

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ГРАБІТЧЕНКО ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА



УДК 628.162: 66.097.7/8

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ СТОКІВ В
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОМУ ПРОМИСЛОВОМУ
ВОДОСПОЖИВАННІ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри екології та технології рослинних
полімерів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Кочетов Геннадій Михайлович
Київський національний університет будівництва і
архітектури,
професор кафедри хімії

кандидат технічних наук, доцент
Сабадаш Віра Василівна
Національний університет «Львівська політехніка»,
доцент кафедри екології та збалансованого
природокористування

Захист відбудеться "13" червня 2017 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "12" травня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. І. Іваненко

ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

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 відведення на поверхню землі значних обсягів високомінералізованих стічних вод. Поверхневі води, що забруднені шахтними, спричиняють значні екологічні та матеріальні збитки.

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. Враховуючи забрудненість прісних водойм та значні витрати на транспортування води на великі відстані, доцільним є використання морської води.

Єдиним можливим рішенням цих проблем є впровадження належних технологій очищення високомінералізованих вод з метою зниження дефіциту прісної води і зменшення антропогенного тиску на навколишнє природне середовище з подальшою повною переробкою рідких відходів. 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 замкнених 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 дослідження. Метою роботи було створення комплексних маловідходних технологій демінералізації води, оснований 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-катионного 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-, магній-формі від типу катіоніту, складу, концентрації та питомої витрати регенераційного розчину;
- визначення умов ефективного іонообмінного 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 ефективно 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 електродіалізних 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 луку 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 регенерацією іонообмінних матеріалів.

Вивчені процеси регенерації сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 розчинами після баромембранного опріснення морської води і показано, що концентрат із вмістом солей $\approx 4\%$ 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 «Иновационные 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 науковій 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 матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 28 друкованих праць, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях, з яких 3 входять до наукометричних баз, з них одна індексується в базі даних Scopus, отримано 6 патентів України на корисну модель, 14 праць та тез доповідей опубліковано в збірниках матеріалів конференцій.

Структура дисертації. 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 рисунок, об'єм бібліографії 230 джерел, 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

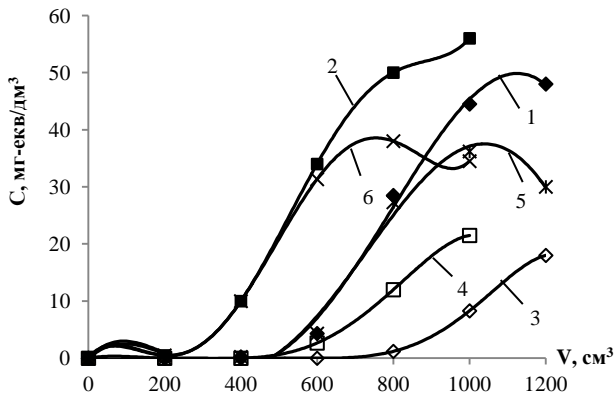
Перший розділ присвячено огляду патентної та науково-технічної літератури про сучасні методи пом'якшення та знесолення води. Наведені переваги цих методів та проаналізовані їх недоліки. Показано, що проблему демінералізації води можна вирішити повністю лише при впровадженні належних методів переробки концентрованих сольових відходів.

У **другому розділі** роботи описано об'єкти та методи дослідження. Об'єктами дослідження були природні морські та артезіанські води, водопровідна та шахтна вода і модельні розчини. В розділі наведені методики іонообмінного пом'якшення води та її зворотноосмотичного опріснення, методики іонообмінного розділення аніонів солей стічних вод та електрохімічної переробки елюатів з отриманням дезінфікуючих сполук, концентрованих розчинів хлориду натрію або кальцію та алюмінієвих коагулянтів.

Третій розділ присвячено процесам пом'якшення та стабілізації морської води перед її зворотноосмотичним опрісненням, а також іонообмінному розділенню аніонів солей стічних вод.

Морська вода має жорсткість на рівні 50 – 60 мг-екв/дм³ і при високих концентраціях сульфатів у воді реальною загрозою є утворення відкладень карбонату та сульфату кальцію на поверхні зворотноосмотичної мембрани. Було встановлено, що при використанні сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 відбувається ефективно пом'якшення морської води навіть при її мінералізації більше 20 г/дм³.

Як видно із рисунку 1, ємність катіоніту КУ-2-8 по іонах жорсткості сягає 1700 мг-екв/дм³ за концентрації солей 1,1 % і 1300 мг-екв/дм³ за концентрації солей 1,7 %. В даному випадку вміст солей в розчині відповідає мінералізації води в Азовському та Чорному морі відповідно.



$$1: y = 1E-13x^5 - 7E-10x^4 + 1E-06x^3 - 0,0005x^2 + 0,0642x - 0,1358;$$

$$2: y = 1E-12x^5 - 3E-09x^4 + 3E-06x^3 - 0,0008x^2 + 0,0727x - 7E-09;$$

$$3: y = 3E-08x^3 - 3E-05x^2 + 0,0056x - 0,0381;$$

$$4: y = -1E-10x^4 + 3E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,0184x - 0,0468;$$

$$5: y = 3E-13x^5 - 1E-09x^4 + 1E-06x^3 - 0,0006x^2 + 0,0779x - 0,1508;$$

$$6: y = 2E-11x^4 - 2E-07x^3 + 0,0003x^2 - 0,0584x + 0,2393.$$

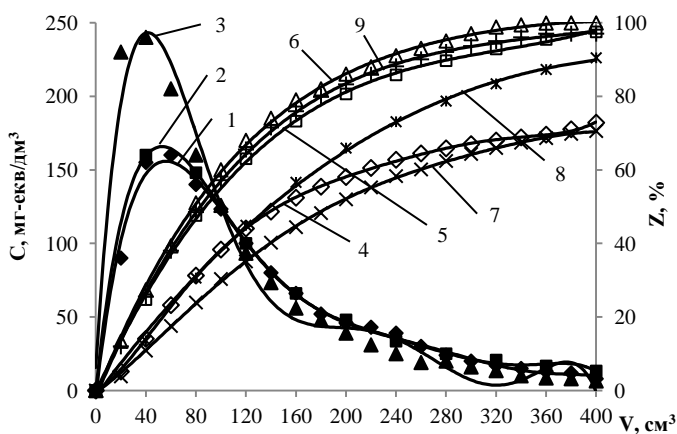
Характеристики розчину: Ж (1; 2), $C_{Ca^{2+}}$ (3; 4), $C_{Mg^{2+}}$ (5; 6)

