	0,324	1,313
	Ж	мг-екв/дм^3	0,320	1,276
	Ж	мг-екв/дм^3	0,296	1,199

Продовження таблиці А1

1		2	3	4	5
Табл. 3.10		$[Ca^{2+}]$	мг-екв/дм^3	0,094	1,023
		$[Ca^{2+}]$	мг-екв/дм^3	0,086	0,864
		$[Ca^{2+}]$	мг-екв/дм^3	0,052	0,651
Рис. 3.32		$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,950	0,598
		$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,486	0,476
		$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,095	0,413
		$[NO_3^-]$	мг-екв/дм^3	0,319	0,515
		$[SO_4^{2-}]$	мг-екв/дм^3	0,021	1,616
		$[SO_4^{2-}]$	мг-екв/дм^3	0,823	1,328
Табл. 4.1	I	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,035	1,452
		Ж	мг-екв/дм^3	0,001	1,095
		Л	мг-екв/дм^3	0,001	0,625
		pH	од.	0,147	2,113
	II	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,694	1,875
		Ж	мг-екв/дм^3	0,009	1,988
		Л	мг-екв/дм^3	0,005	0,414
		pH	од.	0,153	1,965
Табл. 4.2	I	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,294	1,321
		Ж	мг-екв/дм^3	0,002	3,945
		Л	мг-екв/дм^3	0,006	4,178
		pH	од.	0,166	2,342
	II	$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,418	0,985
		Ж	мг-екв/дм^3	0,064	2,378
		Л	мг-екв/дм^3	0,015	0,514
		pH	од.	0,394	4,571
Рис. 4.2	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,182	0,331
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,691	1,754
	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,304	0,411
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,381	1,812
	в	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,155	0,243
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,451	2,116
	г	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,222	0,195
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,378	2,224
Рис. 4.3	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	1,240	0,816
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,372	1,715
	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,722	0,547
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,058	1,890
	в	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,279	0,341
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,354	2,256
Рис. 4.4	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,358	0,218
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	2,741	0,945
	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	4,899	0,187
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,528	0,813
	в	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	1,070	1,115
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,442	0,721
	г	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,091	1,347
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,472	0,201
Рис. 4.5	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	2,121	1,414
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,520	0,153
	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	1,867	1,228
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,176	0,351
Рис. 4.6	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,285	0,095
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,536	0,134

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5	6
Рис. 4.6	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,245	0,102
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,743	0,075
	в	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,355	0,113
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,550	0,050
Рис. 4.8	а	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	0,993	0,764
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,662	0,554
	б	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	1,277	0,863
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,074	0,352
	в	$[Cl_2]$	мг-екв/дм^3	1,563	0,977
		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	1,170	0,418
Рис. 4.10		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,756	1,133
		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,768	0,096
Рис. 4.12	а	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	2,029	0,590
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,092	0,416
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,695	0,458
	б	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,850	0,514
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,226	0,679
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,574	0,715
	в	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	2,827	0,801
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,075	0,354
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	3,484	0,871
	г	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,366	0,398
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,107	0,457
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,314	0,352
	д	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	2,118	0,574
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,140	0,589
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,633	0,617
	е	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,834	0,519
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,123	0,524
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,669	0,647
Рис. 4.13	ж	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,655	0,471
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,125	0,625
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,852	0,213
	з	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	2,422	0,698
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,124	0,558
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,132	0,343
	і	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,011	0,316
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,135	0,574
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,442	0,555
	к	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	2,250	0,646
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,166	0,673
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,502	0,441
Табл. 4.4		$[Cl^-]$	мг-екв/дм^3	0,995	0,051
Рис. 4.14		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,691	0,216
		$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,770	0,175
Рис. 4.15		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,890	0,084
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,861	0,339
		pH	од.	0,120	1,847
Рис. 4.16		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	2,106	0,413
		$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,901	0,594
Рис. 4.17		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,498	0,012
		$Л_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,423	0,343
		pH	од.	0,253	2,298

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 4.18	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	1,440	0,313
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,942	0,471
	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,010	0,355
Рис. 4.19	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	1,426	0,396
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,869	0,212
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,905	0,984
	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,776	0,333
Рис. 4.20	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,809	0,213
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,729	0,114
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,588	1,547
	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,844	0,795
Рис. 4.21	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,882	0,210
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,826	0,101
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,354	1,972
	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,791	0,346
Рис. 4.22	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,558	1,116
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,173	0,088
Рис. 4.23	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,702	1,247
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	1,046	0,096
Рис. 4.24	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,884	0,914
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,594	0,321
Рис. 4.25	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,367	1,576
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,269	0,613
Рис. 4.26	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,025	0,012
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,118	0,079
Рис. 4.28	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,203	0,754
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,543	0,412
Рис. 4.29	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,466	1,218
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,123	0,571
Рис. 4.30	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,276	0,443
	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	1,455	0,641
	$К_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,174	1,347
	$К_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,330	0,174
Рис. 4.31	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,488	0,513
	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,513	0,342
	$К_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,324	0,216
	$К_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,302	0,261
Рис. 4.33	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,205	0,313
	$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,063	1,422
	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	1,969	0,310
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,645	0,576
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,270	0,871
	$К_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,781	1,221
Рис. 4.34	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,119	0,337
	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	1,166	0,178
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,791	0,659
	$[Cl_2]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,575	1,512
Рис. 4.35	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,603	0,549
	$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,177	2,523
	$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,469	0,651
	$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,893	0,979
	$[Al^{3+}]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,994	1,101
Рис. 4.36	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,423	0,056

Продовження таблиці А1

1		2	3	4	5
Рис. 4.36		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,968	1,153
		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,776	0,089
		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,764	0,097
		$[Al^{3+}]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,153	0,021
Табл. 4.5	I	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	1,077	0,315
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,450	1,365
		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,306	0,024
		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,760	0,612
		$[Al^{3+}]_{ан}$	мг-екв/дм^3	2,512	0,571
	II	$Л_{кат}$	мг-екв/дм^3	0,450	0,095
		$Л_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,854	1,275
		$[Cl^-]_{роб}$	мг-екв/дм^3	0,618	0,047
		$[Cl^-]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,645	0,031
		$[Al^{3+}]_{ан}$	мг-екв/дм^3	0,412	0,014

Додаток Б

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок	Крива	Рівняння	R^2
1	2	3	4
3.1	1	$1E\text{-}13x^5 - 7E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0005x^2 + 0{,}0642x - 0{,}1358$	0,994
	2	$1E\text{-}12x^5 - 3E\text{-}09x^4 + 3E\text{-}06x^3 - 0{,}0008x^2 + 0{,}0727x - 7E\text{-}09$	1,000
	3	$3E\text{-}08x^3 - 3E\text{-}05x^2 + 0{,}0056x - 0{,}0381$	0,996
	4	$-1E\text{-}10x^4 + 3E\text{-}07x^3 - 0{,}0001x^2 + 0{,}0184x - 0{,}0468$	0,999
	5	$3E\text{-}13x^5 - 1E\text{-}09x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0006x^2 + 0{,}0779x - 0{,}1508$	0,987
	6	$2E\text{-}11x^4 - 2E\text{-}07x^3 + 0{,}0003x^2 - 0{,}0584x + 0{,}2393$	0,991
3.2	1	$-6E\text{-}10x^6 + 5E\text{-}07x^5 - 0{,}0002x^4 + 0{,}0235x^3 - 1{,}7626x^2 + 52{,}858x + 14{,}446$	0,966
	2	$-4E\text{-}10x^6 + 3E\text{-}07x^5 - 0{,}0001x^4 + 0{,}0176x^3 - 1{,}3912x^2 + 44{,}336x + 4{,}5262$	0,995
	3	$-3E\text{-}10x^6 + 3E\text{-}07x^5 - 8E\text{-}05x^4 + 0{,}0131x^3 - 1{,}0281x^2 + 32{,}271x + 4{,}6025$	0,991
	4	$-2E\text{-}10x^6 + 1E\text{-}07x^5 - 5E\text{-}05x^4 + 0{,}0084x^3 - 0{,}7275x^2 + 25{,}464x - 1{,}3406$	0,997
	5	$-3E\text{-}10x^6 + 2E\text{-}07x^5 - 7E\text{-}05x^4 + 0{,}0104x^3 - 0{,}7345x^2 + 20{,}587x + 9{,}8437$	0,889
	6	$-3E\text{-}10x^6 + 2E\text{-}07x^5 - 6E\text{-}05x^4 + 0{,}0092x^3 - 0{,}6637x^2 + 18{,}873x + 5{,}8669$	0,952
	7	$4E\text{-}12x^6 - 4E\text{-}09x^5 + 1E\text{-}06x^4 - 0{,}0001x^3 - 0{,}001x^2 + 1{,}62x + 0{,}2526$	0,999
	8	$9E\text{-}12x^6 - 7E\text{-}09x^5 + 2E\text{-}06x^4 - 0{,}0002x^3 + 0{,}0049x^2 + 1{,}4163x - 0{,}074$	0,999
	9	$9E\text{-}12x^6 - 6E\text{-}09x^5 + 2E\text{-}06x^4 - 0{,}0002x^3 - 0{,}003x^2 + 1{,}7801x - 0{,}0688$	0,999
	10	$1E\text{-}11x^6 - 1E\text{-}08x^5 + 3E\text{-}06x^4 - 0{,}0004x^3 + 0{,}0134x^2 + 1{,}2009x - 0{,}291$	0,999
3.3	1	$-3E\text{-}12x^6 + 4E\text{-}09x^5 - 2E\text{-}06x^4 + 0{,}0007x^3 - 0{,}1138x^2 + 7{,}2843x - 3{,}921$	0,994
	2	$-4E\text{-}12x^6 + 6E\text{-}09x^5 - 3E\text{-}06x^4 + 0{,}0009x^3 - 0{,}1326x^2 + 8{,}0021x + 0{,}1571$	0,999
	3	$-1E\text{-}11x^6 + 2E\text{-}08x^5 - 9E\text{-}06x^4 + 0{,}0022x^3 - 0{,}2728x^2 + 13{,}617x + 15{,}622$	0,975
	4	$4E\text{-}13x^6 - 5E\text{-}10x^5 + 3E\text{-}07x^4 - 6E\text{-}05x^3 + 0{,}0058x^2 + 0{,}2114x - 0{,}2986$	0,999
	5	$3E\text{-}13x^6 - 3E\text{-}10x^5 + 2E\text{-}07x^4 - 4E\text{-}05x^3 + 0{,}0019x^2 + 0{,}5992x - 0{,}0605$	0,999
	6	$3E\text{-}13x^6 - 4E\text{-}10x^5 + 2E\text{-}07x^4 - 4E\text{-}05x^3 + 0{,}0023x^2 + 0{,}6385x + 0{,}0374$	0,999
	7	$2E\text{-}13x^6 - 2E\text{-}10x^5 + 1E\text{-}07x^4 - 3E\text{-}05x^3 + 0{,}0031x^2 + 0{,}1916x - 0{,}3114$	0,999
	8	$2E\text{-}13x^6 - 2E\text{-}10x^5 + 1E\text{-}07x^4 - 3E\text{-}05x^3 + 0{,}0037x^2 + 0{,}2417x - 0{,}039$	1,000
	9	$2E\text{-}13x^6 - 3E\text{-}10x^5 + 2E\text{-}07x^4 - 4E\text{-}05x^3 + 0{,}0022x^2 + 0{,}6033x - 0{,}1867$	0,999
3.4	1	$-2E\text{-}13x^6 + 4E\text{-}10x^5 - 3E\text{-}07x^4 + 0{,}0001x^3 - 0{,}0289x^2 + 2{,}4238x + 7{,}9326$	0,882
	2	$-7E\text{-}15x^6 + 2E\text{-}11x^5 - 3E\text{-}08x^4 + 1E\text{-}05x^3 - 0{,}0041x^2 + 0{,}4984x - 1{,}0994$	0,922
	3	$2E\text{-}13x^6 + 4E\text{-}10x^5 - 3E\text{-}07x^4 + 0{,}0001x^3 - 0{,}0248x^2 + 1{,}9254x + 9{,}032$	0,807
	4	$-6E\text{-}15x^6 + 1E\text{-}11x^5 - 1E\text{-}08x^4 + 5E\text{-}06x^3 - 0{,}0013x^2 + 0{,}3718x + 0{,}1829$	0,999
	5	$9E\text{-}15x^6 - 2E\text{-}11x^5 + 2E\text{-}08x^4 - 6E\text{-}06x^3 + 0{,}0011x^2 + 0{,}0503x - 0{,}2569$	0,999
	6	$-2E\text{-}14x^6 + 3E\text{-}11x^5 - 3E\text{-}08x^4 + 1E\text{-}05x^3 - 0{,}0032x^2 + 0{,}6169x + 0{,}5891$	0,998
3.5	1	$1E\text{-}13x^5 - 7E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0005x^2 + 0{,}0642x - 0{,}1358$	0,994
	2	$1E\text{-}12x^5 - 3E\text{-}09x^4 + 3E\text{-}06x^3 - 0{,}0008x^2 + 0{,}0727x - 7E\text{-}09$	1,000
	3	$-3E\text{-}16x^6 + 1E\text{-}12x^5 - 1E\text{-}09x^4 + 6E\text{-}07x^3 - 0{,}0001x^2 + 0{,}0123x + 2E\text{-}08$	1,000
	4	$-3E\text{-}13x^5 + 6E\text{-}10x^4 - 4E\text{-}07x^3 + 0{,}0001x^2 - 0{,}009x - 2E\text{-}09$	1,000
	5	$3E\text{-}13x^5 - 1E\text{-}09x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0006x^2 + 0{,}0779x - 0{,}1508$	0,987
	6	$2E\text{-}12x^5 - 4E\text{-}09x^4 + 3E\text{-}06x^3 - 0{,}0009x^2 + 0{,}0817x - 4E\text{-}09$	1,000
	7	$-2E\text{-}16x^6 + 1E\text{-}12x^5 - 2E\text{-}09x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0006x^2 + 0{,}1139x + 8E\text{-}09$	1,000
	8	$2E\text{-}13x^5 - 7E\text{-}10x^4 + 8E\text{-}07x^3 - 0{,}0004x^2 + 0{,}0931x - 1E\text{-}09$	1,000
3.6	1	$6E\text{-}16x^6 - 3E\text{-}12x^5 + 6E\text{-}09x^4 - 4E\text{-}06x^3 + 0{,}0015x^2 - 0{,}1726x + 0{,}1513$	0,973
	2	$4E\text{-}16x^6 - 2E\text{-}12x^5 + 4E\text{-}09x^4 - 3E\text{-}06x^3 + 0{,}0011x^2 - 0{,}1271x + 0{,}1658$	0,971
	3	$2E\text{-}16x^6 - 1E\text{-}12x^5 + 2E\text{-}09x^4 - 1E\text{-}06x^3 + 0{,}0004x^2 - 0{,}0455x - 0{,}0145$	0,976
	4	$7E\text{-}12x^5 - 2E\text{-}08x^4 + 2E\text{-}05x^3 - 0{,}0057x^2 + 0{,}62x - 2E\text{-}08$	1,000
	5	$-9E\text{-}13x^5 + 1E\text{-}09x^4 + 9E\text{-}08x^3 - 0{,}0002x^2 + 0{,}0404x - 9E\text{-}09$	1,000