Модельний розчин: М1: $Ж_{поч} = 50$ мг-екв/дм³, $Л_{поч} = 5,8$ мг-екв/дм³, $C(Ca^{2+}) = 22$ мг-екв/дм³, $C(Mg^{2+}) = 28$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-) = 192$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 28$ мг-екв/дм³, рН = 8,00 (1; 3; 5)

М2: $Ж_{поч} = 56$ мг-екв/дм³, $Л_{поч} = 4,0$ мг-екв/дм³, $C(Ca^{2+}) = 24$ мг-екв/дм³, $C(Mg^{2+}) = 32$ мг-екв/дм³, $C(Cl^-) = 300$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 33$ мг-екв/дм³, рН = 8,00 (2; 4; 6)

Рисунок 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 ($V_i = 20$ см³) ($ПОДС_1 = 1744$ мг-екв/дм³, $ПОДС_2 = 1295$ мг-екв/дм³, $ПОДС_3 = 1045$ мг-екв/дм³, $ПОДС_4 = 838$ мг-екв/дм³, $ПОДС_5 = 699$ мг-екв/дм³, $ПОДС_6 = 457$ мг-екв/дм³)

При регенерації катіоніту розчинами солей хлориду та сульфату натрію повне відновлення ємності іоніту було досягнуто при застосуванні 10 %-го та 15 %-го розчинів солей. При використанні розчинів з концентрацією солей 3, 4 та 5 %, об'єм регенераційного розчину збільшується, але регенерація також проходить ефективно (рисунок 2).



$$1: y = -3E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,1138x^2 + 7,2843x - 3,921;$$

$$2: y = 4E-12x^6 + 6E-09x^5 - 3E-06x^4 + 0,0009x^3 - 0,1326x^2 + 8,0021x + 0,1571;$$

$$3: y = -1E-11x^6 + 2E-08x^5 - 9E-06x^4 + 0,0022x^3 - 0,2728x^2 + 13,617x + 15,622;$$

$$4: y = 4E-13x^6 - 5E-10x^5 + 3E-07x^4 - 6E-05x^3 + 0,0058x^2 + 0,2114x - 0,2986;$$

$$5: y = 3E-13x^6 - 3E-10x^5 + 2E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0019x^2 + 0,5992x - 0,0605;$$

$$6: y = 3E-13x^6 - 4E-10x^5 + 2E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0023x^2 + 0,6385x + 0,0374.$$

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

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

Склад регенераційних розчинів: $C_{солей} = 5\%$ (1; 4; 7), $C_{солей} = 4\%$ (2; 5; 8), $C_{солей} = 3\%$ (3; 6; 9)

Рисунок 2 – Залежність вихідної жорсткості регенераційного розчину, ступеню десорбції іонів жорсткості та ступеню десорбції іонів кальцію від пропущеного об'єму регенераційних розчинів

Цікаво відмітити, що при зворотноосмотичному знесоленні розчину, близького за складом до води Азовського моря, можна отримати концентрат із вмістом солей $\approx 4\%$. Як видно із рисунку 2, при використанні такого розчину відбувається практично повна десорбція іонів жорсткості з іоніту. Це дає можливість при стабілізаційній обробці морської води іонним обміном регенерацію іоніту повністю проводити при використанні концентрату перед скидом його в море без використання реагентів.

На основі принципів повного факторного експерименту було отримано рівняння регресії, яке дозволяє встановити зв'язок між концентрацією іонів жорсткості у фільтраті від пропущеного об'єму та жорсткості вихідного розчину. В результаті відповідних обчислень, після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів, перевірки рівняння регресії на адекватність та заміни кодових значень натуральними, було отримано рівняння регресії:

$$Y = 14,25 - 0,50 \cdot Ж_{п} - 0,067 \cdot V + 0,0025 \cdot Ж_{п} \cdot V. \quad (1)$$

Отримана залежність представлена на рисунку 3 у вигляді площини, на якій лежать рішення приведенного рівняння.

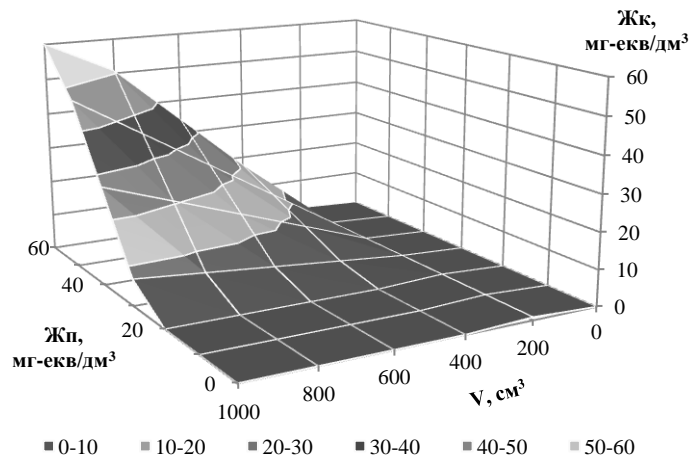


Рисунок 3 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2² при сорбції іонів жорсткості на катіоніті КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в Na^+ -формі

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

Не зважаючи на те, що застосування іонного обміну для пом'якшення води обмежується вмістом солей, було встановлено, що слабкокислотний катіоніт Dowex Мас-3 в Na^+ -формі забезпечує глибоке пом'якшення води навіть при концентрації хлориду та сульфату натрію в ній до 100 г/дм^3 . Із таблиці 1 видно, що навіть при використанні 10 %-го розчину хлориду натрію, ємність іоніту Dowex Мас-3 по іонах жорсткості залишається високою і складає 2622 мг-екв/дм^3 .

Іншою важливою проблемою при обробці води зворотним осмосом є розділення аніонів (хлоридів, сульфатів, нітратів) на стадії попередньої обробки води, яке суттєво спрощує задачу утилізації концентратів, що утворюються в результаті зворотноосмотичного знесолення води.

Таблиця 1 – Залежність обмінної ємності сильно- та слабкокислотних катіонітів по іонах кальцію і магнію в залежності від катіонного складу води

Катіоніт	Концентрація катіонів в розчині, мг-екв/дм ³			ПОДС, 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

Хлориди і сульфати досить ефективно розділяються на аніоніті АВ-17-8 при концентраціях хлоридів до 1 г/дм³. При подальшому підвищенні концентрації хлоридів у розчині, ємність іоніту по сульфатах та ефективність розділення цих іонів знижується. При регенерації іоніту хлористим натрієм із отриманих регенераційних розчинів висаджували сульфати у вигляді гіпсу, який можна використовувати при виробництві будівельних матеріалів.

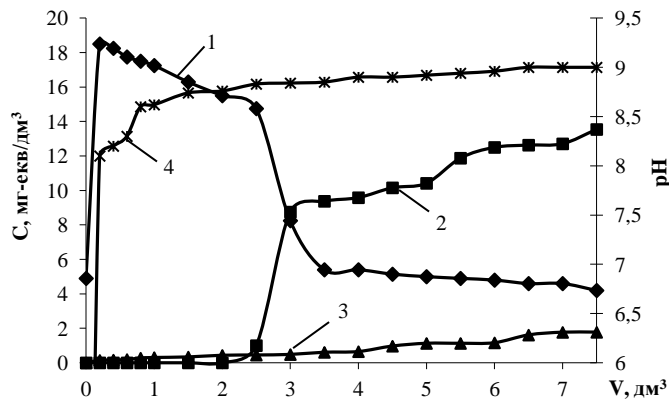
При розділенні сульфатів та нітратів аніоніт АВ-17-8 використовували в нітратній формі. З підвищенням концентрації нітратів у воді селективність аніоніту по сульфатах падала. При зростанні концентрації сульфатів та нітратів у воді ефективність їх розділення знижувалась. Регенерацію іоніту в сульфатній формі проводили 10 %-м розчином нітрату натрію, при цьому ступінь десорбції сульфатів сягав 96 %.

Очищення води від нітратів проводили при використанні іоніту АВ-17-8 в основній або карбонатній формі з одночасним пом'якшенням води. В даному випадку при застосуванні аніоніту в основній формі обмінна динамічна ємність іоніту до проскоку по нітратах досягала 1935 мг-екв/дм³. Регенерацію іоніту в нітратній формі проводили при використанні розчину аміаку, гідроксиду натрію, соди та поташу. Аміак та карбонат калію використовували з урахуванням перспективи переробки регенераційних розчинів у мінеральні добрива. Ефективність регенерації іоніту від нітратів досягла 99 %.

При розділенні хлоридів та нітратів іоніт АВ-17-8 використовували в хлоридній формі. Ємність іоніту по нітратах та ефективність розділення іонів знижувалась з підвищенням концентрації хлоридів. Регенерацію іоніту проводили основними реагентами, аміаком, содою, поташем та солями, що містять хлориди.

В разі присутності у воді хлоридів, сульфатів та нітратів вирішити проблему їх повного розділення практично неможливо, тому що селективність даного іоніту по сульфатах близька до селективності по нітратах. Але, як видно

з рисунку 4, в даному випадку на першому етапі відбувалася практично повна сорбція сульфатів і нітратів з розчину при ефективному їх відділенні від хлоридів. При послідовній обробці аніоніту розчинами сульфату амонію та хлориду кальцію було отримано розчини нітрату амонію з домішками сульфату амонію, що придатний для використання в якості мінеральних добрив, та осад сульфату кальцію на другій стадії регенерації.



$$1: y = -0,0057x^6 + 0,1506x^5 - 1,6191x^4 + 8,9081x^3 - 25,176x^2 + 28,365x + 8,618;$$

$$2: y = 0,001x^6 - 0,0383x^5 + 0,5743x^4 - 4,1806x^3 + 14,828x^2 - 19,695x + 6,9219;$$

$$3: y = 0,0017x^6 - 0,042x^5 + 0,3979x^4 - 1,8091x^3 + 4,039x^2 - 3,8395x + 1,3464;$$

$$4: y = 0,0004x^6 - 0,0084x^5 + 0,0719x^4 - 0,2663x^3 + 0,335x^2 + 0,2875x + 8,1307.$$

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

Склад розчину: $C_{Cl^-} = 4,90$ мг-екв/дм³, $C_{SO_4^{2-}} = 9,38$ мг-екв/дм³, $C_{NO_3^-} = 1,77$ мг-екв/дм³, pH = 8,23

Рисунок 4 – Залежність вихідних концентрацій хлоридів, сульфатів, нітратів та pH розчину, пропущеного через іоніт АВ-17-8 ($V_i = 20$ см³) в Cl^- -формі (ПОДС₂ = 1162,3 мг-екв/дм³; ПОДС₃ = 344 мг-екв/дм³)

Отже, розділення аніонів доцільно проводити на стадії попередньої обробки води з можливим одночасним її пом'якшенням. За умови попереднього вилучення сульфатів та нітратів задача переробки концентратів зводиться до утилізації розчинів, що містять лише хлориди.

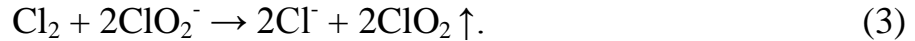
Четвертий розділ присвячено електродіалізній переробці хлоридних розчинів, що утворюються при регенерації іонітів або внаслідок баромембранного опріснення води.

При застосуванні двоступеневого зворотноосмотичного фільтрування з додатковим концентруванням розчину хлориду натрію відбір перміату досягає 92 % при відборі концентрату всього 8 %. В цьому випадку на першій стадії зворотноосмотичного фільтрування утворюється концентрат із вмістом хлоридів на рівні 4 г/дм³, а на другій – із концентрацією хлоридів 17 г/дм³.

Тому в подальшому при вивченні процесів електрохімічної переробки відходів, що містять хлориди, використовували близькі за складом розчини до концентрату, що утворюється на першій і другій стадії концентрування. Для електрохімічної переробки хлоридних розчинів використовували дво- та трикамерний електролізери з аніонною мембраною МА-41 та катіонною МК-40.