Продовження таблиці Б1

1		2	3	4
3.6		6	$8E\text{-}12x^5 - 2E\text{-}08x^4 + 2E\text{-}05x^3 - 0{,}0055x^2 + 0{,}5796x - 9E\text{-}09$	1,000
3.7		1	$3E\text{-}16x^6 - 1E\text{-}12x^5 + 3E\text{-}09x^4 - 2E\text{-}06x^3 + 0{,}0008x^2 - 0{,}0933x + 0{,}163$	0,994
		2	$3E\text{-}17x^6 - 2E\text{-}13x^5 + 4E\text{-}10x^4 - 3E\text{-}07x^3 + 0{,}0001x^2 - 0{,}0147x + 0{,}0343$	0,998
		3	$2E\text{-}16x^6 - 1E\text{-}12x^5 + 2E\text{-}09x^4 - 2E\text{-}06x^3 + 0{,}0007x^2 - 0{,}0786x + 0{,}1287$	0,991
		4	$-2E\text{-}17x^6 + 1E\text{-}13x^5 - 2E\text{-}10x^4 + 3E\text{-}07x^3 - 0{,}0002x^2 + 0{,}0431x + 0{,}0077$	0,980
		5	$-4E\text{-}17x^6 + 2E\text{-}13x^5 - 5E\text{-}10x^4 + 6E\text{-}07x^3 - 0{,}0003x^2 + 0{,}0951x + 0{,}0409$	0,991
3.8		1	$-4E\text{-}17x^6 + 3E\text{-}13x^5 - 9E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0005x^2 + 0{,}0635x - 0{,}1647$	0,998
		2	$2E\text{-}17x^6 - 1E\text{-}13x^5 + 2E\text{-}10x^4 - 1E\text{-}07x^3 + 4E\text{-}05x^2 - 0{,}0039x - 0{,}0045$	0,999
		3	$-9E\text{-}17x^6 + 6E\text{-}13x^5 - 1E\text{-}09x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0006x^2 + 0{,}0769x - 0{,}1895$	0,996
		4	$-2E\text{-}17x^6 + 1E\text{-}13x^5 - 2E\text{-}10x^4 + 3E\text{-}07x^3 - 0{,}0002x^2 + 0{,}0431x + 0{,}0077$	0,980
		5	$-4E\text{-}17x^6 + 2E\text{-}13x^5 - 5E\text{-}10x^4 + 6E\text{-}07x^3 - 0{,}0003x^2 + 0{,}0951x + 0{,}0409$	0,991
3.9		1	$-4E\text{-}19x^6 + 7E\text{-}15x^5 - 5E\text{-}11x^4 + 2E\text{-}07x^3 - 0{,}0003x^2 + 0{,}1808x + 7{,}3908$	0,876
		2	$-1E\text{-}19x^6 + 2E\text{-}15x^5 - 1E\text{-}11x^4 + 5E\text{-}08x^3 - 8E\text{-}05x^2 + 0{,}0603x + 2{,}636$	0,887
		3	$-2E\text{-}19x^6 + 4E\text{-}15x^5 - 3E\text{-}11x^4 + 1E\text{-}07x^3 - 0{,}0002x^2 + 0{,}1205x + 4{,}7548$	0,870
		4	$-6E\text{-}20x^6 + 9E\text{-}16x^5 - 6E\text{-}12x^4 + 2E\text{-}08x^3 - 3E\text{-}05x^2 + 0{,}0115x + 2{,}3335$	0,558
		5	$3E\text{-}20x^6 - 5E\text{-}16x^5 + 3E\text{-}12x^4 - 6E\text{-}09x^3 + 6E\text{-}06x^2 - 0{,}0023x + 0{,}1299$	0,997
		6	$-3E\text{-}20x^6 + 5E\text{-}16x^5 - 3E\text{-}12x^4 + 1E\text{-}08x^3 - 2E\text{-}05x^2 + 0{,}0108x + 0{,}1293$	0,993
3.10		1	$-2E\text{-}11x^6 + 4E\text{-}08x^5 - 2E\text{-}05x^4 + 0{,}006x^3 - 0{,}8493x^2 + 47{,}969x - 0{,}5608$	0,999
		2	$-1E\text{-}10x^6 + 1E\text{-}07x^5 - 4E\text{-}05x^4 + 0{,}0054x^3 - 0{,}4976x^2 + 41{,}065x + 6{,}2252$	0,972
		3	$6E\text{-}11x^6 - 8E\text{-}08x^5 + 4E\text{-}05x^4 - 0{,}0095x^3 + 0{,}9848x^2 - 18{,}813x - 6{,}1134$	0,996
		4	$5E\text{-}11x^6 - 4E\text{-}08x^5 + 7E\text{-}06x^4 + 0{,}0005x^3 - 0{,}1736x^2 + 7{,}4098x - 4{,}5171$	0,991
		5	$-3E\text{-}13x^6 + 4E\text{-}10x^5 - 2E\text{-}07x^4 + 4E\text{-}05x^3 - 0{,}0061x^2 + 1{,}0342x + 0{,}0508$	0,999
		6	$-1E\text{-}12x^6 + 1E\text{-}09x^5 - 4E\text{-}07x^4 + 4E\text{-}05x^3 + 0{,}0034x^2 - 0{,}0053x + 0{,}0727$	0,998
3.13	а	1	$-3E\text{-}14x^4 + 2E\text{-}10x^3 - 4E\text{-}07x^2 + 0{,}000x - 0{,}096$	0,991
		2	$3E\text{-}14x^4 - 2E\text{-}10x^3 + 4E\text{-}07x^2 - 0{,}000x + 4{,}262$	0,991
		3	$5E\text{-}13x^4 - 2E\text{-}09x^3 + 3E\text{-}06x^2 - 0{,}001x + 0{,}374$	0,978
		4	$-5E\text{-}13x^4 + 2E\text{-}09x^3 - 3E\text{-}06x^2 + 0{,}001x + 6{,}609$	0,998
		5	$4E\text{-}13x^4 - 1E\text{-}09x^3 + 3E\text{-}06x^2 - 0{,}001x + 0{,}354$	0,993
		6	$-4E\text{-}13x^4 + 1E\text{-}09x^3 - 3E\text{-}06x^2 + 0{,}001x + 12{,}26$	0,993
	б	9	$-2E\text{-}12x^4 + 4E\text{-}09x^3 - 6E\text{-}06x^2 + 0{,}003x - 0{,}560$	0,979
		10	$2E\text{-}12x^4 - 4E\text{-}09x^3 + 6E\text{-}06x^2 - 0{,}003x + 18{,}81$	0,979
		11	$-2E\text{-}11x^4 + 2E\text{-}08x^3 - 1E\text{-}05x^2 + 0{,}002x - 0{,}05$	0,991
		12	$2E\text{-}11x^4 - 4E\text{-}08x^3 + 3E\text{-}05x^2 - 0{,}011x + 33{,}64$	0,991
3.14		1	$-0{,}005x^6 + 0{,}195x^5 - 2{,}844x^4 + 21{,}06x^3 - 83{,}73x^2 + 171{,}1x - 46{,}66$	0,997
		2	$-0{,}005x^6 + 0{,}206x^5 - 3{,}058x^4 + 23{,}10x^3 - 93{,}27x^2 + 189{,}9x - 53{,}3$	0,998
		3	$-0{,}003x^6 + 0{,}141x^5 - 2{,}053x^4 + 15{,}25x^3 - 61{,}24x^2 + 128{,}5x - 16{,}33$	0,998
		4	$-0{,}004x^6 + 0{,}174x^5 - 2{,}519x^4 + 18{,}52x^3 - 72{,}76x^2 + 146{,}0x - 22{,}20$	0,997
		5	$-0{,}005x^4 + 0{,}160x^3 - 1{,}857x^2 + 9{,}790x + 79{,}89$	0,999
		6	$0{,}005x^5 - 0{,}171x^4 + 2{,}26x^3 - 14{,}69x^2 + 48{,}48x + 31{,}36$	0,999
3.15		1	$5E\text{-}18x^6 - 4E\text{-}14x^5 + 2E\text{-}10x^4 - 3E\text{-}07x^3 + 0{,}0003x^2 - 0{,}112x + 16$	0,975
		2	$4E\text{-}17x^6 - 2E\text{-}13x^5 + 6E\text{-}10x^4 - 8E\text{-}07x^3 + 0{,}0005x^2 - 0{,}1552x + 16{,}565$	0,994
		3	$4E\text{-}17x^6 - 2E\text{-}13x^5 + 6E\text{-}10x^4 - 7E\text{-}07x^3 + 0{,}0005x^2 - 0{,}1528x + 16{,}546$	0,992
		4	$4E\text{-}17x^6 - 2E\text{-}13x^5 + 6E\text{-}10x^4 - 8E\text{-}07x^3 + 0{,}0005x^2 - 0{,}1623x + 16{,}612$	0,998
3.16		1	$3E\text{-}17x^6 - 2E\text{-}13x^5 + 7E\text{-}10x^4 - 1E\text{-}06x^3 + 0{,}0008x^2 - 0{,}2641x + 30{,}663$	0,979
		2	$4E\text{-}17x^6 - 3E\text{-}13x^5 + 9E\text{-}10x^4 - 1E\text{-}06x^3 + 0{,}001x^2 - 0{,}2913x + 30{,}909$	0,979
		3	$1E\text{-}16x^6 - 7E\text{-}13x^5 + 2E\text{-}09x^4 - 2E\text{-}06x^3 + 0{,}0014x^2 - 0{,}359x + 31{,}263$	0,999
		4	$1E\text{-}16x^6 - 8E\text{-}13x^5 + 2E\text{-}09x^4 - 2E\text{-}06x^3 + 0{,}0014x^2 - 0{,}3554x + 31{,}269$	0,999
		5	$-3E\text{-}17x^6 + 2E\text{-}13x^5 - 7E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0008x^2 + 0{,}2675x + 0{,}6375$	0,982
		6	$-4E\text{-}17x^6 + 3E\text{-}13x^5 - 9E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0009x^2 + 0{,}2743x + 1{,}9982$	0,976
		7	$-4E\text{-}17x^6 + 4E\text{-}13x^5 - 1E\text{-}09x^4 + 2E\text{-}06x^3 - 0{,}0011x^2 + 0{,}2714x + 8{,}0432$	0,999
		8	$-5E\text{-}17x^6 + 3E\text{-}13x^5 - 9E\text{-}10x^4 + 1E\text{-}06x^3 - 0{,}0008x^2 + 0{,}1855x + 16{,}093$	0,998
3.17		1	$0{,}002x^6 - 0{,}0639x^5 + 0{,}7473x^4 - 3{,}7387x^3 + 4{,}9977x^2 + 19{,}442x + 17{,}234$	0,998
		2	$-0{,}0045x^6 + 0{,}162x^5 - 2{,}3372x^4 + 17{,}1x^3 - 66{,}921x^2 + 137{,}71x - 48{,}433$	0,999