Ефективність електрохімічних процесів окислення хлоридів зростає при підвищенні анодної густини струму та з підвищенням початкової концентрації хлоридів в розчині. Так, якщо при концентрації хлоридів 17 г/дм³ було

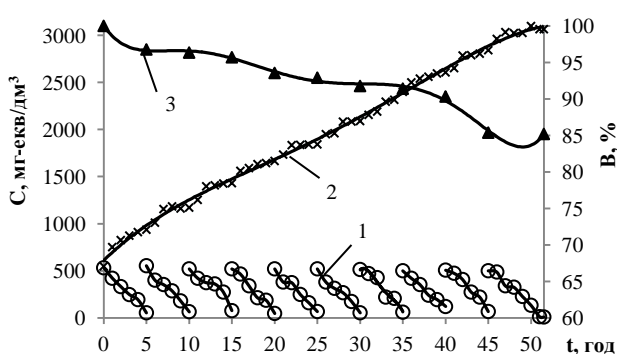
отримано розчин активного хлору з концентрацією 270 мг-екв/дм³, то при концентрації хлоридів 31 г/дм³ було отримано розчин з концентрацією 319 мг-екв/дм³ активного хлору. Але при цьому суттєво знижувався вихід за струмом по активному хлору. Обумовлено це процесами дегазації окислених сполук хлору у вигляді Cl₂ та ClO₂, які утворюються за реакціями:



Подібні результати отримані і при переробці розчинів, що містять іони жорсткості. В цьому випадку концентрацію активного хлору було досягнуто на рівні 350 мг-екв/дм³. Кращих результатів було досягнуто при проведенні процесу в слабкокислому або нейтральному середовищі. В цілому, не дивлячись на позитивні результати, вміст окислених сполук хлору в отриманих продуктах не перевищував 1,5 %, що робить сумнівними їх перспективи подальшого використання для дезінфекції або знезараження.

Оскільки технологія електрохімічного отримання концентрованих 10 – 15 %-х розчинів гіпохлориту натрію передбачає використання розчину хлориду натрію з концентрацією 100 г/дм³, то перспективним напрямком переробки хлормістких розчинів є використання їх при концентруванні хлориду натрію або кальцію.

Процес концентрування здійснювали в трикамерному електролізері при розміщенні вихідного розчину хлоридів в робочій центральній камері. Лужність в анодній камері підтримували на рівні 650 мг-екв/дм³, що забезпечувало переважне протікання реакції окислення кисню без утворення активного хлору. При заміні знесолених розчинів на вихідні і відповідну корекцію лужності в анодній камері за 10 циклів концентрацію хлориду натрію в анодній камері було піднято до 180 г/дм³ (рисунок 5).



$$1: y = 1,3042x^5 - 81,871x^4 + 2034,7x^3 - 25029x^2 + 152363x - 366617;$$

$$2: y = 47,246x + 735,71;$$

$$3: y = 1\text{E-}07x^6 - 2\text{E-}05x^5 + 0,001x^4 - 0,0257x^3 + 0,3111x^2 - 1,709x + 100,03.$$

Характеристика розчину: C_{Cl⁻}-роб. кам. (1), C_{Cl⁻}-ан. кам. (2), В_{Cl⁻}-ан. кам. (3)

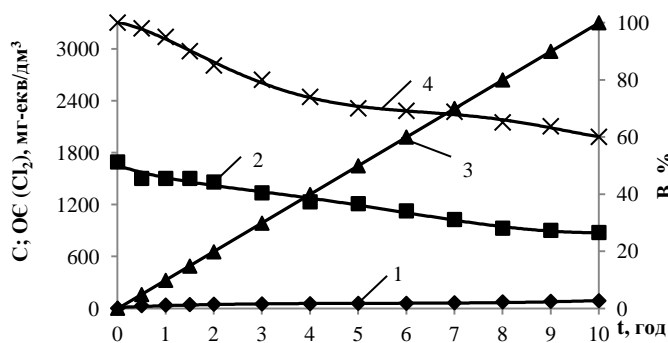
Рисунок 5 – Залежність концентрації хлоридів в робочій та анодній камері, виходу за струмом хлориду натрію в анодній області від часу електролізу розчину хлориду натрію (C_{NaCl} = 531 мг-екв/дм³), який розміщено в робочій та анодній камерах трикамерного електролізера при концентрації луку в катодній камері 100 мг-екв/дм³, анодній камері 650 мг-екв/дм³ (I = 0,5 А, f_a = f_k = 12 см², j = 4,16 А/дм²)

Слід відмітити, що концентрування хлориду натрію методом електродіалізу є менш енергозатратним. Так, для концентрування 1 м³ розчину методом дистиляції необхідно витратити 3600 кВт·год електроенергії, а при електродіалізі – лише 1250 кВт·год, що у 2,8 рази менше в порівнянні з термічним концентруванням розчину.

В разі концентрування хлориду кальцію по даній схемі максимальна концентрація хлоридів не перевищувала 15 г/дм³, що пов'язано із обмеженою розчинністю вапна у воді.

Оскільки окислені сполуки хлору в аноліті знаходяться переважно у вигляді гіпохлорит- та хлорит-аніонів, нами вперше було застосовано аніоніт АВ-17-8 для фіксування активного хлору при його отриманні в анодній області електролізера.

При використанні двокамерного електролізера, анодна камера якого заповнена аніонітом АВ-17-8, концентрація хлоридів в аноліті за 10 годин електролізу знизилась з 2700 мг-екв/дм³ до 900 мг-екв/дм³ при відносно невисокій концентрації активного хлору в аноліті. Ємність іоніту по активному хлору досягла 3000 мг-екв/дм³ (рисунок 6). Таку високу ємність аніоніту можна пояснити тим, що в процесі електрохімічного окислення хлоридів з 1 мг-екв хлоридів утворюється 1 – 3 мг-екв окислених сполук хлору. При проведенні електролізу протягом 20 годин суттєвого підвищення ємності аніоніту по активному хлору не спостерігалось. Це обумовлено тим, що при збільшенні часу електролізу ємність аніоніту за гіпохлорит-аніоном була вичерпана. В цілому, даний процес переробки концентратів, що містять хлориди, був цілком задовільний. Проте очищений від хлоридів розчин містив залишки активного хлору. Щоб цьому запобігти, процес варто проводити в трикамерному електролізері.



$$1: y = -0,0045x^6 + 0,1447x^5 - 1,8218x^4 + 11,519x^3 - 38,234x^2 + 65,403x + 1,512;$$

$$2: y = 0,033x^6 - 1,0031x^5 + 11,695x^4 - 65,214x^3 + 176,17x^2 - 285,84x + 1664;$$

$$3: y = 330,49x - 6,6595;$$

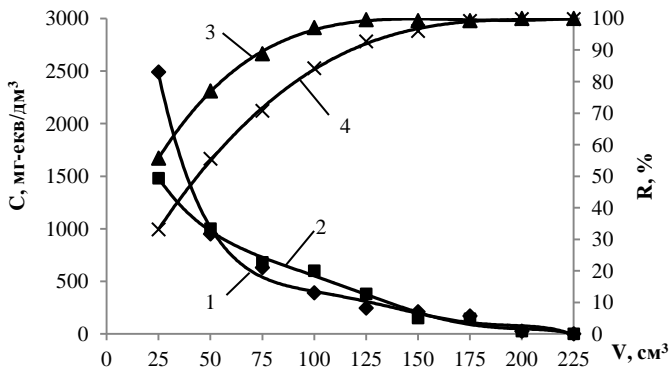
$$4: y = 0,0037x^5 - 0,1064x^4 + 1,0351x^3 - 3,4783x^2 - 3,4011x + 100,23.$$

Характеристика розчину: C_{Cl₂} (1), C_{Cl⁻} (2), Oe_{Cl₂} (3), B (4)

Рисунок 6 – Залежність концентрації активного хлору та хлоридів, обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 по активному хлору та виходу за струмом активного хлору в анодній камері двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації хлоридів C_{Cl⁻} = 1690,1 мг-екв/дм³ та об'ємі іоніту 56 см³ в анодній камері, при лужності 200 мг-екв/дм³ в катодній камері (I = 0,5 А, f_a = f_k = 12 см², j = 4,17 А/дм²)

Для відновлення ємності іоніту по гіпохлорит- та хлорит-іонах його регенерували розчинами лугу та соди (рисунок 7). В даному випадку

досягалось практично повне відновлення ємності іоніту, а при дробному методі регенерації концентрація активного хлору в розчинах була 4,4 – 6,1 %, що є задовільним результатом при подальшому використанні отриманих розчинів. При підвищенні концентрації луку, концентрація активного хлору в регенераційних розчинах досягала 8 – 10 %.



$$1: y = 3E-09x^6 - 2E-06x^5 + 0,0006x^4 - 0,1021x^3 + 8,8831x^2 - 406,78x + 8472,8;$$

$$2: y = -1E-10x^6 + 3E-08x^5 + 9E-06x^4 - 0,005x^3 + 0,7722x^2 - 58,9x + 2547,1;$$

$$3: y = -5E-10x^5 + 3E-07x^4 - 3E-05x^3 - 0,0044x^2 + 1,2408x + 27,933;$$

$$4: y = 8E-06x^3 - 0,0055x^2 + 1,2608x + 4,881.$$

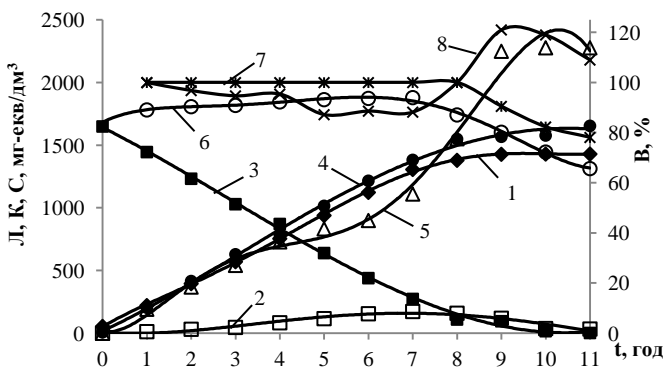
Параметри процесу: C_{Cl_2} (1; 2), R (3; 4)

Регенераційні розчини: NaOH 5 % (1; 3), Na₂CO₃ 15 % (2; 4)

Рисунок 7 – Залежність концентрації активного хлору та ступеню десорбції (R) гіпохлоритів та хлоритів від пропущених об'ємів 5 %-го розчину луку та 15 %-го розчину соди через аніоніт АВ-17-8 в хлоритно-гіпохлоритній формі

Слід відмітити, що в процесі електролізу відбувалось часткове підкислення робочого розчину та значне підкислення аноліту. Обумовлено це дифузійними та електродними процесами. Для нівелювання цих процесів електроліз слід проводити з аніонітом в основній або карбонатній формі.

Іншим цікавим варіантом переробки хлоридних концентратів є отримання хлориду алюмінію при використанні алюмінієвого аноду (рисунок 8).



$$1: y = 0,0586x^5 - 1,5609x^4 + 12,83x^3 - 37,565x^2 + 205,21x + 51,766;$$

$$2: y = 0,0083x^6 - 0,217x^5 + 1,9487x^4 - 7,5142x^3 + 14,88x^2 + 3,1012x + 0,2602;$$

$$3: y = -0,0568x^5 + 1,5757x^4 - 14,071x^3 + 49,949x^2 - 262,32x + 1655;$$

$$4: y = 0,0232x^6 - 0,6816x^5 + 7,2395x^4 - 34,509x^3 + 71,586x^2 + 152,99x + 7,944;$$