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4
3.17	3	$-0{,}0016x^6 + 0{,}0593x^5 - 0{,}891x^4 + 6{,}7753x^3 - 27{,}309x^2 + 55{,}957x + 43{,}52$	0,999
	4	$-0{,}0019x^6 + 0{,}0677x^5 - 0{,}9425x^4 + 6{,}6182x^3 - 24{,}81x^2 + 49{,}473x + 44{,}81$	0,999
3.18	1	$-1E\text{-}22x^6 + 2E\text{-}18x^5 + 1E\text{-}14x^4 - 4E\text{-}10x^3 + 3E\text{-}06x^2 - 0{,}0065x + 4{,}7411$	0,964
	2	$1E\text{-}22x^6 - 4E\text{-}18x^5 + 8E\text{-}14x^4 - 7E\text{-}10x^3 + 3E\text{-}06x^2 - 0{,}0056x + 3{,}7745$	0,991
	3	$7E\text{-}24x^6 + 8E\text{-}20x^5 - 5E\text{-}15x^4 + 3E\text{-}11x^3 + 1E\text{-}07x^2 - 0{,}0009x + 3{,}4787$	0,967
	4	$-1E\text{-}22x^6 + 5E\text{-}18x^5 - 8E\text{-}14x^4 + 6E\text{-}10x^3 - 3E\text{-}06x^2 + 0{,}0052x + 8{,}7281$	0,982
3.19	1	$9E\text{-}22x^6 - 3E\text{-}17x^5 + 3E\text{-}13x^4 - 2E\text{-}09x^3 + 6E\text{-}06x^2 - 0{,}0091x + 4{,}8213$	0,998
	2	$2E\text{-}22x^6 - 6E\text{-}18x^5 + 8E\text{-}14x^4 - 5E\text{-}10x^3 + 2E\text{-}06x^2 - 0{,}0028x + 3{,}7883$	0,986
	3	$-4E\text{-}22x^6 + 1E\text{-}17x^5 - 1E\text{-}13x^4 + 6E\text{-}10x^3 - 7E\text{-}07x^2 + 2E\text{-}05x + 3{,}5165$	0,979
	4	$-9E\text{-}23x^6 + 3E\text{-}18x^5 - 3E\text{-}14x^4 + 1E\text{-}10x^3 - 3E\text{-}07x^2 + 0{,}0005x + 8{,}7029$	0,745
3.20	1	$-0{,}0017x^5 + 0{,}0541x^4 - 0{,}5795x^3 + 1{,}2391x^2 + 18{,}237x + 0{,}0037$	1,000
	2	$-0{,}0024x^6 + 0{,}0789x^5 - 1{,}0113x^4 + 6{,}5123x^3 - 22{,}865x^2 + 51{,}633x - 0{,}1244$	0,995
	3	$-0{,}0016x^6 + 0{,}0565x^5 - 0{,}7709x^4 + 5{,}075x^3 - 17{,}646x^2 + 44{,}369x + 0{,}1341$	0,999
	4	$-0{,}0014x^6 + 0{,}0396x^5 - 0{,}4501x^4 + 2{,}6088x^3 - 9{,}2407x^2 + 31{,}555x - 0{,}0156$	1,000
	5	$0{,}0009x^6 - 0{,}0247x^5 + 0{,}2375x^4 - 1{,}0272x^3 + 0{,}4386x^2 + 23{,}511x + 0{,}0017$	0,999
3.22	1	$-0{,}0786x^6 + 1{,}113x^5 - 5{,}7787x^4 + 13{,}586x^3 - 14{,}119x^2 + 5{,}0232x - 0{,}0678$	0,974
	2	$-0{,}0125x^6 + 0{,}1911x^5 - 1{,}0261x^4 + 2{,}4468x^3 - 2{,}5284x^2 + 0{,}8758x - 0{,}0093$	0,994
	3	$-0{,}0218x^6 + 0{,}4873x^5 - 3{,}8111x^4 + 12{,}761x^3 - 16{,}886x^2 + 6{,}9721x - 0{,}1177$	0,974
	4	$-0{,}1019x^6 + 1{,}564x^5 - 8{,}8162x^4 + 21{,}734x^3 - 20{,}909x^2 + 6{,}1586x + 0{,}0008$	0,989
	5	$0{,}0185x^6 - 0{,}0812x^5 - 1{,}1435x^4 + 9{,}304x^3 - 24{,}349x^2 + 25{,}031x + 0{,}1157$	0,969
	6	$-0{,}0479x^6 + 0{,}8409x^5 - 5{,}8776x^4 + 20{,}33x^3 - 35{,}71x^2 + 29{,}034x + 2{,}8856$	0,993
	7	$-0{,}0281x^6 + 0{,}344x^5 - 1{,}5591x^4 + 4{,}2367x^3 - 10{,}723x^2 + 15{,}565x + 14{,}235$	0,959
	8	$0{,}057x^6 - 0{,}7846x^5 + 3{,}4896x^4 - 3{,}5646x^3 - 11{,}179x^2 + 20{,}918x + 28{,}217$	0,977
3.23	1	$-8{,}6492x^6 + 60{,}004x^5 - 151{,}4x^4 + 171{,}69x^3 - 85{,}547x^2 + 14{,}61x - 0{,}1483$	0,953
	2	$-9{,}0425x^6 + 64{,}427x^5 - 167{,}5x^4 + 195{,}85x^3 - 100{,}4x^2 + 17{,}652x - 0{,}1977$	0,981
	3	$5{,}6819x^6 - 43{,}524x^5 + 119{,}58x^4 - 141{,}2x^3 + 71{,}253x^2 - 12{,}079x + 0{,}1136$	0,993
	4	$4{,}4256x^6 - 27{,}819x^5 + 55{,}083x^4 - 30{,}591x^3 - 5{,}4988x^2 + 5{,}3208x - 0{,}2078$	0,972
	5	$-3{,}104x^6 + 38{,}071x^5 - 163{,}19x^4 + 316{,}08x^3 - 291{,}73x^2 + 119{,}09x + 0{,}3054$	0,981
	6	$-12{,}854x^6 + 105{,}3x^5 - 327{,}41x^4 + 485{,}77x^3 - 361{,}86x^2 + 126{,}42x + 3{,}0203$	0,986
	7	$-12{,}36x^6 + 101{,}68x^5 - 318{,}06x^4 + 476{,}18x^3 - 359{,}39x^2 + 127{,}33x + 14{,}288$	0,992
	8	$-27{,}59x^6 + 202{,}39x^5 - 561{,}93x^4 + 742{,}79x^3 - 492{,}01x^2 + 151{,}86x + 28{,}389$	0,978
3.24	1	$29{,}325x^6 - 197{,}5x^5 + 484{,}17x^4 - 521{,}39x^3 + 241{,}65x^2 - 37{,}472x + 0{,}255$	0,985
	2	$22{,}514x^6 - 149{,}68x^5 + 358{,}7x^4 - 371{,}87x^3 + 164{,}2x^2 - 23{,}96x + 0{,}1206$	0,985
	3	$-2{,}5174x^6 - 46{,}663x^5 + 208{,}54x^4 - 274{,}54x^3 + 135{,}96x^2 - 20{,}779x + 0{,}109$	0,975
	4	$7{,}5087x^6 - 17{,}027x^5 - 44{,}372x^4 + 147{,}11x^3 - 104{,}84x^2 + 20{,}674x - 0{,}2029$	0,982
	5	$-49{,}434x^6 + 351{,}12x^5 - 947{,}26x^4 + 1216{,}6x^3 - 776{,}5x^2 + 228{,}78x - 0{,}0069$	0,997
	6	$-46{,}075x^6 + 327{,}51x^5 - 884{,}09x^4 + 1137{,}4x^3 - 731{,}69x^2 + 220{,}72x + 2{,}921$	0,985
	7	$-85{,}88x^6 + 578{,}35x^5 - 1458{,}8x^4 + 1726{,}3x^3 - 997{,}38x^2 + 261{,}34x + 14{,}047$	0,985
	8	$-50{,}878x^6 + 311{,}7x^5 - 739{,}52x^4 + 883{,}58x^3 - 588{,}02x^2 + 198{,}48x + 28{,}469$	0,975
3.25	1	$9E\text{-}10x^6 - 6E\text{-}07x^5 + 0{,}0001x^4 - 0{,}0128x^3 + 0{,}4843x^2 - 0{,}3182x - 7{,}664$	0,783
	2	$-2E\text{-}09x^6 + 1E\text{-}06x^5 - 0{,}0003x^4 + 0{,}0406x^3 - 2{,}4153x^2 + 58{,}327x + 9{,}9181$	0,929
	3	$-1E\text{-}09x^6 + 9E\text{-}07x^5 - 0{,}0002x^4 + 0{,}0278x^3 - 1{,}724x^2 + 44{,}37x + 4{,}3817$	0,978
	4	$-1E\text{-}09x^6 + 8E\text{-}07x^5 - 0{,}0002x^4 + 0{,}0318x^3 - 2{,}1581x^2 + 59{,}204x - 1{,}2137$	0,997
	5	$-8E\text{-}10x^6 + 5E\text{-}07x^5 - 0{,}0001x^4 + 0{,}0197x^3 - 1{,}3731x^2 + 41{,}264x + 1{,}3071$	0,998
	6	$-7E\text{-}10x^6 + 5E\text{-}07x^5 - 0{,}0001x^4 + 0{,}0175x^3 - 1{,}2306x^2 + 38{,}291x + 1{,}6059$	0,997
3.26	1	$-4E\text{-}11x^6 + 2E\text{-}08x^5 - 6E\text{-}06x^4 + 0{,}0008x^3 - 0{,}057x^2 + 2{,}5798x - 0{,}1235$	0,999
	2	$-2E\text{-}11x^6 + 1E\text{-}08x^5 - 4E\text{-}06x^4 + 0{,}0005x^3 - 0{,}0391x^2 + 2{,}1346x + 0{,}1503$	0,999
	3	$-1E\text{-}11x^6 + 7E\text{-}09x^5 - 2E\text{-}06x^4 + 0{,}0002x^3 - 0{,}0185x^2 + 1{,}5039x - 0{,}0112$	1,000
	4	$-7E\text{-}10x^5 + 2E\text{-}07x^4 + 4E\text{-}05x^3 - 0{,}0162x^2 + 2{,}02x - 0{,}4823$	0,999
	5	$1E\text{-}09x^5 + 5E\text{-}07x^4 - 8E\text{-}05x^3 - 0{,}001x^2 + 1{,}3618x - 0{,}1236$	0,999
	6	$-1E\text{-}09x^5 + 6E\text{-}07x^4 - 0{,}0001x^3 + 0{,}0034x^2 + 1{,}2078x - 0{,}0292$	1,000
3.27	1	$-146{,}66x^6 + 764{,}59x^5 - 1577{,}3x^4 + 1614{,}4x^3 - 848{,}03x^2 + 210{,}01x + 10{,}25$	0,999
	2	$-37{,}917x^6 + 344{,}2x^5 - 1196{,}2x^4 + 1998{,}2x^3 - 1610{,}2x^2 + 504{,}23x + 21{,}493$	0,986