$$5: y = -0,3374x^5 + 8,021x^4 - 62,017x^3 + 176,48x^2 + 30,45x + 7,5683.$$

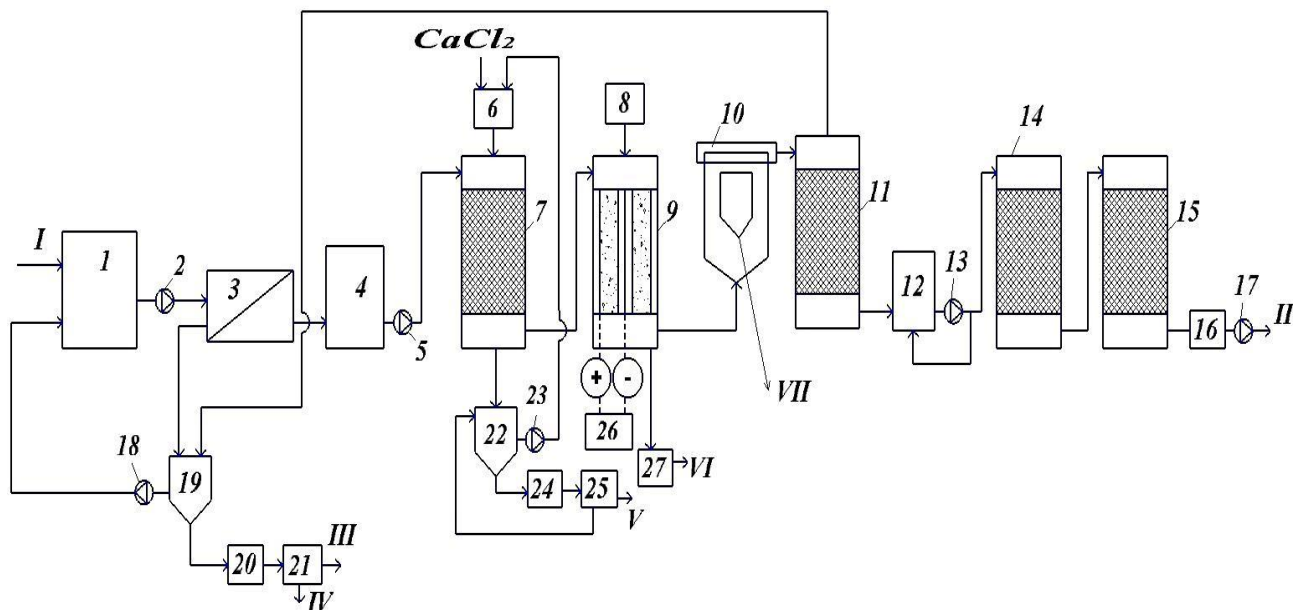
Характеристика процесу: $I_{кат}$ (1), $I_{роб}$ (2), C_{Cl^-} -роб. кам. (3), C_{Cl^-} -ан. кам. (4), $C_{Al^{3+}}$ -ан. кам. (5), B_{OH^-} -кат. кам. (6); B_{Cl^-} -роб. кам. (7), $B_{Al^{3+}}$ -ан. кам. (8)

Рисунок 8 – Залежність лужності в катодній та робочій камерах, концентрації хлоридів в робочій та анодній камерах, концентрації алюмінію в анодній камері, виходу за струмом луку в католіті, дифузії хлоридів з робочої в анодну камеру та іонів алюмінію в аноліті від часу електролізу в трикамерному електролізері при використанні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 51 мг-екв/дм³, кислотності аноліту 8,25 мг-екв/дм³ за концентрації NaCl в робочій камері 100 г/дм³ ($I = 1$ А, $f_a = f_k = 12$ см², $j = 8,33$ А/дм²)

Процес проводили в трикамерному електролізері. Концентрація лугу в катодній області досягла 1400 мг-екв/дм³. З даного розчину за відомими методиками можна отримати луг з концентрацією до 40 %. В результаті електролізу концентрація хлоридів в анодній області сягала 1600 мг-екв/дм³, а алюмінію 2278 мг-екв/дм³. Головним продуктом електролізу був 1/3 гідроксохлорид алюмінію з домішками хлориду алюмінію. Концентрація даних реагентів сягала 13 %.

Для визначення межі концентрування отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камерах після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері. Після першого етапу концентрація алюмінієвих солей сягала 13,4 % по Al₂O₃. На наступному етапі, не дивлячись на часткове висадження з розчину гідроксиду алюмінію, концентрація ГОХА по Al₂O₃ становила 16 %.

На основі отриманих результатів було розроблено технологічну схему знесолення високомінералізованих вод з подальшою повною переробкою рідких відходів (рисунок 9).



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 – прояснювач 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-усереднювач; 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 9 – Технологічна схема демінералізації шахтних вод

Схема передбачає видалення сульфатів на аніонообмінному фільтрі і подальше видалення хлоридів на електролізері з аніонітом в основній або

карбонатній формі. Утворені осаді лужноземельних металів відділяються в просвітлювачі і направляються на переробку. Далі вода освітлюється на механічному фільтрі і нейтралізується на катіоніті та аніоніті.

На основі техніко-економічної оцінки було встановлено, що комплексна технологія очищення високомінералізованих стоків забезпечує зниження собівартості очищення високомінералізованих вод на 36,0 грн/м³ (від 53,9 грн/м³ до 17,9 грн/м³).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі знайдені ефективні рішення демінералізації води з комплексною переробкою високомінералізованих стоків.

1. Показано, що води з мінералізацією до 20 г/дм³, близькі за складом до вод Азовського моря, можна ефективно пом'якшувати на натрій-катіонітовому фільтрі (катіоніт КУ-2-8) перед зворотноосмотичним опрісненням води. Розчини хлориду та сульфату натрію забезпечують ефективну регенерацію катіоніту при сумарній концентрації солей 4 – 15 %. Встановлено, що ємність слабокислотного катіоніту Dowex Mac-3 в Na⁺-формі по іонах жорсткості залишається високою при підвищенні концентрації хлористого натрію в розчині до 100 г/дм³.

2. Встановлено, що ефективність іонообмінного розділення хлоридів, сульфатів та нітратів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 залежить від величини та співвідношення їх концентрацій у воді. В цілому, із збільшенням концентрації аніонів ефективність їх розділення знижується.

3. Визначено умови регенерації аніонітів в сульфатній, нітратній та хлоридній формі при використанні розчинів аміаку, лугу, соди чи поташу, хлориду натрію, калію або амонію.

4. Встановлено, що концентрати баромембранного опріснення води, що попередньо очищені від сульфатів та нітратів, доцільно переробляти електрохімічним методом з утворенням окислених сполук хлору в двокамерному електролізері з аніонною мембраною. 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.

5. Показано, що методом електродіалізу можливо концентрувати розчини хлористого натрію до концентрації 180 г/дм³, що в значній мірі вирішує проблему утилізації концентратів баромембранного опріснення води.

6. Для запобігання втрат активного хлору при дегазації запропоновано в процесах електрохімічного окислення хлоридів використовувати високоосновний аніоніт АВ-17-8 для фіксації окислених сполук хлору. Ємність іоніту з часом електролізу зростає, а вихід за струмом окислених сполук хлору знижується по мірі зниження концентрації хлоридів в розчині.

7. Показано, що хлоридні регенераційні розчини можна переробляти електрохімічно з отриманням алюмінієвих коагулянтів. При використанні алюмінієвого аноду в результаті процесу була отримана суміш хлориду та гідроксохлориду алюмінію. Електрохімічним методом був отриманий розчин алюмінієвих коагулянтів концентрацією до 16 %.

8. Запропоновані технологічні схеми опріснення високомінералізованих вод, що дозволяють отримувати очищену воду при повній переробці утворених концентратів у цільові продукти.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Gomelya M. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / M. Gomelya, **V. Hrabitchenko**, A. Trohimennko, T. Shabl'ij // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 4/10 (82). – С. 4-9. (Входить до наукометричних баз Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного пом'якшення води, участь в узагальненні результатів, написанні та оформленні статті.*

2. Трус І. Н. Малоотходные процессы очистки сточных вод от сульфатов и хлоридов / И. Н. Трус, **В. Н. Грабиченко**, Н. Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 4. – С. 42-48. (Входить до наукометричних баз ВІНІТІ РАН, Ulrich's Periodical Directory). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного розділення хлоридів та сульфатів.*

3. Гомеля Н. Д. Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н. Д. Гомеля, **В. Н. Грабиченко**, Г. Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 57-65. (Входить до наукометричних баз ВІНІТІ РАН, Ulrich's Periodical Directory). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінної очистки води від нітратів в присутності хлоридів та сульфатів, обговоренні результатів та написанні статті.*

4. **Грабиченко В. М.** Розділення сульфатів та нітратів під час іонообмінного знесолення води / В. М. Грабиченко, 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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного розділення сульфатів та нітратів з одночасним пом'якшенням води.*

5. Гомеля М. Д. Оцінка впливу хлоридів на іонообмінне очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, **В. М. Грабиченко**, І. М. Трус // Экология и промышленность. – 2015. – № 1 – С. 61-65. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного розділення хлоридів та нітратів з одночасним пом'якшенням води, обговоренні та узагальненні результатів, написанні та оформлення статті.*

6. **Грабиченко В. М.** Очищення високомінералізованих вод / В. М. Грабиченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Вісник одеської державної

академії будівництва та архітектури. – 2015. – Випуск 59. – С. 31-36. *Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні процесів іонообмінної демінералізації води, обговоренні та узагальненні результатів, написанні та оформленні статті.*

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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного розділення хлоридів та сульфатів з одночасним пом'якшенням води.*

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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень із стабілізаційної обробки води, участь в узагальненні результатів, написанні та оформленні статті.*

Патенти України на корисну модель:

9. Патент № 101915 Україна, МПК⁷ 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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень, написанні та оформленні патенту.*

10. Патент № 101916 Україна, МПК⁷ 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. *Здобувачеві належить формула, участь в проведенні досліджень, оформлення патенту та заявки на патент.*

11. Патент № 101941 Україна, МПК⁷ 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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень, написанні формули та оформленні матеріалів заявки.*

12. Патент № 103013 Україна, МПК⁷ 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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень, написанні формули та оформленні матеріалів заявки.*

13. Патент № 104287 Україна, МПК⁷ 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. *Здобувачеві належить формула, участь в проведенні досліджень, оформлення патенту.*

14. Патент № 104306, МПК⁷ 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. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень, написанні та оформленні патенту та матеріалів заявки.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

15. **Грабітченко В. М.** Комплексна очистка шахтних вод / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля // «Вода в харчовій промисловості»: V всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч., аспір. та студ., 27-28 березня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – С. 102.

16. **Грабітченко В. М.** Переробка концентратів зворотньоосмотичного опріснення води, що містять сульфати та нітрати / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Молодь: наука та інновації»: 2-а всеукр. наук.-техн. конф. студ., аспір. і мол. уч., 2-3 грудня 2014 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2014. – Т. 9. – С. 57-58.

17. Трус І. Н. Использование методов ионного обмена для деминерализации сточных вод / И. Н. Трус, **В. Н. Грабитченко**, Н. Д. Гомеля // «Инновационные технологии: теория, инструменты, практика»: VI междуна. Интернет-конф. мол. уч., аспир., студ., 4 декабря, 2015 г.: мат. конф. – Пермь, 2015. – С. 30-32.

18. **Грабітченко В. М.** Іонообмінний метод розділення нітратів та хлоридів / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Вода в харчовій промисловості»: VI всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч., аспір. та студ., 9 квітня 2015 р.: тези доп. – Одеса, 2015. – С. 53.

19. **Грабітченко В. М.** Видалення та розділення хлоридів та нітратів / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Екологічна безпека держави»: IX всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 16 квітня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 36.

20. Гомеля Н. Д. Исследование процессов ионообменного извлечения из воды нитратов в присутствии хлоридов / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, **В. Н. Грабитченко**, А. И. Петриченко // «Химическая термодинамика и кинетика»: 5-я междуна. научн. конф., 25-29 мая 2015 г.: мат. конф. – Великий Новгород, 2015. – С. 53-54.

21. **Грабітченко В. М.** Оцінка ефективності іонообмінного очищення води від нітрат-аніонів / В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: 10-а міжн. наук.-техн. конф., 5-7 червня 2015 р.: тези доп. – Миколаїв, 2015. – С. 101-103.

22. **Грабитченко В. Н.** Удаление нитратов с одновременным умягчением сточных вод / В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, А. И. Петриченко // «Грани науки 2015»: 4-я всерос. Интернет-конф., июнь-июль 2015 г.: мат. конф. – Казань, 2015. – С. 276.

23. **Грабитченко В. Н.** Разделение нитратов и хлоридов при помощи метода ионного обмена / В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля // «АВИА-2015»: XII міжн. наук.-техн. конф., 28-29 квітня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – Т. 29. – С. 81-84.

24. **Грабітченко В. М.** Очищення води від нітратів при застосуванні методу іонного обміну / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // V-й всеукр.

з'їзд екологів з між нар. участю, 23-26 вересня 2015 р.: Зб. наук. праць. – Вінниця, 2015. – С. 72.

25. **Грабітченко В. М.** Очищення води від нітратів при одночасному її пом'якшенні / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Екологічна безпека держави»: IX всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 21 квітня 2016 р: тези доп. – Київ, 2016. – С. 74.

26. **Грабітченко В. М.** Іонообмінне знесолення стічних вод, що містять нітрати, сульфати та хлориди / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Матер. XII всеукр. наук. «Таліївських читань», 14-15 квітня 2016 р.: тези доп. – Харків, 2016. – С. 28-30

27. **Hrabitchenko V.** Nitrates removal from water during its simultaneous mitigation / V. Hrabitchenko, Y. Martynyuk, I. Trus, M. Gomelya // «Вода в харчовій промисловості»: VII всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч., аспір. та студ., 26-27 квітня 2016 р.: тези доп. – Одеса, 2016. – С. 23-24.

28. Гомеля М. Д. Очищення високомінералізованих вод, що містять нітрати, хлориди та сульфати / М. Д. Гомеля, **В. М. Грабітченко** // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: Матер. IV міжнар. наук.-практ. конф, 26-28 жовтня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 73-74.