Продовження таблиці Б1

1		2	3	4
3.27		3	$109,64x^6 - 575,43x^5 + 1196,4x^4 - 1234,2x^3 + 653,5x^2 - 164,74x + 14,993$	0,999
		4	$53,39x^6 - 398,97x^5 + 1169,7x^4 - 1685,2x^3 + 1206,6x^2 - 355,25x + 35,715$	0,994
		5	$-0,7595x^6 - 20,765x^5 + 84,846x^4 - 119,33x^3 + 74,459x^2 - 19,944x + 2,1775$	0,992
		6	$21,784x^6 - 136,04x^5 + 327,74x^4 - 385,81x^3 + 235,75x^2 - 69,465x + 7,9946$	0,986
3.28		1	$-0,0057x^6 + 0,1506x^5 - 1,6191x^4 + 8,9081x^3 - 25,176x^2 + 28,365x + 8,618$	0,898
		2	$0,001x^6 - 0,0383x^5 + 0,5743x^4 - 4,1806x^3 + 14,828x^2 - 19,695x + 6,9219$	0,924
		3	$0,0017x^6 - 0,042x^5 + 0,3979x^4 - 1,8091x^3 + 4,039x^2 - 3,8395x + 1,3464$	0,863
		4	$0,0004x^6 - 0,0084x^5 + 0,0719x^4 - 0,2663x^3 + 0,335x^2 + 0,2875x + 8,1307$	0,959
3.29		1	$0,0003x^6 - 0,0124x^5 + 0,192x^4 - 1,4496x^3 + 5,2351x^2 - 6,7315x + 3,3278$	0,957
		2	$-0,0006x^6 + 0,021x^5 - 0,2557x^4 + 1,3993x^3 - 3,3054x^2 + 2,9897x + 2,618$	0,885
		3	$-3E-05x^6 + 0,0012x^5 - 0,0147x^4 + 0,0781x^3 - 0,1833x^2 + 0,1218x + 7,0017$	0,991
		4	$0,0003x^6 - 0,0099x^5 + 0,1492x^4 - 1,1022x^3 + 4,0625x^2 - 6,4509x + 3,2305$	0,934
		5	$0,0011x^6 - 0,0333x^5 + 0,394x^4 - 2,1945x^3 + 5,9315x^2 - 7,2209x + 3,4054$	0,973
		6	$0,0002x^6 - 0,0079x^5 + 0,1239x^4 - 0,9276x^3 + 3,4446x^2 - 5,7096x + 3,0833$	0,947
3.30		1	$0,0005x^6 - 0,0188x^5 + 0,2621x^4 - 1,7501x^3 + 5,6247x^2 - 7,0283x + 3,7521$	0,892
		2	$0,0013x^6 - 0,0405x^5 + 0,4995x^4 - 2,9372x^3 + 8,2306x^2 - 8,801x + 3,9239$	0,909
		3	$-0,0008x^6 + 0,0293x^5 - 0,4313x^4 + 3,0866x^3 - 10,732x^2 + 14,461x + 4,533$	0,878
		4	$-0,0031x^6 + 0,1056x^5 - 1,3809x^4 + 8,735x^3 - 26,701x^2 + 31,553x + 4,7398$	0,959
		5	$-0,0005x^6 + 0,017x^5 - 0,2359x^4 + 1,5695x^3 - 4,9872x^2 + 6,0812x + 8,9001$	0,746
		6	$-0,0004x^6 + 0,0132x^5 - 0,1741x^4 + 1,1104x^3 - 3,4184x^2 + 4,1594x + 8,507$	0,904
3.31		1	$-0,0658x^6 + 0,7102x^5 - 3,665x^4 + 11,179x^3 - 18,831x^2 + 13,686x + 30,001$	0,999
		2	$-36,77x^5 + 259,48x^4 - 662,04x^3 + 721,78x^2 - 283,12x + 30$	1,000
		3	$-2,8635x^6 + 28,249x^5 - 96,754x^4 + 120,59x^3 + 2,3669x^2 - 71,378x + 30,06$	0,986
		4	$1,8711x^6 - 22,537x^5 + 106,76x^4 - 250,16x^3 + 293,37x^2 - 140,17x + 29,977$	0,996
		5	$0,0756x^6 - 0,844x^5 + 3,7489x^4 - 8,2277x^3 + 9,0699x^2 - 4,3502x + 1,2896$	0,999
		6	$-0,3591x^5 + 2,952x^4 - 8,6482x^3 + 11,311x^2 - 6,0942x + 1,29$	1,000
		7	$0,1061x^6 - 1,132x^5 + 4,7892x^4 - 10,002x^3 + 10,413x^2 - 4,5927x + 1,2901$	1,000
		8	$0,0596x^6 - 0,6973x^5 + 3,2389x^4 - 7,4865x^3 + 8,712x^2 - 4,2227x + 1,2897$	0,999
3.32		1	$-4E-10x^6 + 3E-07x^5 - 9E-05x^4 + 0,0134x^3 - 1,0248x^2 + 32,405x - 0,8258$	0,982
		2	$-6E-10x^6 + 4E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0198x^3 - 1,4444x^2 + 42,358x - 1,0162$	0,998
		3	$-2E-10x^6 + 1E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0,004x^3 - 0,2442x^2 + 5,9854x + 0,7684$	0,945
		4	$-4E-11x^6 + 2E-08x^5 - 6E-06x^4 + 0,0009x^3 - 0,085x^2 + 4,035x + 1,1656$	0,959
		5	$-5E-11x^6 + 3E-08x^5 - 8E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0593x^2 + 1,3682x + 0,2131$	0,920
		6	$-1E-10x^6 + 2E-07x^5 - 7E-05x^4 + 0,0134x^3 - 1,1526x^2 + 37,947x - 8,0948$	0,943
		7	$4E-11x^6 - 3E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0205x^2 + 1,1296x - 0,1307$	0,999
		8	$5E-11x^6 - 3E-08x^5 + 7E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0166x^2 + 1,4948x - 0,1353$	1,000
		9	$-1E-11x^6 + 8E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,017x^2 + 0,8722x - 0,0099$	1,000
		10	$-1E-10x^6 + 8E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0,0026x^3 - 0,177x^2 + 6,0556x + 0,3784$	0,997
		11	$0,0134x + 0,3364$	0,963
		12	$-2E-11x^6 + 9E-09x^5 - 1E-06x^4 + 6E-05x^3 + 0,0035x^2 + 0,7529x + 0,1573$	1,000
4.2	а	1	$2E-12x^6 - 3E-10x^5 - 4E-07x^4 + 0,0001x^3 - 0,0193x^2 + 1,5017x - 0,3085$	0,999
		2	$-4E-12x^6 + 3E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,014x^2 + 0,1154x + 61,575$	0,997
		3	$-5E-12x^6 + 6E-09x^5 - 3E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0542x^2 + 2,0082x + 79,219$	0,993
		4	$6E-12x^6 - 6E-09x^5 + 2E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0226x^2 - 0,1865x + 0,5244$	0,997
	б	1	$-5E-09x^5 + 2E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0144x^2 + 1,0395x + 0,0366$	0,999
		2	$6E-12x^6 - 2E-09x^5 + 7E-08x^4 + 1E-05x^3 + 0,0039x^2 - 0,7993x + 59,149$	0,959
		3	$3E-11x^6 - 2E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0097x^2 - 0,0193x + 70,765$	0,999
		4	$-1E-11x^6 + 3E-09x^5 - 1E-07x^4 - 2E-05x^3 - 0,0066x^2 + 1,3525x - 0,083$	0,996
	в	1	$7E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0,0001x^4 - 0,0023x^3 - 0,0821x^2 + 4,3711x - 5E-07$	1,000
		2	$5E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0086x^3 - 0,1757x^2 - 0,2077x + 59,1$	1,000
		3	$2E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0,0028x^3 - 0,0556x^2 - 1,9589x + 104,34$	1,000
		4	$9E-09x^6 - 3E-06x^5 + 0,0003x^4 - 0,0145x^3 + 0,2972x^2 + 0,3514x - 6E-07$	1,000
	г	1	$-2E-07x^6 + 4E-05x^5 - 0,0027x^4 + 0,0916x^3 - 1,595x^2 + 16,55x - 3E-07$	1,000

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
4.2	г	2	$-2E-08x^6 + 4E-06x^5 - 0,0003x^4 + 0,0062x^3 - 0,0008x^2 - 2,9135x + 59,1$	1,000
		3	$2E-06x^5 + 0,0005x^4 - 0,0326x^3 + 1,0936x^2 - 19,037x + 197,53$	1,000
		4	$4E-08x^6 - 7E-06x^5 + 0,0004x^4 - 0,0106x^3 + 0,0013x^2 + 4,9298x - 2E-07$	1,000
4.3	а	1	$-1E-09x^6 + 6E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0103x^3 - 0,4345x^2 + 9,9456x - 0,0916$	0,980
		2	$1E-10x^6 - 4E-08x^5 + 7E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0215x^2 - 0,837x + 109,4$	0,995
		3	$-6E-10x^6 + 3E-07x^5 - 6E-05x^4 + 0,0055x^3 - 0,2478x^2 + 5,1373x + 62,971$	0,994
		4	$-9E-11x^6 + 4E-08x^5 - 7E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0233x^2 + 0,8559x - 0,3595$	0,995
	б	1	$-4E-10x^6 + 2E-07x^5 - 5E-05x^4 + 0,0051x^3 - 0,2743x^2 + 8,2133x + 0,8569$	0,991
		2	$3E-11x^6 - 2E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,042x^2 - 2,1081x + 111,98$	0,994
		3	$-1E-10x^6 + 6E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0011x^3 - 0,0407x^2 - 0,8552x + 119,09$	0,997
		4	$-3E-11x^6 + 2E-08x^5 - 4E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0377x^2 + 1,8923x - 0,52$	0,994
	в	1	$2E-08x^6 - 5E-06x^5 + 0,0004x^4 - 0,014x^3 - 0,0274x^2 + 8,5344x + 0,1964$	0,993
		2	$-3E-09x^6 + 4E-07x^5 + 1E-05x^4 - 0,0034x^3 + 0,1803x^2 - 4,2123x + 111,38$	0,999
		3	$2E-08x^6 - 7E-06x^5 + 0,0007x^4 - 0,0356x^3 + 0,9927x^2 - 16,068x + 179,14$	0,995
		4	$3E-09x^6 - 3E-07x^5 - 9E-06x^4 + 0,003x^3 - 0,1618x^2 + 3,7813x + 0,0137$	0,999
4.4	а	1	$-2E-11x^5 + 2E-08x^4 - 6E-06x^3 - 0,0023x^2 + 1,2237x - 1,258$	0,992
		2	$1E-11x^5 - 2E-08x^4 + 1E-05x^3 - 0,0022x^2 - 0,6294x + 479,67$	0,997
		3	$-1E-13x^6 + 2E-10x^5 - 1E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0096x^2 + 0,6755x + 45,505$	0,999
		4	$-2E-12x^5 + 5E-09x^4 - 3E-06x^3 + 0,0005x^2 + 0,1314x - 0,1398$	0,997
	б	1	$-3E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0856x^2 + 6,3469x - 0,8954$	0,991
		2	$-3E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0378x^2 - 0,4589x + 471,91$	0,990
		3	$-3E-13x^6 + 3E-10x^5 - 1E-07x^4 + 6E-06x^3 + 0,0057x^2 - 1,4388x + 136,78$	0,999
		4	$7E-13x^6 - 9E-10x^5 + 4E-07x^4 - 1E-04x^3 + 0,0081x^2 + 0,0983x - 1,117$	0,990
	в	1	$-1E-09x^6 + 6E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0085x^3 - 0,3665x^2 + 9,6935x + 0,1882$	0,998
		2	$-6E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0,0025x^3 + 0,1171x^2 - 5,0772x + 469,5$	0,984
		3	$-2E-08x^5 + 1E-05x^4 - 0,0016x^3 + 0,1266x^2 - 5,1531x + 123,71$	0,999
		4	$1E-08x^5 - 5E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0248x^2 + 1,0734x + 0,741$	0,984
	г	1	$7E-07x^5 - 0,0002x^4 + 0,0239x^3 - 1,1096x^2 + 20,529x + 6E-09$	1,000
		2	$-3E-06x^5 + 0,0006x^4 - 0,0413x^3 + 1,2959x^2 - 18,896x + 473$	1,000
		3	$4E-06x^4 - 0,0013x^3 + 0,1423x^2 - 6,622x + 122,51$	1,000
		4	$6E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0087x^3 - 0,274x^2 + 3,9948x + 5E-09$	1,000
4.5	а	1	$8E-10x^5 - 8E-07x^4 + 0,0003x^3 - 0,0556x^2 + 4,8032x - 0,0594$	0,995
		2	$1E-11x^6 - 1E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0,0007x^3 + 0,0721x^2 - 3,8455x + 454,41$	0,994
		3	$2E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0067x^2 - 1,2505x + 110,37$	0,998
		4	$-2E-12x^6 + 2E-09x^5 - 8E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0158x^2 + 0,8452x + 0,1304$	0,994
	б	1	$-8E-13x^6 + 1E-09x^5 - 9E-07x^4 + 0,0003x^3 - 0,0497x^2 + 4,3305x - 0,5812$	0,999
		2	$7E-12x^6 - 8E-09x^5 + 4E-06x^4 - 0,0008x^3 + 0,0774x^2 - 3,5652x + 448,99$	0,993
		3	$4E-11x^5 - 3E-08x^4 + 4E-06x^3 + 0,0023x^2 - 0,8156x + 91,531$	0,999
		4	$-2E-12x^6 + 2E-09x^5 - 8E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0172x^2 + 0,7923x + 0,2234$	0,993
4.6	а	1	$-3E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0824x^2 + 6,7622x + 0,6684$	0,999
		2	$-1E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0775x^2 - 6,5458x + 873,24$	0,998
		3	$-7E-11x^5 + 8E-08x^4 - 4E-05x^3 + 0,0093x^2 - 1,1958x + 86,353$	0,999
		4	$-2E-13x^6 + 3E-10x^5 - 2E-07x^4 + 7E-05x^3 - 0,01x^2 + 0,7831x + 0,1107$	0,998
	б	1	$7E-12x^6 - 6E-09x^5 + 2E-06x^4 - 0,0001x^3 - 0,0193x^2 + 3,9125x + 0,5031$	0,998
		2	$-5E-09x^5 + 4E-06x^4 - 0,0012x^3 + 0,1456x^2 - 9,0081x + 1421,3$	0,995
		3	$-16,87\ln(x) + 106,49$	0,991
		4	$-2E-12x^6 + 2E-09x^5 - 8E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,016x^2 + 0,7728x + 0,052$	0,997
	в	1	$4E-11x^6 - 3E-08x^5 + 1E-05x^4 - 0,0016x^3 + 0,0786x^2 + 3,3024x - 1,1311$	0,996
		2	$1E-10x^6 - 9E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0,0023x^3 + 0,0764x^2 - 2,7517x + 1722,6$	0,995
		3	$-1E-11x^6 + 1E-08x^5 - 6E-06x^4 + 0,0011x^3 - 0,1129x^2 + 5,216x - 21,352$	0,999
		4	$-7E-12x^6 + 5E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0001x^3 - 0,0044x^2 + 0,1595x + 0,1406$	0,995
4.8	а	1	$-2E-10x^5 + 8E-08x^4 + 4E-06x^3 - 0,0077x^2 + 1,6953x - 0,491$	0,999
		2	$-4E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0116x^2 - 1,3283x + 435,05$	0,998