АНОТАЦІЯ

Грабітченко В. М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпечному промисловому водоспоживанні. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена розробці комплексних методів знесолення високомінералізованих вод.

Досліджено процеси натрій-катионного пом'якшення морської води.

Було встановлено, що високоосновний аніоніт ефективно розділяє нітрати, сульфати та хлориди з можливістю одночасного пом'якшення води.

Вивчено процеси електрохімічної переробки концентратів баромембранного опріснення води з отриманням окислених сполук хлору.

Досліджено процеси електрохімічного концентрування розчинів хлористого натрію та кальцію.

Вперше в процесах електрохімічної переробки хлоридних розчинів був застосований високоосновний аніоніт АВ-17-8 для фіксації окислених сполук хлору.

Вперше вивчено процеси електрохімічної переробки хлоридних регенераційних розчинів в алюмінієві коагулянти.

Запропоновані технологічні схеми опріснення високомінералізованих вод, які дозволяють отримати очищену воду при повній переробці утворених концентратів у цільові продукти.

Ключові слова: пом'якшення, знесолення, іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз, переробка концентратів.

АННОТАЦИЯ

Грабитченко В. Н. Комплексная переработка высокоминерализованных стоков в экологически безопасном промышленном водопотреблении. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности – 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена разработке комплексных методов обессоливания высокоминерализованных вод.

Исследованы процессы натрий-катионного умягчения морской воды. Было установлено, что высокоосновный анионит эффективно разделяет нитраты, сульфаты и хлориды с возможностью одновременного умягчения воды.

Изучены процессы электрохимической переработки концентратов баромембранного опреснения воды с получением окисленных соединений хлора.

Исследованы процессы электрохимического концентрирования растворов хлористого натрия и кальция.

Впервые в процессах электрохимической переработки хлоридных растворов был использован высокоосновный анионит АВ-17-8 для фиксации окисленных соединений хлора.

Впервые изучены процессы электрохимической переработки хлоридных регенерационных растворов в алюминиевые коагулянты.

Предложены технологические схемы опреснения высокоминерализованных вод, которые позволяют получить очищенную воду при полной переработке образованных концентратов в целевые продукты.

Ключевые слова: умягчение, обессоливание, ионный обмен, обратный осмос, электродіаліз, переробка концентратів.

ABSTRACT

V. Hrabitchenko. Complex processing of highly mineralized effluents in the environmentally safe industrial water consumption. – As the manuscript.

A dissertation submitted in satisfaction of the requirements for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01 – ecological safety. – National

Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», MSE of Ukraine, Kyiv, 2017.

This dissertation is devoted to the developing of complex methods of highly mineralized water desalination.

The processes of sodium-cationic softening and ion-exchange stabilization of water were studied. For the first time it was shown that water with high mineral content can be effectively softened on the strong-acid cation ion-exchanger with the following regeneration of ion-exchanger by solutions after baromembrane desalination of water. Using the concentrates with 4 % salt content provides complete desorption of hardness cations from ion-exchanger. According to the approach of complete factorial experiment a regression equation was obtained. It helps to establish a relationship between the concentrations of hardness ions in the filtrate water and a volume of passed solution and initial concentration of hardness ions. It was shown that the weak-acid cation ion-exchanger effectively sorbs the hardness ions from water solutions even at significant amount of sodium chloride.

The results of ion-exchange separation of anions in sewage were described. It was shown that chlorides, nitrates and sulfates effectively separated on high-basic ion-exchanger AV-17-8. It was established that the efficiency of separation is reliant on initial concentration and ratio of these anions in a water solution. Generally, with the increasing of initial concentration of anions the efficiency of their separation is decreasing. Moreover, using AV-17-8 ion-exchanger in basic form provides simultaneously water softening.

The processes of regeneration of high-basic anion ion-exchanger were studied. Using some reagents like ammonia, alkali, sodium carbonate, potassium carbonate or different chlorine salts helps in obtaining solutions, which are suitable for the future producing of mineral fertilizers. For example, the ion-exchanger in chloride, nitrate and sulfate form is regenerated by the subsequent exposure of ammonia sulfate and calcium chloride solutions. As the result, the solutions of mineral fertilizer and calcium sulfate were obtained.

Generally, the ion-exchange separation of anions in sewage is better to use during the pre-treatment processes before reverse osmosis desalination of water. In this case, concentrates contains only chlorides anions.

The processes of electrochemical treatment of liquid chlorides effluents were studied. It was shown that the intensity of electrochemical oxidation of chlorides is reliant on anode current density, initial concentration of chlorides and process time. During this process a some of oxygenated chlorides are lost due to degasification.

The processes of electrochemical concentration of sodium and calcium chloride were studied. This action was held in three-chambered electrolyser with anionic membrane MA-41 and cationic membrane MK-40. The solution of sodium chloride in concentration of 180 g/dm^3 was obtained.

For the first time, for the prevention of degasification of oxygenated chlorides the high-basic anion ion-exchanger AV-17-8 was used. It helps to sorbs chlorite and hypochlorite anions. A capacity of ion-exchanger was raised to 3000 mg-ekv/dm^3 .

The solutions of alkali and sodium carbonate were used for the regeneration of this ion-exchanger. The solution with 6,1 % oxygenated chlorides content was obtained. This concentration suits for the future using of such solution in water disinfection.

For the first time, the electrochemical processing of liquid chlorides effluents in aluminum coagulants was studied. It was established that the efficiency of separation is reliant on process time and initial concentration of chlorides in solution. This action was held in three-chambered electrolyser. In the cathode chamber an alkali in concentration of 1400 mg-ekv/dm³ was obtained. In the anode chamber an aluminum coagulant in concentration of 16 % was obtained.

The fundamental technological schemes of mineralized water desalination, which provides complete processing of generated waste, were proposed.

Keywords: softening, desalination, ion-exchange, reverse osmosis, electro dialysis, liquid effluents processing.

Підписано до друку 27.04.2017 р. Формат 60x90/16.

Папір офісний. Гарнітура Таймс Нью Роман.

Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100. Зам. № 2299

Надруковано ФОП «Черенок К.В.»
Свідоцтво В02 №353856 від 25.09.2006 р.
м. Київ, вул. Пушкінська, 45/2
тел.: (044) 235-81-92, 228-45-05