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
4.8	а	3	$1E-10x^5 - 1E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0082x^2 + 0,1776x + 83,172$	0,999
		4	$9E-13x^6 - 9E-10x^5 + 4E-07x^4 - 6E-05x^3 + 0,0027x^2 + 0,3054x - 0,0114$	0,998
	б	1	$-6E-10x^5 + 5E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0088x^2 + 1,015x - 0,6041$	0,998
		2	$-6E-12x^6 + 6E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0276x^2 - 0,4794x + 440,51$	0,996
	б	3	$-5E-12x^6 + 6E-09x^5 - 3E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,073x^2 + 4,0543x - 7,4795$	0,999
		4	$1E-12x^6 - 1E-09x^5 + 5E-07x^4 - 9E-05x^3 + 0,0063x^2 + 0,109x - 0,1162$	0,996
	в	1	$6E-13x^6 - 9E-10x^5 + 5E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,011x^2 + 0,7866x - 1,9088$	0,998
		2	$1E-12x^6 - 2E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,047x^2 - 3,7863x + 437,71$	0,998
		3	$-4E-13x^6 + 6E-10x^5 - 5E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0284x^2 + 2,3288x - 1,2088$	0,995
		4	$-3E-13x^6 + 5E-10x^5 - 3E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,0107x^2 + 0,8605x + 0,5215$	0,998
4.9		1	$0,0005x^4 - 0,0287x^3 + 0,5907x^2 - 5,2819x + 104,72$	1,000
		2	$0,0002x^4 - 0,0163x^3 + 0,3701x^2 - 3,8618x + 103,51$	1,000
4.10		1	$1,3042x^5 - 81,871x^4 + 2034,7x^3 - 25029x^2 + 152363x - 366617$	1,000
		2	$47,246x + 735,71$	0,995
		3	$1E-07x^6 - 2E-05x^5 + 0,001x^4 - 0,0257x^3 + 0,3111x^2 - 1,709x + 100,03$	0,995
4.12	а	1	$-0,4058x^5 + 5,5708x^4 - 26,363x^3 + 43,679x^2 + 70,018x + 100$	1,000
		2	$-0,05x^5 + 0,4667x^4 - 1,2333x^3 - 0,4667x^2 + 11,283x - 2E-09$	1,000
		3	$-0,7292x^4 + 7,8009x^3 - 19,34x^2 - 97,136x + 684,9$	1,000
		4	$-0,8871x^5 + 11,125x^4 - 47,079x^3 + 74,252x^2 - 37,948x + 100$	1,000
	б	1	$0,7604x^4 - 7,3569x^3 + 14,685x^2 + 85,175x + 99,923$	1,000
		2	$-0,6917x^5 + 7,8167x^4 - 29,658x^3 + 40,833x^2 + 0,5x - 3E-09$	1,000
		3	$-3,2917x^4 + 39,676x^3 - 143,4x^2 + 46,971x + 705,01$	1,000
		4	$-0,5941x^5 + 8,0376x^4 - 36,743x^3 + 61,64x^2 - 32,556x + 100$	1,000
	в	1	$-0,8704x^3 + 0,4563x^2 + 88,89x + 105,9$	1,000
		2	$0,1625x^5 - 2,4208x^4 + 12,546x^3 - 27,279x^2 + 28,192x - 2E-09$	1,000
		3	$1,9833x^5 - 26,283x^4 + 125,6x^3 - 256,72x^2 + 100,42x + 665$	1,000
		4	$-0,2061x^5 + 2,733x^4 - 13,038x^3 + 24,149x^2 - 19,014x + 100$	1,000
	г	1	$-0,2458x^4 + 2,3194x^3 - 10,462x^2 + 98,032x + 100,06$	1,000
		2	$-0,085x^5 + 0,675x^4 - 1,1583x^3 - 3,075x^2 + 16,143x - 2E-09$	1,000
		3	$-0,6417x^5 + 8,3667x^4 - 39,442x^3 + 86,883x^2 - 180,17x + 675$	1,000
		4	$0,4077x^5 - 5,4435x^4 + 25,533x^3 - 49,288x^2 + 25,565x + 100$	1,000
	д	1	$-1,0806x^3 + 0,5524x^2 + 94,064x + 110,63$	1,000
		2	$0,0558x^5 - 1,1958x^4 + 8,5625x^3 - 26,954x^2 + 39,532x - 2E-09$	1,000
		3	$-2,9604x^4 + 33,431x^3 - 115,64x^2 + 26,025x + 725,14$	1,000
		4	$-0,2527x^5 + 3,4543x^4 - 16,595x^3 + 29,019x^2 - 16,701x + 100$	1,000
	е	1	$-0,2646x^4 + 2,6542x^3 - 10,898x^2 + 100,19x + 102,05$	1,000
		2	$-0,0533x^5 + 0,1958x^4 + 1,725x^3 - 11,046x^2 + 24,478x - 2E-09$	1,000
		3	$-3,0683x^5 + 41,446x^4 - 195,72x^3 + 368,05x^2 - 295,71x + 660$	1,000
		4	$0,4095x^5 - 5,5376x^4 + 26,411x^3 - 51,828x^2 + 29,47x + 100$	1,000
4.13	ж	1	$-0,3833x^5 + 4,8292x^4 - 22,192x^3 + 36,721x^2 + 73,325x + 102$	1,000
		2	$0,1275x^5 - 2,0875x^4 + 11,721x^3 - 27,612x^2 + 30,052x - 2E-09$	1,000
		3	$-8,125x^5 + 101,67x^4 - 441,04x^3 + 755,83x^2 - 468,33x + 650$	1,000
		4	$-0,7509x^5 + 9,2025x^4 - 38,934x^3 + 62,088x^2 - 32,358x + 100$	1,000
	з	1	$-0,3333x^4 + 2,9074x^3 - 11,472x^2 + 98,946x + 101,99$	1,000
		2	$-0,0733x^5 + 0,6458x^4 - 1,275x^3 - 3,0958x^2 + 16,698x - 2E-09$	1,000
		3	$-0,5208x^4 + 2,1065x^3 + 15,035x^2 - 146,74x + 620,02$	1,000
		4	$0,1523x^5 - 2,3746x^4 + 12,59x^3 - 27,195x^2 + 13,602x + 100$	1,000
	і	1	$-0,5975x^5 + 7,7208x^4 - 35,054x^3 + 59,429x^2 + 49,802x + 102$	1,000
		2	$0,2033x^5 - 3,0125x^4 + 15,158x^3 - 31,587x^2 + 31,038x - 1E-09$	1,000
		3	$3,6375x^5 - 50,892x^4 + 253,58x^3 - 523,21x^2 + 285,18x + 685$	1,000
		4	$-1,1414x^5 + 14,159x^4 - 60,725x^3 + 103,27x^2 - 66,145x + 100$	1,000
	к	1	$-0,3557x^4 + 3,5972x^3 - 13,638x^2 + 100,75x + 99,91$	1,000
		2	$0,1246x^6 - 2,3558x^5 + 16,523x^4 - 53,004x^3 + 75,198x^2 - 27,755x + 0,0826$	0,972

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
4.13	к	3	$-0,467x^6 + 10,128x^5 - 84,327x^4 + 333,06x^3 - 605,86x^2 + 290,05x + 644,89$	0,999
		4	$-0,0584x^6 + 1,1235x^5 - 8,4912x^4 + 30,75x^3 - 51,522x^2 + 24,929x + 100,01$	1,000
4.14		1	$2,8204x^5 - 31,015x^4 + 114,45x^3 - 170,04x^2 + 18,129x + 582,03$	0,992
		2	$4,9977x^5 - 59,905x^4 + 243,99x^3 - 390,28x^2 + 327,67x + 103,58$	0,993
4.15		1	$-101,66x^6 + 1376,9x^5 - 6932x^4 + 15608x^3 - 14013x^2 + 851,94x + 5470,4$	0,770
		2	$-10,166x^6 + 137,69x^5 - 693,2x^4 + 1560,8x^3 - 1401,3x^2 + 85,194x + 547,04$	0,770
		3	$-0,0405x^6 + 0,5773x^5 - 3,2385x^4 + 8,8743x^3 - 11,368x^2 + 3,4255x + 9,947$	0,995
4.16		1	$696,89x^6 - 3742,4x^5 + 7401,7x^4 - 6379,5x^3 + 2003,6x^2 - 42,16x + 569,95$	0,999
		2	$-591,6x^6 + 2940,7x^5 - 5187,4x^4 + 3742,6x^3 - 1017,8x^2 + 326,99x + 101,87$	0,998
4.17		1	$-4734,4x^5 + 23058x^4 - 41521x^3 + 34099x^2 - 12974x + 6238$	0,991
		2	$-473,44x^5 + 2305,8x^4 - 4152,1x^3 + 3409,9x^2 - 1297,4x + 623,8$	0,991
		3	$-5,2513x^5 + 22,974x^4 - 33,716x^3 + 18,145x^2 - 2,9538x + 12,006$	0,942
4.18		1	$0,9192x^6 - 13,669x^5 + 76,537x^4 - 195,1x^3 + 195,27x^2 - 85,246x + 549,55$	0,988
		2	$-3,5247x^2 + 105,25x + 2,2989$	0,999
		3	$89,211x + 103,78$	0,999
		4	$0,227x^6 - 3,3443x^5 + 17,752x^4 - 39,612x^3 + 30,737x^2 - 7,5392x + 99,966$	0,966
		5	$-0,0653x^6 + 0,9266x^5 - 4,6956x^4 + 9,9458x^3 - 7,7491x^2 - 0,0775x + 99,979$	0,981
4.19		1	$0,2465x^6 - 1,8821x^5 - 4,6439x^4 + 72,082x^3 - 205,42x^2 + 110,94x + 541,2$	0,989
		2	$-4,0501x^2 + 100,68x + 225,19$	0,999
		3	$-0,4333x^5 + 3,5x^4 - 0,8333x^3 - 53,5x^2 + 135,27x - 6E-09$	1,000
		4	$-0,2774x^4 + 2,4727x^3 - 7,3215x^2 + 98,286x + 49,474$	1,000
		5	$0,1172x^6 - 1,7781x^5 + 9,6308x^4 - 21,501x^3 + 14,549x^2 - 1,6415x + 99,63$	0,965
		6	$-0,0939x^6 + 1,3383x^5 - 7,1593x^4 + 17,575x^3 - 19,092x^2 + 5,6013x + 99,98$	0,999
4.20		1	$1,2847x^6 - 17,343x^5 + 88,944x^4 - 219,29x^3 + 260,19x^2 - 195,25x + 521,3$	0,994
		2	$-0,5013x^2 + 95,422x + 450,61$	1,000
		3	$0,4833x^5 - 6,3333x^4 + 30,25x^3 - 66,667x^2 + 74,267x - 3E-09$	1,000
		4	$-1,5153x^3 + 5,1685x^2 + 88,269x + 48,331$	0,999
		5	$-0,0197x^6 + 0,316x^5 - 1,9557x^4 + 5,7421x^3 - 7,3418x^2 + 0,4607x + 100,01$	0,998
		6	$0,2608x^6 - 3,1939x^5 + 13,887x^4 - 26,797x^3 + 22,355x^2 - 6,9462x + 100,04$	0,999
4.21		1	$0,6117x^6 + 9,3572x^5 - 51,424x^4 + 119,49x^3 - 107,75x^2 - 47,75x + 546,3$	0,997
		2	$0,0483x^6 - 6,5935x^5 + 75,536x^4 - 291,42x^3 + 388,17x^2 + 44,755x + 528,5$	0,986
		3	$0,2242x^5 - 2,775x^4 + 11,579x^3 - 20,575x^2 + 22,447x - 1E-09$	1,000
		4	$-4,3137x^2 + 101,75x + 45,319$	0,999
		5	$0,2647x^6 - 4,169x^5 + 24,101x^4 - 62,464x^3 + 68,973x^2 - 26,906x + 100,33$	0,980
4.22		1	$-0,0045x^6 + 0,1447x^5 - 1,8218x^4 + 11,519x^3 - 38,234x^2 + 65,403x + 1,512$	0,993
		2	$0,033x^6 - 1,0031x^5 + 11,695x^4 - 65,214x^3 + 176,17x^2 - 285,84x + 1664$	0,987
		3	$330,49x - 6,6595$	1,000
		4	$0,0037x^5 - 0,1064x^4 + 1,0351x^3 - 3,4783x^2 - 3,4011x + 100,23$	0,998
4.23		1	$0,0027x^6 - 0,0707x^5 + 0,5814x^4 - 0,9904x^3 - 8,3589x^2 + 41,629x + 0,0648$	0,999
		2	$-0,1298x^5 + 3,4579x^4 - 31,76x^3 + 115,71x^2 - 195,28x + 851,52$	0,996
		3	$369,44x - 12,139$	1,000
		4	$0,0042x^5 - 0,1141x^4 + 1,0814x^3 - 4,2169x^2 + 2,2419x + 99,78$	0,999
4.24		1	$3E-05x^6 + 0,0022x^5 - 0,067x^4 + 1,0373x^3 - 8,3548x^2 + 35,326x + 2,0449$	0,989
		2	$4E-05x^6 - 0,0005x^5 - 0,056x^4 + 1,5981x^3 - 12,976x^2 - 25,956x + 827,27$	0,989
		3	$5E-05x^6 - 0,0033x^5 + 0,0925x^4 - 1,1807x^3 + 4,9481x^2 + 25,706x + 2,2594$	0,997
		4	$1E-05x^6 - 0,0008x^5 + 0,0217x^4 - 0,2525x^3 + 1,1391x^2 - 5,1045x + 100,91$	0,997
4.25		1	$-0,005x^6 + 0,1802x^5 - 2,5813x^4 + 18,42x^3 - 66,502x^2 + 101,7x + 0,3029$	0,979
		2	$-0,002x^6 + 0,0613x^5 - 0,7047x^4 + 3,7832x^3 - 8,4753x^2 - 5,9347x + 88,556$	0,997
		3	$0,0296x^5 - 0,7494x^4 + 6,1875x^3 - 19,012x^2 + 51,987x - 0,6584$	0,999
		4	$0,0059x^6 - 0,1532x^5 + 1,4191x^4 - 5,9257x^3 + 11,268x^2 - 8,3285x + 99,921$	0,985
4.26		1	$3E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0,0006x^4 - 0,1021x^3 + 8,8831x^2 - 406,78x + 8472,8$	0,999
		2	$-1E-10x^6 + 3E-08x^5 + 9E-06x^4 - 0,005x^3 + 0,7722x^2 - 58,9x + 2547,1$	0,994
		3	$-5E-10x^5 + 3E-07x^4 - 3E-05x^3 - 0,0044x^2 + 1,2408x + 27,933$	0,999

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4
4.26	4	$8E-06x^3 - 0,0055x^2 + 1,2608x + 4,881$	0,999
4.28	1	$-5E-05x^6 + 0,0035x^5 - 0,0991x^4 + 1,3476x^3 - 8,9474x^2 + 27,425x + 3,5389$	0,989
	2	$-9E-05x^6 + 0,0064x^5 - 0,1743x^4 + 2,3683x^3 - 17,583x^2 + 79,665x + 60,433$	0,974
	3	$13,108x - 0,4465$	0,999
	4	$-6E-06x^6 + 0,0003x^5 - 0,0073x^4 + 0,0731x^3 - 0,3252x^2 + 0,454x + 99,829$	0,939
4.29	1	$-5E-05x^6 + 0,0034x^5 - 0,0975x^4 + 1,3561x^3 - 9,5393x^2 + 34,488x + 1,6308$	0,994
	2	$0,0002x^5 - 0,0176x^4 + 0,4928x^3 - 6,2471x^2 + 36,833x + 167,82$	0,927
	3	$-0,0092x^3 + 0,2684x^2 + 10,97x + 2,1185$	0,999
	4	$-3E-06x^6 + 0,0002x^5 - 0,0047x^4 + 0,0512x^3 - 0,2547x^2 + 0,4026x + 99,869$	0,986
4.30	1	$-0,0024x^4 + 0,1535x^3 - 3,8177x^2 + 91,166x + 39,714$	0,998
	3	$-1E-05x^6 + 0,0006x^5 - 0,0085x^4 + 0,0552x^3 - 0,3588x^2 + 3,1946x - 0,8991$	0,813
	4	$-2E-05x^6 + 0,0036x^5 - 0,1681x^4 + 3,2859x^3 - 29,713x^2 + 120,13x + 9,9905$	0,938
	5	$1E-05x^6 - 0,0006x^5 + 0,0148x^4 - 0,1258x^3 - 0,025x^2 + 3,3635x + 71,615$	0,902
	6	$4E-05x^6 + 0,0028x^5 - 0,0848x^4 + 1,2116x^3 - 7,8333x^2 + 15,305x + 96,537$	0,903
4.31	1	$-0,1264x^6 + 2,4042x^5 - 16,785x^4 + 50,646x^3 - 60,589x^2 + 95,45x + 49$	1,000
	2	$0,2375x^5 - 3,1117x^4 + 12,778x^3 - 7,661x^2 - 117,72x + 420,07$	1,000
	3	$-0,1417x^6 + 2,5917x^5 - 17,75x^4 + 55,792x^3 - 80,108x^2 + 49,617x - 4E-08$	1,000
	4	$-0,4167x^6 + 8x^5 - 59,667x^4 + 217,33x^3 - 397,42x^2 + 347,17x - 9E-07$	1,000
	5	$-0,3317x^5 + 5,8x^4 - 37,325x^3 + 106,2x^2 - 126,24x + 121,7$	1,000
	6	$-0,1742x^5 + 2,9542x^4 - 18,454x^3 + 50,896x^2 - 62,422x + 127,2$	1,000
4.33	1	$0,6458x^6 - 10,687x^5 + 64,479x^4 - 176,15x^3 + 219,87x^2 + 61,833x + 60$	1,000
	2	$-0,0222x^6 + 0,4733x^5 - 3,9722x^4 + 16,4x^3 - 33,306x^2 + 28,127x - 4E-08$	1,000
	3	$-0,8737x^5 + 13,39x^4 - 71,673x^3 + 166,74x^2 - 357,51x + 1070$	1,000
	4	$0,1522x^6 - 2,455x^5 + 13,972x^4 - 32,092x^3 + 15,376x^2 + 73,447x + 5,6$	1,000
	5	$-0,0611x^6 + 1,2167x^5 - 9,4861x^4 + 36,833x^3 - 74,953x^2 + 76,45x - 2E-07$	1,000
	6	$0,0431x^6 - 0,9625x^5 + 7,7014x^4 - 26,354x^3 + 32,256x^2 + 25,317x - 7E-07$	1,000
	7	$0,3508x^5 - 5,8042x^4 + 35,004x^3 - 95,546x^2 + 118,99x + 33,2$	1,000
	8	$-0,0392x^5 + 0,5875x^4 - 3,3292x^3 + 8,8125x^2 - 10,732x + 104,7$	1,000
4.34	1	$135,29x + 54,143$	0,999
	2	$-0,0481x^6 + 0,9025x^5 - 6,2764x^4 + 18,787x^3 - 16,176x^2 - 26,59x + 42,2$	1,000
	3	$1,7943x^6 + 32,265x^5 - 215,02x^4 + 640,97x^3 - 788,64x^2 + 57,217x + 1090$	1,000
	4	$-0,1597x^6 + 2,4625x^5 - 12,326x^4 + 16,437x^3 + 28,986x^2 - 35,4x + 72$	1,000
	5	$0,1167x^5 - 2,2045x^4 + 15,705x^3 - 51,492x^2 + 74,906x - 0,0$	1,000
	6	$0,3319x^6 - 5,8875x^5 + 38,757x^4 - 115,4x^3 + 145,91x^2 - 21,717x - 7E-07$	1,000
	7	$0,5175x^5 - 9,9375x^4 + 73,137x^3 - 256,06x^2 + 422,74x - 187,9$	1,000
	8	$0,6133x^5 - 11,121x^4 + 75,442x^3 - 234,43x^2 + 322,99x - 53,5$	1,000
4.35	1	$1,7643x^2 + 58,738x + 48,618$	0,999
	2	$17,333x^5 - 109,33x^4 + 246,33x^3 - 240,67x^2 + 93,333x - 9E-11$	1,000
	3	$-4,4x^5 + 24,667x^4 - 46,5x^3 + 34,833x^2 - 8,6x - 2E-10$	1,000
	4	$37,467x^5 - 248,67x^4 + 594,5x^3 - 590,83x^2 + 119,53x + 160$	1,000
	5	$-6,0667x^5 + 39,433x^4 - 97,783x^3 + 98,942x^2 + 47,925x + 8,75$	1,000
	6	$63,227x^5 - 450,93x^4 + 1161,1x^3 - 1287,7x^2 + 604,57x - 1E-08$	1,000
	7	$6,3333x^4 - 35,133x^3 + 66,817x^2 - 50,617x + 79,3$	1,000
	8	$-40,267x^4 + 267,2x^3 - 638,73x^2 + 634,8x - 128,4$	1,000
	9	$-11,2x^4 + 72,133x^3 - 157,8x^2 + 127,27x + 67,5$	1,000
4.36	1	$0,0586x^5 - 1,5609x^4 + 12,83x^3 - 37,565x^2 + 205,21x + 51,766$	0,999
	2	$0,0083x^6 - 0,217x^5 + 1,9487x^4 - 7,5142x^3 + 14,88x^2 + 3,1012x + 0,2602$	0,997
	3	$-0,0568x^5 + 1,5757x^4 - 14,071x^3 + 49,949x^2 - 262,32x + 1655$	0,999
	4	$0,0232x^6 - 0,6816x^5 + 7,2395x^4 - 34,509x^3 + 71,586x^2 + 152,99x + 7,944$	0,999
	5	$-0,3374x^5 + 8,021x^4 - 62,017x^3 + 176,48x^2 + 30,45x + 7,5683$	0,991
	6	$-0,0005x^6 + 0,0232x^5 - 0,3878x^4 + 2,9274x^3 - 10,478x^2 + 17,614x + 79,35$	0,997
	7	$0,002x^6 - 0,0642x^5 + 0,7767x^4 - 4,5093x^3 + 13,071x^2 - 17,569x + 108,31$	0,993
	8	$0,0034x^6 - 0,1404x^5 + 2,156x^4 - 15,471x^3 + 53,83x^2 - 86,363x + 146,3$	0,956

Додаток В

Техніко-економічна оцінка використання запропонованої принципової технологічної схеми демінералізації води

В якості об’єкту розглядали стічну воду Інгульської шахти (м. Жовті води) з характеристиками: Ж = 18,0 мг-екв/дм^3, [Ca^{2+}] = 12 мг-екв/дм^3, [SO_4^{2-}] = 775 мг/дм^3, [Cl^-] = 331 мг/дм^3, Л = 4,5 мг-екв/дм^3. При підготовці води була поставлена задача отримання демінералізованої стічної води із наступними характеристиками: Ж = 1,4 мг-екв/дм^3, [SO_4^{2-}] = 48 мг/дм^3, [Cl^-] = 51 мг/дм^3, Л = 0,1 мг-екв/дм^3. Оскільки стояла задача очистки води від сульфатів, хлоридів та її пом’якшення, за базову технологію прийняли іонообмінну очистку, в якій на першій стадії використовували катіонообмінний фільтр в кислій формі з катіонітом КУ-2-8, на другій стадії очищення – аніонообмінний фільтр із низькоосновним аніонітом Dowex Marathon WBA в основній формі.

В запропонованій технології на першій стадії відбувається електрохімічне очищення води від хлоридів та сульфатів. Осади лужноземельних металів, що утворюються під час електролізу осаджуються в просвітлювачі із завислим шаром осаду, куди додається магнезит. Далі ці осади направляються на подальшу утилізацію. На кінцевому етапі вода доочищається на механічному фільтрі.

Продуктивність установок по очистці води становить 547 500 м^3/рік чи 1500 м^3/добу.

Базова технологія

Об’єм іоніту (W) розраховували за формулою:

$$W = \frac{Q \cdot (C_{поч} - C_{кін})}{E_{р.} \cdot n}, \quad (1)$$

де Q – витрата води за добу, м^3/добу;

$C_{поч}$ – початкова концентрація іонів, мг-екв/дм^3;

$C_{кін}$ – кінцева концентрація іонів, мг-екв/дм^3;

$E_р$ – робоча ємність іоніту, мг-екв/дм^3;

n – число регенерацій за добу.

Тоді об'єм катіоніту:

$$W_к = \frac{1500 \cdot (18{,}0 - 1{,}4)}{1900 \cdot 1} = 13{,}1 \text{ м}^3.$$

Об'єм аніоніту приймаємо такий же, як і об'єм катіоніту ($W_а = W_к = 13{,}1$ м^3), а число регенерацій аніоніту ($n_а$) розраховують по формулі:

$$n_а = \frac{Q \cdot (C^а_{поч.} - C^а_{зал.})}{E_{р.} \cdot W_а}, \qquad (2)$$

де $C^а_{поч.}$ – початкова концентрація аніонів, мг-екв/дм^3;

$C^а_{зал.}$ – залишкова концентрація аніонів, мг-екв/дм^3;

$E_р$ – робоча ємність аніоніту, мг-екв/дм^3.

$$C^а_{поч.} = \frac{775}{48} + \frac{331}{35{,}5} = 25{,}5 \text{ мг-екв/дм}^3,$$

$$C^а_{зал.} = \frac{48}{48} + \frac{51}{35{,}5} = 2{,}43 \text{ мг-екв/дм}^3,$$

$$n_а = \frac{1500 \cdot (25{,}5 - 2{,}43)}{1050 \cdot 13{,}1} = 2{,}5 \approx 3.$$

Робоча ємність для аніоніту АВ-17-8 складає 1050 мг-екв/дм^3, число регенерацій ($n_а$) приймаємо рівним 3.

Тоді об'єм аніоніту буде рівним:

$$W_а = \frac{1500 \cdot (25{,}5 - 2{,}43)}{1050 \cdot 3} = 10{,}9 \text{ м}^3.$$

В базовій технології передбачено використання трьох катіонних фільтрів із об'ємом завантаження 4,4 м^3 та двох аніонних фільтрів із об'ємом 5,5 м^3.

Вартість обладнання, матеріалів, реагентів та утилізації відходів за базовою технологією:

Вартість катіоніту при ціні 35000 грн/т (19336 грн/м^3) складає:

$$В_к = 13,1 \cdot 19336 = 253301 \text{ грн.}$$

Вартість аніоніту Dowex Marathon WBA при ціні 87500 грн/т (57340 грн/м^3):

$$В_а = 10,9 \cdot 57340 = 625006 \text{ грн.}$$

Приймаємо, що термін корисного використання обладнання складає 10 років, а ліквідаційна вартість становить 0 грн.

Вартість катіоонообмінних фільтрів при ціні 150000 грн за одиницю складає:

$$В_{к.ф.} = \frac{150000 \cdot 3}{10} = 45000 \text{ грн.}$$

Вартість аніонообмінних фільтрів при ціні 136000 грн за одиницю складає:

$$В_{а.ф.} = \frac{136000 \cdot 2}{10} = 27200 \text{ грн.}$$

Вартість допоміжного обладнання в базовій і запропонованій технології приблизно рівні, тому їх не враховували.

Розрахуємо вартість соляної кислоти, яка необхідна для регенерації катіоніту. Витрата соляної кислоти при регенерації іоніту складає 2,5 г-екв на 1 г-екв сорбованих іонів жорсткості. За добу витрата кислоти по чистій речовині складе $q_{пит}^{HCl} = 16,6 \cdot 2,5 \cdot 1500 = 62250$ г-екв чи 2,2 т. В перерахунку на 35 %-у кислоту витрата буде становити 6,49 т. За рік витрата кислоти буде складати 2369 т.

При ціні 35 %-ї соляної кислоти 2054 грн/т вартість кислоти складе:

$$В_{к\text{-}ти} = 2369 \cdot 2054 = 4866956 \text{ грн/рік.}$$

Витрата води на спушування катіоніту перед регенерацією розраховували за формулою:

$$q_{сп} = \frac{60}{1000} \cdot F \cdot I \cdot t \cdot N \cdot n, \text{ м}^3\text{/добу,} \quad (3)$$

де F – площа поверхні іоніту, м^2;

I – інтенсивність подачі води на спушування іоніту ($I_к$ = 6 дм^3/(с·м^2); $I_а$ = 7 дм^3/(с·м^2));

t – часу спушування іоніту (t = 7 хв);

N – кількість іонітових фільтрів ($N_к$ = 4, $N_а$ = 3);

n – кількість регенерацій фільтру ($n_к$ = 1; $n_а$ = 3).

Площа поверхні фільтруючого завантаження (F) іоніту розраховували за формулою:

$$F = \frac{W}{N \cdot H}, \quad (4)$$

де H – висота фільтруючого завантаження (H = 2 м).

Тоді площа поверхні фільтруючого завантаження катіоніту складе:

$$F_к = \frac{13{,}1}{3 \cdot 2} = 2{,}2 \text{ м}^2.$$

Тоді витрата води на спушування:

$$q_{сп}^{к} = \frac{60}{1000} \cdot 2{,}2 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 4 \cdot 1 = 22{,}2 \text{ м}^3\text{/добу.}$$

Витрата води на промивку іоніту складає 5 м^3 на 1 м^3 катіоніту і становить:

$$q_{\text{пр}}^{\text{к}} = 5 \cdot 13{,}1 = 65{,}5 \text{ м}^3\text{/добу}.$$

Сумарна витрата води на спушування і промивку катіоніту ($q_{\Sigma}^{\text{к}} = q_{\text{сп}}^{\text{к}} + q_{пр}^{\text{к}}$) в м^3/добу:

$$q_{\Sigma}^{\text{к}} = 22{,}2 + 65{,}5 = 87{,}7 \text{ м}^3\text{/добу}.$$

При вартості води 12,4 грн/м^3 витрати на спушування і промивку катіоніту становитимуть:

$$\text{С}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кат}} = 87{,}7 \cdot 12{,}4 = 1087{,}5 \text{ грн/добу} = 396930 \text{ грн/рік}.$$

Розрахуємо вартість лугу, необхідного для регенерації аніоніту. Витрата лугу при регенерації аніоніту складе 1,6 г-екв на 1 г-екв сорбованих іонів. За добу витрата лугу при регенерації аніонітових фільтрів складе $\text{q}_{\text{пит}}^{NaOH} = 23{,}07 \cdot 1{,}6 \cdot 1500 = 55368$ г-екв чи 2,2 т. За рік витрата лугу буде складати 808,4 т. При ціні лугу 16300 грн/т вартість лугу складе:

$$\text{В}_{\text{лугу}} = 808{,}4 \cdot 16300 = 13176920 \text{ грн/рік}.$$

Площа поверхні фільтруючого завантаження аніоніту складе:

$$\text{F}_{\text{а}} = \frac{10{,}9}{2 \cdot 2} = 2{,}7 \text{ м}^2.$$

Тоді витрата води на спушування:

$$q_{\text{сп}}^{\text{а}} = \frac{60}{1000} \cdot 2{,}7 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 3 \cdot 3 = 71{,}4 \text{ м}^3\text{/добу}.$$

Витрата води на промивку аніоніту становить:

$$q_{\text{пр}}^{\text{а}} = 5 \cdot 10{,}9 = 54{,}5 \text{ м}^3\text{/добу}.$$

Сумарна витрата води на спушування і промивку аніоніту ($q_{\Sigma}^{а} = q_{сп}^{а} + q_{пр}^{а}$) в м^3/добу:

$$q_{\Sigma}^{к} = 71{,}4 + 54{,}5 = 125{,}9 \text{ м}^3\text{/добу}.$$

Витрати на спушування і промивку аніоніту становлять:

$$C_{H_2O}^{ан} = 125{,}9 \cdot 12{,}4 = 1561{,}2 \text{ грн/добу} = 569823 \text{ грн/рік}.$$

При концентрації кислоти в регенераційному розчині 5 %, об’єм кислих регенераційних розчинів буде:

$$W_{HCl} = \frac{2{,}2 \cdot 100}{5} = 44{,}0 \text{ т/добу} = 16060 \text{ т/рік}.$$

При концентрації лугу в регенераційному розчині 4 %, кількість лужних регенераційних розчинів складе:

$$W_{NaOH} = \frac{2{,}2 \cdot 100}{4} = 55{,}0 \text{ т/добу} = 20075 \text{ т/рік}.$$

Сумарна кількість регенераційних розчинів після змішування і нейтралізації буде складати:

$$W_р = 16060 + 20075 = 36135 \text{ т/рік}.$$

При ціні утилізації розчинів 264 грн/т, вартість утилізації утворених відходів буде становити:

$$В_{ут..} = 36135 \cdot 264 = 9539640 \text{ грн/ рік}.$$

Загальні витрати на водопідготовку за базовою технологією за рік будуть становити:

$$В_{\sum} = В_{кат.} + В_{ан.} + В_{к.ф.} + В_{а.ф.} + В_{HCl} + В^{к}_{H_2O} + В_{NaOH} + В^{а}_{H_2O} + В_{ут} =$$
$$253301 + 625006 + 45000 + 27200 + 4866956 + 396930 + 13176920 + 569823 +$$
$$9539640 = 29500776 \text{ грн.}$$

На 1 м^3 витрати будуть становити:

$$В_{\sum пит} = \frac{29500776}{547500} = 53{,}9 \text{ грн/м}^3.$$

Запропонована технологія

Для очищення води від хлоридів використовували електролізери загальною потужністю 10200 кВт·год. При ціні електроенергії 1,98 грн/кВт·год, її вартість буде становити:

$$В_{електр} = 10200 \cdot 1{,}98 = 20196 \text{ грн/добу} = 7270560 \text{ грн/рік.}$$

При використанні 10 електролізерів, вартість електролізера із врахування 10 річного терміну експлуатації буде складати:

$$В_{ел\text{-}ра} = \frac{480000 \cdot 10}{10} = 480000 \text{ грн.}$$

В анодній камері електролізера здійснюється уловлювання активного хлору і відбувається отримання 5 % сірчаної кислоти. Далі за методиками наведеними в [229] із такого розчину отримують сірчану кислоту з концентрацією до 40 %.

У камеру із уловленим активним хлором додаються залізні ошурки для отримання хлориду заліза. Із 1 м^3 розчину виділяється 7,8 г-екв активного хлору. Із всього об’єму: 7,8 · 547500 = 4318309 г-екв = 153 т. Для отримання хлориду заліза необхідна еквівалентна кількість залізних ошурок, або 119,5 т. При їх ціні в 860 грн/т, вартість залізних ошурок складе:

$$В_{ош} = 119,5 \cdot 860 = 102770 \text{ грн.}$$

При цьому отриманий хлорид заліза є каталізатором, ціна якого складає 8900 грн/т. При цьому маса отриманого каталізатора буде складати 272,5 т. При реалізації синтезованого каталізатора буде отримано прибуток:

$$П_{кат} = 272,5 \cdot 8900 = 2425250 \text{ грн/т.}$$

Для висадження 12 г-екв/дм^3 іонів кальцію в просвітлювачі із завислим шаром осаду необхідно додати еквівалентну кількість магнезиту, а саме:

$$m_{магн} = 12 \cdot 42 = 504 \text{ г-екв.}$$

Враховуючи потужність станції водоочистки магнезиту необхідно 756000 г-екв, або 272 т/рік. При ціні магнезиту 4500 грн/т, його вартість буде складати:

$$В_{магн} = 272 \cdot 4500 = 1224000 \text{ грн.}$$

При використанні 5 просвітлювачів, їх вартість із врахування 10 річного терміну експлуатації буде складати:

$$В_{просв} = \frac{45000 \cdot 5}{10} = 22500 \text{ грн.}$$

Ціна механічного фільтру становить 65000 грн із завантаженням. При використанні 2 механічних фільтрів із врахуванням 10 річного терміну експлуатації, їх вартість складає:

$$В_{мех\ філ} = \frac{2 \cdot 65000}{10} = 13000 \text{ грн.}$$

Розрахуємо кількість осадів, що утворюються в просвітлювачі. В ньому видаляється 10,6 г-екв іонів кальцію. За добу кількість осаду карбонату кальцію буде складати: $m_{осад.\ кал.}$ = 10,6 · 1500 = 15900 г-екв = 318000 г. За рік кількість даного осаду становить 116 т.

Також в просвітлювачі видаляється 6 г-екв іонів магнію. За добу кількість осаду гідроксиду магнію буде складати: $m_{осад.\ маг.}$ = 6 · 1500 = 9000 г-екв = 108000 г. За рік кількість даного осаду становить 39,4 т.

Загальний об'єм осадів, що утворюються в просвітлювачі із завислим шаром осаду буде складати:

$$m_{осад.\ заг} = 116 + 39{,}4 = 155{,}4 \text{ т/рік.}$$

При ціні утилізації даних осадів 87 грн/т, вартість утилізації буде складати:

$$В_{ут} = 155{,}4 \cdot 87 = 13519{,}4 \text{ грн.}$$

Для перекачування води використовуються насоси, потужність електродвигунів яких складає 40 кВт·год. За рік витрата електроенергії буде становити 350400 кВт. При ціні на електроенергію 1,98 грн/кВт·год, загальна її вартість буде становити:

$$В_{ел.н.} = 350400 \cdot 1{,}98 = 693792 \text{ грн.}$$

Загальні витрати на водопідготовку за даною технологією за рік будуть становити:

$$В_{\sum} = В_{електр} + В_{ел-ра} + В_{ош} + В_{магн} + В_{просв} + В_{мех.філ} + В_{ут} + \ +В_{ел.н.} =$$
$$7270560 + 480000 + 102770 + 1224000 + 22500 + 6500 + 13519 + 693792 =$$
$$9813641 \text{ грн.}$$

На 1 м^3 витрати будуть становити:

$$В_{\sum пит} = \frac{9813641}{547500} = 17{,}9 \text{ грн/м}^3.$$

Економічний ефект для установки продуктивністю 547500 м^3/рік складе: 29500776 – 9813641 = 19687135 грн чи 53,9 – 17,9 = 36 грн/м^3.

Додаток Г

Акти впровадження наукових досліджень у виробництво

МІНІСТЕРСТВО ПАЛИВА ТА ЕНЕРГЕТИКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "СХІДНИЙ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИЙ КОМБІНАТ"
ЄДРПОУ 14309787, вул.Горького, 2, м.Жовті Води, Дніпропетровська обл., 52210;
тел.(05652) 9-59-14, факс (05652) 5-53-09 – приймальна, E-mail:vostgok@email.dp.ua

УТВЕРЖДАЮ:
Главный инженер ГП «ВостГОК»
_____ В.Н. Пухальский
«20» ____11____ 2012 г.

А К Т _____№ 268

г. Желтые Воды
опытно-производтственных испытаний по оценке эффективности реагентной очистки сточных вод от сульфатов

Мы, нижеподписавшиеся представители Севастопольского университета ядерной энергии и промышленности (СНУЯЭиП) – Рудковская Е.В., к.х.н., доц. Омельчук Ю.А., представитель Национального технического университета «Киевский политехнический институт» (НТУУ«КПИ») – д.т.н., проф. Гомеля Н.Д., Трус И.Н., Грабитченко В.Н. и представители ГП «ВостГОК» – директор ГМЗ Пильчик А.В., начальник ЦНИЛ д.ф., член-корреспондент МАНЄБ Письменный Б.В., инженер-технолог II категории Третяков А.В. составили настоящий акт в том, что с 15.11.2012 г. по 16.11.2012 г. на базе ЦНИЛ ГП «ВостГОК» были проведены испытания по оценке эффективности технологии реагентной очистки сточных вод от сульфатов.

Для очистки использовали сточные воды шахты Ингульская которая имела следующие характеристики $Ж_{общ}$=18,3мг-экв/дм^3; [Ca^{2+}]=10,75мг-экв/дм^3; [Mg^{2+}]=7,56мг-экв/дм^3; [Cl^-]=336мг/дм^3; [SO_4^{2-}]=644,64мг/дм^3; [U]=0,568мг/дм^3; Щ=6,24 мг-экв/дм^3, pH=7,4.

В качестве реагентов для очистки воды использовали известь, гидроксоалюминат натрия и 2/3 гидроксохлорид алюминия.

В пробы воды, объемом 200см^3 при перемешивании добавляли рассчитанные количества извести и алюминиевых коагулянтов. После смешения воды с реактивами пробы выдерживали при температуре 30^{0}С в течении 2,5 часов. Осветленную воду дочищали фильтрованием на фильтре синяя лента. В очищенной воде определяли остаточное содержание сульфатов, хлоридов, остаточную жесткость, щелочность воды и остаточное содержание урана.

Полученные результаты свели в таблицу.

Таблица

Зависимость эффективности очистки воды от сульфатов при ее умягчении от дозы извести, гидроксоалюмината натрия и гидроскохлорида алюминия

Доза CaO, мг-экв/дм^3	pH	Доза $NaAl(OH)_4$, ммоль/дм^3	Доза $Al(OH)_2Cl$, ммоль/дм^3	[U], мг/дм^3	[SO_4^{2-}], мг/дм^3	[Cl^-], мг/дм^3	Ж, мг-экв/дм^3	Щ, мг-экв/дм^3	Z,%
40	11,90	1,49	3,00	0,076	448,45	369,2	5,0	1,6	72,70
40	12,05	-	4,49	0,076	410,30	411,8	4,8	0,4	73,77
45	12,05	1,49	3,00	0,076	496,26	369,2	5,5	0,8	69,94
45	12,20	1,64	3,30	0,040	441,56	369,2	5,7	0,6	68,85
50	12,20	1,49	3,00	0,058	472,82	383,4	5,9	0,4	67,80
55	12,05	1,49	3,00	0,058	441,56	397,6	6,2	1,0	66,12

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- установлено, что комбинированное использование извести и алюминиевых коагулянтов позволяет снизить содержание сульфатов до концентрации 410,30 мг/дм^3 при остаточной жесткости 4,8мг-экв/дм^3;
- показано, что остаточная жесткость и щелочность воды снижается при увеличении дозы гидроксохлорида алюминия при некотором увеличении остаточного содержания хлоридов;
- изучено влияние извести и алюминиевых коагулянтов на процессы умягчения и деминерализации воды и показано, что эффективность процессов зависит от жесткости, гидрокарбонатной щелочности воды и содержания сульфатов, а также от основности алюминиевых коагулянтов.

От ГП «ВостГОК»:	От НТУУ«КПИ»:	От СНУЯЭиП:
Директор ГМЗ Пильчик А.В.	Гомеля Н.Д.	Рудковская Е.В.
Начальник ЦНИЛ д.ф., член-корреспондент МАНЄБ Письменный Б.В.	Трус И.Н.	Омельчук Ю.А.
Инженер-технолог II категории Третяков А.В.	Грабитченко В.Н.	

УТВЕРЖДАЮ
Директор
НПП «Аква Форсайт»
_____ М. В. Трояцкий
«___» _____ 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ООО «Хлебокомбинат Кулиничи»
_____ А. В. Козуб
«___» _____ 2016г.

Акт
внедрения установки по подготовке воды
для питания паровых котлов FERROLI

Мы, что ниже подписались, представители:

Академии экономических наук Украины вице-президент, доктор экономических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины Н. Г. Белопольский;

Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (НТУУ «КПИ») заведующий кафедры экологии и технологии растительных полимеров, доктор технических наук, профессор, член президиума Научно-методической комиссии МОН Украины по экологии Н. Д. Гомеля, старший преподаватель кафедры экологии и технологии растительных полимеров, кандидат технических наук И. Н. Трус, аспирант кафедры экологии и технологии растительных полимеров В. Н. Грабитченко;

ООО «Аква Форсайт» ведущий инженер С. И. Рыбалка;

представители ООО «Хлебокомбинат Кулиничи» гл. инженер А. Н. Дудка, составили данный акт о том, что в котельной комбината в период с 01.09.2016г. по 11.09.2016г. было смонтировано и апробировано установку деаэрации питательной воды парового котла.

Для деаэрации питательной воды, в котельной установлен фильтр – ROx-400, загруженный редокситом, с объемом загрузки 0,2 м^3.

Для подготовки ROx-фильтра к эксплуатации, осуществлена первичная регенерация редоксита раствором сульфита натрия и его отмывка водой, с последующим включением в работу.

Настоящим актом подтверждаем, что при использовании технологии деаэрации воды на редокситах в условиях ООО «Хлебокомбинат Кулиничи», г. Полтава, с применением оборудования ROx-400, патентное право № 96963 от 26.12.2011г., принадлежащее компании ООО «Аква Форсайт», были получены следующие результаты:

• <u>химический состав воды после обратного осмоса:</u>
- растворенный кислород (O_2) – 8,05 мг/дм^3,
- pH – 6,0,
- остаточная жесткость (Ж) – 0,0 мг-экв/дм^3
- щелочность (Щ) – 0,25 мг-экв/дм^3,
- хлориды (Cl^-) – 14,56 мг/дм^3,
- сульфаты (SO_4^{2-}) – 0,0 мг/дм^3,
- сульфиты (SO_3^{2-}) – 0,0 мг/дм^3,

- железо ($Fe_{общ.}$) – 0,0 мг/дм^3;

• <u>химический состав воды после оборудования деаэрации – ROx-400:</u>

- растворенный кислород (O_2) – 0,0 мг/дм^3,
- pH – 6,78,
- остаточная жесткость (Ж) – 0,0 мг-экв/дм^3
- щелочность (Щ) – 0,01 мг-экв/дм^3,
- хлориды (Cl^-) – 5,0 мг/дм^3,
- сульфаты (SO_4^{2-}) – 0,0 мг/дм^3,
- сульфиты (SO_3^{2-}) – 0,0 мг/дм^3,
- железо ($Fe_{общ.}$) – 0,0 мг/дм^3.

По результатам проведенных рабочих испытаний достигнуты требуемые показатели качества питательной воды котлов – полное поглощение растворенного кислорода, максимальное снижение углекислоты (повышение pH с 6,0 до 6,78). На основании достигнутых показателей, делаются выводы:

1. Данное оборудование является энергосберегающим в сравнении с традиционными термическими методами, т. к. не применяются дополнительные объемы природного газа для подогрева воды перед термическими деаэраторами.

2. Сокращение потребления электроэнергии, в сравнении с вакуумными деаэраторами, которая используется в большом количестве для создания разрежения в рабочей зоне.

3. Дополнительная минерализация питательной воды не происходит, как в случае химической деаэрацией с применением дозирующих устройств и реагентов, что рекомендуется для использования в отрасли пищевой промышленности.

4. Данное оборудование существенно увеличивает время эксплуатации котельных установок, в связи с отсутствием коррозионноопасных газов в питательной воде (кислород и CO_2) – расчетное время увеличение периода эксплуатации – в три раза.

Данные, приведенные в Акте, подтверждаем:

- Академия Экономических наук — Белопольский Н. Г.
- НТУУ «КПИ» — Гомеля Н. Д.
- НТУУ КПИ — Трус И.Н.
- НТУУ «КПИ» — Грабитченко В.Н.
- ООО «Аква Форсайт» — Рыбалка С. И.
- ООО «Хлебокомбинат Кулиничи» — Дудка А. Н.

Академія економічних наук України АЕН код 20350535